



KEMENTERIAN RISET, TEKNOLOGI DAN PENDIDIKAN TINGGI  
UNIVERSITAS PEMBANGUNAN NASIONAL "VETERAN" YOGYAKARTA  
**LEMBAGA PENELITIAN DAN PENGABDIAN KEPADA MASYARAKAT**

Jl. SWK 104 (lingkar Utara) Condongcatur, Yogyakarta 55283,  
Telp. (0274) 486733, Fac. (0274) 486188, 486400 email: lppm@upnyk.ac.id

**SURAT PENUGASAN PELAKSANAAN PROGRAM PENELITIAN**

**NOMOR:** 04 / UN62.21/PT/ IV / 2019

Yang bertandatangan di bawah ini:

Nama : Dr.Ir. Heru Sigit Purwanto, MT  
Jabatan : Kepala LPPM UPN "Veteran" Yogyakarta, bertindak untuk dan atas nama Universitas Pembangunan Nasional "Veteran" Yogyakarta.  
Alamat : Jl. SWK 104 (Lingkar Utara) Condongcatur Yogyakarta 55283.

Berdasarkan:

1. Surat Direktur Riset dan Pengabdian Masyarakat Kementerian Riset, Teknologi, Dan Pendidikan Tinggi Direktorat Jenderal Penguatan Riset Dan Pengembangan Nomor: T/140/E3/RA.00/2019 25 Februari 2019 Hal: Penerima Pendanaan Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat di Perguruan Tinggi Tahun 2019
2. Kontrak Penelitian Tahun Anggaran 2019 antara Direktorat Riset Dan Pengabdian Masyarakat dengan Universitas Pembangunan Nasional "Veteran" Yogyakarta Nomor : 202/SP2H/LT/DRPM/2019, tanggal 11 Maret 2019 memberikan tugas kepada :

| <b>N a m a</b>                  | <b>Jabatan Tim</b> |
|---------------------------------|--------------------|
| 1. Dr. Ir MAHRENI M.T           | 1. Ketua           |
| 2. MITHA PUSPITASARI S.T, M.Eng | 2. Anggota         |

Untuk melaksanakan Penelitian **Penelitian Terapan tkt:** dengan bidang fokus **Material Maju** Tahun Anggaran 2019 dengan judul :

**"APLIKASI BIOPOLIMER SEBAGAI AGENSIA UNTUK MENINGKATKAN NILAI KALOR DAN MENURUNKAN KADAR SULFUR BATU BARA MUDA"**

Ketentuan Penugasan:

1. Dukungan dana pelaksanaan penelitian tersebut di atas sebesar Rp.202850000,- (Dua ratus dua juta delapan ratus lima puluh ribu rupiah). Jumlah dana tersebut sudah termasuk seluruh beban pajak yang berlaku (PPn, PPh 23, PPh 21).
2. Dana penelitian disalurkan dalam 1 (satu) tahap pembayaran sesuai ketentuan berlaku yakni:
  - a. Pembayaran sebesar 100% dari jumlah dana yang disetujui diserahkan setelah penandatanganan Surat Penugasan ini sebesar Rp.202850000,- (Dua ratus dua juta delapan ratus lima puluh ribu rupiah)

- b. Paling lambat tanggal 9 Agustus 2019 Peneliti wajib menyampaikan Laporan Kemajuan Pelaksanaan Hibah Penelitian, Laporan Penggunaan Keuangan, Berita Acara Serah Terima Laporan Kemajuan dan Berita Acara Serah Terima Laporan Penggunaan Keuangan dalam bentuk Pdf yang diunggah ke SIMLITABMAS.
  - c. Paling lambat tanggal 2 November 2019 Peneliti wajib menyampaikan Laporan Akhir Pelaksanaan Hibah Penelitian, Laporan Penggunaan Keuangan 100%, Berita Acara Serah Terima Laporan Akhir Pelaksanaan Hibah Penelitian dan Berita Acara Serah Terima Laporan Penggunaan Keuangan 100% dalam bentuk Pdf yang diunggah ke SIMLITABMAS.
  - d. Peneliti diwajibkan menyerahkan bukti-bukti pengeluaran dana penelitian kepada LPPM UPN "Veteran" Yogyakarta sesuai dengan jumlah dana yang telah disalurkan.
  - e. Peneliti diwajibkan membuat laporan keuangan secara berkala (setiap bulan) disertai bukti otentik setiap rupiah pengeluaran. Laporan keuangan harus bersifat *accountable* serta harus mematuhi proporsi anggaran seperti yang tertera dalam panduan penelitian dari Ditlitabmas.
  - f. Peneliti wajib membayar kewajiban pajak PPn, PPh 21 dan PPh 23 seperti ketentuan yang berlaku.
3. Pembayaran dana penelitian sebesar 100%, diberikan apabila peneliti telah melengkapi rancangan pelaksanaan penelitian yang memuat judul penelitian, pendekatan dan metode penelitian yang digunakan dan yang akan diperoleh, anggaran yang akan digunakan, dan tujuan penelitian berupa luaran yang akan dicapai.
  4.
    - a. Peneliti diwajibkan untuk menyampaikan Surat Pernyataan telah menyelesaikan seluruh pekerjaan yang dibuktikan dengan pengunggahan pada laman (*website*) **SIMLITABMAS** berupa; Catatan harian, dan laporan komprehensif pelaksanaan Penelitian, pada tanggal 2 November 2019.
    - b. Peneliti diwajibkan menyerahkan laporan hasil penelitian dalam bentuk: Laporan Akhir Hasil Penelitian sebanyak 2 (dua) eksemplar yang dijilid "*hard cover*" dan *soft copy* dalam file PDF ditulis dalam format font Times New Romans ukuran 12 spasi 1,5 kertas A4 pada bagian bawah ditulis:

**Dibiayai oleh :**

**Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat**

**Direktorat Jenderal Penguatan Riset dan Pengembangan Kementerian Riset, Teknologi, dan Pendidikan Tinggi Sesuai dengan Kontrak Penelitian TA. 2019  
Nomor: 202/SP2H/LT/DRPM/2019, tanggal 11 Maret 2019**

- c. Laporan Hasil Penelitian tersebut di atas harus memenuhi ketentuan dalam pedoman Penelitian dan Pengabdian Masyarakat Edisi XII.
- d. Peneliti tidak diperkenankan menyerahkan sebagian atau seluruh Hasil Penelitian tersebut kepada **PIHAK LAIN** tanpa persetujuan tertulis dari Kepala LPPM UPN "Veteran" Yogyakarta.
- e. Peneliti diwajibkan menghasilkan luaran penelitian dalam bentuk tulisan ilmiah di jurnal internasional/nasional terakreditasi, seminar, buku ajar serta Paten, TTG maupun Model Pemberdayaan Masyarakat. Bukti luaran penelitian harus dikumpulkan ke LPPM.
- f. Setiap publikasi, makalah dan/atau ekspos dalam bentuk apapun yang berkaitan dengan hasil penelitian ini wajib mencantumkan **RISTEKDIKTI** sebagai pemberi dana.
- g. Hak kekayaan intelektual yang dihasilkan dari pelaksanaan penelitian tersebut di atas, diatur dan dikelola sesuai dengan peraturan dan perundang-undangan yang berlaku.



11. Apabila dikemudian hari terbukti bahwa penelitian dengan judul : **APLIKASI BIOPOLIMER SEBAGAI AGENSIA UNTUK MENINGKATKAN NILAI KALOR DAN MENURUNKAN KADAR SULFUR BATU BARA MUDA** dijumpai adanya indikasi tidak bersifat original, pernah dibiayai oleh lembaga/sumber dana lain, dan atau diperoleh indikasi ketidakjujuran, itikad kurang baik, tidak dapat menyelesaikan penelitian dengan benar, maka penelitian tersebut dinyatakan batal dan peneliti wajib mengembalikan dana penelitian yang telah diterimanya kepada DRPM Ditjen Penguatan Riset dan Pengembangan Kemenristekdikti melalui Kepala LPPM UPN "Veteran" Yogyakarta yang selanjutnya disetorkan ke Kas Negara dan peneliti bertanggungjawab penuh secara hukum.

Yogyakarta, 04 April 2019



Penerima Tugas :

1. Dr. Ir MAHRENI M.T
2. MITHA PUSPITASARI S.T, M.Eng

1 .....  
2 .....

Tembusan Yth. :

1. Rektor
  2. Para Wakil Rektor
  3. Para Dekan
  4. Para Kajur
- di lingkungan UPN "Veteran" Yogyakarta.



KEMENTERIAN RISET, TEKNOLOGI DAN PENDIDIKAN TINGGI  
UNIVERSITAS PEMBANGUNAN NASIONAL "VETERAN" YOGYAKARTA  
**LEMBAGA PENELITIAN DAN PENGABDIAN KEPADA MASYARAKAT**

Jl. SWK 104 (lingkar Utara) Condongcatur, Yogyakarta 55283,  
Telp. (0274) 486733, Fac (0274) 486188, 486400 email: lppm@upnyk.ac.id

**SURAT PENUGASAN PELAKSANAAN PROGRAM PENELITIAN**  
**NOMOR: 89 / UN62.21/LT/ IV / 2017**

Yang bertandatangan di bawah ini:

Nama : Dr.Ir. Heru Sigit Purwanto, MT  
Jabatan : Kepala LPPM UPN "Veteran" Yogyakarta, bertindak untuk dan atas nama Universitas Pembangunan Nasional "Veteran" Yogyakarta.

Alamat : Jl. SWK 104 (Lingkar Utara) Condongcatur Yogyakarta 55283.

Berdasarkan Kontrak Penelitian Tahun Anggaran 2017 antara Pejabat Pembuat Komitmen Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat, Direktorat Jenderal Penguatan Riset dan Pengembangan Kementerian Riset dan Pendidikan Tinggi dengan Universitas Pembangunan Nasional "Veteran" Yogyakarta Nomor : 093/SP2H/LT/DRPM/IV/2017, tanggal 03 April 2017 memberikan tugas kepada :

| Nama                     | Jabatan Tim |
|--------------------------|-------------|
| 1. Dr. Ir MAHRENI M.T    | Ketua       |
| 2. Ir TJUKUP MARNOTO M.T | Anggota1    |
| 3. Ir WASIR NURI M.T     | Anggota2    |

Untuk melaksanakan Penelitian Penelitian Unggulan Perguruan Tinggi dengan bidang Fokus Energi dan Energi Terbarukan Tahun Anggaran 2017 dengan judul :

**"PRODUKSI SOLKETAL (BAHAN ADITIF SOLAR DAN BENSIN) DARI GLISEROL DALAM RANGKA MEMANFAATKAN GLISEROL HASIL SAMPING BIODIESEL MENJADI SENYAWA KIMIA BERNILAI EKONOMI TINGGI."**

Ketentuan Penugasan:

1. Dukungan dana pelaksanaan penelitian tersebut di atas sebesar Rp. 212.500.000,- (Dua Ratus Dua Belas Juta Lima Ratus Ribu Rupiah). Jumlah dana belum termasuk seluruh beban pajak yang berlaku (PPn, PPh 23, PPh 21) sebagaimana rincian terlampir.
2. Dana penelitian disalurkan dalam 2 (dua) tahap pembayaran sesuai ketentuan berlaku yakni:
  - 1) Tahap pertama sebesar 70% dari jumlah dana yang disetujui diserahkan setelah penandatanganan Surat Penugasan ini sebesar Rp. 148.750.000,- (Seratus Empat Puluh Delapan Juta Tujuh Ratus Lima Puluh Ribu Rupiah)
  - 2) Pembayaran tahap kedua sebesar 30% atau Rp. 63.750.000,- (Enam Puluh Tiga Juta Tujuh Ratus Lima Puluh Ribu Rupiah) di tambah dana tambahan sebesar Rp. 0,- (Nol Rupiah) sehingga menjadi Rp. 63.750.000 (Enam Puluh Tiga Juta Tujuh Ratus Lima Puluh Ribu Rupiah) akan diproses oleh LPPM UPN "Veteran" Yogyakarta setelah peneliti mengirimkan Surat Pernyataan Laporan Kemajuan Pelaksanaan Hibah Penelitian dan Salinan Laporan Penggunaan Keuangan 70% yang telah dilaksanakan dan catatan harian pelaksanaan penelitian, serta salinan Berita Acara Serah Terima Laporan Kemajuan Pelaksanaan dan Salinan Berita Acara Serah Terima Laporan Penggunaan Keuangan 70%.

- 3) Paling lambat tanggal 15 September 2017 Peneliti wajib menyampaikan Laporan Kemajuan Pelaksanaan Hibah Penelitian, Laporan Penggunaan Keuangan 70%, Berita Acara Serah Terima Laporan Kemajuan Pelaksanaan Hibah Penelitian dan Berita Acara Serah Terima Laporan Penggunaan Keuangan 70%.
  - 4) Peneliti diwajibkan menyerahkan bukti-bukti pengeluaran dana penelitian kepada LPPM UPN "Veteran" Yogyakarta sesuai dengan jumlah dana yang telah disalurkan.
  - 5) Peneliti diwajibkan membuat laporan keuangan secara berkala (setiap bulan) disertai bukti otentik setiap rupiah pengeluaran. Laporan keuangan harus bersifat *accountable* serta harus mematuhi proporsi anggaran seperti yang tertera dalam panduan penelitian dari Ditlitabmas.
  - 6) Peneliti wajib membayar kewajiban pajak PPh, PPh 21 dan PPh 23 seperti ketentuan yang berlaku.
3. Pembayaran Tahap Pertama sebesar 70%, diberikan apabila peneliti telah melengkapi rancangan pelaksanaan penelitian yang memuat judul penelitian, pendekatan dan metode penelitian yang digunakan dan yang akan diperoleh, anggaran yang akan digunakan, dan tujuan penelitian berupa luaran yang akan dicapai.
4. a. Peneliti diwajibkan untuk menyampaikan Surat Pernyataan telah menyelesaikan seluruh pekerjaan yang dibuktikan dengan pengunggahan pada laman (website) **STELITABMAS**.
- 1) Catatan harian dan laporan komprehensif pelaksanaan Penelitian, pada tanggal 25 Oktober 2017
  - 2) Laporan akhir, capaian hasil, Poster, artikel ilmiah dan profile, pada tanggal 27 Oktober 2017 (bagi penelitian tahun terakhir)
- b. Peneliti diwajibkan menyerahkan laporan hasil penelitian dalam bentuk Laporan Akhir Hasil Penelitian sebanyak 3 (tiga) eksemplar yang dijilid "hard cover" dan soft copy dalam file PDF ditulis dalam format font Times New Romans ukuran 12 spasi 1,5 kertas A4 pada bagian bawah ditulis :

Dibiayai oleh :

**Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat  
Direktorat Jenderal Penguatan Riset dan Pengembangan  
Kementerian Riset, Teknologi, dan Pendidikan Tinggi  
Sesuai dengan Kontrak Penelitian Tahun Anggaran 2017**

- c. Laporan Hasil Penelitian tersebut di atas harus memenuhi ketentuan dalam pedoman Penelitian dan Pengabdian Masyarakat Edisi X.
  - d. Peneliti tidak diperkenankan menyerahkan sebagian atau seluruh Hasil Penelitian tersebut kepada PIHAK LAIN tanpa persetujuan tertulis dari Rektor UPN "Veteran" Yogyakarta.
  - e. Peneliti diwajibkan menghasilkan luaran penelitian dalam bentuk tulisan ilmiah di jurnal Internasional/nasional terakreditasi, seminar, buku ajar serta Paten, TTG maupun Model Pemberdayaan Masyarakat. Bukti luaran penelitian harus dikumpulkan ke LPPM.
  - f. Setiap publikasi, makalah dan/atau ekspose dalam bentuk apapun yang berkaitan dengan hasil penelitian ini wajib mencantumkan RISTEKDIKTI sebagai pemberi dana.
  - g. Hak kekayaan intelektual yang dihasilkan dari pelaksanaan penelitian tersebut di atas, diatur dan dikelola sesuai dengan peraturan dan perundang-undangan yang berlaku.
  - h. Hasil penelitian berupa peralatan dari kegiatan penelitian ini adalah milik negara yang dapat dihibahkan kepada lembaga lain melalui Surat Keterangan Hibah. Proses pengurusan penerbitan Surat Keterangan Hibah akan dilaksanakan oleh Kepala LPPM UPN "Veteran" Yogyakarta kepada pihak terkait.
  - i. Dalam hal peneliti tidak dapat memenuhi syarat-syarat sebagaimana diatur dalam Surat Tugas Pelaksanaan Hibah Penelitian, maka peneliti wajib mengembalikan dana penelitian yang telah diterimanya kepada DRPM Ditjen Penguatan Riset dan Pengembangan Kemennatekdikti melalui Kepala LPPM UPN "Veteran" Yogyakarta yang selanjutnya disetorkan ke Kas Negara
4. Pelaksanaan dan hasil penelitian secara berkala akan dimonitor dan dievaluasi. Monitoring dan Evaluasi akan dilaksanakan dengan cara membandingkan laporan pelaksanaan kegiatan dengan skedul penelitian yang terdapat di proposal penelitian, serta kewajaran laporan keuangan yang dibuat. Jika diperlukan Monitoring dan Evaluasi dilakukan di lapangan. Skedul pelaksanaan monitoring dan evaluasi adalah:
- a. Monitoring dan Evaluasi pertama tanggal 24 - 25 Juli 2017

- b. Monitoring dan Evaluasi ketua tanggal 21 – 22 Agustus 2017
  - c. Monitoring dan Evaluasi ketiga 11 – 12 Oktober 2017, dalam bentuk pemaparan hasil penelitian (seminar hasil penelitian).
5. Jangka waktu pelaksanaan penelitian berakhir pada tanggal 27 Oktober 2017
  6. Apabila Ketua Peneliti tidak dapat menyelesaikan pelaksanaan penelitian, maka Kepala LPPM UPN "Veteran" Yogyakarta akan menunjuk pengganti Ketua Peneliti sesuai dengan bidang ilmu yang diteliti dari salah satu anggota tim.
  7. Apabila batas waktu penelitian habis, namun peneliti belum menyerahkan hasil pekerjaan seluruhnya kepada Ditlitabmas Ditjen Dikti Kemendikbud maka kepada peneliti akan dikenakan denda sebesar 1% (satu persim) setiap hari keterlambatan sampai setinggi-tingginya 5% dari nilai Surat Tugas Pelaksanaan Hibah Penelitian terhitung dari tanggal jatuh tempo yang telah ditetapkan sampai dengan berakhirnya pembayaran dana penelitian oleh Bagian Keuangan DRPM Ditjen Penguatan Riset dan Pengembangan Kemendikbud melalui LPPM UPN "Veteran" Yogyakarta.
  8. Bagi peneliti yang tidak mengirimkan laporan penelitian dalam akhir tahun anggaran yang sedang berjalan dan waktu proses pencairan biayanya telah berakhir, maka sisa biaya yang bersangkutan, yang belum sempat dicairkan dinyatakan hangus dan kembali ke Kas Negara.
  9. Apabila dikemudian hari peneliti dapat sanksi dari UPN "Veteran" Yogyakarta dan atau instansi lain karena terbukti melakukan malakukan penelitian atau melanggar kode etik dosen, maka peneliti harus menghentikan penelitian dan mengembalikan dana yang sudah diterima kepada negara melalui Rektor UPN "Veteran" Yogyakarta
  10. Apabila dikemudian hari terbukti bahwa judul-judul penelitian dijumpai adanya indikasi tidak bersifat original, pernah dibiayai oleh lembaga/sumber dana lain, dan atau diperoleh indikasi ketidakjujuran serta ikhtikad kurang baik, maka penelitian tersebut dinyatakan batal dan peneliti wajib mengembalikan dana penelitian yang telah diterimanya kepada DRPM Ditjen Penguatan Riset dan Pengembangan Kemendikbud melalui Kepala LPPM UPN "Veteran" Yogyakarta yang selanjutnya disetorkan ke Kas Negara.

Yogyakarta, 07 April 2017



Penerima Tugas :

1. Dr. Ir MAHRENI M.T
2. Ir TJUKUP MARNOTO M.T
3. Ir WASIR NURI M.T

1.....  
2.....  
3.....

Tembusan Yth. :

1. Rektor
  2. Para Wakil Rektor
  3. Para Dekan
- di lingkungan UPN "Veteran" Yogyakarta.



**SURAT PENGESAHAN PELAKSANAAN PROGRAM PENELITIAN**  
**NOMOR: 094 / UN862.31/PT/IV / 2019**

Yang bertandatangan di bawah ini:

Nama : Dr. Ir. Heru Sigit Purwanto, MT  
Jabatan : Kepala LPPTM (PTP) "Veteran" Yogyakarta, bertanda tangan dan nama  
nama Universitas Pembangunan Nasional "Veteran" Yogyakarta  
Alamat : Jl. SWK 104 (Ringkar Timur) Condongcatur Yogyakarta 55283.

Bersama:

1. Surat Direktur Riset dan Pengabdian Masyarakat Kementerian Riset, Teknologi, dan Pendidikan Tinggi Direktorat Jenderal Pengabdian Riset Dan Pengembangan Nomor: T/140/E/L/RA.00/2019 25 Februari 2019 Hal: Permintaan Pendalaman Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat di Perguruan Tinggi Tahun 2019.
2. Kontrak Penelitian Tahun Anggaran 2019 antara Direktorat Riset Dan Pengabdian Masyarakat dengan Universitas Pembangunan Nasional "Veteran" Yogyakarta Nomor : 202/SP2/H/E/DIRPM/2019, tanggal 11 Maret 2019 menandatangani tugas kepada :

| Nama                   | Jabatan Tim |
|------------------------|-------------|
| 1. Dr. Ir MAHERINI M.T | 1. Ketua    |
| 2. Ir WASIR NURI M.T   | 2. Anggota  |

Untuk melaksanakan Penelitian, Penelitian Dasar Unggulan Perguruan Tinggi (PdU) Skala 5 dengan bidang fokus Energi dan Energi Terbarukan Tahun Anggaran 2019 dengan judul:

**"PRODUKSI SOLKETAL (BAHAN ADITIF SOLAR DAN BENSIK) DARI  
GLISEROL DALAM BANGKA MEMANFAATKAN GLISEROL HASIL SAMPIK  
BIODIESEL MENJADI SENYAWA KIMIA BERNILAI EKONOMI TINGGI."**

Keterangan Pengesahan:

1. Dukungan dana pelaksanaan penelitian tersebut di atas sebesar Rp.11.808.2000,- (Seratus delapan belas juta delapan ratus dua ribu rupiah) diantarkan dalam bentuk sebesar Rp.150000000,- (Lima belas juta rupiah). Jumlah dana tersebut sudah termasuk seluruh beban pajak yang berlaku (PPn, PPh, 2%, PPh 21).

2. Dana penelitian disalurkan dalam 1 (satu) tahap pembayaran sesuai ketentuan berlaku yakni:

- a. Pembayaran sebesar 100% dari jumlah dana yang disetujui diserahkan setelah pemrosesan Surat Pengesahan ini sebesar Rp.11.808.2000,- (Seratus delapan belas juta delapan ratus dua ribu rupiah) ditransfer dalam bentuk sebesar Rp.150000000,- (Lima belas juta rupiah).



- b. Paling lambat tanggal 9 Agustus 2019 Peneliti wajib menyampaikan Laporan Kemajuan Pelaksanaan Hibah Penelitian, Laporan Penggunaan Keuangan, Berita Acara Serah Terima Laporan Kemajuan Pelaksanaan Hibah Penelitian dan Berita Acara Serah Terima Laporan Penggunaan Keuangan dalam bentuk Pdf yang diunggah ke SIMLITABMAS.
  - c. Paling lambat tanggal 2 November 2019 Peneliti wajib menyerahkan Laporan Akhir Pelaksanaan Hibah Penelitian, Laporan Penggunaan Keuangan 100%, Berita Acara Serah Terima Laporan Akhir Pelaksanaan Hibah Penelitian dan Berita Acara Serah Terima Laporan Penggunaan Keuangan 100% dalam bentuk Pdf yang diunggah ke SIMLITABMAS
  - d. Peneliti diwajibkan menyerahkan bukti-bukti pengeluaran dana penelitian kepada LPPM UPN "Veteran" Yogyakarta sesuai dengan jumlah dana yang telah disalurkan.
  - e. Peneliti diwajibkan membuat laporan keuangan secara berkala (setiap bulan) disertai bukti otentik setiap rupiah pengeluaran. Laporan keuangan harus bersifat *accountable* serta harus memahati proporsi anggaran seperti yang tertera dalam panduan penelitian dari Ditlabmas.
  - f. Peneliti wajib membayar kewajiban pajak PPh, PPh 21 dan PPh 23 seperti ketentuan yang berlaku.
3. Pembayaran dana penelitian sebesar 100%, beserta dana tambahan luaran, diberikan apabila peneliti telah melengkapi rancangan pelaksanaan penelitian yang memuat judul penelitian, pendekatan dan metode penelitian yang digunakan dan yang akan diperoleh, anggaran yang akan digunakan, dan tujuan penelitian berupa luaran yang akan dicapai.
  4. a. Peneliti diwajibkan untuk menyampaikan Surat Pernyataan telah menyelesaikan seluruh pekerjaan yang dibutuhkan dengan pengunggahan pada laman (*website*) SIMLITABMAS berupa: Catatan harian, dan laporan komprehensif pelaksanaan Penelitian, pada tanggal 2 November 2019.  
b. Peneliti diwajibkan menyerahkan laporan hasil penelitian dalam bentuk: Laporan Akhir Hasil Penelitian sebanyak 2 (dua) eksemplar yang dijilid "*hard cover*" dan *soft copy* dalam file PDF ditulis dalam format font Times New Roman ukuran 12 spasi 1.5 kerus A4 pada bagian bawah ditulis:  

Dibiyai oleh :

**Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat**  
**Direktorat Jenderal Penguatan Riset dan Pengembangan Kementerian Riset, Teknologi, dan Pendidikan Tinggi Sesuai dengan Kontrak Penelitian TA. 2019**  
**Nomor: 202/SP2H/LT/DRPM/2019, tanggal 11 Maret 2019**
- c. Laporan Hasil Penelitian tersebut di atas harus memenuhi ketentuan dalam pedoman Penelitian dan Pengabdian Masyarakat Edisi XII
  - d. Peneliti tidak diperkenankan menyerahkan sebagian atau seluruh Hasil Penelitian tersebut kepada PIMAK LAIN tanpa persetujuan tertulis dari Kepala LPPM UPN "Veteran" Yogyakarta.
  - e. Peneliti diwajibkan mengulasikan luaran penelitian dalam bentuk tulisan ilmiah di jurnal internasional/nasional terakreditasi, seminar, buku ajar serta Pacon, TTG maupun Model Pemberdayaan Masyarakat. Bukti luaran penelitian harus dikumpulkan ke LPPM.
  - f. Setiap publikasi, makalah dan/atau ekspos dalam bentuk apapun yang berkaitan dengan hasil penelitian ini wajib mencantumkan RISTEKDIKTI sebagai pemberi dana.
  - g. Hak kekayaan intelektual yang dihasilkan dari pelaksanaan penelitian tersebut di atas, diatur dan dikelola sesuai dengan peraturan dan perundang-undangan yang berlaku.

- b. Hasil penelitian berupa peraturan dari kegiatan penelitian ini adalah milik negara yang dapat dibebaskan kepada lembaga lain melalui Surat Keterangan Hibah. Proses pengurusan penelitian Surat Keterangan Hibah akan dilaksanakan oleh Kepala LPPM UPN "Veteran" Yogyakarta kepada pihak terkait.
  1. Dalam hal peneliti tidak dapat memenuhi syarat-syarat sebagaimana diatur dalam Surat Tugas Pelaksanaan Hibah Penelitian, maka peneliti wajib mengembalikan dana penelitian yang telah diterimanya kepada DRPM Ditjen Penguatan Riset dan Pengembangan Kemristekdikti melalui Kepala LPPM UPN "Veteran" Yogyakarta yang selanjutnya diteruskan ke Kas Negara
5. Pelaksanaan dan hasil penelitian secara berkala akan dimonitor dan dievaluasi. Monitoring dan Evaluasi akan dilaksanakan dengan cara membandingkan laporan pelaksanaan kegiatan dengan skedul penelitian yang terdapat di proposal penelitian, serta kewajaran laporan keuangan yang dibuat. Jika diperlukan *Monitoring* dan *Evaluasi* dilakukan di lapangan. Skedul pelaksanaan *monitoring* dan *evaluasi* adalah:
  - a. *Monitoring* dan *Evaluasi* pertama tanggal 14 – 15 Mei 2019
  - b. *Monitoring* dan *Evaluasi* kedua tanggal 10 – 17 Juli 2019
  - c. *Monitoring* dan *Evaluasi* ketiga 8 – 9 Oktober 2019, dalam bentuk pemaparan hasil penelitian (*seminar* hasil penelitian).
6. Jangka waktu pelaksanaan penelitian berakhir pada tanggal 25 Oktober 2019
7. Apabila Ketua Peneliti tidak dapat menyelesaikan pelaksanaan penelitian, maka Kepala LPPM UPN "Veteran" Yogyakarta akan menunjuk pengganti Ketua Peneliti sesuai dengan bidang ilmu yang diteliti dari salah satu anggota tim.
8. Apabila batas waktu penelitian habis, namun peneliti belum menyerahkan hasil pekerjaan seluruhnya kepada Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat Ditjen Penguatan Riset dan Pengembangan Kemristekdikti, Teknologi, dan Pendidikan Tinggi maka kepala peneliti akan dikenakan denda sebesar 1% (satu persen) setiap hari keterlambatan sampai *setinggi-tingginya* 5% dari nilai Surat Tugas Pelaksanaan Hibah. Penelitian terhenti dari tanggal jatuh tempo yang telah ditetapkan sampai dengan berakhirnya pembayaran dana penelitian oleh Bagian Keuangan DRPM Ditjen Penguatan Riset dan Pengembangan Kemristekdikti melalui LPPM UPN "Veteran" Yogyakarta.
9. Bagi peneliti yang tidak mengirimkan laporan penelitian dalam akhir tahun anggaran yang sedang berjalan dan waktu proses pencairan biayanya telah berakhir, maka sisa biaya yang bersangkutan, yang belum sempat dicairkan dinyatakan hangus dan kembali ke Kas Negara
10. Apabila dikemudian hari peneliti dapat sanksi dari UPN "Veteran" Yogyakarta dan atau instansi lain karena terbukti melakukan penelitian atau melanggar kode etik dosen, maka peneliti harus mengembalikan penelitian dan mengembalikan dana yang sudah diterima kepada negara melalui Kepala LPPM UPN "Veteran" Yogyakarta.

13. Kasoabdi dilaksanakan hari tersebut bahwa penelitian dengan judul : **PRODUKSI SIKLETAL (BAHAN ADITIF SOLAR DAN BENSIN) DARI GLISEROL DALAM RANGKA MEMANFAATKANGLISEROL HASIL SAMPIING BAWDIENSL MENJADI SENYAWA KIMIA BERNILAI EKONOMI TINGGI** diuraikan sebagai berikut tidak bersifat original, pernah dibayai oleh lembaga sumber dana lain, dan atau diperoleh melalui keribak/ijinan, tidak kurang baik, tidak dapat menyerasakan penelitian dengan benar, maka penelitian tersebut dinyatakan batal dan peneliti wajib mengembalikan dana penelitian yang telah diterimanya kepada DRPM Dispus Pengajaran Riset dan Pengembangan Kemendikdikri melalui Kepala LPPM UPN "Veteran" Yogyakarta yang selanjutnya disetorkan ke Kas Negara dan peneliti bertanggungjawab penuh secara hukum.

Yogyakarta, 04 April 2019

Pegawai Tugas



Dr. Ir. Henri Satrio Purwanto, MT.  
NIP. 19581202 199203 1 001

1.   
2. 

Disetujui Tugas :

- 1. Dr. Ir. MAHERENI M.T
- 2. Dr. W. ASIR NURI M.T

Tembusan Yth.:

- 1. Rektor
  - 2. Para Wakil Rektor
  - 3. Para Dekan
  - 4. Para Kepala
- Di lingkungan UPN "Veteran" Yogyakarta.

## LAPORAN AKHIR PENELITIAN TAHUN TUNGGAL

ID Proposal: 2b1b7374-6c27-464d-8664-bd1021987eec

Laporan Akhir Penelitian: tahun ke-2 dari 2 tahun

### 1. IDENTITAS PENELITIAN

#### A. JUDUL PENELITIAN

**APLIKASI BIOPOLIMER SEBAGAI AGENSIA UNTUK MENINGKATKAN NILAI KALOR DAN MENURUNKAN KADAR SULFUR BATU BARA MUDA**

#### B. BIDANG, TEMA, TOPIK, DAN RUMPUN BIDANG ILMU

| Bidang Fokus RIRN / Bidang Unggulan Perguruan Tinggi | Tema                                       | Topik (jika ada) | Rumpun Bidang Ilmu |
|--|--|------------------|--------------------|
| Material Maju  | Teknologi eksplorasi potensi material baru | -                | Teknik Kimia       |

#### C. KATEGORI, SKEMA, SBK, TARGET TKT DAN LAMA PENELITIAN

| Kategori (Kompetitif Nasional/ Desentralisasi/ Penugasan) | Skema Penelitian   | Strata (Dasar/ Terapan/ Pengembangan) | SBK (Dasar, Terapan, Pengembangan) | Target Akhir TKT | Lama Penelitian (Tahun) |
|---|--------------------|---------------------------------------|------------------------------------|------------------|-------------------------|
| Penelitian Kompetitif Nasional                            | Penelitian Terapan | SBK Riset Terapan                     | SBK Riset Terapan                  | <b>6</b>         | <b>2</b>                |

### 2. IDENTITAS PENGUSUL

| Nama, Peran   | Perguruan Tinggi/ Institusi                         | Program Studi/ Bagian | Bidang Tugas | ID Sinta | H-Index  |
|---|---|-----------------------|--------------|----------|----------|
| MAHRENI<br>Ketua Pengusul                                   | Universitas Pembangunan Nasional Veteran Yogyakarta | Teknik Kimia          | -            | 6012808  | <b>1</b> |
| MITHA<br>PUSPITASARI<br>S.T, M.Eng<br>Anggota Pengusul<br>1 | Universitas Pembangunan Nasional Veteran Yogyakarta | Teknik Kimia          | -            | 6659293  | <b>0</b> |

### 3. MITRA KERJA SAMA

Pelaksanaan penelitian dapat melibatkan mitra kerjasama, yaitu mitra kerjasama dalam melaksanakan penelitian, mitra sebagai calon pengguna hasil penelitian, atau mitra investor

| Mitra                      | Nama Mitra   |
|----------------------------|--------------|
| Mitra Pelaksana Penelitian | Joko Pramono |

|                      |              |
|----------------------|--------------|
| Mitra Calon Pengguna | Joko Pramono |
|----------------------|--------------|

**4. LUARAN DAN TARGET CAPAIAN**

**Luaran Wajib**

| Tahun Luaran | Jenis Luaran                      | Status target capaian ( <i>accepted, published, terdaftar atau granted, atau status lainnya</i> ) | Keterangan ( <i>url dan nama jurnal, penerbit, url paten, keterangan sejenis lainnya</i> ) |
|--------------|-----------------------------------|---|--|
| 2            | Dokumentasi hasil uji coba produk | Ada   | Metode standar dalam teknik pencucian batu bara menggunakan biopolimer sudah terbit        |

**Luaran Tambahan**

| Tahun Luaran  | Jenis Luaran | Status target capaian ( <i>accepted, published, terdaftar atau granted, atau status lainnya</i> ) | Keterangan ( <i>url dan nama jurnal, penerbit, url paten, keterangan sejenis lainnya</i> ) |
|---------------|--------------|---|--|
| Paten granred |              | Granted   |  |

**5. ANGGARAN**

Rencana anggaran biaya penelitian mengacu pada PMK yang berlaku dengan besaran minimum dan maksimum sebagaimana diatur pada buku Panduan Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat Edisi 12.

**6. HASIL PENELITIAN**

**A. RINGKASAN**

Kandungan sulfur batu bara kalori rendah atau batu bara muda diatas 2% sehingga apabila batu bara akan digunakan sebagai bahan bakar, masih perlu dilakukan penurunan kandungan sulfur agar kandungan sulfur total dibawah 2%. Beberapa metode penurunan kandungan sulfur atau desulfurisasi telah dilakukan oleh peneliti sebelumnya diantaranya adalah metode pencucian batu bara secara flotasi menggunakan bahan tambahan surfaktan (detergen). Metode ini memerlukan biaya yang tinggi dan menggunakan detergen SBS (Sodium Benzene Sulfonat) yaitu surfaktan berbasis petroleum yang tidak ramah lingkungan karena SDS sulit diuraikan oleh mikroorganisme di alam. Dalam penelitian initelah dilakukan pencucian batu bara menggunakan metode metode spray dengan menambahkan bahan biosurfaktan SIA (Stearil Isopropil Alginat). Stearil isoprolil alginat telah adalah surfaktan ramah lingkungan dengan nomer paten IDP 000066485. Biosurfaktan dibuat dari renewable resources ekstrak alga coklat sehingga mudah diuraikan oleh mikoorganisme alam..Penelitian ini dilakukan dengan menggunakan alat yang dirancang untuk mencuci batu bara dengan ukuran yang divariasi (-30/+60, -60/+80, -80/+100) mesh. Konsentrasi biosurfaktan divariasi dari 5 ppm (*part per million*) sampai dengan 100 ppm. Biosurfaktan SIA dilarutkan di dalam air pencuci kemudian disemprotkan dipermukaan batu bara dan air cucisin disirkulasi sebanyak 8 kali dengan debit 2,5 liter per menit. Batu bara yang telah dicuci dikeringkan didalam oven pada suhu 80°C selama 5 jam dan batu bara yang telah kering dianalisis menggunakan metode ASTM D 2013/D 2013M-09 Standard Practice for Preparing Coal Samples for Analysis ASTM D5142-09 Standard Test• Methods for Proximate Analysis of the Analysis Sample of Coal and Coke by Instrumental Procedures. ASTM D7582-10 Standard test• Methods for Proximate Analysis of Coal and Coke by macro Thermogravimetric Analysis. Hasil analisis batu bara hasil pencucian menunjukkan kenaikan nilai kalor sebesar 55 % diatas nilai kalor mula mula sebelum batu bara dicuci dan

penurunan kandungan sulfur dari 3,5 % menjadi 1,65 % (sudah dibawah 2%). Kondisi terbaik didapatkan pada konsentrasi biosurfaktan 5 ppm, ukuran batu bara -80/+100 mesh dengan debit 2,5 liter/menit 8 kali sirkulasi. Dari hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa metode spray dengan bantuan bahan biosurfaktan SIA dengan konsentrasi yang sangat rendah dapat dijadikan sebagai metode pilihan yang efektif dalam menaikkan nilai kalor batu bara dan efektif juga untuk menurunkan kadar sulfur batu bara. Penelitian tahun kedua dianai sebesar Rp.204.650.000,-. (Dua ratus empat juta enam ratus lima puluh ribu rupiah). Luaran dari penelitian ini adalah sistem pencucian batubara menggunakan metode spray dengan bahan tambahan biosurfaktan. TKT yang ditargetkan adalah 6.

## B. KATA KUNCI

Batubara, biosurfaktan, desulfurisasi, nilai kalori, sulfur total

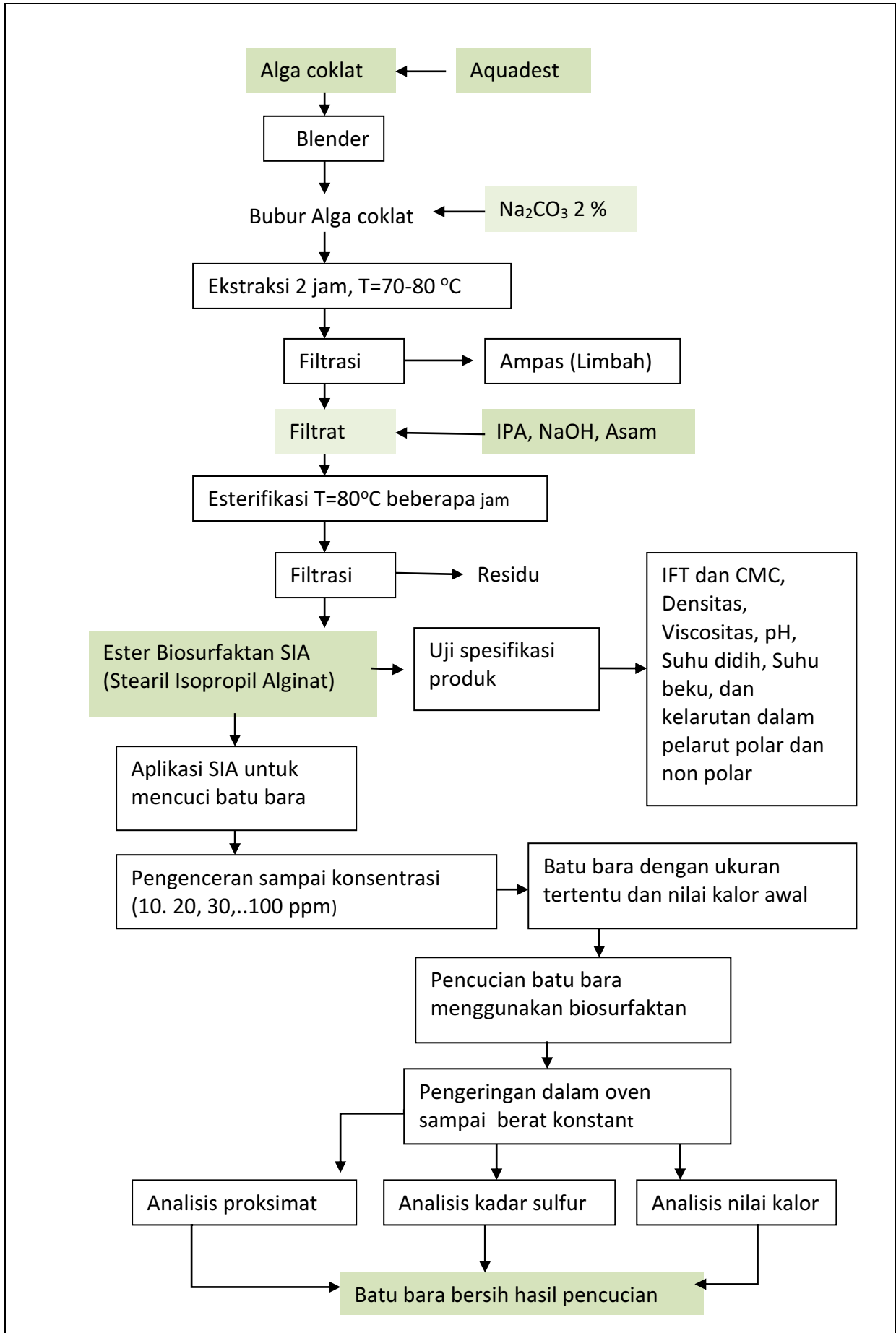
## C. HASIL PELAKSANAAN PENELITIAN

Penelitian pencucian batu bara menggunakan metode spray dengan bantuan biosurfaktan SIA dilakukan dengan

### C.1 Pelaksanaan Penelitian

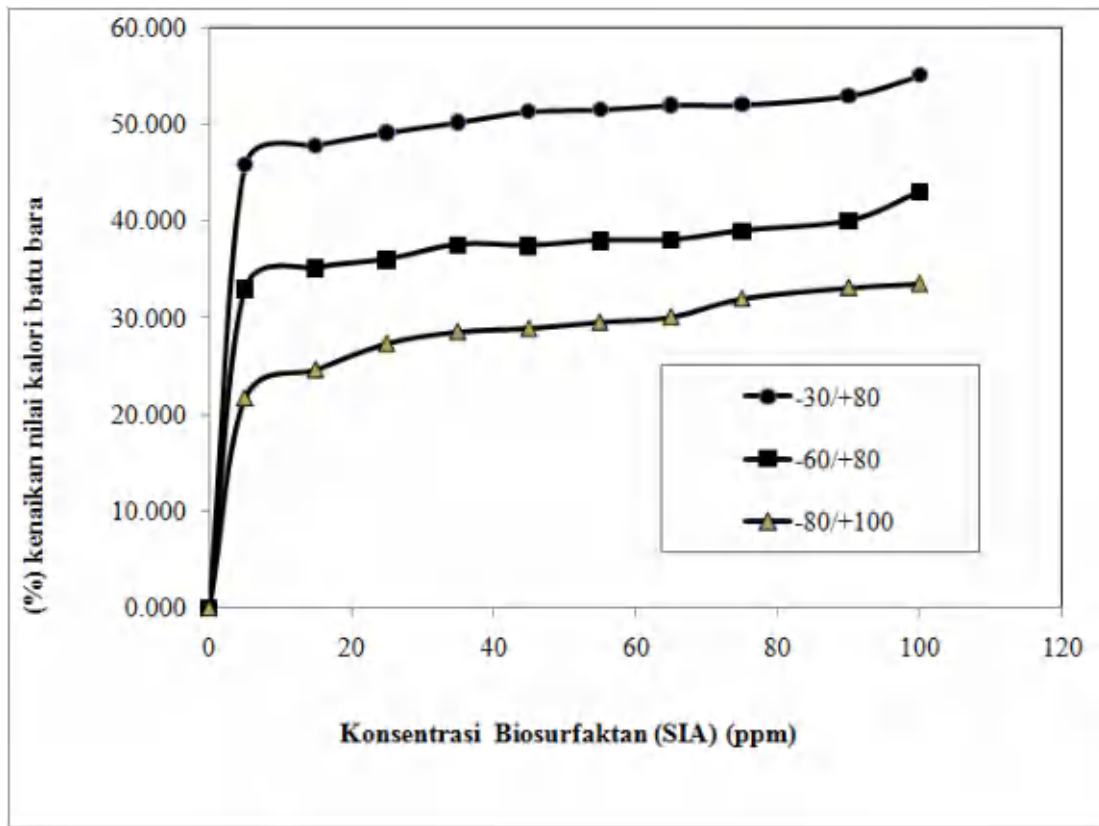
Diagram alir proses pembuatan biosurfaktan SIA dan aplikasi SIA sebagai agensia untuk mencuci batu bara menggunakan metode spray

- 1) Alga coklat dicuci bersih menggunakan air kran kemudian ditiriskan
- 2).Dicampur dengan auadest 1:6 (b/v) kemudian diblender sampai menjadi bubur alga coklat.
- 3) Membuat larutan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  2 % berat
- 4).Mencampur bubur Alga coklat dengan larutan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  2 % berat dengan perbandingan berat bubuk:: volume larutan= 1:5 (b/v)
- 5). Campuran dimasukan ke dalam alat ekstraktor yang dilengkapi dengan penaduk, pengatur suhu dan timer. Selanjutnya dilakukan ekstraksi selama 2 jam pada suhu 79 sampai 80°C
- 6). Setelah waktu ekstraksi selesai, pemanas dimatikan dan hasil ekstraksi disaring menggunakan kain saring untuk meisahkan ampas dari cairan hasil ekstraksi (filtrat)
- 7). Ampas dibuang dan Filtratnya adalah Larutan Natrium alginat. Natrium Alginat selanjutnya diesterifikasi untuk menghasilkan Stearil Isopropil Alginat.
- 8).Estrifikasi dilakukan di dalam reaktor yang dilengkapi dengan pemanas listrik, pengetur suhu dan pengaduk.
- 9). Hasil reaksi disaring menggunakan saringan dengan diameter pori 7 mikro meter untuk memisahkan residu dan ester.
- 10). Ampas dibuang sebagai limbah sedangkan filtratnya adalah surfaktan SIA.
- 11). Surfaktan dianalisis untuk menentukan spesifikasi produk. Analisis yang dilakukan adalah pengukuruna densitas, viskositas, pH, IFT (interfacial Surface Tention) dan CMC (critical Micele Concentration), kelarutan di dalam pelarut polar dan non polar.
- 12). Surfaktan selain ditentukan sifat sifat fisika juga diaplikasikan sebagai agensia untk mencuci batu bara dengan tujuan untuk menurunkan kadar sulfur dan menaikkan nilai kalori batu bara.
- 13). Pencucian batu bara menggunakan metode spray dan dibantu dengan surfaktan SIA. Variabel yang digunakan adalah ukuran batu bara dan konsentrasi surfaktan (SIA).
- 14). Konsentrasi surfaktan diamati pada konsentrasi yang rendah 10 sampai dengan 100 ppm.
- 15). Ukuran batu bara divariasi dengan ukuran 30,60 dan 80 mesh.
- 16). Batu bara yang sudah dicuci dikeringkan menggunakan oven sampai berat konstan kemudian dianalisis.
- 16) Analisis proximate dilakukan dengan tujuan untuk menentukan kadar volatil matter, adar karbon dan kadar minsture.
- 17). Analisis nilai kalor dilakukan dengan tujuan untuk menentukan potensi surfaktan di dalammeningkatkan nilai kalor batu bara setelah dicuci.
- 18).Analisis kadar sulfur dilakukan dengan tujuan untuk menentukan penurunan sulfur batu bara setelah dicuci.



C.2. Hasil penelitian

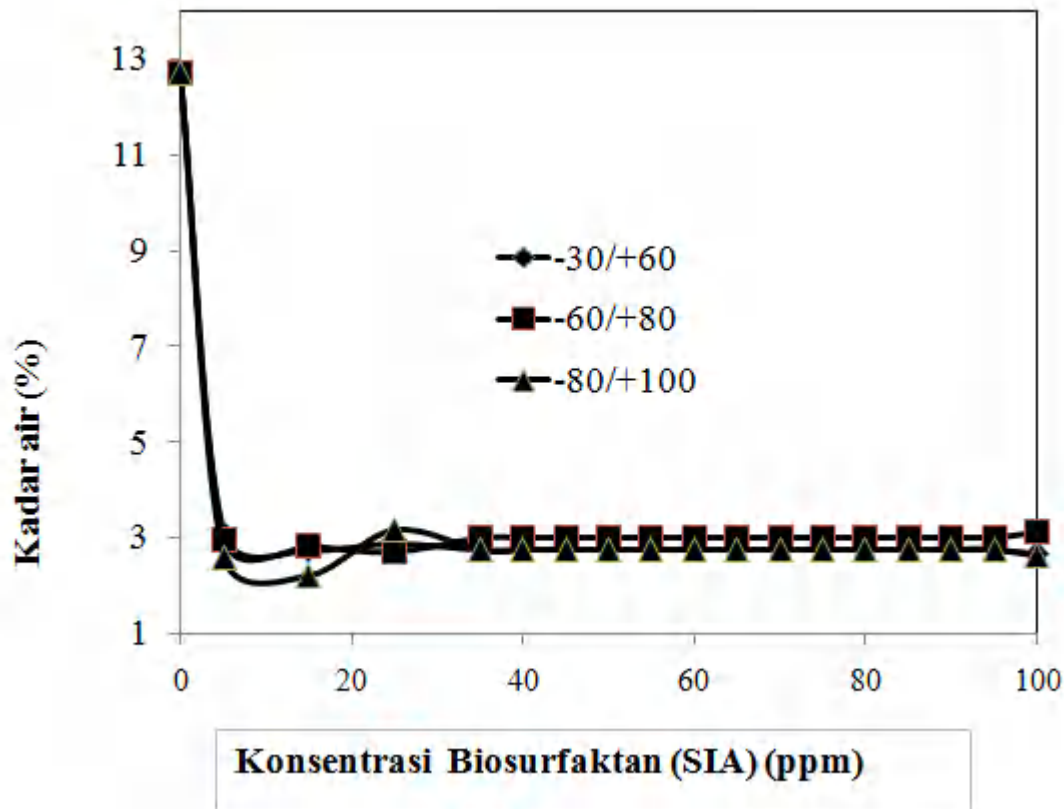
C2.1. Hasil analisis nilai kalor



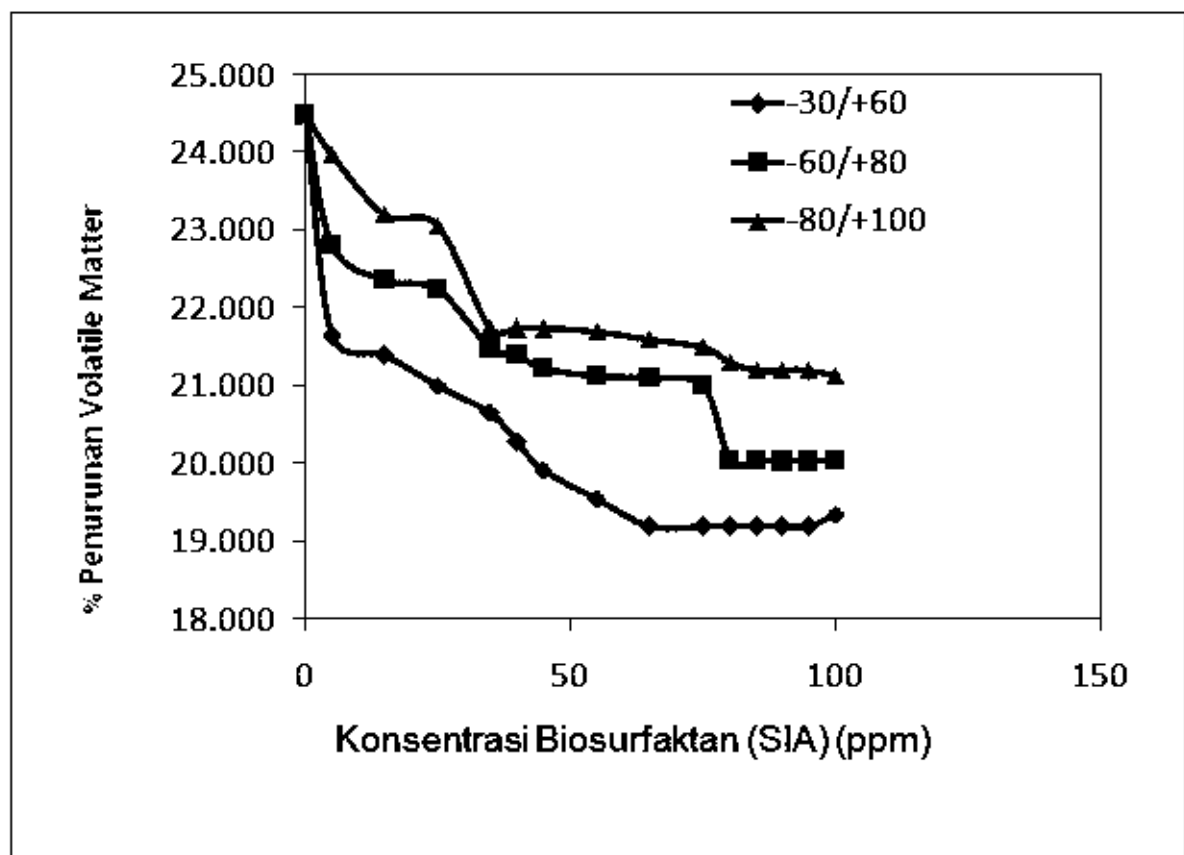
Gambar 1. Grafik % kenaikan nilai kalori batu bara setelah dicuci menggunakan SIA dengan konsentrasi 0 sampai dengan 100 ppm dengan 8 kali sirkulasi air pencuci.

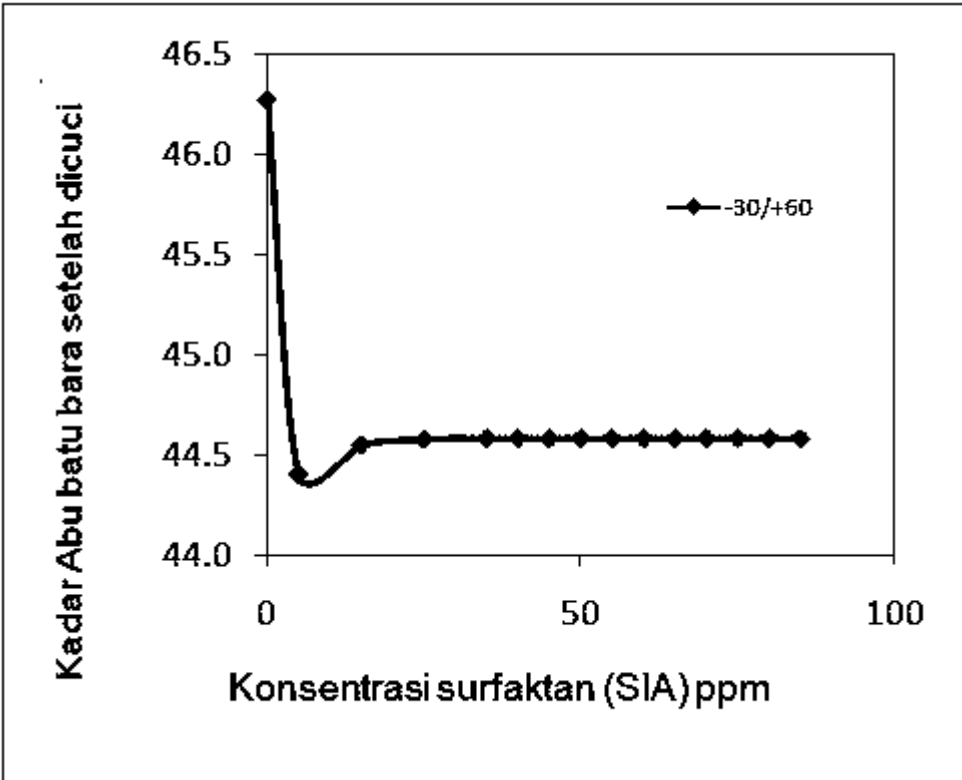
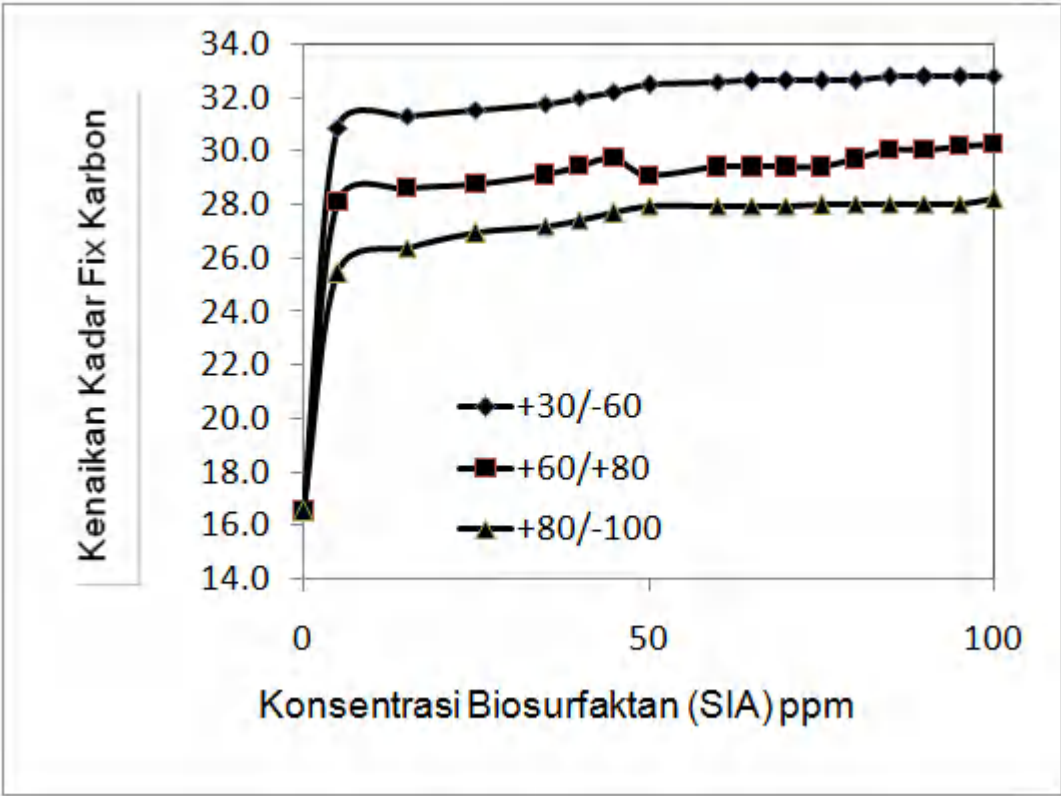
C.2.2. Hasil analisis Proximate

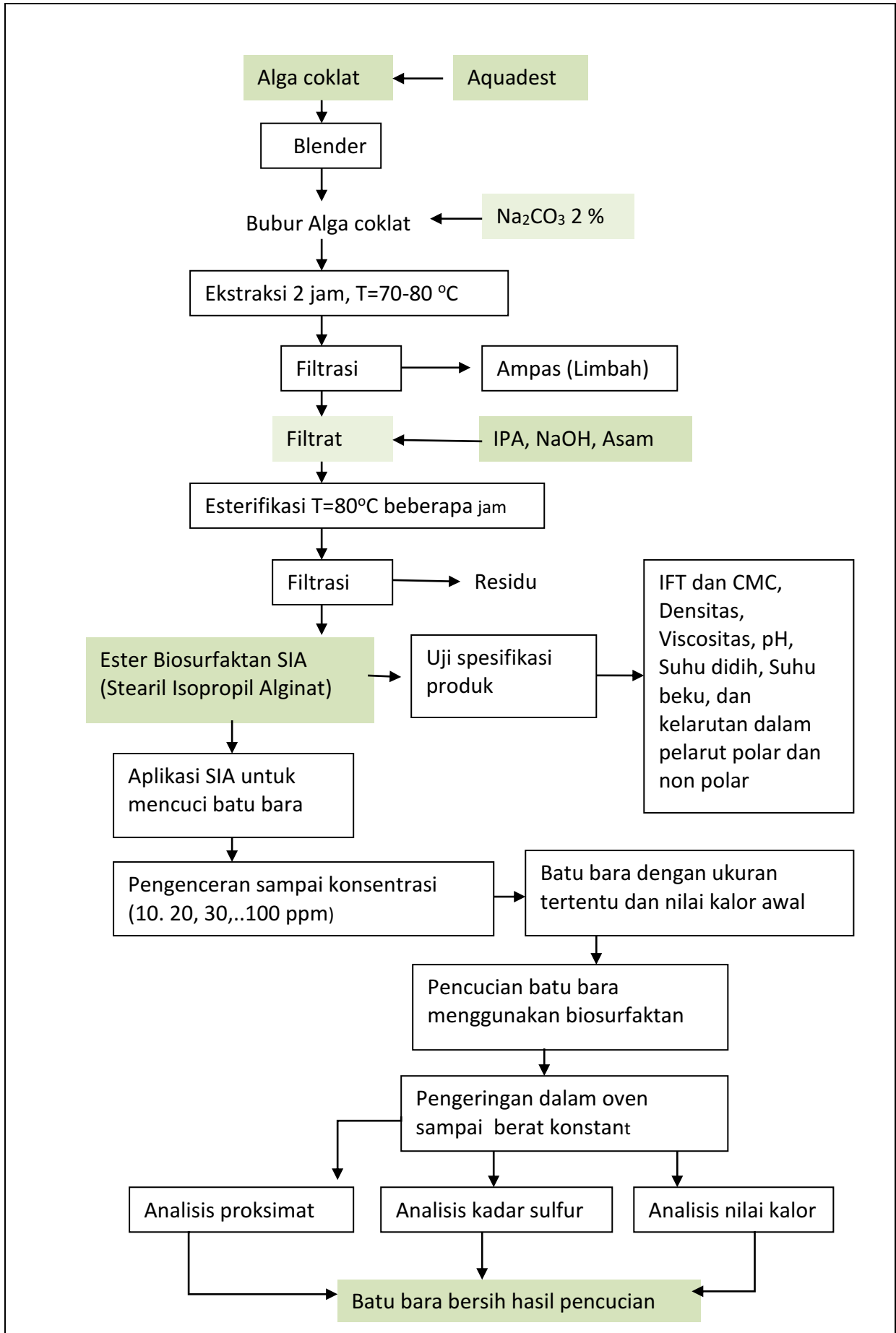




Gambar 2. Penurunan kadar air terikat batu bara dipengaruhi oleh konsentrasi SIA dalam air pencuci









**Bidang/ Unggulan : Bidang Energi Baru Terbarukan/Biomaterial dan Biokimia Pendukung Bioenergi**  
**Kode>Nama Rumpun Ilmu : 433/ Teknik Kimia.**

**LAPORAN AKHIR  
PENELITIAN DASAR UNGGULAN PERGURUAN TINGGI  
(PDUPT)**



**PRODUKSI SOLKETAL (BAHAN ADITIF SOLAR DAN BENSIN) DARI GLISEROL DALAM RANGKA MEMANFAATKAN GLISEROL HASIL SAMPING BIODIESEL MENJADI SENYAWA KIMIA BERNILAI EKONOMI TINGGI.**

| Nama                         | NIDN/NIP   | Jabatan | Institusi                |
|------------------------------|------------|---------|--------------------------|
| Ir. Mahreni, MT, Ph.D        | 0003076111 | Ketua   | UPN "Veteran" Yogyakarta |
| Ir. Tjukup Marnoto, MT, Ph.D | 0031055607 | Anggota | UPN "Veteran" Yogyakarta |
| Ir. Wasir Nuri, MT           | 0011045503 | Anggota | UPN "Veteran" Yogyakarta |

**UNIVERSITAS PEMBANGUNAN NASIONAL "VETERAN"  
YOGYAKARTA NOVEMBER 2018**

# **PRODUKSI SOLKETAL (BAHAN ADITIF SOLAR DAN BENSIN) DARI GLISEROL DALAM RANGKA MEMANFAATKAN GLISEROL HASIL SAMPIING BIODIESEL MENJADI SENYAWA KIMIA BERNILAI EKONOMI TINGGI**

## **INTISARI**

Solketal adalah bahan tambahan untuk meningkatkan angka setan solar dan untuk menaikkan angka oktan bensin. Bahan baku Solketal adalah Gliserol dan Aseton merupakan bahan baku yang dapat diperbaharui. Keuntungan Solketal adalah bersifat biodegradable, diharapkan dapat menggantikan Metil Tetra butil Eter (MTBE) yang selama ini digunakan sebagai bahan tambahan pada bahan bakar. Solketal telah dihasilkan menggunakan variasi jenis katalis yaitu katalis homogen asam sulfat ( $H_2SO_4$ ) dan Phosphotungstic acid ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) dan katalis heterogen Fe-Algiat/Al-Alginat (Fe-Alg/Al-Alg). Kondisi terbaik pada reaksi pembentukan Solketal menggunakan katalis asam sulfat adalah perbandingan mol Aseton: mol Gliserol = 6: 1 (mol/mol) dengan konversi gliserol 62%, waktu reaksi 8 jam pada suhu didih  $62^\circ C$ . Kondisi terbaik menggunakan katalis Phosphotungstic acid ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) hanya memerlukan waktu reaksi 4 jam dan perbandingan mol aseton/gliserol 3:1. Dilihat dari waktu dan perbandingan mol maka katalis asam padat PWA lebih baik dibandingkan dengan asam sulfat. Hal ini disebabkan karena tingkat keasaman dari katalis asam padat PWA lebih tinggi dibandingkan dengan asam sulfat. Dari dua jenis katalis menunjukkan bahwa semakin tinggi perbandingan mol reaktan didapatkan konversi yang lebih tinggi. Hal ini konsisten dengan azas Lechatelier. Dari data konversi pada waktu terjadi kesetimbangan didapatkan panas reaksi pembentukan solketal dari gliserol dan aseton ( $\Delta H = 95.948 \text{ J (mole)}^{-1}$ ) dan entropi ( $\Delta S = 280.02 \text{ J (mole K)}^{-1}$ ) dan dari panas reaksi dapat disimpulkan bahwa reaksi adalah eksotermis. Katalis asam sulfat dan PWA adalah katalis yang larut di dalam reaktan. Untuk memisahkan katalis dari sistem reaksi memerlukan bahan penetral basa. Untuk mengeliminasi proses netralisasi dan agar katalis dapat digunakan kembali, dicoba menggunakan katalis padat yaitu Fe-Algiat/Al-Alginat. Katalis dibuat dengan metode presipitasi Natrium-Alginat dan larutan garam  $FeCl_3/ Al(NO_3)_3$ . Penentuan aktivitas katalis dilakukan karakterisasi baik uji sifat fisis meliputi luas permukaan menggunakan BET, sifat termal menggunakan TGA/DTA dan struktur kimia menggunakan FTIR. Aktivitas katalis juga diuji dengan mengaplikasikan katalis Al-Alg/Fe-Alg) dalam reaksi pembentukan Solketal dari Aseton dan Gliserol. Hasil analisis menunjukkan bahwa Solketal telah terbentuk dengan selektivitas mendekati 100 % menggunakan katalis Al-Alg, tetapi katalis Fe-Alg menghasilkan Solketal dengan selektivitas yang masih rendah (56 %). Dari data tersebut dapat disimpulkan bahwa katalis Al-Alg mempunyai potensi sebagai katalis dalam pembentukan Solketal dari Aseton dan Gliserol. Dana penelitian tahun ketiga (tahun terakhir) sebesar 118.028.000 (Seratus delapan belas juta dua puluh delapan ribu rupiah) digunakan untuk bahan habis pakai, biaya pengambilan data dan biaya analisis dan konsumsi.

## IDENTITAS DAN URAIAN UMUM

Judul Penelitian : PRODUKSI SOLKETAL (BAHAN ADITIF SOLAR DAN BENSIN) DARI GLISEROL DALAM RANGKA MEMANFAATKAN GLISEROL HASIL SAMPING BIODIESEL MENJADI SENYAWA KIMIA BERNILAI EKONOMI TINGGI.

Tim Peneliti

| No | Nama                  | Jabatan          | Bidang Keahlian  | Instansi Asal                                       | Alokasi Waktu (jam/minggu) |
|----|-----------------------|------------------|--|---|----------------------------|
| 1  | Ir. MAHRENI M.T       | Ketua Pengusul   | Teknik Kimia dan Proses, Elektrokimia, Kimia Minyak Bumi | Universitas Pembangunan Nasional Veteran Yogyakarta | 25.00                      |
| 2  | Ir TJUKUP MARNOTO M.T | Anggota Pengusul | Teknik Kimia, Pemodelan dan Komputasi                    | Universitas Pembangunan Nasional Veteran Yogyakarta | 10.00                      |
| 3  | Ir. WASIR NURI MT.    | Anggota Pengusul | Teknik Kimia, Pemisahan dan Proses                       | Universitas Pembangunan Nasional Veteran Yogyakarta | 15.00                      |

Objek Penelitian (jenis material yang akan diteliti dan segi penelitian):  
Energi baru

Masa Pelaksanaan  
Mulai tahun: 2017  
Berakhir tahun: 2019

Usulan Biaya DRPM Ditjen Penguatan Risbang  
- Tahun ke-1: Rp225,000,000  
- Tahun ke-2: Rp200,000,000  
- Tahun ke-3: Rp225,000,000

Lokasi Penelitian (lab/studio/lapangan)  
UPN "veteran" Yogyakarta

Instansi lain yang terlibat (jika ada, dan uraikan apa kontribusinya)  
KEMENTERIAN ESDM RI

Temuan yang ditargetkan (produk atau masukan untuk kebijakan)  
BAHAN ADITIF TERSERTIFIKASI

Kontribusi mendasar pada suatu bidang ilmu (uraikan tidak lebih dari 50 kata, tekankan pada gagasan fundamental dan orisinal yang mendukung pengembangan iptek)  
MENGEMBANGKAN TEKNIK REAKSI KONDENSASI ALKOHOL DAN KETON

Jurnal ilmiah yang menjadi sasaran (tuliskan nama terbitan berkala ilmiah internasional bereputasi, nasional terakreditasi, atau nasional tidak terakreditasi dan tahun rencana publikasi)  
RENEWABLE ENERGI DAN IJSE (INTERNATIONAL JOURNAL OF SCIENCE AND ENGINEERING)

Rencana luaran HKI, buku, purwarupa atau luaran lainnya yang ditargetkan, tahun rencana perolehan atau penyelesaiannya

- Publikasi ilmiah Jurnal Internasional, tahun ke-3 Target: accepted/published
- Publikasi Ilmiah Jurnal Nasional Terakreditasi, tahun ke-1 Target: belum/tidak ada
- Publikasi Ilmiah Jurnal Nasional Terakreditasi, tahun ke-2 Target: belum/tidak ada
- Publikasi Ilmiah Jurnal Nasional Terakreditasi, tahun ke-3 Target: belum/tidak ada
- Pemakalah dalam pertemuan ilmiah Nasional, tahun ke-1 Target: terdaftar
- Pemakalah dalam pertemuan ilmiah Nasional, tahun ke-2 Target: belum/tidak ada
- Pemakalah dalam pertemuan ilmiah Nasional, tahun ke-3 Target: belum/tidak ada
- Pemakalah dalam pertemuan ilmiah Internasional, tahun ke-1 Target: belum/tidak ada
- Pemakalah dalam pertemuan ilmiah Internasional, tahun ke-2 Target: terdaftar
- Pemakalah dalam pertemuan ilmiah Internasional, tahun ke-3 Target: belum/tidak ada
- Keynote Speaker dalam pertemuan ilmiah Internasional, tahun ke-1 Target: belum/tidak
- Keynote Speaker dalam pertemuan ilmiah Internasional, tahun ke-2 Target: belum/tidak
- Keynote Speaker dalam pertemuan ilmiah Internasional, tahun ke-3 Target: belum/tidak
- Keynote Speaker dalam pertemuan ilmiah Nasional, tahun ke-1 Target: belum/tidak ada
- Keynote Speaker dalam pertemuan ilmiah Nasional, tahun ke-2 Target: belum/tidak ada
- Keynote Speaker dalam pertemuan ilmiah Nasional, tahun ke-3 Target: belum/tidak ada
- Visiting Lecturer Internasional, tahun ke-1 Target: belum/tidak ada
- Visiting Lecturer Internasional, tahun ke-2 Target: belum/tidak ada
- Visiting Lecturer Internasional, tahun ke-3 Target: belum/tidak ada
- Paten, tahun ke-1 Target: belum/tidak ada
- Paten, tahun ke-2 Target: belum/tidak ada
- Paten, tahun ke-3 Target: belum/tidak ada
- Paten Sederhana, tahun ke-1 Target: belum/tidak ada
- Paten Sederhana, tahun ke-2 Target: belum/tidak ada
- Paten Sederhana, tahun ke-3 Target: belum/tidak ada
- Hak Cipta, tahun ke-1 Target: draft
- Hak Cipta, tahun ke-2 Target: terdaftar/granted
- Hak Cipta, tahun ke-3 Target: terdaftar/granted
- Merk Dagang, tahun ke-1 Target: belum/tidak ada
- Merk Dagang, tahun ke-2 Target: belum/tidak ada
- Merk Dagang, tahun ke-3 Target: belum/tidak ada
- Rahasia Dagang, tahun ke-1 Target: belum/tidak ada
- Rahasia Dagang, tahun ke-2 Target: belum/tidak ada
- Rahasia Dagang, tahun ke-3 Target: belum/tidak ada
- Desain Produk Industri, tahun ke-1 Target: draft
- Desain Produk Industri, tahun ke-3 Target: terdaftar/granted
- Indikasi Geografis, tahun ke-1 Target: belum/tidak ada
- Indikasi Geografis, tahun ke-2 Target: belum/tidak ada
- Indikasi Geografis, tahun ke-3 Target: belum/tidak ada
- Perlindungan Varietas Tanaman, tahun ke-1 Target: belum/tidak ada
- Perlindungan Varietas Tanaman, tahun ke-2 Target: belum/tidak ada
- Perlindungan Varietas Tanaman, tahun ke-3 Target: belum/tidak ada
- Perlindungan Topografi Sirkuit, tahun ke-1 Target: belum/tidak ada
- Perlindungan Topografi Sirkuit, tahun ke-2 Target: belum/tidak ada
- Perlindungan Topografi Sirkuit, tahun ke-3 Target: belum/tidak ada
- Teknologi Tepat Guna, tahun ke-1 Target: belum/tidak ada
- Teknologi Tepat Guna, tahun ke-2 Target: belum/tidak ada
- Teknologi Tepat Guna, tahun ke-3 Target: belum/tidak ada
- Model/Purwarupa/Desain/Karya Seni/Rekayasa Sosial, tahun ke-1 Target: belum/tidak ada
- Model/Purwarupa/Desain/Karya Seni/Rekayasa Sosial, tahun ke-2 Target: belum/tidak ada
- Model/Purwarupa/Desain/Karya Seni/Rekayasa Sosial, tahun ke-3 Target: belum/tidak ada
- Buku Ajar (ISBN), tahun ke-1 Target: draft
- Buku Ajar (ISBN), tahun ke-2 Target: draft
- Buku Ajar (ISBN), tahun ke-3 Target: editing/sudah terbit
- Tingkat Kesiapan Teknologi (TKT), tahun ke-1 Target: Skala 4
- Tingkat Kesiapan Teknologi (TKT), tahun ke-2 Target: Skala 5
- Tingkat Kesiapan Teknologi (TKT), tahun ke-3 Target: Skala 6



## DAFTAR ISI

|   | Halaman   |
|---|-----------|
| HALAMAN JUDUL   | i         |
| SURAT PERNYATAAN TANGGUNG JAWAB BELANJA                   | ii        |
| IDENTITAS DANURAIAN UMUM                                  | iii       |
| INTISARI.   | iv        |
| DAFTAR ISI  | v         |
| DAFTAR TABEL  | vi        |
| DAFTAR GAMBAR   | vii       |
| <b>BAB I PENDAHULUAN</b>                                  | <b>1</b>  |
| 1.1 Latar Belakang  | 1         |
| 1.2 Permasalahan  | 2         |
| <b>BAB II. TINJAUAN PUSTAKA</b>                           | <b>4</b>  |
| 2.1 Katalis padat Fe-Alginat                              | 4         |
| 2.2 Bentuk interaksi Fe/Al-Alginat                        | 4         |
| 2.3 Review aplikasi katalis padat dalam beberapa reaksi   | 6         |
| 2.4 Metode pembentukan katalis Fe/Al-Alginat              | 7         |
| 2.5 Karakterisasi Fe-Alginat                              | 7         |
| 2.6 Mekanisme reaksi ketalisasi menggunakan katalis padat | 8         |
| 2.7 Pemurnian produk solketal dari hasil reaksi           | 9         |
| 2.8 Analisis produk solketal sebagai bahan aditif         | 10        |
| <b>BAB III. TUJUAN DAN MANFAAT PENELITIAN</b>             | <b>13</b> |
| 3.1 Tujuan Penelitian                                     | 13        |
| 3.2 Mafaat penelitian                                     | 13        |
| <b>BAB IV. METODE PENELITIAN</b>                          | <b>14</b> |
| 4.1 <b>Sintesis katalis Fe/Al-Alginat</b>                 | <b>14</b> |
| 4.2 Produksi solketal menggunakan katalis Fe/Al-Alginat   | 15        |
| <b>BAB V. HASIL DAN PEMBAHASAN</b>                        | <b>19</b> |
| 5.1 Hasil uji TGA/DTA                                     | 20        |
| 5.2 Hasil analisis BET                                    | 22        |
| 5.3 Hasil analisis FTIR                                   | 23        |
| 5.4 Hasil uji GC-MS                                       | 28        |
| 5.5 Hasil uji angka oktan bensin                          | 32        |
| DAFTAR PUSTAKA  | 33        |
| LAMPIRAN  | 34        |
| Lampiran 1 Lampiran Keuangan                              | 34        |
| Lampiran 2 Riwayat hidup peneliti dan anggota peneliti    | 35        |
| Lampiran 3 Luaran   | 54        |
| 3.1. Journal of Physics Convergence Series                | 56        |
| 3.2. International Journal of Science Engineering (IJSE)  | 66        |
| 3.3. ICCE 2019 (1)  | 87        |
| 3.4. ICCE 2019 (2)  | 92        |
| 3.5. Alat reaktor distilator                              | 102       |
| 3.6. Buku Ajar Teknologi Produksi Biodiesel               | 104       |
| 3.7. Buku Ajar Bahan Kimia Hijau                          | 110       |

## DAFTAR TABEL

| No Tabel | Keterangan Tabel  | Halaman |
|----------|---|---------|
| 2.1      | Penelitian yang telah dilakukan pada reaksi ketalisasi yang menggunakan katalis padat.    | 6       |
| 5.1.     | Luas permukaan katalis Fe-Alg pada berbagai konsentrasi larutan pengendap $\text{FeCl}_3$ | 22      |
| 5.2      | Hasil analisis FTIR beberapa komponen yang merupakan ikatan logam                         | 22      |

## DAFTAR GAMBAR

| Keterangan Gambar  | Halaman |
|--|---------|
| Gambar 2.1. Spektrum FTIR : (a) Natrium-Alginat dan (b) Fe-Alginat (Rosales et al, 2012)   | 4       |
| Gambar 2.2. Interaksi ionik antara ion $Fe^{2+}$ dan ion $Fe^{3+}$ dengan gugus karboksilat dan gugus hidroksil dari molekul alginat membentuk struktur kotak telur ( <i>Egg box</i> ) (Qoadrado et al 2017) | 5       |
| Gambar 2.3. Mekanisme reaksi ketalisasi sikloheksanon dan Gliserol menggunakan katalis SBA 15. (Ruiyun Li et al, 2018)   | 9       |
| Gambar 2.4. Alat pemisah distilasi sederhana terdiri dari : Labu distilasi, (2) pendingin balik, (3) Penampung kondensat, (4) Air pendingin masuk kondensor, (5) air pendingin keluar kondensor, (6) pemanas | 10      |
| Gambar 4.1. Diagram alir sintesis katalis Fe/Al-Alginat  | 15      |
| Gambar 4.2. Rangkaian alat reaktor untuk memproduksi Solketal dari Aseton dan Gliserol menggunakan katalis Fe/Al-Alginat   | 16      |
| Gambar 4.3. Rangkaian alat distilator untuk pemurnian  | 17      |
| Gambar 4.4. Diagram alir produksi solketal dari Aseton dan Gliserol menggunakan katalis Fe/Al-Alginat  | 17      |
| Gambar 5.1. Hasil analisis TGA/DTA katalis Fe-Alginat  | 19      |
| Gambar 5.2. Hasil analisis TGA/DTA katalis Al-Alginat  | 20      |
| Gambar 5.3. Pola FTIR katalis Al-Alginat yang disintesis menggunakan larutan pengendap $Al(NO_3)_3$ 0,1 M  | 23      |
| Gambar 5.4. Pola FTIR katalis Al-Alg yang disintesis menggunakan larutan pengendap $Al(NO_3)_3$ dengan konsentrasi 0,2 M   | 23      |
| Gambar 5.5. Pola FTIR katalis Al-Alg yang disintesis menggunakan larutan pengendap $Al(NO_3)_3$ dengan konsentrasi 0,3 M   | 24      |
| Gambar 5.6. Pola FTIR katalis Al-Alg yang disintesis menggunakan larutan pengendap $Al(NO_3)_3$ dengan konsentrasi 0,4 M   | 24      |
| Gambar 5.7. Pola FTIR katalis Fe-Alg yang disintesis menggunakan larutan pengendap $FeCl_3$ dengan konsentrasi 0,1 M   | 25      |
| Gambar 5.8. Pola FTIR katalis Fe-Alg yang disintesis menggunakan larutan pengendap $FeCl_3$ dengan konsentrasi 0,2 M   | 25      |
| Gambar 5.9. Pola FTIR katalis Fe-Alg yang disintesis menggunakan larutan pengendap $FeCl_3$ dengan konsentrasi 0,3 M   | 26      |
| Gambar 5.10. Pola FTIR katalis Fe-Alg yang disintesis menggunakan larutan pengendap $FeCl_3$ dengan konsentrasi 0,4 M  | 26      |
| Gambar 5.11. Hasil analisis GCMS produk solketal dari Aseton dan Gliserol menggunakan katalis Fe-Alginat   | 28      |
| Gambar 5.12. Hasil uji GCMS sampel produk solketal dari Aseton dan Gliserol. Sampel didapat dari hasil distilasi pada suhu 188°C, menggunakan katalis Fe-Alg F(0,5).   | 29      |
| Gambar 5.13. Hasil uji angka oktan. Dengan menambahkan bahan aditiv sebanyak 0,2 % berat didapatkan kenaikan angka oktan 0,1 point   | 31      |

# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1. Latar Belakang

Solketal dapat digolongkan sebagai bahan kimia hijau karena (1) bahan baku berasal dari sumber terbarukan, (2) biodegradable, (3) reaksi pada suhu dan tekanan rendah, (4) tidak menghasilkan limbah berbahaya, (5) tidak menggunakan pelarut beracun, (6) dapat disintesis menggunakan katalis non logam berat dan ramah lingkungan. Proses pembentukan Solketal baik menggunakan katalis homogen maupun heterogen berlangsung pada suhu rendah dan tekanan atmosferis, reaksinya eksotermis. Mengingat kegunaan Solketal sangat penting dalam menaikan angka okan dan angka cetane bahan bakar, maka perlu untuk memproduksi Solketal pada skala pilot.

Katalis merupakan faktor yang sangat penting di dalam suatu reaksi. Perkembangan teknologi proses yang menuju ke green chemical, mendorong peneliti untuk menggunakan katalis yang dapat digunakan beberapa kali dengan penurunan aktivitas yang kecil. Hal ini dapat dipenuhi dengan menggunakan katalis heterogen. Katalis heterogen memerlukan logam aktif atau dari golongan logam mulia seperti (Pt, Pd, Au, Ag). Logam-logam tersebut termasuk logam berat dan limbahnya termasuk dalam golongan limbah B3. Disamping itu, logam mulia harganya mahal. Perkembangan terakhir katalis heterogen dibuat dari bahan baku logam dari golongan 2 dan 3 seperti Fe dan Al yang didistribusikan di dalam kerangka molekul organik seperti karbohidrat. Contohnya adalah Alginat, kitosan, atau karbohidrat dari tanaman darat seperti selulosa.

Alginat mempunyai kelebihan sebagai molekul rangka untuk mendispersi logam aktif seperti Fe dan Al karena molekul Alginat mempunyai dua gugus aktif pada setiap monomernya yaitu gugus COOH (karboksilat) dan gugus OH (hidrosida). Kedua gugus aktif tersebut dapat berinteraksi secara ionik dengan kation membentuk struktur ikatan ionik yang kuat. Keuntungan yang kedua adalah, karbohidrat seperti Alginat mempunyai derajat polimerisasi yang tinggi >200 monomer sehingga sangat efektif untuk mendistribusikan komponen aktif katalis. Dengan demikian dapat diharapkan aktifitas katalis juga tinggi karena sisi aktif terdisbrusi dengan baik.

Katalis padat yang digunakan sebagai katalis dalam reaksi pembentukan Solketal sudah banyak digunakan tetapi katalis Fe-Alginat dan Al-Alginat belum banyak dikaji,

sehingga sangat penting untuk mensintesis katalis Fe/Al-Alginat karena mempunyai beberapa keuntungan dibandingkan dengan katalis padat lainnya.

Tujuan penelitian di tahun ke tiga adalah memproduksi Solketal menggunakan katalis heterogen Fe/Al-Alginat, menguji kemurnian solketal menggunakan HPLC dan menguji Solketal yang dihasilkan sebagai bahan aditif untuk menaikkan angka oktan bensin dan untuk menaikkan angka cetane solar. Uji Solketal sebagai bahan aditif dilakukan di laboratorium Lemogas Jakarta.

## **1.2. Permasalahan**

Reaksi pembentukan solketal dari aseton dan gliserol adalah reaksi bolak balik eksotermis, sehingga reaksi lebih baik dijalankan pada suhu rendah. Tetapi pada suhu rendah kecepatan reaksi lambat sehingga suhu reaksi harus dioptimasi. Disamping itu reaksi menghasilkan air sehingga untuk menggeser agar reaksi berjalan ke kanan air harus selalu dipisahkan. Tetapi suhu didih air diatas suhu didih reaktan (aseton) sehingga tidak bisa dilakukan distilasi pada saat reaksi berlangsung. Air sebagai produk reaksi juga menyebabkan permukaan katalis (katalis padat) mengadsorpsi air dipermukaan yang menghambat adsorpsi reaktan dipermukaan katalis sehingga pada tahun pertama reaksi pembentukan solketal dilakukan menggunakan katalis homogen. Katalis homogen dapat digunakan dengan perbandingan mol reaktan yang cukup tinggi yaitu 6 :1 dengan konversi maksimal 62% sehingga dianggap tidak ekonomis. Pada tahun ke tiga reaksi dilakukan menggunakan katalis padat yang disintesis sendiri oleh peneliti yaitu Fe/Al-Alginat dengan tujuan untuk meningkatkan efisiensi proses.

## BAB II

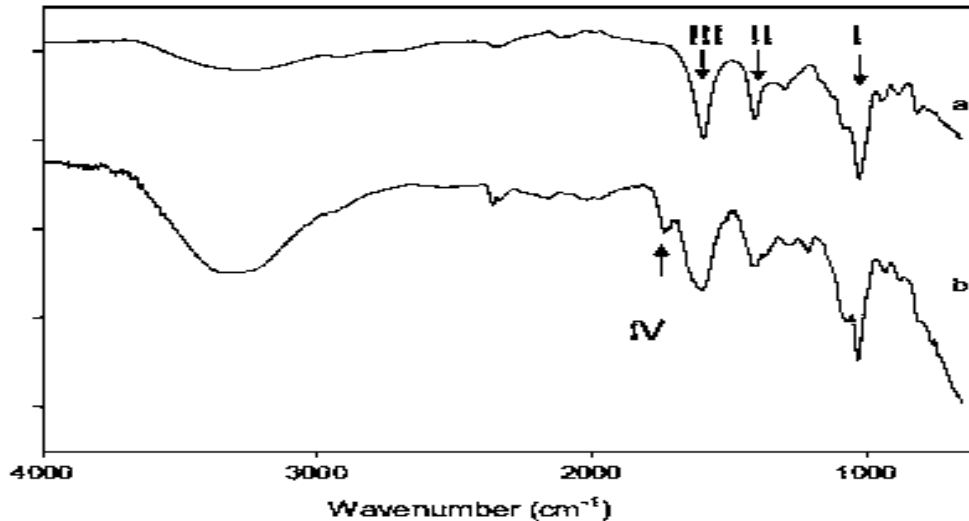
### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1. Katalis padat Fe-Alginat

Katalis padat Fe-Alg telah digunakan sebagai katalis Elektro- Fenton yang efektif dalam oksidasi limbah zat warna sintesis (Lissamine Green B dan Azure B). Daya oksidasi mencapai 98 %. Dalam penelitian yang telah dilakukan oleh (Rosales et al, 2012) menunjukkan bahwa kation  $Fe^{3+}$  dapat dengan mudah dan efektif terperangkap dalam matriks biopolimer seperti alginat tanpa pengurangan reaktivitas yang signifikan. Mengimobilisasi kation dalam kerangka alginat adalah salah satu metode yang paling umum untuk mengimobilisasi sel hidup di industri makanan dan minuman dan juga untuk mengimobilisasi surfaktan, karbon aktif, dan logam hidroksida ( $Fe^{3+}$  dan  $Ni^{2+}$ ) untuk mengolah limbah cair yang mengandung tembaga, bahan organik, dan limbah yang mengandung Arsenik. Proses imobilisasi dalam matriks biopolimer adalah sederhana, murah dan efektif. Selain itu, Alginat tidak beracun, biodegradable, dan nonimmunogenic, menghasilkan gel yang tidak larut air. Selain itu, keunggulan lain dari sistem katalis yang didukung adalah pemisahan katalis yang mudah dari larutan reaksi yaitu pemisahan dengan cara filtrasi. Proses pembuatan Fe-Alginat dilakukan dengan proses pengendapan Natrium-Alginat 2 % berat (berat/volume) dititrasikan dengan larutan  $FeCl_3$  0,05 M. Selama titrasi terbentuk endapan Fe-Alginat berwarna coklat kemudian endapan berbentuk gel disimpan pada suhu  $4^{\circ}C$  selama 2 jam. Kemudian disaring dan dicuci dengan aquades berulang-ulang dan disimpan di dalam aquadest.

Spektrum pada bilangan gelombang  $1596,6\text{ cm}^{-1}$  (III) dan  $1406,2\text{ cm}^{-1}$  (II), masing-masing menunjukkan getaran peregangan asimetris dan simetris karboksil kelompok molekul alginat. Puncak baru sekitar  $1710-1720\text{ cm}^{-1}$  (IV) dalam spektrum gel Fe alginat mungkin juga termasuk dalam serapan getaran dari gugus karboksil dari molekul alginat. Selain itu, terjadi sedikit pergeseran puncak II dan III ke  $1.595,0\text{ cm}^{-1}$  dan  $1407,1\text{ cm}^{-1}$  dalam spektrum manik-manik gel Fe alginat. Fakta ini menunjukkan perubahan jarak ikatan C-O pada gugus karboksilat alginat karena adanya ikatan antara ion logam dan oksigen dari gugus karboksil. Pergeseran spektrum ke energi yang lebih rendah disebabkan karena adanya ion logam yang terikat pada gugus karboksil dari

molekul alginat. Kekuatan ikatan C-O menjadi semakin lemah dan oleh karena itu memerlukan energi yang lebih rendah untuk mengetarkan. Hal ini mengindikasikan bahwa terjadi ikatan kompleks di permukaan gel alginat antara ion karboksilat dan kation logam. (E. Rosales, et al, 2012)

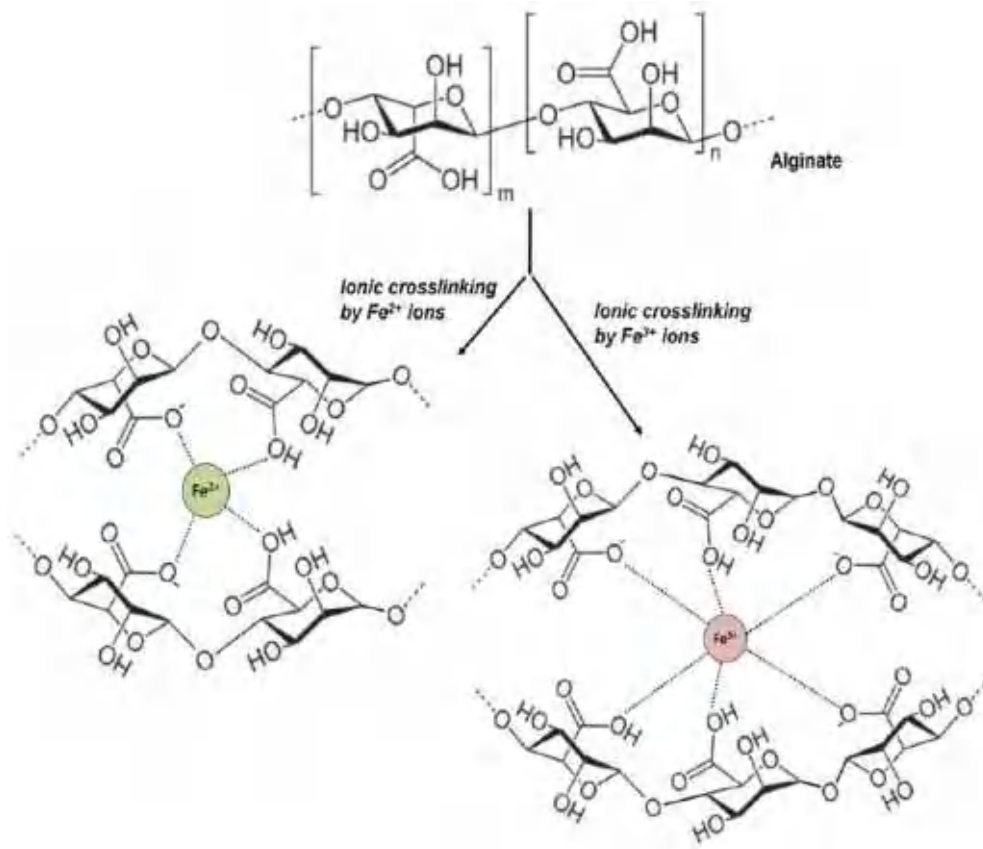


Gambar 2.1. Spektrum FTIR : (a) Natrium-Alginat dan (b) Fe-Alginat (Rosales et al, 2012)

## 2.2 Bentuk interaksi Fe/Al dan Alginat

Alginat (Alg) mengandung banyak gugus karboksilat ( $-\text{COO}^-$ ) yang dapat berinteraksi dengan ion multivalen dari kation logam (misalnya ion  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ). Hasilnya adalah material yang membentuk struktur jaringan tiga dimensi yang terbentuk dari hasil ikatan silang ionik rantai Alg. Ikatan silang yang disebabkan oleh interaksi ionik dapat berlangsung pada kondisi atmosferis dan suhu rendah. Di sini Alg dihubungkan oleh ion  $\text{Fe}^{2+}$  atau  $\text{Fe}^{3+}$  membentuk molekul yang dapat mengendap. Ion atau kation misalkan  $\text{Fe}^{2+}$  dapat berikatan dengan ion yang bermuatan negatif yaitu grup karboksilat dan atau ion hidroksil pada rantai utama alginat. Seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.2, ion  $\text{Fe}^{2+}$  berinteraksi dengan gugus karboksilat/hidroksil dalam Alg yang menghasilkan gelasi ionotropik dari polysaccharide. Ikatan ionik antara  $\text{Fe}^{2+}$  dan alginat adalah ikatan ionik  $\text{Fe}^{2+}$  dan sepasang gugus karboksilat dan sepasang gugus hidroksil membentuk chelat dalam struktur seperti kotak telur.

Struktur seperti itu dapat dibentuk melalui salah satunya mekanisme asosiasi intra atau antar molekul yang mencapai kondisi koordinasi geometri stabil. Selain itu, penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa baik ionotropik dan gelasi asam terjadi secara bersamaan pada Alg- Sistem  $\text{Fe}^{2+}$ . (Quadrado, et al, 2017)



Gambar 2.2. Interaksi ionik antara ion  $\text{Fe}^{2+}$  dan ion  $\text{Fe}^{3+}$  dengan gugus karboksilat dan gugus hidroksil dari molekul alginat membentuk struktur kotak telur (*Egg box*) (Quadrado et al 2017)

Katalis padat Fe/Al-Alginat telah digunakan dalam beberapa reaksi esterifikasi, ketalisasi dan merupakan katalis yang menggunakan pendukung molekul karbohidrat spesifik dimana komponen aktif katalis dapat terdistribusikan dengan baik di semua monomer karbohidrat sehingga memungkinkan katalis mempunyai luas permukaan yang luas dan aktivitas yang tinggi karena distribusi komponen aktif di tingkat molekuler.



### 2.3. Review aplikasi Katalis padat dalam beberapa reaksi

Pada tabel 2.1. menunjukkan beberapa jenis katalis padat pada beberapa reaksi ketalisasi misalnya H-Beta-Zeolit (Pandian Majunathan et al , 2015). Pandian mempelajari pengaruh ukuran kristal dan peranan keasaman terhadap konversi. Reaksi pembentukan solketal menggunakan katalis H-Beta-Zeolit dapat dilakukan pada suhu ruangan. Penelitian yang lain menggunakan katalis karbon yang diasamkan dan dapat menghasilkan produk solketal dengan selektivitas tinggi dilakukan oleh (Maraísa Gonçalves et al, 2016). Katalis  $Fe^{+3}$  digunakan dalam reaksi pembentukan solketal dan konversi mencapai 99 % dilakukan oleh (Roberto Esposito, et al, 2017). Dapat disimpulkan potensi katalis padat dalam reaksi ketalisasi dapat dipertimbangkan terutama dalam pembentukan solketal.

**Tabel 2.1. Penelitian yang telah dilakukan pada reaksi ketalisasi yang menggunakan katalis padat.**

| No | Judul   | Kesimpulan  | Referensi                        |
|----|---|---|----------------------------------|
| 1. | Room temperature synthesis of solketal from acetalization of glycerol with acetone: Effect of crystallite size and the role of acidity of betazeolite | H-Beta –Zeolit adalah katalis yang dapat mengkatalisis reaksi pembentukan solketal dari gliserol dan aseton. Proses dealuminasi dapat menurunkan aktivitas katalis. Reaksi menggunakan katalis H-Beta Zeolit dapat dilakukan pada suhu ruangan.   | Pandian Majunathan, et al , 2015 |
| 2  | Highly selective acetalization of glycerol with acetone to solketal over acidic carbon-based catalysts from biodiesel waste                           | Karbon yang diasamkan dengan asam sulfat dapat digunakan sebagai katalis reaksi pembentukan solketal dari gliserol dan aseton. Konversi gliserol mencapai 84% dan selektivitas solketal 90%. Faktor yang berpengaruh terhadap aktivitas katalis adalah keberadaan sulfat yang terikat pada atom karbon. Katalis stabil dan dapat bekerja pada suhu ruangan dalam waktu reaksi 4 jam. Perbandingan mol gliserol: mol aseton 1:1 sampai dengan 1:3. Persen katalis 0,75 sampai dengan 5% berat. | Maraísa Gonçalves et al, 2016    |

|   |  |  |                                |
|---|--|--|--------------------------------|
| 3 | Highly efficient iron(III) molecular catalysts for solketal production                               | Katalis Fe (3) digunakan untuk reaksi pembentukan solketal dari gliserol dan aseton dengan perbandingan mol aseton: mol gliserol = 2:1 sampai dengan 6:1. Dengan % katalis = 0,05 % mol. Waktu reaksi 1,5 jam. Konversi tertinggi didapat 99%. | Rober to Esposito, et al, 2017 |
| 4 | <u>Esterification of oleic acid to biodiesel over a 12-phosphotungstic acid-based solid catalyst</u> | Katalisator PWA digunakan dalam reaksi pembentukan Biodiesel   | WANG Hong-hong, et al, 2017    |

#### 2.4. Metode pembentukan katalis Fe/Al-Alginat.

Sintesis film Alg-Fe<sup>2+</sup> dan Alg-Fe<sup>3+</sup> dilakukan dalam dua langkah. Yang pertama adalah persiapan larutan Natrium-Alginat. Alginat dapat langsung dibeli dalam bentuk garam Natrium-Alginat atau dengan menggunakan bahan baku Alga coklat. Apabila menggunakan Alga coklat, perlu dilakukan ekstraksi Alginat dari Alga coklat menggunakan larutan Natrium karbonat. Ekstrak berbentuk larutan garam Natrium Alginat. Tahap kedua adalah mereaksikan Natrium-Alginat dengan garam yang mengandung Fe atau Al. Biasanya menggunakan FeCl<sub>3</sub> atau FeCl<sub>2</sub> dan Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Reaksi antara Natrium-Alginat FeCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub> dan Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> adalah reaksi pengendapan. Endapan akan terbentuk apabila larutan FeCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub> dan Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ditambahkan ke dalam larutan Na-Alginat. Endapan yang terbentuk disaring dan endapannya di cuci dengan aquades beberapa kali kemudian dikeringkan di dalam oven pada suhu 60°C selama 2 jam kemudian disimpan di dalam desikator.

#### 2.5. Karakterisasi Fe/Al-Alginat.

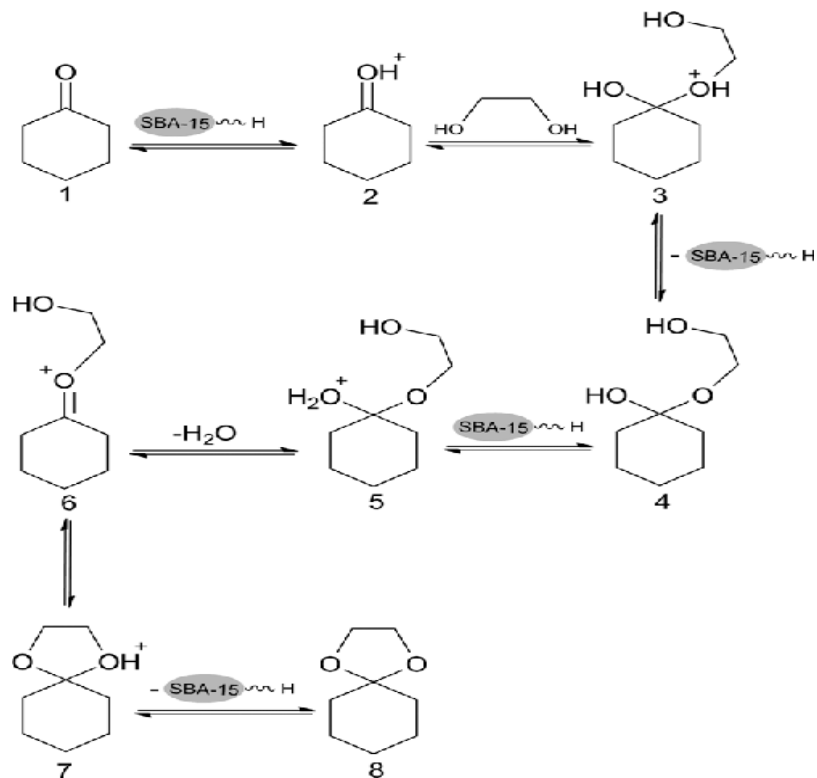
Metode analitik Spektrum Fourier transform infrared (FTIR) direkam pada Affinity spektrometer dalam mode transmisi menggunakan pelet KBr dari sampel dalam kisaran 400-4000 cm<sup>-1</sup> dengan resolusi 4 cm<sup>-1</sup>. Dari hasil analisis FTIR akan mendapatkan informasi mengenai struktur kimia katalis dimana ikatan antara logam dan alginat dilihat pada puncak spektrum yang nampak pada bilangan gelombang diantara 400-900 cm<sup>-1</sup>. Pada bilangan gelombang 700 sampai dengan 825 cm<sup>-1</sup> menunjukkan puncak dari monomer asam Manuronik dan asam Guluronik dari Alginat. Puncak pada bilangan gelombang 400-700 cm<sup>-1</sup> adalah serapan komponen anorganik atau logam.

Analisis termogravimetri (TGA) dilakukan dengan tujuan untuk mendapatkan informasi mengenai sifat termal molekul katalis. Kandungan logam di dalam katalis dapat dideteksi dengan cara memanaskan sampel katalis dengan laju pemindaian  $10^{\circ}\text{C}/\text{mnt}$  di bawah atmosfer  $\text{N}_2$  (g) atau atmosfer udara dengan kecepatan aliran  $20 \text{ mL}/\text{mnt}$  dalam kisaran suhu  $25\text{-}700^{\circ}\text{C}$ . Kurve hubungan antara suhu dan pengurangan masa sampel menunjukkan karakteristik bahan yang memberikan informasi mengenai reaksi degradasi bahan terhadap suhu. Bahan organik seperti alginat akan terdegradasi pada suhu  $400\text{-}450^{\circ}\text{C}$  menghasilkan molekul molekul kecil hasil pembakaran seperti  $\text{CO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{O}$ . Masa sampel yang ada setelah pemanasan di atas suhu degradasi bahan organik adalah masa logam yang ada di dalam katalis. Pola difraksi sinar-X (XRD) direkam dengan radiasi  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 0,154 \text{ \AA}$ ) pada  $30 \text{ kV} / 20 \text{ mA}$  dalam kisaran ( $2\theta$ )  $5\text{-}70^{\circ}$  dengan laju pemindaian  $8^{\circ}/\text{mnt}$ . Untuk menentukan morfologi material dianalisis menggunakan mikroskop elektron (SEM) ditambah dengan analisa X-ray dispersif-energi (EDX). Sebelum visualisasi SEM, sampel dilapisi emas dengan sputtering.

## **2.6. Mekanisme Reaksi ketalisasi menggunakan katalis padat**

Reaksi ketalisasi adalah reaksi pembentukan ketal dari bahan baku dari golongan keton dan gliserol. Dari golongan keton telah dilakukan oleh (Ruiyun Li, et al, 2018) yaitu sikloheksanon dan gliserol menghasilkan senyawa ketal. Reaksi dilakukan pada suhu  $50^{\circ}\text{C}$  selama 3 jam menggunakan katalis Amberlist (SBA 15) 1,3 %, konversi tertinggi 85 % dengan perbandingan mol Gliserol : Sikloheksanon 2:1. Selektivitas mencapai 100 %.

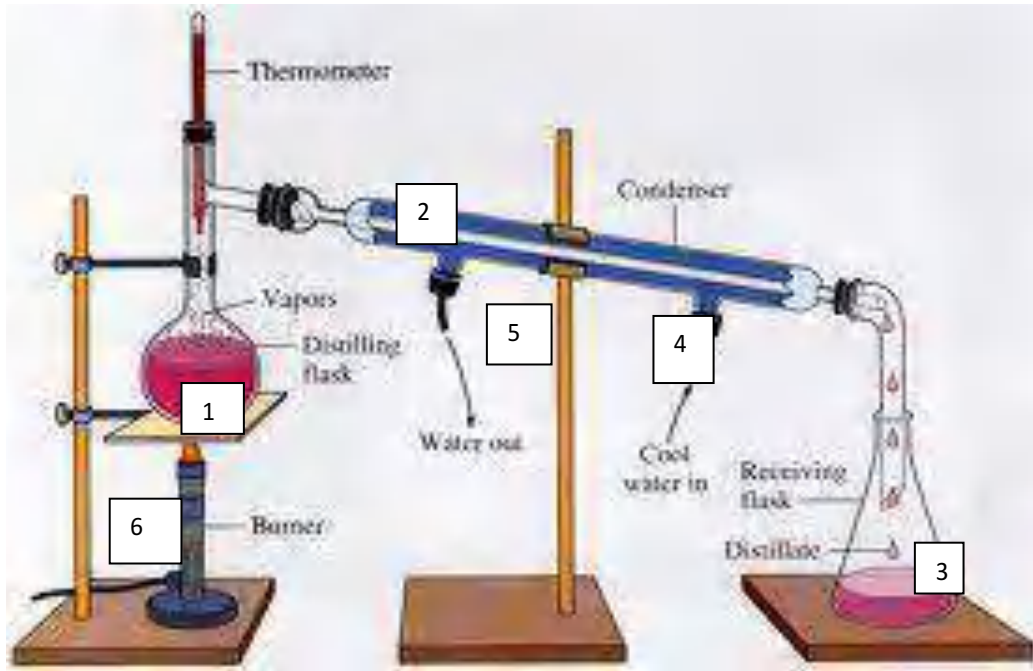
Ketalisasi adalah reaksi yang bolak balik. Mekanisme untuk ketalisasi sikloheksanon dengan glikol menggunakan katalis SBA-15 berlangsung melalui dua langkah. Pada langkah pertama, sikloheksanon terprotonasi dimana proton berasal dari katalis asam SBA 15. (ion  $\text{H}^+$  dari katalis) untuk menghasilkan zat antara (2) dan kemudian diaktifkan untuk penambahan nukleofilik atom O alkohol untuk membentuk hemiasetal (4). Protonasi 4 menghasilkan senyawa antara (5) yang berikutnya mengalami dehidrasi menghasilkan senyawa nomer (6). Ia menerima molekul alkohol (hidroksil) yang kedua untuk membentuk senyawa antara (7). Langkah ini juga merupakan reaksi eksotermik, dan terakhir, pelepasan proton dari (7) membentuk senyawa ketal (8)



Gambar 2.3. Mekanisme reaksi katalisis sikloheksanon dan Gliserol menggunakan katalis SBA 15. (Ruiyun Li et al, 2018)

## 2.7. Pemurnian produk solketal

Untuk mendapatkan solketal dalam keadaan murni perlu dilakukan pemurnian hasil reaksi. Pemurnian dilakukan menggunakan distilasi bertingkat. Komponen yang paling ringan di dalam campuran hasil reaksi adalah aseton kemudian air, solketal dan gliserol. Distilasi dilakukan secara bertahap. Tahap pertama adalah memisahkan aseton dengan cara memanaskan campuran pada suhu 52<sup>o</sup>C (suhu didih aseton). Kemudian suhu pemanasan dinaikan pada suhu 100<sup>o</sup>C untuk meisahkan air dan selanjutnya suhu pemanasan dinaikan untuk memisahkan solketal. Solketal yang didapatkan dianalisis menggunakan Gas Chromathography untuk menentukan komponen apa saja yang ada di dalam kondensat solketal. Gambar 2.1 Menampilkan alat pemisah distilasi



Gambar 2.4. Alat pemisah distilasi sederhana terdiri dari : Labu distilasi, (2) pendingin balik, (3) Penampung kondensat, (4) Air pendingin masuk kondensor, (5) air pendingin keluar kondensor, (6) pemanas

### 2.8. Analisis produk Solketal sebagai bahan aditiv

Karakteristik bahan bakar bensin Gasoline (bensin) dapat memberikan kerja mesin yang memuaskan apabila dapat menghasilkan pembakaran sempurna dalam ruang bakar. Pembakaran yang sempurna dapat dilakukan dengan mengupayakan agar perbandingan campuran bahan bakar dan udara seimbang dengan percikan api busi, merambat dengan merata ke ruang bakar secara serentak. Bila hal ini dipenuhi, maka tidak akan terjadi ketukan (knocking) di dalam mesin. [http://www.pusdiklatmigas.com/file/t5-Korelasi ON ---arluky.pdf](http://www.pusdiklatmigas.com/file/t5-Korelasi_ON_---arluky.pdf).

Definis lain dari angka oktan adalah persentase volume iso oktana dalam bahan bakar standar atau rujukan yang menghasilkan intensitas ketukan yang sama dengan bahan bakar yang diuji. Bahan bakar rujukan merupakan campuran iso oktan dan n-heptan. Senyawa n-heptan diberi angka oktan =0 dan iso oktan diberi angka oktan=100. *American society for test material (ASTM)* mendefinisikan angka oktan dalam dua parameter yang berbeda yaitu RON (*Research octane number*) dan MON (*Motor octane number*)  
<https://ardra.biz/sain-teknologi/ilmu-dan-teknologi-terapan/pengertian-dan-menentukan-bilangan-oktan-bensin/>

Solketal merupakan bahan aditiv untuk menaikkan angka oktan bensin melalui penambahan unsur oksigen ke dalam bahan bakar. Untuk membuktikan potensi solketal sebagai *octane number improver* harus dilakukan uji terhadap bahan bakar. Uji standar yang digunakan adalah menguji bahan aditiv dengan menambahkan ke dalam bahan bakar dan angka oktan diukur sebelum dan sesudah penambahan aditiv.

Bilangan Oktan adalah standar pengukuran dari performa mesin atau kualitas bahan bakar. Semakin tinggi nilai oktan, maka semakin besar bahan bakar tersebut bertahan dalam tekanan sebelum terbakar dalam siklus mesin Otto (mesin yang umum digunakan pada mobil dan motor). Di dalam mesin, campuran udara dan bahan bakar (yang telah dikabutkan oleh karburator atau *injection system*) mendapat tekanan oleh piston hingga volume campuran tersebut sangat mampat dan kemudian terbakar oleh percikan api dari busi.  
[http://www.pusdiklatmigas.com/file/t5-\\_Korelasi\\_ON\\_---\\_arluky.pdf](http://www.pusdiklatmigas.com/file/t5-_Korelasi_ON_---_arluky.pdf)

Parameter standar yang digunakan untuk mengukur angka oktan bahan bakar adalah RON (*Research octane number*) dan MON (*Motor octane number*). **Research Octane Number (RON)**, ini adalah cara yang paling umum digunakan di seluruh dunia untuk menentukan angka oktan bahan bakar. Reserach Octane Number ditentukan dengan uji coba menggunakan *test engine* dengan variasi *compression ratio*. Hasilnya akan dibandingkan untuk mendapatkan campuran yang tepat untuk iso-oktana dan n-heptana. **Motor Octane Number (MON)**. Cara lain untuk menetapkan bilangan oktan adalah MON. Metode ini dilakukan dengan *engine test* yang sama dengan RON namun menggunakan *rotation per minute* (rpm) yang lebih tinggi yaitu 900. RON menggunakan 600 rpm. Perbedaan lain adalah MON menggunakan *pre-heated fuel* dan variasi dari *ignition timing*. **Anti-Knock Index atau (R+M)/2**. Beberapa negara seperti Australia, New Zealand, dan beberapa

negara Eropa menggunakan RON. Tetapi negara seperti Canada, USA, Brazil dan beberapa lainnya menggunakan rata-rata dari RON dan MON, yang disebut Anti Knock Index (AKI), biasa ditulis sebagai  $(R+M)/2$ . Nama lainnya adalah PON (Posted Octane Number). **Observed Road Octane Number (RdON)**. Metode lainnya adalah RdON yang didapatkan dengan menguji bahan bakar pada mesin multi silinder dengan *throttle* yang terbuka lebar. Metode ini dikembangkan pada tahun 1920 dan masih *reliable* hingga saat ini. Awalnya pengujian ini dilakukan pada mobil yang benar-benar berjalan di *track* namun dengan perkembangan teknologi, pengujian saat ini dapat dilakukan pada *chassis dynamometer* dengan parameter yang dapat dikontrol untuk mendapatkan konsistensi pengukuran. ([//www.energy-techno.blogspot.com/](http://www.energy-techno.blogspot.com/)). Pengujian RON mengacu pada metode uji ASTM D2699 dan MON mengacu pada ASTM D2700. Keduanya menggunakan mesin uji yang sama tetapi kondisi putaran yang berbeda. Mesin yang digunakan adalah CFR (*Combustion Fuel Research*).F-1/F-2 Combustion engine. <https://ardra.biz/sain-teknologi/ilmu-dan-teknologi-terapan/pengertian-dan-menentukan-bilangan-oktan-bensin/>

## **BAB III**

### **TUJUAN DAN MANFAAT PENELITIAN**

#### **3.1. Tujuan Penelitian**

1. Tujuan utama penelitian ini adalah memproduksi Solketal dari Aseton dan Gliserol dengan menggunakan katalis Fe/Al-Alginat.
2. Karakterisasi katalis Fe/Al-Alginat untuk menentukan sifat fisika dan kimia katalis
3. Karakterisasi Solketal sebagai bahan aditiv untuk menaikkan angka oktan bensin

#### **3.2. Manfaat Penelitian**

Memproduksi bahan kimia hijau dari bahan baku terbarukan untuk mensubstitusi bahan aditive konvensional yang tidak ramah lingkungan. Memanfaatkan sumber daya lokal Alga coklat sebagai pendukung katalis Fe dan Al sebagai bahan kimia yang bernilai ekonomi tinggi



## **BAB IV**

### **METODE PENELITIAN**

Penelitian tahun kedua dilakukan untuk menghasilkan Solketal dari Gliserol dan Aseton dengan menggunakan katalis Fe/Al-Alginat. Solketal yang dihasilkan dimurnikan secara distilasi dan produk yang sudah dimurnikan dianalisis menggunakan GC-MS. Untuk menguji potensi solketal sebagai bahan aditiv untuk menaikkan angka oktan bensin, solketal diuji menggunakan metode uji standar yaitu uji RON menggunakan ASTM D2699 dan MON mengacu pada ASTM D2700. Uji angka oktan dan angka cetane dilakukan di Laboratorium Lemigas. Produksi Solketal dilakukan melalui dua tahap yaitu tahap pertama sintesis katalis Fe/Al-Alginat dan tahap dua aplikasi katalis dalam reaksi pembentukan solketal dari Gliserol dan Aseton.

#### **4.1. Sintesis katalis Fe/Al-Alginat.**

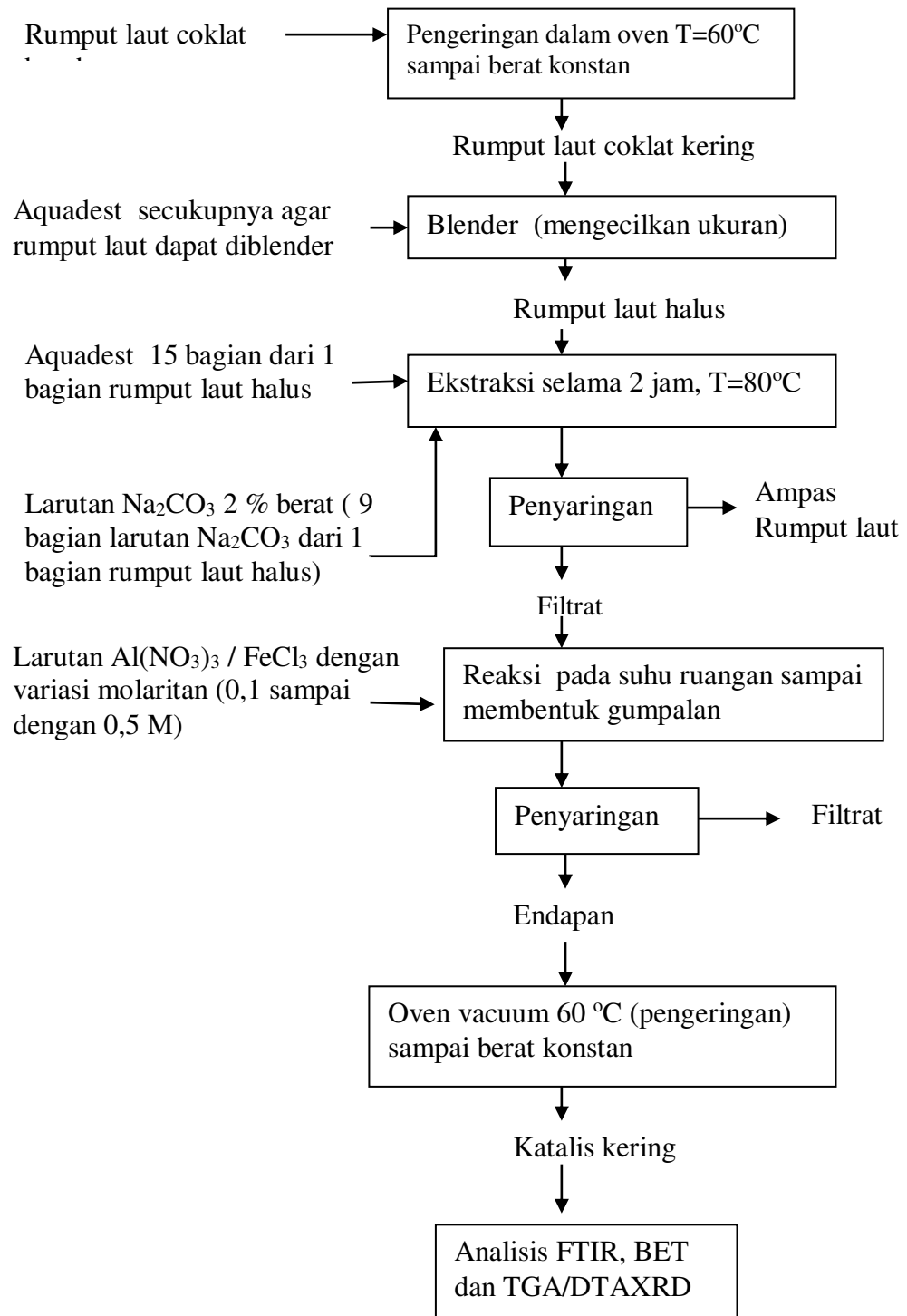
Sintesis Fe/Al-Alginat dilakukan melalui dua tahap yaitu ekstraksi alga coklat menggunakan larutan Natrium karbonat 2 % berat untuk menghasilkan Natrium alginat. Tahap kedua adalah reaksi Natrium-Alginat dan garam  $\text{FeCl}_3$  untuk menghasilkan Fe-Alginat dan reaksi Natrium-Alginat dengan garam  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  untuk menghasilkan Al-Alginat. Diagram alir sintesis Fe/Al-Alginat dapat dilihat pada Gambar 4.1.

##### **4.1.1. Bahan bahan yang digunakan**

1. Alga coklat
2. Larutan Natrium karbonat 2 % berat
3. Aquades
4. Garam  $\text{FeCl}_3$
5. Garam  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
6. Etanol 96 %

##### **4.1.2. Alat alat**

1. Seperangkat alat gelas
2. Oven
3. Alat penyaring
4. Ekstraktor



Gambar 4.1. Diagram alir sintesis katalis Fe/Al-Alginat

#### 4.2. Produksi Solketal menggunakan katalis Fe/Al-Alginat

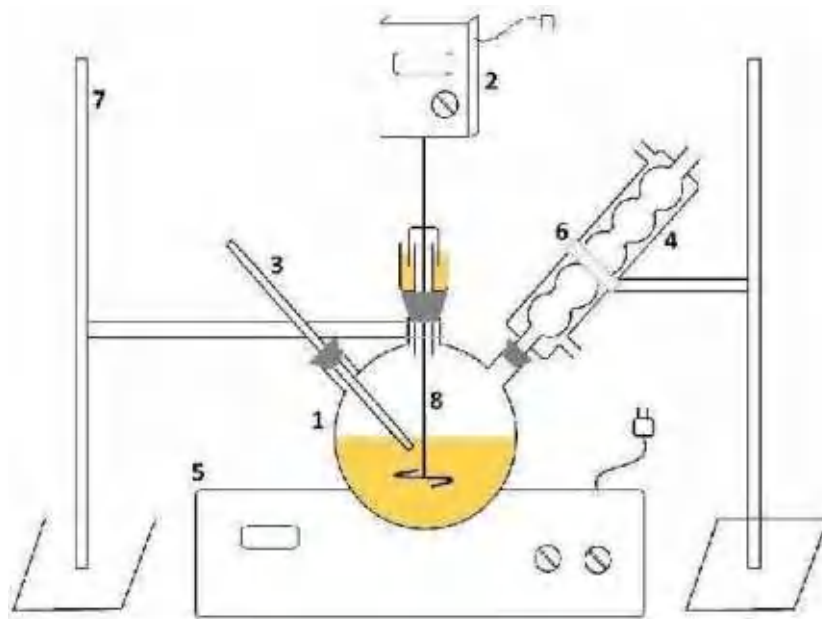
Katalis Fe-Alginat dan Al-Alginat yang dihasilkan dari sub bab 4.1 digunakan untuk produksi Solketal dari Aseton dan Gliserol. Diagram alir produksi solketal dapat dilihat pada Gambar 4.2.

#### 4.2.1. Bahan bahan yang digunakan

1. Aseton 96 % berat.
2. Gliserol 96 % berat
3. Etanol 96 %
4. Katalis Fe/Al-Alginat

#### 4.2.2. Alat alat yang digunakan

1. Reaktor (Labu leher tiga dilengkapi dengan pengendali suhu dan pemanas serta kondensor balik).
2. Alat filtrasi untuk memisahkan katalis
3. Oven
4. Seperangkat alat gelas.

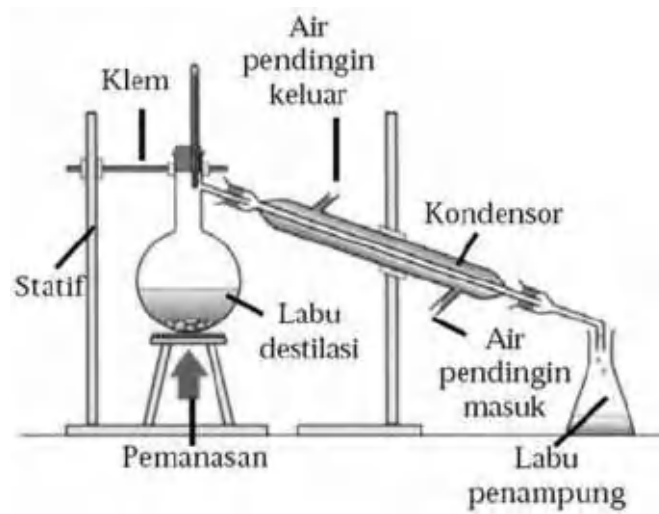


Gambar 4.2. Rangkaian alat reaktor untuk memproduksi Solketal dari Aseton dan Gliserol menggunakan katalis Fe/Al-Alginat

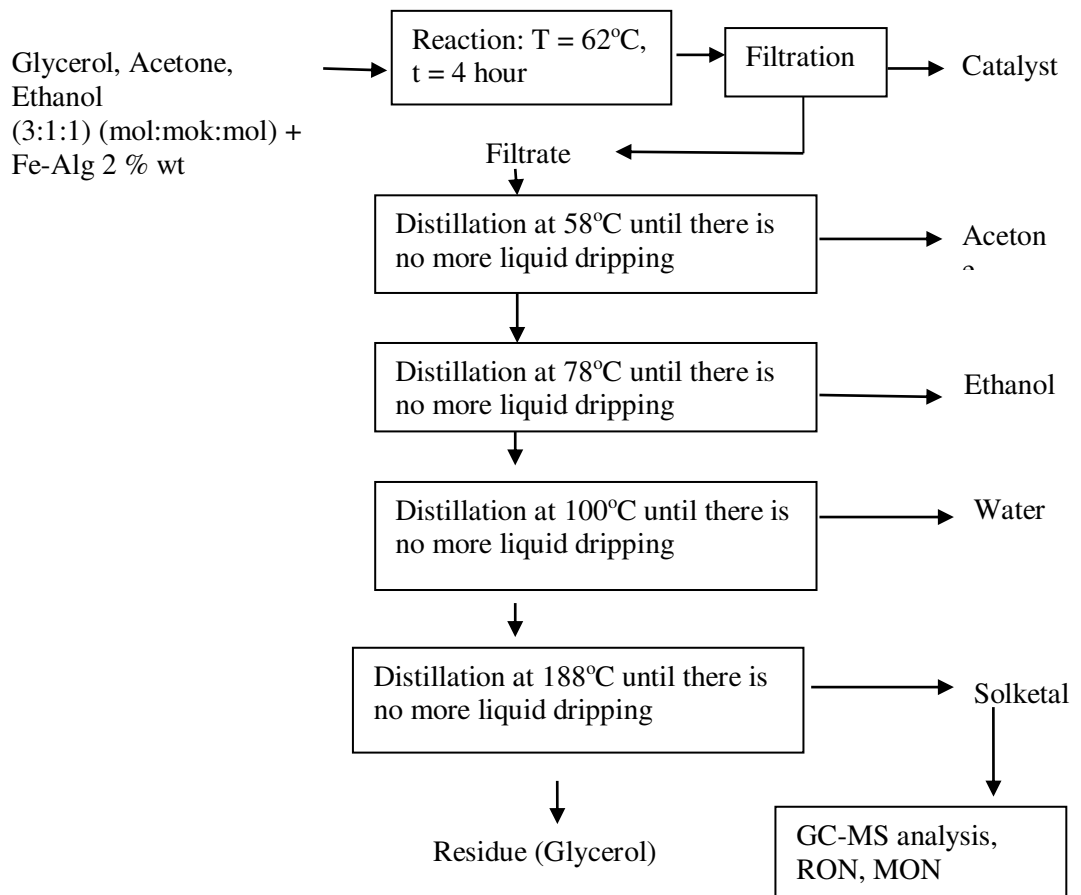
#### Keterangan gambar

1. Labu leher tiga
2. Motor pengaduk
3. Termometer
4. Kondensor balik
5. Water bath
6. Penjepit kondensor

7. Statif
8. Batang pengaduk



Gambar 4.3. Rangkaian alat distilator untuk pemurnian



Gambar 4.4. Diagram alir produksi solketal dari Aseton dan Gliserol menggunakan katalis Fe/Al-Alginat.

### **4.2.3. Pembuatan katalis Fe-Alg**

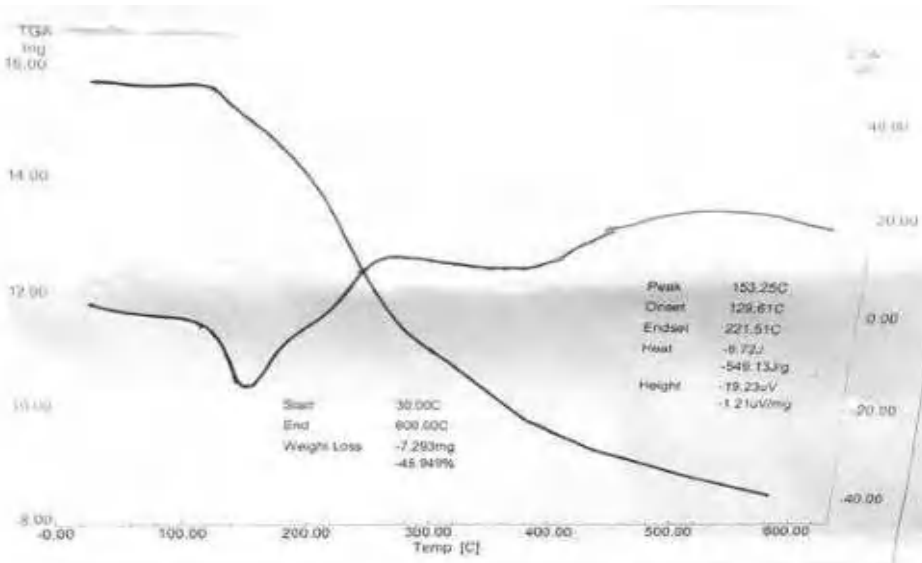
Bahan-bahan yang langsung digunakan yaitu  $\text{FeCl}_3$  dan  $\text{NaCO}_3$  tanpa ada perlakuan awal. Alga coklat didapatkan dari pantai Ngedenan Yogyakarta. Proses pembuatan katalis Fe-Alg pertama menimbang Alga coklat kemudian dicuci dengan air kran untuk menghilangkan garam dan kotoran yang menempel. Alga yang sudah bersih ditiriskan selama beberapa jam sampai tidak ada air yang menetes dari alga. Alga yang sudah bersih direndam di dalam aquadest dengan perbandingan (1:6) sampai semua Alga terendam selama 2 jam. Kemudian di blender sampai membentuk campuran homogen (bubur alga coklat). Langkah selanjutnya membuat larutan Natrium karbonat 2 % berat. Larutan Natrium karbonat digunakan untuk mengekstrak Alginat dari Alga coklat. Ekstraksi Alga coklat dilakukan di dalam alat ekstraktor yang volumenya 50 liter dilengkapi dengan pengatur suhu, kecepatan pengaduk dan timer. Perbandingan volume bubur Alga: Volume larutan Natrium karbonat = 1: 20 (volume/volume). Ekstraksi selama 2 jam pada suhu  $80^\circ\text{C}$ . Hasil ekstraksi disaring dan filtratnya didinginkan untuk proses pengendapan menggunakan larutan  $\text{FeCl}_3$ . Filtrat mengandung Natrium-Alginat akan dirubah menjadi Fe-Alginat pada proses pengendapan. Sebagai pengendap adalah larutan  $\text{FeCl}_3$  dengan konsentrasi divariasikan dari 0,1 sampai dengan 0,5 M. Pengendapan dilakukan dengan cara menitrasi larutan ekstrak Natrium-Alginat dengan larutan  $\text{FeCl}_3$  tetes demi tetes dan akan terbentuk endapan berwarna coklat. Titrasi dihentikan setelah tidak ada lagi endapan yang terbentuk. Endapan dipisahkan dengan cara filtrasi. Selanjutnya endapan dikeringkan dalam oven pada suhu  $80^\circ\text{C}$  sampai berat konstan disebut katalis Fe-Alg.

## BAB V HASIL DAN PEMBAHASAN

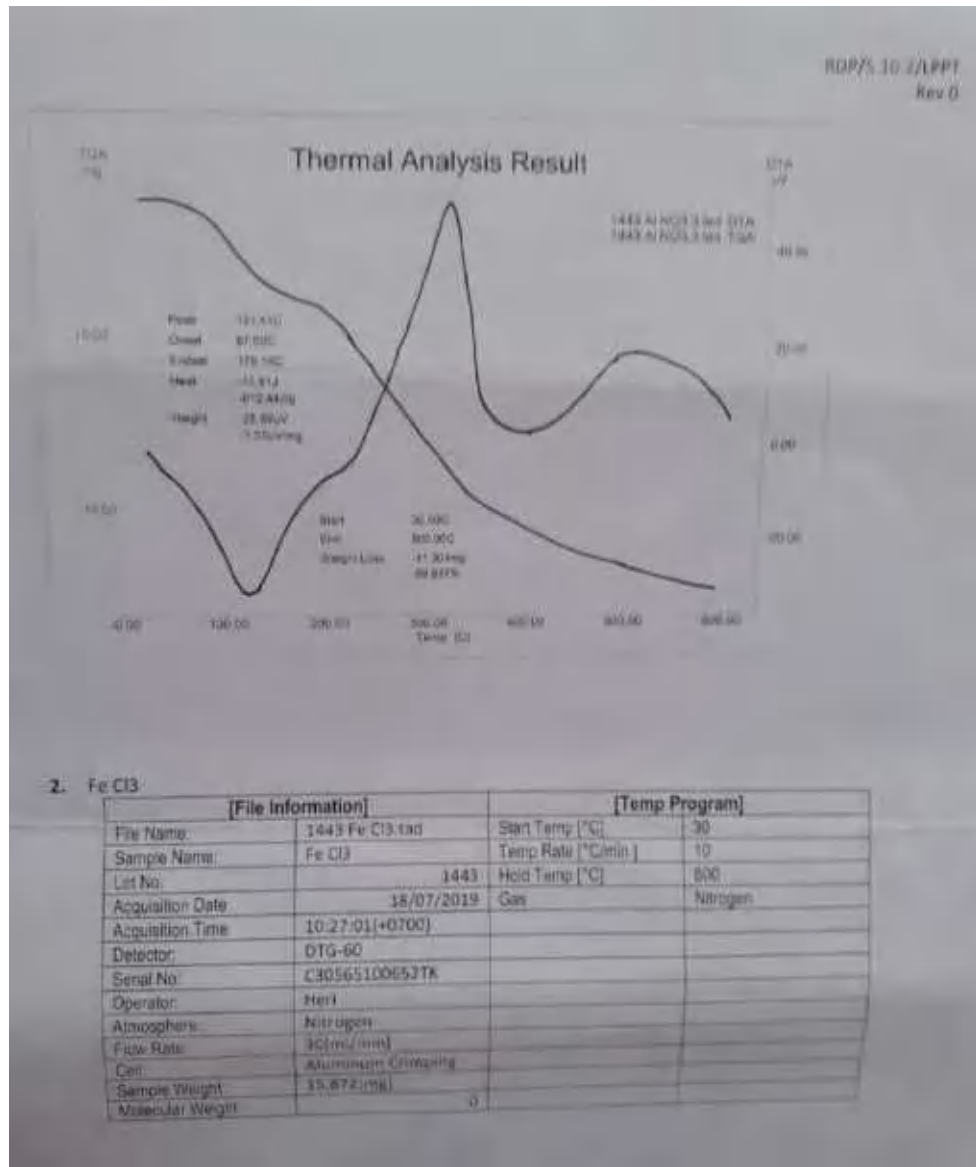
### 5.1. Hasil uji TGA/DTA

Hasil uji katalis Fe-Alginat F(0,5) menggunakan TGA/DTA ditampilkan pada Gambar 5.1. Gambar 5.1 menunjukkan pola TGA/DTG Fe-Alg. Pengukuran termogravimetri (TG) dilakukan menggunakan termogravimetri TGA-2050 digabungkan ke penganalisis termal TGA-2100 (keduanya dari Instrumen TA) menggunakan massa Masa sampel 20 mg dan pemegang sampel alumina. Kecepatan pemanasan  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  di bawah atmosfer Nitrogen. Pengukuran (DSC) dilakukan dalam DSC-910 modulus digabungkan ke penganalisis termal TGA-2100 (keduanya dari Instrumen TA) menggunakan massa sampel 20,0 mg dalam wadah sampel aluminium tertutup dengan lubang pin pusat dengan laju pemanasan  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  di bawah atmosfer udara.

Kurva analisis termogravimetri (TGA) dan termogravimetri diferensial Analisis (DTG) dari Fe-Alg pada tingkat pemanasan  $10^{\circ}\text{C}/\text{menit}$  di bawah atmosfer udara disajikan dalam Gambar 6. Tahap penurunan berat Fe-alginat terletak di suhu yang luas. Pada zona (dari 30 hingga  $600^{\circ}\text{C}$ ). Suhu dekomposisi kandungan air kristal onset (Tonset, didefinisikan sebagai suhu di mana terjadi penurunan 5% berat) dari Fe- Alg. adalah pada suhu 129 sampai dengan  $221^{\circ}\text{C}$  dan puncaknya pada suhu  $153^{\circ}\text{C}$ . Pada saat pelepasan air kristal memerlukan sejumlah panas dan ini tampak pada kurva DTG penurunan suhu menandakan pelepasan air adalah proses endotermis dan suhu turun sampai dengan  $10^{\circ}\text{C}$  dari suhu mula mula.



Gambar 5.1. Hasil analisis TGA/DTA katalis Fe-Alginat



Gambar 5.2. Hasil analisis TGA/DTA katalis Al-Alginat

Kurva analisis termogravimetri (TGA) dan termogravimetri diferensial Analisis (DTG) dari Al-Alg pada tingkat pemanasan 10 °C/menit di bawah atmosfer Nitrogen disajikan dalam Gambar 6. Tahap penurunan berat Fe-alginat terletak di suhu yang luas. Pada zona (dari 30 hingga 600°C). Suhu dekomposisi kandungan air kristal onset (Tonset, didefinisikan sebagai suhu di mana terjadi penurunan 5% berat) dari Al- Alg. adalah pada suhu 67 sampai dengan 179,4 C dan puncaknya pada suhu 121,4 °C. Pada saat pelepasan air kristal memerlukan sejumlah panas dan ini tampak pada kurva DTG

penurunan suhu menandakan pelepasan air adalah proses endotermis dan suhu turun sampai dengan 25°C dari suhu mula mula.

Laju degradasi semakin cepat ditandai dengan kenaikan suhu atau proses eksotermis. Proses eksotermis terjadi mulai pada suhu 240°C dan berakhir pada suhu 400°C. Selanjutnya terjadi penurunan berat Fe-Alginat semakin cepat dan degradasi Alginat menghasilkan H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, terjadi pada suhu 450 sampai dengan 600°C dimana reaksi pelepasan air dan karbondioksida terjadi secara eksotermis sehingga suhu naik. Puncak eksotermis terjadi lagi pada suhu 450 sampai dengan 600°C. Kehilangan berat pada tahap degradasi termal pertama sesuai dengan evolusi intensif molekul kecil dan degradasi alginat dengan fraktur ikatan glikosidik untuk membentuk senyawa antara, melepaskan molekul kecil seperti H<sub>2</sub>O dan CO<sub>2</sub>. Secara umum, reaksi kimia terjadi selama proses degradasi termal pada alginat melibatkan dehydroxylation, decarboxylation, decarbonylation dan pemecahan rantai makromolekul menjadi fragmen yang lebih kecil. Reaksi menghasilkan residu dan gas char, dan gas yang dilepaskan dapat dianalisis dengan teknik FTIR dan MS

## **5.2. Hasil analisis BET Fe/Al-Alg**

Hasil analisis BET Fe-Alg dapat dilihat pada Gambar 4. Fe-Alg dibuat dari Larutan Natrium-Alginat diendapkan untuk menghasilkan endapan Fe-Alg. Sebagai simbol Fe-Alg yang didapat dari hasil pengendapan dengan FeCl<sub>3</sub> 0,1 M disebut (F 0,1), sampel Fe-Alg dari hasil pengendapan FeCl<sub>3</sub> 0,2M disebut (F 0,2) dan seterusnya sampai dengan (F 0,5) adalah sampel Fe-Alg yang didapatkan dari hasil pengendapan dengan FeCl<sub>3</sub> 0,5 M. Gambar 4 menunjukkan hasil uji analisis BET yang telah dilakukan di LPPT UGM menunjukkan bahwa luas permukaan katalis Fe-Alg yang didapatkan dari hasil pengendapan menggunakan larutan FeCl<sub>3</sub> 0,5 M atau F (0,5). Dari Gambar tersebut dapat dilihat bahwa luas permukaan katalis masih relatif kecil atau pori pori dalam belum terbentuk. Hal ini disebabkan karena belum dilakukan proses pembukaan pori pori. Pori pori bagian dalam atau interparticle pori dapat terbentuk pada suhu tinggi. Pada penelitian ini baru dilakukan pemanasan pada suhu 80°C dengan tujuan untuk melepaskan molekul air.



**Tabel 5.1. Luas permukaan katalis Fe-Alg pada berbagai konsentrasi larutan pengendap FeCl<sub>3</sub>**

| Kode sampel | M FeCl <sub>3</sub> | Luas permukaan katalis Fe-Alg (m <sup>2</sup> ) |
|-------------|---------------------|---|
| F 0,1       | 0,1                 | 1,45  |
| F 0,2       | 0.2                 | 2,01  |
| F 0,3       | 0.3                 | 2,48  |
| F 0,4       | 0.4                 | 3,69  |
| F 0,5       | 0.5                 | 4,38  |

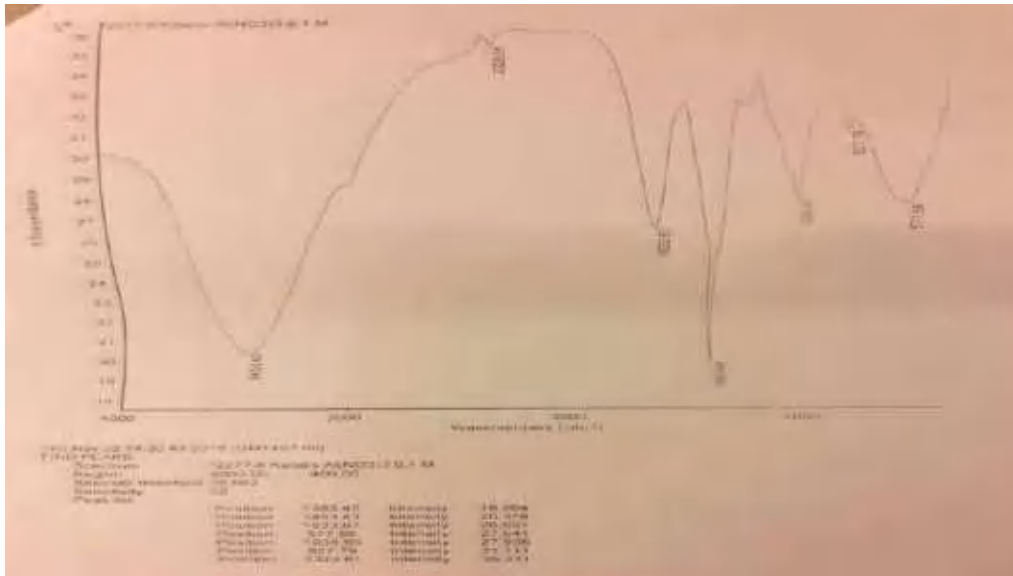
### 5.3. Hasil analisis FTIR Fe-Alginat

Tujuan dilakukan analisis FTIR Fe/Al-Alginat adalah untuk membuktikan bahwa Fe dan Al telah berikatan dengan alginat dengan mengamati puncak-puncak pada bilangan gelombang diantara 400 sampai dengan 900 cm<sup>-1</sup>. Pada bilangan gelombang 700-900 cm<sup>-1</sup> merupakan puncak yang menandakan adanya gugus guluronic dari alginat manuronic yaitu pada bilangan gelombang 700 cm<sup>-1</sup> dan monomer manuronic dari alginat pada bilangan gelombang 800 cm<sup>-1</sup>.

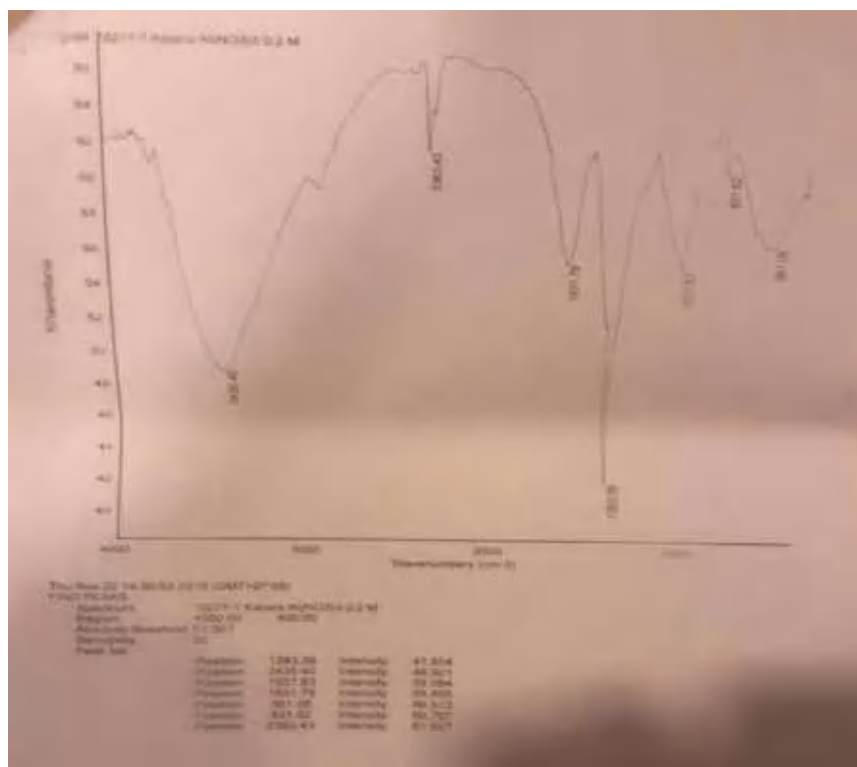
**Tabel 5.2. Hasil analisis FTIR beberapa komponen yang merupakan ikatan logam**

*Assignment of the main vibrational modes for alginic acid and its metal complexes*

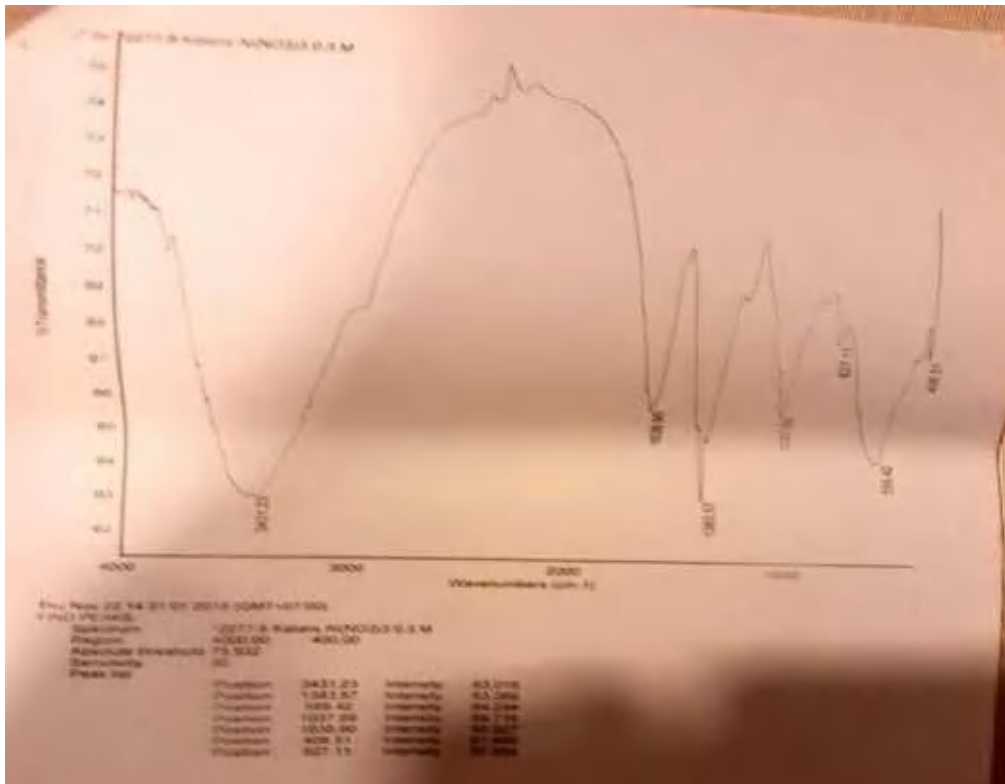
| Vibration                                | Alginate acid | Sodium alginate | Calcium alginate | Copper alginate | Cadmium alginate | Lead alginate | Nickel alginate | Zinc alginate |
|--|---------------|-----------------|------------------|-----------------|------------------|---------------|-----------------|---------------|
| $\nu(\text{OH})$                         | 3353.6        | 3244.5          | 3248.3           | 3242.8          | 3290.8           | 3233.1        | 3222.9          | 3237.7        |
| $\nu(\text{CH})$ -anomer                 | 2920.1        | 2920.3          | 2931.4           | 2923.7          | 2918.6           | 2922.8        | 2930.3          | 2927.7        |
| $\nu(\text{COO}^-)$                      | 1722.7        | -               | -                | -               | -                | -             | -               | -             |
| $\nu(\text{COO}^-)_{\text{asym}}$        | -             | 1596.3          | 1590             | 1585.2          | 1578.5           | 1563.2        | 1583.3          | 1588.8        |
| $\nu(\text{COO}^-)_{\text{sym}}$         | -             | 1404.3          | 1411.2           | 1402.6          | 1408.7           | 1397.2        | 1409.5          | 1407.3        |
| $\delta(\text{CCH})/\delta(\text{OCH})$  | 1235.4        | 1299.2          | 1310             | 1298.3          | 1306.7           | 1269.3        | 1297.2          | 1294.5        |
| CO stretching                            | 1123.4        | 1122.3          | 1120.0           | 1123.4          | 1123.4           | 1116.6        | 1122.4          | 1122.9        |
| $\nu(\text{OCO})$ ring (shoulder)        | 1073.1        | 1080.1          | 1078.4           | 1076.7          | 1078.9           | 1072.5        | 1075.3          | 1073.3        |
| C-O stretching vibrations                | 1027.8        | 1023.4          | 1024.1           | 1026.3          | 1027.2           | 1020.9        | 1024.2          | 1024.9        |
| CO stretching Uronic acids               | 946.1         | 948.1           | 935.6            | 957.7           | 929.5            | 928.9         | 930.2           | 929.5         |
| C1-H deformation manuronic acid residues | 875.8         | 882.4           | 880.9            | 878.9           | 881.5            | 879.6         | 879.3           | 880.0         |
| Mannuronic acid residues                 | 805.7         | 812.0           | 814.7            | 815.6           | 815.7            | 813.3         | 810.2           | 815.1         |
| Guluronic acid residues                  | 737.7         | 778.2           | 773.9            | 765.7           | 764.3            | 775.0         | 765.9           | 770.8         |



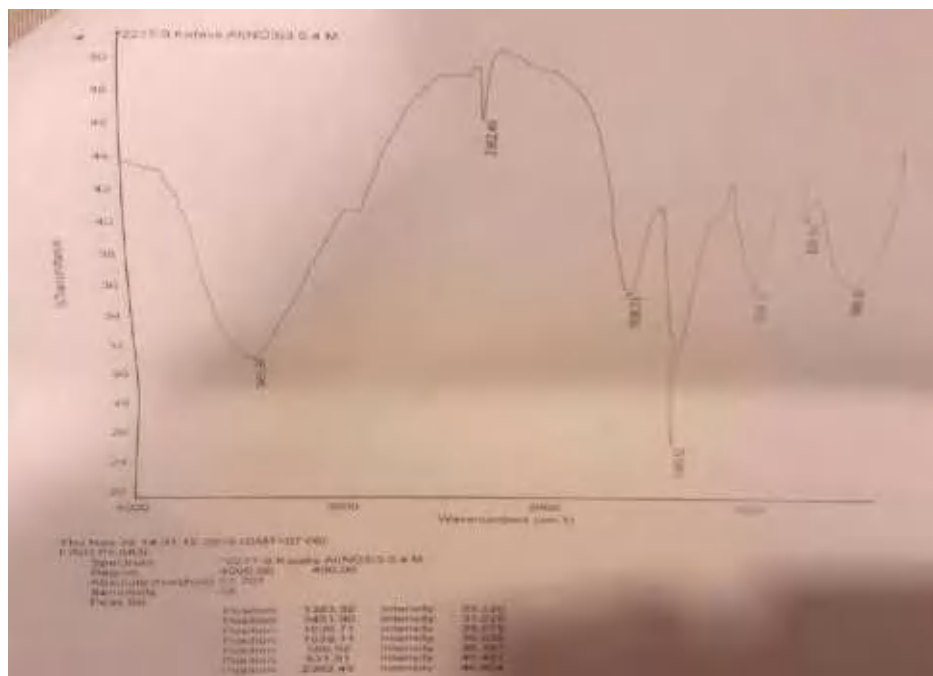
Gambar 5.3. Pola FTIR katalis Al-Alginate yang disintesis menggunakan larutan pengendap  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  0,1 M



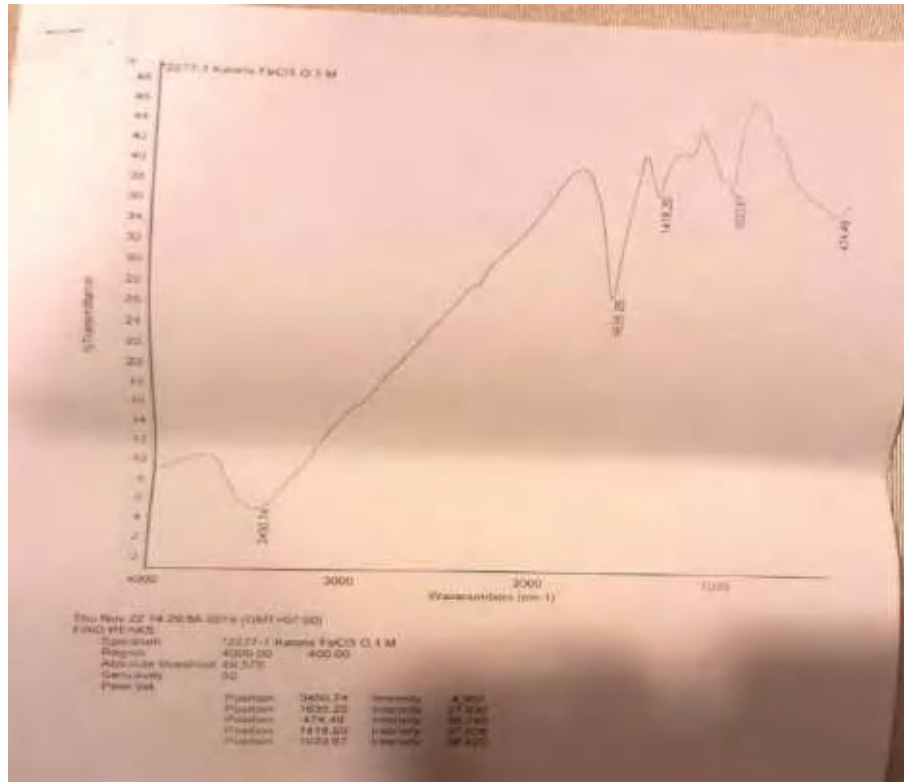
Gambar 5.4. Pola FTIR katalis Al-Alg yang disintesis menggunakan larutan pengendap  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  dengan konsentrasi 0,2 M



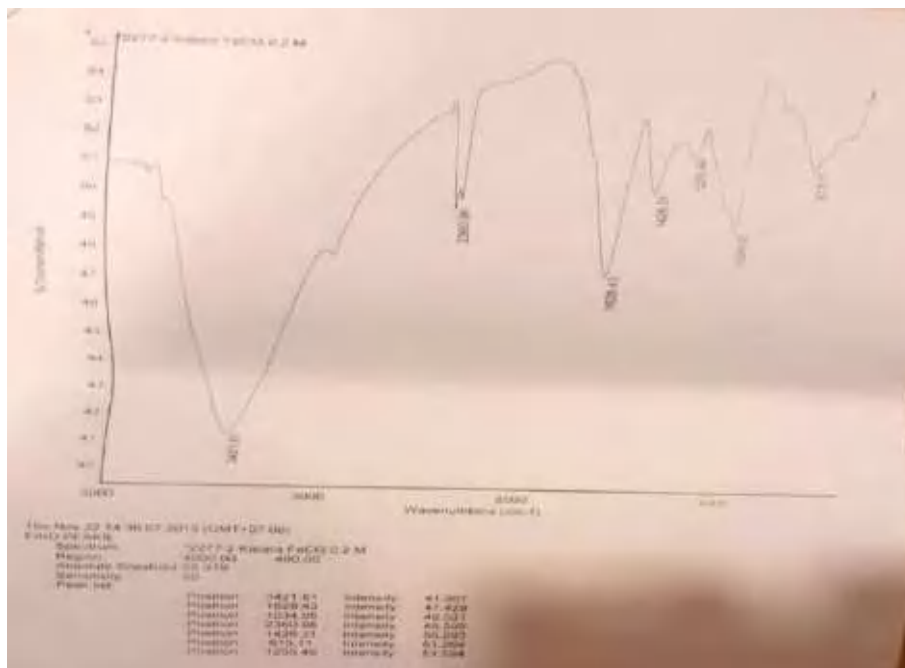
Gambar 5.5. Pola FTIR katalis Al-Alg yang disintesis menggunakan larutan pengendap  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  dengan konsentrasi 0,3 M



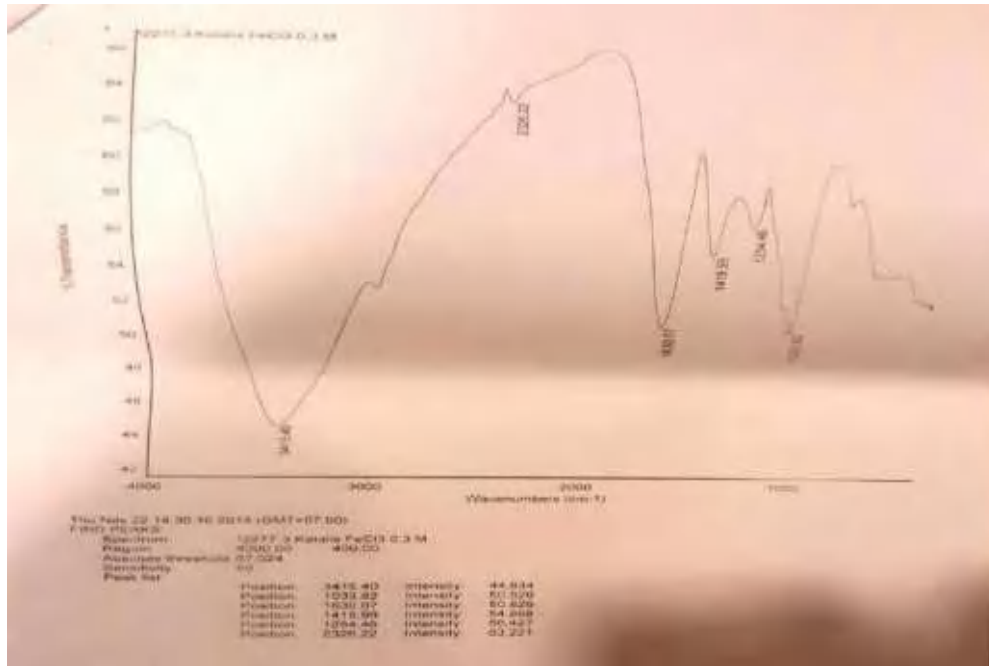
Gambar 5.6. Pola FTIR katalis Al-Alg yang disintesis menggunakan larutan pengendap  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  dengan konsentrasi 0,4 M



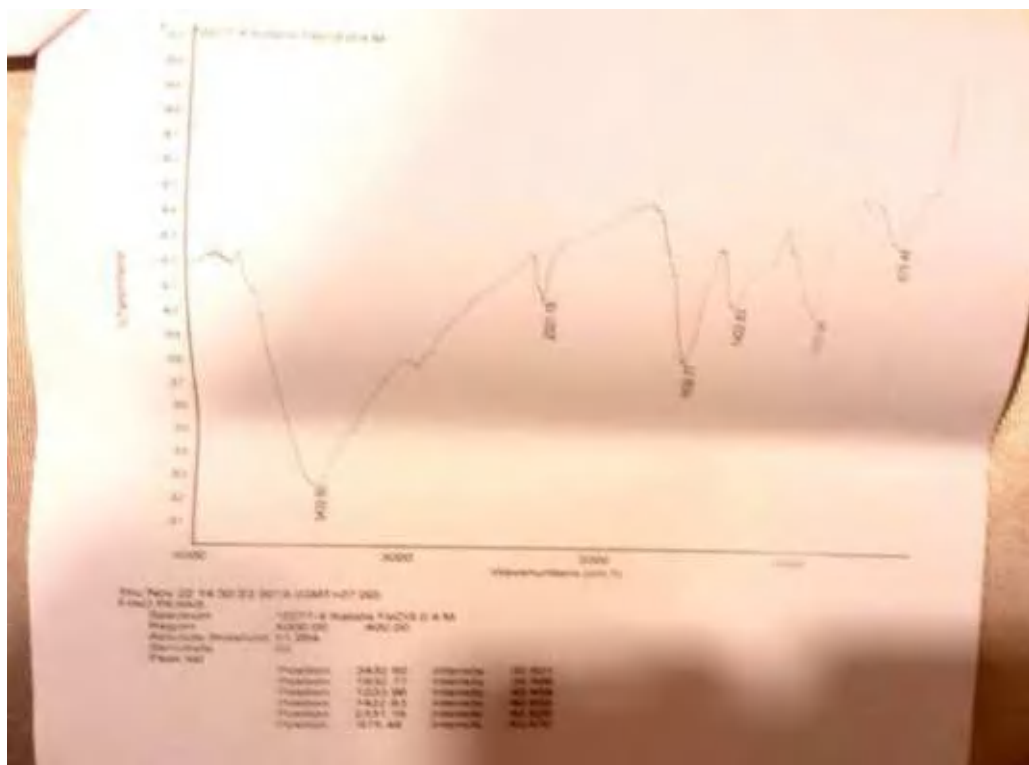
Gambar 5.7. Pola FTIR katalis Fe-Alg yang disintesis menggunakan larutan pengendap  $\text{FeCl}_3$  dengan konsentrasi 0,1 M



Gambar 5.8. Pola FTIR katalis Fe-Alg yang disintesis menggunakan larutan pengendap  $\text{FeCl}_3$  dengan konsentrasi 0,2 M



Gambar 5.9. Pola FTIR katalis Fe-Alg yang disintesis menggunakan larutan pengendap FeCl<sub>3</sub> dengan konsentrasi 0,3 M



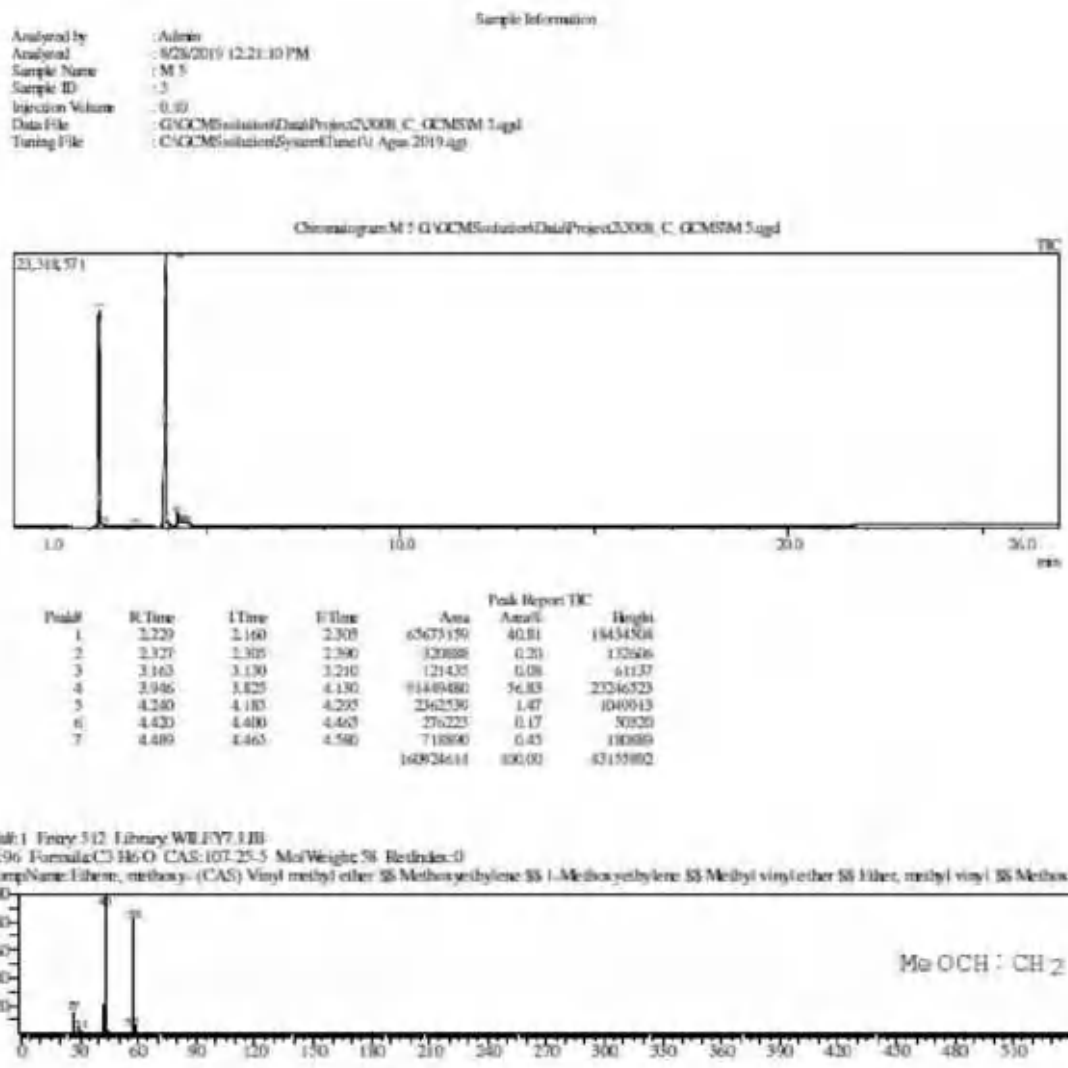
Gambar 5.10. Pola FTIR katalis Fe-Alg yang disintesis menggunakan larutan pengendap FeCl<sub>3</sub> dengan konsentrasi 0,4 M

Gambar 5.3 sampai dengan 5.10 menunjukkan pola FTIR Al/Fe –Alginat. Pada hasil analisis FTIR Al-Alginat menunjukkan puncak pada bilangan gelombang  $820\text{ cm}^{-1}$  adalah puncak yang menunjukkan gugus Manuronic dari Alginat yang memberikan tanda bahwa alginat telah terikat pada katalis Al-Alginat. Pada bilangan gelombang dibawahnya yaitu  $570\text{ cm}^{-1}$  adalah puncak yang menandakan adanya logam Alluminium karena puncak puncak pada bilangan gelombang dibawah  $1000\text{ cm}^{-1}$  menunjukkan ciri kehadiran komponen anorganik seperti logam logam. Dari hasil analisis FTIR terhadap Fe-Alg dan Al-Alg membuktikan bahwa telah terbentuk katalis Al/Fe-Alginat.

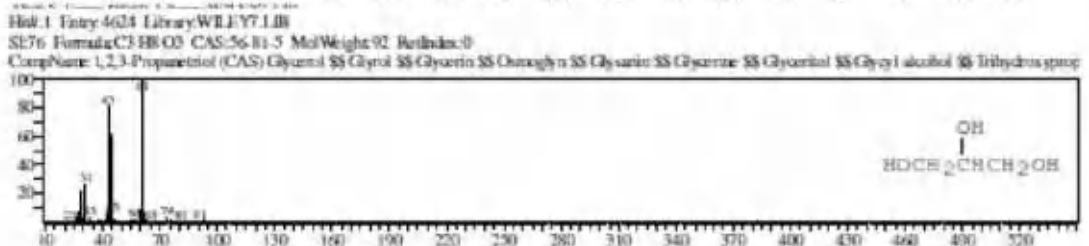
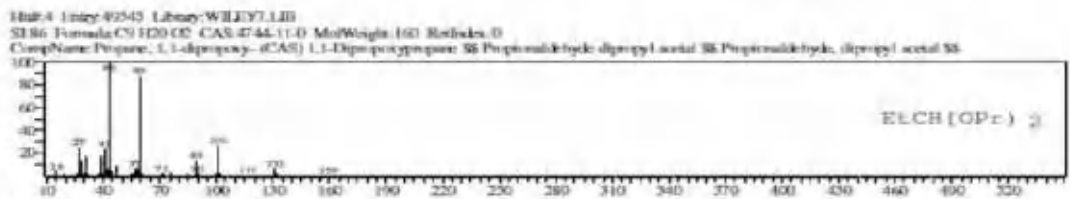
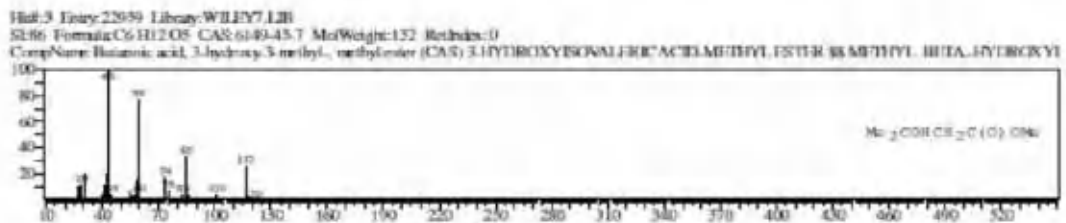
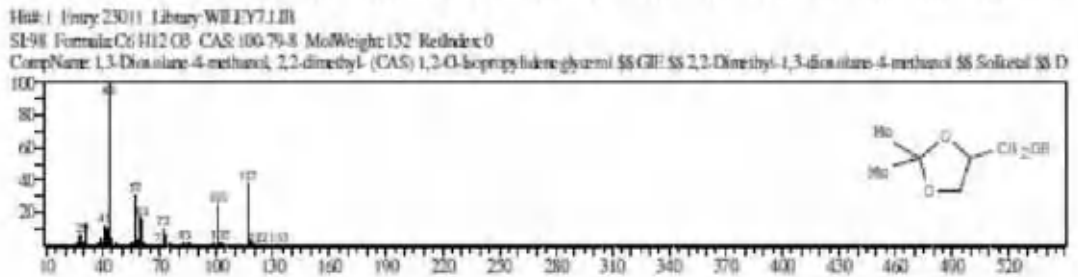
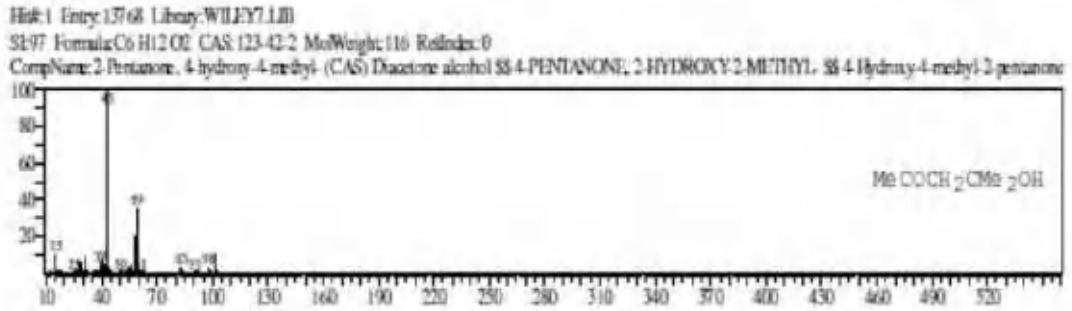
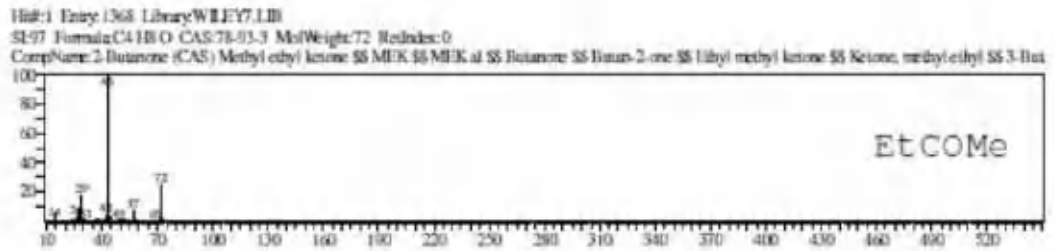
#### 5.4. Hasil uji GCMS

Uji GCMS dilakukan pada hasil reaksi pembentukan Solketal dari Aseton dan Gliserol menggunakan katalis Fe-Alg F(0,5) (lihat Gambar 5. Hasil ujo GCMS dapat dilihat pada gambar 6 dan Gambar 5.11. Pada tahap ini uji katalis dilakukan untuk menentukan kesesuaian katalis Fe-Alg dan Al-Alg apakah dapat untuk mengkatalisis reaksi yang diinginkan yaitu reaksi pembentukan Solketal dari Aseton dan Gliserol. Untuk tahap selanjutnya akan dilakukan proses kalsinasi pada suhu diatas  $600^{\circ}\text{C}$  dengan tujuan untuk memperluas permukaan katalis.

Untuk hasil uji sampel dengan kode F(0,1) sampai dengan F(0,4) ditampilkan pada Tabel 1. Dari Tabel 1 dapat dilihat bahwa konsentrasi pengendap larutan  $\text{FeCl}_3$  mempengaruhi luas permukaan katalis Fe-Alg yang dihasilkan. Semakin besar konsentrasi larutan pengendap, luas permukaan katalis semakin besar. Sampel F(0,5) mempunyai luas permukaan paling besar yaitu  $4,38\text{ m}^2/\text{gram}$  dan sampel F(0,1) mempunyai luas permukaan paling kecil yaitu  $1,45\text{ m}^2/\text{gram}$ . Hal ini dapat dijelaskan semakin besar konsentrasi  $\text{FeCl}_3$ , maka semakin banyak jumlah kation  $\text{Fe}^{3+}$  yang berinteraksi dengan molekul Alginat. Sesuai dengan Gambar 5.10, struktur molekul Alginat berubah ketika mengikat kation membentuk Egg box. Jarak antar molekul Alginat menjadi semakin jauh dan menyebabkan pembentukan rongga atau ruang diantara barisan molekul Alginat. Hal ini menyebabkan luas permukaan semakin besar sesuai dengan hasil analisis BET yang menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi bahan pengendap atau semakin banyak jumlah kation  $\text{Fe}^{3+}$ , maka semakin banyak rongga diantara molekul Alginat yang terbentuk dan luas permukaan semakin besar.



Gambar 5.11. Hasil analisis GCMS produk solketal dari Aseton dan Gliserol menggunakan katalis Fe-Alginat



Gambar 5.12. Hasil uji GCMS sampel produk solketal dari Aseton dan Gliserol. Sampel didapat dari hasil distilasi pada suhu 188°C, menggunakan katalis Fe-Alg F(0,5).



Tabel 5.2. Daftar komponen-komponen yang ada di dalam produk (Solketal) hasil reaksi Aseton dan Gliserol menggunakan katalis Fe-Alg (F0,5)

| Number of peak | Retention time (minute) | Component                         | Selectivity  |
|----------------|-------------------------|-----------------------------------|--------------|
| 1              | 2.2                     | Vynil Methyl Esther               | 0.408        |
| 2              | 2.32                    | Methyl Ethyl Ketone               | 0.002        |
| 3              | 3.16                    | Diacetone Alcohol                 | 0.0008       |
| <b>4</b>       | <b>3.94</b>             | <b>Solketal</b>                   | <b>0.568</b> |
| 5              | 4.2                     | Butanoic acid, 3 hydrxy, 3 Methyl | 0.147        |
| 6              | 4.42                    | Propane 1,1 di propoxy            | 0.0017       |
| 7              | 4.48                    | 1,2,3 Propanediol (Gliserol)      | 0.0045       |

Tabel 5.2 menunjukkan bahwa selektivitas Solketal mencapai 0,568 di dalam produk dan hasil samping berupa Vynil Methyl Ether mencapai 0,408. Selektivitas Solketal sudah cukup tinggi tetapi harus ditingkatkan lagi untuk mencapai nilai selektivitas yang ekonomis. Dari data tersebut dapat disimpulkan bahwa katalis Fe-Alg dapat menjadi katalis dalam reaksi pembentukan Solketal dari Aseton dan Gliserol. Penelitian selanjutnya adalah meningkatkan aktivitas katalis dengan cara kalsinasi pada suhu diatas 600°C untuk membuka pori pori internal sehingga dapat diharapkan luas permukaan aktif akan meningkat dan selektivitas akan naik. Katalis Fe-Alg dapat disintesis menggunakan ekstrak Natrium-Alginat dan FeCl<sub>3</sub> menggunakan metode presipitasi pada suhu ruangan. Hasil uji TGA/DTA menunjukkan bahwa Alginat (organik) dapat terikat oleh Fe membentuk Fe-Alg. Hasil uji BET luas permukaan terbesar Fe-Alg dicapai pada konsentrasi FeCl<sub>3</sub> 0,4 M dengan luas permukaan 4 m<sup>2</sup>/gram katalis. Hasil uji produk reaksi menggunakan GC-MS membuktikan bahwa Fe-Alg merupakan katalis baru yang dapat mengkatalisis reaksi pembentukan Solketal dari Aseton dan Gliseol pada suhu 62°C selama 4 jam dan perbandingan mol Aseton: Gliserol 3:1, didapatkan produk Solketal dan hasil samping Vynil Methyl Esther. Selektivitas Solketal mencapai 0,568.

### 5.5. Hasil uji angka oktan bensin

Hasil uji angka oktan bensin dilakukan di laboratorium Lemigas. Hasil analisis ditunjukkan pada Gambar 5.13.

|  |  |                                 |                          |            |
|--|--|---------------------------------|--------------------------|------------|
| EMIGAS   | PUSAT PENELITIAN DAN PENGEMBANGAN TEKNOLOGI<br>MINYAK DAN GAS BUMI |                                 | No. Formule              | 13.00.04.2 |
|  | HASIL UJI  |                                 | Revisi                   | V.0        |
| Nomor Seri / Serial Number : 201901598/LHU/B.15/X/2019 |  | Nomor/Number                    | 201901598/PK/B.1/X/2019  |            |
|  |  | Nomor Percobaan / Sample Number | 201900847488475/B.1/2019 |            |
|  |  | Halaman/Page                    | 2 dari 3                 |            |

| No | Jenis Pengujian    | Unit | Hasil Uji      |                | Metode Uji  |
|----|--------------------|------|----------------|----------------|-------------|
|    |                    |      | Bensin (B-002) | Bensin (B-001) |             |
| 1  | Angka Oktana (RON) | -    | 90,0           | 90,1           | ASTM D 2699 |

Ketua Kelompok Bahan Bakar & Aviasi

*[Signature]*

Nisang Hermawan, S.T.  
NIP 19620821-199003-1-001

Laporan ini hanya berdasarkan percobaan yang dilakukan, tidak untuk dipublikasikan dan tidak boleh digunakan.  
This report results only to the sample tested, may not be used for advertising purpose and not to be copied.

Gambar 5.13. Hasil uji angka oktan. Dengan menambahkan bahan aditiv sebanyak 0,2 % berat didapatkan kenaikan angka oktan 0,1 point

Dari hasil analisis tersebut dapat disimpulkan solketal telah terbukti dapat menaikkan angka oktan bensin

## DAFTAR PUSTAKA

1. Subaryono. MODIFIKASI ALGINAT DAN PEMANFAATAN PRODUKNYA. Squalen Vol. 5 No. 1, Mei 2010 Peneliti pada Balai Besar Riset Pengolahan Produk dan Bioteknologi Kelautan dan Perikanan, KKP.
2. (<https://id.wikipedia.org/wiki/Alginat>)
3. Ali Nokhodchi \*, Anish Tailor. In situ cross-linking of sodium alginate with calcium and aluminum ions to sustain the release of theophylline from polymeric matrices. *IL FARMACO* 59 (2004) 999–1004.
4. Gan Wang, Xiaoyan Wang and Lixiang Huang. Feasibility of chitosan-alginate (Chi-Alg) hydrogel used as scaffold for neural tissue engineering: a pilot study in vitro. *BIOTECHNOLOGY & BIOTECHNOLOGICAL EQUIPMENT*, 2017 VOL. 31, NO. 4, 766–773. <https://doi.org/10.1080/13102818.2017.1332493>
5. Andréia Grossi Santos de Laia, Ezequiel de Souza Costa Júnior, Hermes de Souza Costa. A study of sodium alginate and calcium chloride interaction through films for intervertebral disc regeneration uses. 21<sup>o</sup> cbecimat - congresso brasileiro de engenharia e Ciência dos Materiais 09 a 13 de Novembro de 2014, Cuiabá, MT, Brasil
6. <http://www1.lsbu.ac.uk/water/alginate.html>
7. Guillermo Simóa, Encarnación Fernández-Fernández a, Josefina Vila-Crespo b, Violeta Ruipérez b, José Manuel Rodríguez-Nogales. Research progress in coating techniques of alginate gel polymer for cell encapsulation. *Carbohydrate Polymers* 170 (2017) 1–14.
8. Ilkhanizadeh, S., J. Khalafy and M.G. Dekamin. Sodium alginate: A biopolymeric catalyst for the synthesis of novel and known polysubstituted pyrano[3,2-c]chromenes, *International Journal of Biological Macromolecules*(2019), <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.154>
9. Quadrado, Rafael FN., & Fajardo, Andre R., Fast ´ decolorization of azo methyl orange via heterogeneous Fenton and Fentonlike reactions using alginate-Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> films as catalysts. *Carbohydrate Polymers* <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.08.083>
10. Quadrado, Rafael FN., & Fajardo, Andr´e R., Fast decolorization of azo methyl orange via heterogeneous Fenton and Fentonlike reactions using alginate-Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> films as catalysts. *Carbohydrate Polymers* <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.08.083>).
11. E. Rosales, et al, (2012) O. Iglesias, M. Pazos, M.A. Sanromán. (Decolourisation of dyes under electro-Fenton process using Fe alginate gel beads. *Journal of Hazardous Materials* 213– 214 (2012) 369– 377).
12. Ruiyun Li, ab Heyuan Song, ab Guoqin Wang ab and Jing Chen. Efficient and reusable SBA-15-immobilized Brønsted acidic ionic liquid for the ketalization of cyclohexanone with glycol : *RSC Adv.*, 2018, 8, 7179.

## **LAMPIRAN 1**

Laporan keuangan (sudah di upload SPBT)

**LAMPIRAN 2**  
**RIWAYAT HIDUP PENELITI DAN ANGGOTA PENELITI**  
**BIODATA KETUA DAN ANGGOTA PENELITI**

**5.4. Kurikulum Vitae Ketua Peneliti.**

|     |                               |  |
|-----|-------------------------------|--|
| 1.  | Nama Lengkap (dengan gelar)   | : Dr. Ir. Mahreni, MT  |
| 2.  | Jabatan Fungsional            | : Lektor   |
| 3.  | Jabatan Struktural            | : Penata/III.D   |
| 4.  | NIP/NIK/Identitas lainnya     | : 19610703 199303 2 001  |
| 5.  | NIDN                          | : 0503076101   |
| 6.  | Tempat/Tanggal Lahir          | : Brebes /03 Juli 1961   |
| 7.  | Alamat Rumah                  | : Dusun Kali Ajir Kidul RT<br>04/RW 10, Kelurahan Kali<br>Tirto,<br>Bernah, Sleman Yogyakarta<br>(55573)   |
| 8.  | Nomor Telepon/Faks/ HP        | : 0274 4986173/08157925783   |
| 9.  | Alamat Kantor                 | : Jl. SWK. 104 Lingkar Utara Condong<br>Catur<br>(55283)   |
| 10. | Nomor Telepon/Faks/ HP        | : 0274 486889/0274 486 889/<br>08157925783   |
| 11. | Alamat e-mail                 | : mahreni_03@yahoo.com   |
| 12. | Lulusan yang Telah Dihasilkan | : S1= 80 orang   |
| 13. | Mata Kuliah yg Diampu         | 1. Operasi Teknik Kimia 2<br>2. Mikrobiologi Industri<br>3. Penanganan Limbah Industri<br>4. Kimia Organik<br>5. Teknologi Fuel Cell<br>6. Teknologi Membran |

**Riwayat pendidikan**

|                               | S-1   | S-2   | S-3   |
|-------------------------------|---|---|---|
| Nama Perguruan Tinggi         | UPN "Veteran" Yogyakarta                            | ITB Bandung                                   | UKM Malaysia  |
| Bidang Ilmu                   | Teknik Kimia  | Teknik Kimia                                  | Teknik Kimia  |
| Tahun Masuk-Lulus             | 1980-1989   | 1998-2000                                     | 2004-2009   |
| Judul Skripsi/Tesis/Disertasi | Pembuatan Etil Klorida dari Etilen dan Asam Klorida | Pemodelan Distilasi Membran Tipe Sweeping Gas | Sintesis dan aplikasi membran komposit sebagai elektrolit sel bahan bakar hidrogen (PEMFC). |

|                                 |  |   |   |
|---------------------------------|--|---|---|
| <p>Nama Pembimbing/Promotor</p> | <p>Ir. Sri Redyowati dan Ir. Gunarto</p> | <p>Dr. Ir. Danu Aryono dan Dr. I.G. Wenten, MSc</p> | <p>Prof. Dr. Abu Bakar Mohamad, Prof. Dr. Ir. Wan amli Wan Daud dan Prof. Abdul Amir Hasan Khadum</p> |
|---------------------------------|--|---|---|

### Pengalaman Penelitian Dalam 5 Tahun Terakhir

| No. | Judul   | Pendanaan                                |                   |
|-----|---|--|-------------------|
|     |   | Sumber                                   | Jumlah Dana       |
| 1.  | Sintesis, karakterisasi dan aplikasi membran komposit Nafion-SiO <sub>2</sub> sebagai elektrolit PEMFC pada suhu tinggi dan kelembaban rendah | RISTEK 2009                              | Rp. 126.000.000,- |
| 2.  | Sintesis membran elektrolit Nafion-SiO <sub>2</sub> menggunakan metode sol-gel dalam pelarut DMF  | RISTEK 2009                              | Rp. 126.000.000,- |
| 3.  | Sintesis Membran nanokomposit Nafion-SiO <sub>2</sub> -PWA dengan konduktivitas tinggi  | Beasiswa S3                              | Rp. 200.000.000,- |
| 4.  | Sintesis dan karakterisasi katalis non Pt (Platina) sebagai elektroda PEMFC   | Program Kluster UPN "Veteran" Yogyakarta | Rp. 25.000.000,-  |
| 5.  | Sintesis nanohidroksi apatit dari kulit telur menggunakan metode presipitasi  | Pribadi                                  | Rp. 10.000.000,-  |
| 6.  | Sintesis katalis padat CaO dari Kulit Telur sebagai katalis trans esterifikasi Biodisel dari Minyak sawit dan metanol                         | Pribadi                                  | Rp.10.500.000,-   |

### Pengalaman Pengabdian Kepada Masyarakat Dalam 5 Tahun Terakhir

| No. | Judul   | Pendanaan                             |                |
|-----|---|---------------------------------------|----------------|
|     |   | Sumber Dana                           | Jumlah         |
| 1.  | Pembicara pada pertemuan rencana penelitian energy dewan riset nasional di BPPT                         | UPN "Veteran" Yogyakarta              | Rp. 1000.000,- |
| 2.  | Pembuatan susu kedelai cair   | Pribadi                               | Rp. 2000.000,- |
| 3.  | Menjadi tenaga penyuluhan pembuatan keju dari susu sapi kualitas rendah                                 | Koperasi susu warga mulya, Yogyakarta | Rp. 2000.000,- |
| 4.  | Menjadi pembicara pada acara stadium general mahasiswa baru Jurusan Teknik Kimia dengan tema fuel cell. | HMJ                                   | Rp. 2000.000,- |

### PENGALAMAN PENULISAN ARTIKEL

| No. | Judul Artikel Ilmiah | Volume/<br>Nomor/Tahun | Nama Jurnal |
|-----|----------------------|------------------------|-------------|
|     |                      |                        |             |

|          |  |                    |  |
|----------|--|--------------------|--|
| <b>1</b> | Optimization Condition On Composite Membrane Synthesis For Electrolyte In Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) Application Using Sol-Gel Process. Dalam <u>A. Mahreni</u> , A.B. Mohamad, A. A. H. Kadhum, W.R. W. Daud. | 2-3 Desember 2008. | Regional Seminar Chemical Engineering (RSCE-SOMCHE 2008) Kuala |
|----------|--|--------------------|--|



|   |  |                                |  |
|---|--|--------------------------------|--|
|   |  |                                | Lumpur (Ketua Peneliti).   |
| 2 | Nafion/SiO <sub>2</sub> /PWA nanocomposite membrane with enhanced conductivity dalam: <u>A. Mahreni</u> , A.B. Mohamad, A. Amir Hasan Khadum, Wan Ramli Wan Daud, S.E Iyuke.                           | Vol 327, 2009 (ketua peneliti) | Journal of Membrane Science  |
| 4 | Electrochemical properties improvement of Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMC) using Nanocomposite Membrane dalam: <u>A. Mahreni</u> , A.B. Mohamad, A. Amir Hasan Khadum, Wan Ramli Wan Daud.. ) | November 5-6, 2009             | Sriwijaya International Seminar On Energi Science And Technology. Sriwijaya University, Palembang, South Sumatra, Indonesia (ketua peneliti) |
| 5 | Nanocomposite Membrane For Electrolyte of Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) Application. Dalam <u>A. Mahreni</u> , A.B. Mohamad, A. A. H. Kadhum, W.R. W. Daud.                               | 2-3 Desember 2008              | Regional Seminar Chemical Engineering (RSCE-SOMCHE 2008), Kuala Lumpur (Ketua Peneliti)  |

|   |  |                   |   |
|---|--|-------------------|---|
| 6 | Optimization Condition On Composite Membrane Synthesis For Electrolyte In Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) Application Using Sol-Gel Process. Dalam <u>A. Mahreni</u> , A.B. Mohamad, A. A. H. Kadhum, W.R. W. Daud. | 2-3 Desember 2008 | Regional Seminar Chemical Engineering (RSCE-SOMC HE 2008), Kuala Lumpur (Ketua Peneliti). |
|---|--|-------------------|---|

### Karya ilmiah dan hasil penelitian

#### Daftar publikasi

1. Mahreni, A., Mohamad, A.B.,Kadhum, A.A.H., Daud, W.R.W., Iyuke, S.E. 2009. Nafion/silicon oxide/phosphotungstic acid nanocomposite membrane with enhanced proton conductivity. *Journal of Membrane Science* 327: 32–40.
2. Mahreni, A., Mohamad, A. B., Abdul. Amir H. Kadhum and Wan Ramli Wan Daud. Synthesis and characterization of the composite organic-inorganic membrane using sol-gel process for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). Proceeding 15 th regional symposium on chemical engineering (RSCE). 2008 Kuala Lumpur, Malaysia.
3. Mahreni, A., Mohamad, A. B., Abdul. Amir H. Kadhum and Wan Ramli Wan Daud. Performance of nanocomposite membrane as electrolyte for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) application. Proceeding 15 th regional symposium on chemical engineering (RSCE). 2008 Kuala Lumpur, Malaysia.

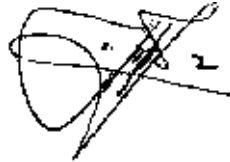
4. Pemodelan sistem destilasi membran tipe sweeping gas dalam " Mahreni, Danu Ariono, I.G Wenten" Seminar Nasional Fundamental dan Aplikasi T. Kimia 1999. Jurusan T. Kimia Fakultas T. Industri, ITS. ISSN 1410-5667.
5. Mekanisme perpindahan masa dan panas dalam sistem destilasi membran tipe sweeping gas dalam " Mahreni" majalah ilmiah fakultas teknologi industri UPN "Veteran" Jogjakarta (2001) ISSN 1410-394 X
6. Pengaruh kecepatan umpan terhadap fluks permeat sistem destilasi membran tipe sweeping gas dalam " Mahreni" Seminar Nasional Kejuangan T. Kimia UPN "Veteran" Jogjakarta (2001). ISSN : 979-96137-0-1
7. Pengaruh ekstraksi terhadap sifat fisis LMO dalam "Sri Sudarmi dan Mahreni" Seminar Nasional Kejuangan T. Kimia UPN "Veteran" Jogjakarta (2001). ISSN : 979-96137-0-1
8. Pembuatan wax dari slack wax menggunakan pelarut metil isobutil keton (Ketua peneliti) dalam Mahreni & Abdullah Effendi" Seminar Nasional Fundamental dan Aplikasi T. Kimia 2002. Jurusan T. Kimia Fakultas T. Industri, ITS. ISSN 1410-5667
9. Pengaruh kecepatan umpan terhadap fluks permeat pada sistem distilasi membran tipe sweeping gas (Ketua peneliti) dalam " Sri Sudarmi, Mahreni" Seminar Nasional Kejuangan T. Kimia UPN "Veteran" Jogjakarta (2002). ISSN : 979-96137-1-X
10. Pengaruh beberapa jenis bentonit terhadap perubahan warna dan kenaikan angka cetan minyak solar (Anggota peneliti) dalam " Abdullah Eddendi dan Mahreni " Seminar Nasional Kejuangan T. Kimia UPN "Veteran" Jogjakarta (2002). ISSN : 979-96137-1- X
11. Organosilicate as precursor to improve the surface linking structure between membrane-electrode on proton electrolyte membrane fuel cell using sol-gel method (Tesis doctoral) dalam " Mahreni, Abu Bakar Mohamad, Abdul Amir H. Kadhum dan Wan Ramli Wan Daud" Fuel Cell research and Development group Universiti Teknologi Malaysia dan Universiti Kebangsaan Malaysia. Advances in Fuel Cell Research and Development in Malaysia (2004).
12. Penghasilan MEA dalam proton electrolyte membrane fuel cell menggunakan kaedah sol-gel (Tesis doctoral) dalam " Mahreni, Abu Bakar Mohamad, Abdul Amir H. Kadhum dan Wan Ramli Wan Daud. Prosiding SPS FKEJ (Seminar pelajar siswazah) ESSER. KWSP, Bangi, Selangor, 10-11 Ogos 2004. Anjuran Fakulti Kejuruteraan Universiti Kebangsaan Malaysia.
13. Review on membrane electrode assemblies to proton electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) dalam: Mahreni Akhmad, Abu Bakar Mohamad, Abdul Amir H. Kadhum, Wan Ramli Wan Daud. Symposium Proceeding SOMCHE 2004 18<sup>th</sup> symposium of Malaysia Chemical Engineers ISBN 983-42038-0-2
14. Penghasilan Membrane Electrode Assemblies (MEA) dalam proton electrolyte membrane fuel cell menggunakan kaedah sol-gel dalam: : Mahreni Akhmad, Abu Bakar Mohamad, Abdul Amir H. Kadhum, Wan Ramli Wan Daud. SPS FKEJ 2004. Seminar Pelajar Siswazah ESSET KWSP, BANGI SELANGOR. Prosiding Bahagian 3-4 hal. 179-183.

15. Tetra ethyl orthosilicate (TEOS) as an Inorganic Binder to Improve Catalyst Coating and Utilization in the Membrane Electrode Assemblies of Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) dalam: Mahreni Akhmad, Abu Bakar Mohamad, Abdul Amir H. Kadhum, Wan Ramli Wan Daud. International Conference and Exhibition Green Chemystri 2006. Ptaling Jaya Malaysia.
16. Aplikasi dan preparasi membran bermuatan dalam: Mahreni. Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia "Kejuangan" UPN "Veteran" Yogyakarta 2004. ISSN 1693- 4393.
17. Pengaruh pemakaian Etnaol Terhadap Proses Urea Dewaxing Heavy Gas Oil dalam: Sri Sudarmi dan Mahreni. Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia "Kejuangan" UPN "Veteran" Yogyakarta 2002 ISBN 979-96137-1-X.
18. Desalinasi larutan NaCl Menggunakan Membran Destilasi Tipe Direct Contact dalam: Mahreni dan Suryanto. Prosiding Seminar Rekayasa Kimia dan Proses 2003. ISSN 1411-4216.
19. Electrochemical properties improvement of Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMC) using Nanocomposite Membrane dalam: A. Mahreni, A.B. Mohamad, A. Amir Hasan Khadum, Wan Ramli Wan Daud. Sriwijaya International Seminar On Energi Science And Technology. Noember 5-6, 2009. Sriwijaya University, Palembang, South Sumatra, Indonesia.
20. Nanocomposite Membrane For Electrolyte of Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) Application. Dalam A. Mahreni, A.B. Mohamad, A. A. H. Kadhum, W.R. W. Daud. Regional Seminar Chemical Engineering (RSCE-SOMCHE 2008), 2-3 Desember 2008. Kuala Lumpur.
21. Nafion/SiO<sub>2</sub>/PWA nanocomposite membrane with enhanced conductivity dalam: A. Mahreni, A.B. Mohamad, A. Amir Hasan Khadum, Wan Ramli Wan Daud, S.E Iyuke. Journal of Membrane Science, Volume 327, Issues 1-2, 5, February 2009, Pages 32- 40.
22. Optimization Condition On Composite Membrane Synthesis For Electrolyte In Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) Application Using Sol-Gel Process. Dalam A. Mahreni, A.B. Mohamad, A. A. H. Kadhum, W.R. W. Daud. Regional Seminar Chemical Engineering (RSCE-SOMCHE 2008), 2-3 Desember 2008. Kuala Lumpur.
23. Sintesis Membran Nanokomposit Nafion-SiO<sub>2</sub> Menggunakan Metode Sol-Gel. Dalam Mahreni. Jurnal Sains Materi Indonesia (Indonesian Journal of Material Science), Volume 11, No. 2, Februari 2010.
24. Overview of Nafion-inorganic composite membranes for high temperature and low relative humidity PEMFC application. A.B. Mohamad, S.R. Moktarudin, A.A.H. Kadhum, A. Mahreni and L.K. Shyuan. ESTECH (Trengganu-Malaysia) 2009.

25. Moderate Temperature and Low Relative Humidity Hydrogen Proton Exchange Membrane Fuel Cell (HPEMFC) Using Nanocomposite Membrane Electrolyte. Dalam A. Mahreni, A.B. Mohamad. World Hydrogen Technology Convension 2009 India.
26. Sintesis, karakterisasi dan aplikasi membran nanokomposit Nafion-SiO<sub>2</sub> sebagai elektrolit sel bahan bakar hidrogen (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC*) suhu menengah dan kelembaban rendah.
27. Produksi Biodisel dari Minyak Jelantah Menggunakan Katalis Asam Padat (Nafion/SiO<sub>2</sub>). Mahreni dan Tutik Setyoningrum. Jurnal Ilmiah Jurusan Teknik Kimia "EKSERGI" ISSN 1410-394X, Vol. X, Nomer 2, Desember 2010.
28. Peluang dan tantangan komersialisasi biodiesel –Review. Mahreni, Jurnal Ilmiah Jurusan Teknik Kimia "EKSERGI" ISSN 1410-394X, Vol. X, Nomer 2, Desember 2010.
29. Advances in Nanocomposites synthesis, Characterization and Industrial applications. Edited by Boreddy S. R. Reddy. Nanocomposite Electrolyte for PEMFC Application. Mahreni, A.B. Mohamad, A.A.H. Khadum and W.R.W. Daud. Published by InTech Janeza Trdine 9, 51000 Rijeka, Croatia Copyright © 2011 InTech. Edited by Boreddy S. R. Reddy. cm. ISBN 978-953-307-165-7.
30. Pengembangan Teknologi Bersih berbasis Hidrogen menggunakan Sumber Daya Alam Indonesia. Mahreni and Adi Ilcham. Prosiding Seminar Nasional Kejuangan 2011.
31. Pemanfaatan kulit telur sebagai katalis biodisel dari minyak sawit dan metanol Mahreni dan Endang Sulistyawati. Seminar rekayasa kimia dan proses, 26 juli 2011 ISSN : 1411-4216 jurusan teknik kimia, fakultas teknik universitas diponegoro, semarang c-09- 1.
32. Kinetika pertumbuhan sel *sacharomyces cerevisiae* dalam media tepung kulit Pisang. Mahreni dan Sri Suhenry Seminar rekayasa kimia dan proses, 26 juli 2011 ISSN : 1411-4216 jurusan teknik kimia, fakultas teknik universitas Diponegoro, Semarang d-03- 1
33. Pembuatan Surfaktan Di Alkil Karbohidrat dari Alga. Seminar Kejuangan Teknik Kimia 2015. ISSN : 1411-4216. Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, UPN "Veteran" Yogyakarta.
34. Isolation of hydrogen production bacteria from sludge of anaerobic biogas reactor. Mahreni, Yanisworo WR, Situ DK, Harso P. The second International Conference on green Agro Industry Resource Management for Sustainable future August 4-6 2015. ISBN: 978-979-18768-5-8
35. Production of biohydrogen and bioacetic acid by Isolates of *Bacillus circulans*. Mahreni, S. Diyar Kholishoh, Harso Pawignyo dan Yanisworo Wijaya Ratih. Proceeding The Regional Conference on Chemical Engineering 2014. Yogyakarta December 2-3 2014. ISBN : 978-602-71398-0, ICChE. 2014.

36. **Production of solketal (2,2-Dimethyl-1,3-dioxolane-4-methanol) from glycerol and acetone at the boiling temperature (preliminary study).**  
Mahren, Tjukup Marnoto, Muhamad Maulana Azimatun Nur . International Convergence on Chemical and material Engineering, **2018**. UNDIP .

Yogyakarta, 20 November 2019



Ir. Mahreni, MT,Ph.D

### **Biodata anggota peneliti 1.**

Nama Lengkap : Ir. Tjukup Marnoto, MT, PhD  
NIP/NIS/NPP/NIK : 030 196 527  
Tempat Lahir : Tegal  
Tgl Bln Thn Lahir : 31 Mei 1956  
Jenis Kelamin : Laki-laki  
Agama : Islam  
Status Perkawinan : Kawin  
Pendidikan Tertinggi : Starta 3 (S3)  
Golongan/Pangkat : IV-A/Pembina  
Terhitung Mulai Tanggal : 1 April 2003  
Status Dosen : Tetap (Negeri)  
12. Masa Kerja : 22 tahun

Jabatan Akademik : Lektor Kepala  
Jabatan Struktural : Staf Pengajar (Dosen) T. Kimia, FTI

Alamat Rumah :  
Jalan : Perumahan UPN K 37, Kegan, Wedomartani  
Kota : Ngemplak  
Kab./Kodya : Sleman  
Propinsi : Daerah Istimewa Jogjakarta  
Negara : Indonesia

16. Alamat Kantor :  
Jalan : SWK 104 Condongcatur  
P.O.BOX : Kota : Depok  
Kab./Kodya : Sleman  
Propinsi : Daerah Istimewa Jogjakarta  
Negara : Indonesia

17. Telepon : a. Kantor : 0274 486889  
b. Rumah : 0274 870060  
c. HP : 0811267357

18. Facsimili : a. Kantor : 0274 486889  
b. Rumah :

19. Email : [tmarnoto@yahoo.com](mailto:tmarnoto@yahoo.com) ; [tjukup@gmail.com](mailto:tjukup@gmail.com)

### **• Pendidikan / keahlian**

**1 Jenjang S1 / Diploma :**  
Perguruan Tinggi : UPN "Veteran" Jogjakarta  
Fakultas : Teknik Kimia  
Jurusan : Teknik Kimia  
Program Studi : Lulus (Tgl/Bln/Th): 1986  
Bidang Keahlian : Teknik Kimia

Judul Tugas Akhir : Perancangan Pabrik Nitrogen Cair dari Udara

**2 Jenjang S2 / Spesialis I :**

Perguruan Tinggi : Universitas Gadjah Mada  
Fakultas : Teknik  
Jurusan : Teknik Kimia  
Program Studi : Kimia Proses  
Lulus (Tgl/Bln/Th) : 1997  
Bidang Keahlian : Transfer Massa Heterogen  
Judaul Thesis : Reaksi Heterogen Gas Cair di dalam Reaktor Gelembung

**2 Jenjang S3 / Spesialis II**

Perguruan Tinggi : Universiti Kebangsaan Malaysia (UKM)  
Fakultas : Kejuruteraan (Engineering)  
Jurusan : Chemical and Process Engineering  
Program Studi : Renewable Energy  
Lulus : 2008  
Bidang : Solar Hydrogen Energy  
Disertasi : Design, Process and Control for Grid Connected Solar-Hydrogen Energy System.

• **Pengalaman mengajar**

- Mata Kuliah dalam Program Studi Ini dan Perguruan Tinggi ini pada Tahun Terakhir :

| No. | Mata Kuliah                             | SKS | Semester*) |       |
|-----|---|-----|------------|-------|
|     |   |     | Gasal      | Gcnap |
| 1.  | Perancangan Alat Proses                 |     |            |       |
| 2.  | Kalkulus                                |     |            |       |
| 3.  | Metoda Numerik dan Pemrograman Komputer |     |            |       |
| 4.  | Perancangan Pabrik Kimia                |     |            |       |

\*) Beri tanda



|  |   |   |      |
|--|---|---|------|
| 9. Economic analysis of a Grid Connected Solar Hydrogen PV System  | 1 | Engineering Conference (PVSEC-17) Proceeding of the 17th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-17) | 2007 |
| 10. Sistem Energi Terbarukan Tersambung Jaringan Listrik untuk Mendukung Ketahanan Energi: PLTS Tersambung Jaringan Listrik Kapasitas 5 KWp. | 2 | Prosiding Seminar Nasional Ketahanan Energi I.  | 2008 |

atatan : Jenis Karya : 1. Penelitian 2. Publikasi 3. Karya Inovatif

**Keikutsertaan dalam pelatihan/kursus/seminar/lokakarya**

| Jenis Pelatihan/Kurus/Seminar/Lokakarya   | Status    | Tahun |
|---|-----------|-------|
| 1. Seminar Nasional "Kejuangan" Teknik Kimia  | Pemakalah | 2005  |
| 2. The International Symposium and Exhibition on Sustainable Energy and Environment   | Pemakalah | 2006  |
| 3. the International Symposium and Exhibition on Sustainable Energy and Environment   | Pemakalah | 2006  |
| 4. The 2007 World Renewable Energy Conference - Pacific Rim Region, Taipei Taiwan   | Pemakalah | 2007  |
| 5. The 9th WSEAS Int. Conf. On Mathematical and Computational Methods in Science and Engineering (MACMESE'07) Trinidad and Tobago | Pemakalah | 2007  |
| 6. The 17th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (PVSEC-17), Fukuoka, Japan                              | Pemakalah | 2007  |
| 7. Seminar Nasional Ketahanan Energi I. Jogjakarta  | Pembicara | 2008  |

• **Karya ilmiah dan hasil penelitian**

Daftar Karya Ilmiah dan Hasil Penelitian Utama Yang Ditulis Dalam Tiga Tak

Terakhir :

| Judul   | Jenis Karya | Diterbitkan Di  | Tahun |
|---|-------------|---|-------|
| 1. Solar Water Destilation Unit   | 3           | Patent Ind.   | 2006  |
| 2. Energy balance of solar hydrogen eco-house.  | 1           | Prosiding Seminar   | 2005  |
| 3. Design of Fuel Cell Operating System for ECO-House Solar Hydrogen Energy                                     | 1           | Prosiding Seminar   | 2005  |
| 4. Mathematic Model of Photovoltaic Solar Hydrogen Eco-house.   | 1           | Prosiding Seminar   | 2006  |
| 5. Generalized Equations for Determining The Characteristic of Crystallin Photovoltaic Modules                  | 1           | Proceedings of the International Symposium  | 2006  |
| 6. Grid Connected Photovoltaic Solar Hydrogen Production System   | 1           | Proceedings of the 2007 World Renewable Energy Conference – Pacific Rim Region  | 2007  |
| 7. Mathematical Model For Determining The Performance Characteristics Of Multi-Crystalline Photovoltaic Modules | 1           | Proceedings of the 9th WSEAS Int. Conf. On Mathematical and Computational Methods in Science and Engineering (MACMESE 07) | 2007  |
| 8. Performance of a Grid Connected Solar Hydrogen PV System in Malaysia.  | 1           | Proceeding of the 17th International Photovoltaic Science and   | 2007  |

**Biodata anggota peneliti 2**

|      |                               |   |
|------|-------------------------------|---|
| 1.1  | Nama Lengkap                  | Wasir Nuri, Ir., MT.  |
| 1.2  | Jabatan Fungsional            | Lektor  |
| 1.3  | NIP                           | 19550411198803 1 001  |
| 1.4  | Tempat dan Tanggal Lahir      | Sleman 11 April 1955  |
| 1.5  | Alamat Rumah                  | Temulawak, Rt/Rw. 03/36 Triharjo, Sleman, Yogyakarta, 55514 |
| 1.6  | Nomor Telp/Fax                | -   |
| 1.7  | Nomor HP                      | 081578702091  |
| 1.8  | Alamat Kantor                 | Prodi T Kimia, Jl SWK 104 Concat, Sleman Yk                 |
| 1.9  | Nomor Telp/Fax                | 0274-486889   |
| 1.10 | Alamat e-mail                 | wasirnuri@yahoo.co.id                                       |
| 1.11 | Lulusan yang telah dihasilkan | S1  |
| 1.12 | Mata Kuliah yang diampu       | Fisika Dasar, Mekanika Fluida dan Operasi Teknik Kimia      |

**II. RIWAYAT PENDIDIKAN**

| No. |                               | S1   | S2   | S3 |
|-----|-------------------------------|--|--|----|
| 2.1 | Nama PT                       | Universitas Gadjah Mada Yogyakarta                   | Universitas Diponegoro Semarang  |    |
| 2.2 | Bidang Ilmu                   | Teknik Kimia   | Teknik Kimia   |    |
| 2.3 | Tahun Masuk                   | 1978   | 2008   |    |
| 2.4 | Tahun Lulus                   | 1988   | 2010   |    |
| 2.5 | Judul Skripsi/Tesis/Disertasi | Prarancangan Pabrik Unit Dimersol (BBM oktan tinggi) | Pemecahan Emulsi minyak Mentah di Indonesia menggunakan Pancaran Gelombang Mikro |    |
| 2.6 | Nama Pembimbing               | Ir. Soetomo Poerodihardjo                            | Prof. Dr. Ir Bambang Pramudono, MS   |    |

**III. PENGALAMAN PENELITIAN (Bukan Skripsi, tesis maupun Disertasi)**

| No | Tahun | Judul Penelitian  | Pendanaan |             |
|----|-------|---|-----------|-------------|
|    |       |   | Sumber    | Jumlah (Rp) |
| 1  | 2008  | Modulus Patah dan Penyerapan Air pada Genteng dari Tras, Batu Apung dan Kapur Padam variasi Komposisi | mandiri   | 300.000     |
| 2  | 2009  | Polimerization of Styrene in Toluene as a   | mandiri   | 300.000     |

|   |      | Solvent  |         |         |
|---|------|--|---------|---------|
| 3 | 2009 | Pembuatan Genteng dari Lumpur Lapindo dan Lempung Pundong dengan variasi Komposisi | mandiri | 400.000 |
| 4 | 2009 | Pemecahan Emulsi Minyak Mentah Cepu Menggunakan Gelombang Mikro                    | mandiri | 450.000 |
| 5 | 2009 | Pengaruh Kandungan Air terhadap Suhu pada Masakan yang Dimasak menggunakan         | mandiri | 400.000 |

|    |      |   |         |         |
|----|------|---|---------|---------|
|    |      | Gelombang MikroMikro  |         |         |
| 6  | 2010 | Pembuatan Minyak Kelapa Murni (VCO) menggunakan Oven Gelombang Mikro                  | mandiri | 300.000 |
| 7  | 2010 | Pengaruh Kadar Garam Dapur terhadap Suhu Makanan yang Dimasak dengan <i>Microwave</i> | mandiri | 450.000 |
| 8  | 2010 | Pengaruh Daya Listrik terhadap Memecahan Emulsi Minyak Mentah dari Cepu               | mandiri | 450.000 |
| 9  | 2011 | Pembuatan Bioetanol dari Kulit Pisang   | mandiri | 450.000 |
| 10 | 2011 | Pembuatan Minyak kelapa dengan Pemeraman dan Radiasi Gelombang Mikro                  | mandiri | 500.000 |
| 11 | 2012 | Presentasi :Drying of Curcuma Using Double Collector Solar Dryer                      | mandiri | 750.000 |

#### IV. PENGALAMAN PENGABDIAN MASYARAKAT

| No | Tahun | Judul Penelitian   | Pendanaan |             |
|----|-------|--|-----------|-------------|
|    |       |  | Sumber    | Jumlah (Rp) |
| 1  | 2010  | Bahaya Penggunaan Additiv pada Makanan                           | mandiri   | 250.000     |
| 2  | 2011  | Keselamatan dan Keamanan Kerja Pengolahan Sampah                 | mandiri   | 300.000     |
| 3  | 2012  | Penyediaan Air Bersih di desa Batur, Kec. Getasan, Kab. Semarang | mandiri   | 350.000     |

#### V. PENGALAMAN PENULISAN ARTIKEL ILMIAH DALAM JURNAL

| No. | Tahun | Judul Artikel Ilmiah  | Volume/ Nomor             | Nama Jurnal |
|-----|-------|---|---------------------------|-------------|
| 1   | 2008  | Modulus Patah dan Penyerapan Air pada Genteng dari Tras, Batu Apung dan Kapur Padam variasi Komposisi | No. I Tahun IX, Juni 2008 | EKSERGI     |
| 2   | 2009  | Polimerization of Styrene in Toluene as a Solvent   | Vol. IX, No 1, Juni 2009  | EKSERGI     |
| 3   | 2009  | Pembuatan Genteng dari Lumpur Lapindo dan Lempung Pundong dengan variasi Komposisi                    | Vol. IX, No 1, Juni 2009  | EKSERGI     |
| 4   | 2009  | Pemecahan Emulsi Minyak Mentah Cepu Menggunakan Gelombang Mikro                                       | Vol. IX, No 1, Juni 2009  | EKSERGI     |

|   |      |   |   |                                  |
|---|------|---|---|----------------------------------|
| 5 | 2009 | Pengaruh Kandungan Air terhadap Suhu pada Masakan yang Dimasak menggunakan Gelombang MikroMikro | Seminar Nasional Rekayasa Kimia & Proses 2011<br>26 Juli 2011 | Prosiding SRKP UNDIP             |
| 6 | 2010 | Pembuatan Minyak Kelapa Murni (VCO) menggunakan Oven Gelombang Mikro                            | Seminar Nasional Kimia 2010<br>FMIP A<br>UNY                  | Prosiding Seminar Nasional Kimia |
| 7 | 2010 | Pengaruh Kadar Garam Dapur terhadap Suhu Makanan yang Dimasak dengan <i>Microwave</i>           | Vol. X,<br>No 2,<br>Desember 2010                             | EKSERGI                          |

|    |      |   |  |                     |
|----|------|---|--|---------------------|
| 8  | 2010 | Pengaruh Daya Listrik terhadap Memecahan Emulsi Minyak Mentah dari Cepu | Vol. XI, No 1, Mei 2011                                    | EKSERGI             |
| 9  | 2011 | Pembuatan Bioetanol dari Kulit Pisang                                   | Seminar Nasional Teknik Kimia "Kejuangan" 2011             | Prosiding           |
| 10 | 2011 | Pembuatan Minyak kelapa dengan Pemeraman dan Radiasi Gelombang Mikro    | Seminar Nasional Teknik Kimia "Kejuangan" 2011             | Prosiding           |
| 11 | 2012 | Presentasi :Drying of Curcuma Using Double Collector Solar Dryer        | International Conference Chemical and material Engineering | ICCME 2012<br>UNDIP |

Semua data yang saya isikan dan tercantum dalam biodata ini adalah benar dan dapat dipertanggung jawabkan secara hukum. Apabila di kemudian hari ternyata dijumpai ketidaksesuaian dengan kenyataan, saya sanggup menerima resikoanya. Demikian biodata ini saya buat dengan sebenarnya untuk memenuhi persyaratan sebagai salah satu syarat pengajuan penelitian program studi.

Yogyakarta, 6 Desember 2017  
Pengusul,



**Ir. Wasir Nuri, MT NIP.**  
**19550411198803 1 001**

**LAMPIRAN 3**  
**LUARAN PENELITIAN**



**The 3<sup>rd</sup> International Conference on  
Chemical and Material Engineering**

Department of Chemical Engineering, Diponegoro University  
Jl. Prof. Soedarto, SII, Tembalang Semarang Indonesia 50239  
Telp. (+62) 24 7460058/ Fax. (+62) 24 76480675  
Email : [iccme2018@che.undip.ac.id](mailto:iccme2018@che.undip.ac.id)



Semarang, 16<sup>th</sup> August 2017

No. : AA/01/ICCME/VIII/2018  
App : 2  
Subject : **Acceptance Letter of ICCME 2018**

Dear Sir/Madam,

We are pleased to inform you that your **paper manuscript**.

Title : Production of solketal (2,2-Dimethyl-1,3-dioxolane-4-methanol) from glycerol and acetone at the boiling temperature (preliminary study)

Author(s) : Mahreni

has been accepted to be presented for oral presentation in **The 3<sup>rd</sup> International Conference on Chemical and Material Engineering (ICCME) 2018** organized by Department of Chemical Engineering Diponegoro University. ICCME 2018 will be held in Grand Candi Hotel Semarang on **19<sup>th</sup> September 2018**. Please note that this acceptance letter is also considered as an invitation letter.

The manuscript is peer-reviewed and the qualified presented papers from those are to publish in SCOPUS indexed Journal, a Special Issue of **IOP Proceeding Conference or BCREC**. The review result will be inform separately.

We also would like to inform you that the final registration payment deadline is **3<sup>rd</sup> September 2018** to:

**Fitria Mayasari**

**Bank Mandiri Account No. 138-00-1595950-2**

**Branch Diponegoro University Semarang Indonesia**

The fee for additional paper is IDR 1.000.000/paper, please noticed that additional paper fee only considered if it is presented by the same presenter (one presenter with 2 or more paper).

For further information, please don't mind to kindly contact us in the conference email ([iccme2018@che.undip.ac.id](mailto:iccme2018@che.undip.ac.id)). We are looking forward to seeing you in Semarang.

Your Faithfully,



Dyah Hesti Wardhani, ST., MT., Ph.D.  
Conference Chair, Organizing Committee  
Diponegoro University

**3<sup>rd</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE ON CHEMICAL AND MATERIAL ENGINEERING**




**PAPER • OPEN ACCESS**

Production of solketal (2,2-Dimethyl-1,3-dioxolane-4-methanol) from glycerol and acetone by using homogenous acidic catalyst at the boiling temperature (preliminary study)

To cite this article: Mehriani et al 2019 *J. Phys.: Conf. Ser.* **1298** 012004

View the [article online](#) for updates and enhancements.



**IOP ebooks™**

Bringing you innovative digital publishing with leading voices to create your essential collection of books in STEM research.

Start exploring the collection - download the first chapter of every title for free.

This content was downloaded from IP address 58.72.212.19 on 09/11/2019 at 02:58

Journal of Physics: Conference Series

Scimago, Journal & Country Rank

SCIMAGO INSTITUTIONS RANKINGS

Home Journal Rankings Country Rankings Viz Tools Help About Us

## Journal of Physics: Conference Series

Country: [United Kingdom](#) - [SJR Ranking of United Kingdom](#)

Subject Area and Category: [Physics and Astronomy](#)  
[Physics and Astronomy \(miscellaneous\)](#)

Publisher: [Institute of Physics](#)

Publication type: [Journal](#)

ISSN: [1742-6596](#), [1742-6596](#)

Coverage: [2005-ongoing](#)

Scope: From 1 January 2010, IOP Publishing's open access proceedings titles no longer require authors to sign and submit copyright forms. For the following titles - Journal of Physics: Conference Series

**65**  
H Index

This website uses cookies to ensure you get the best experience on our website. [Get it!](#)

Journal of Physics: Conference Series

Scimago, Journal & Country Rank

SCIMAGO INSTITUTIONS RANKINGS

Home Journal Rankings Country Rankings Viz Tools Help About Us

## Journal of Physics: Conference Series

Country: [United Kingdom](#) - [SJR Ranking of United Kingdom](#)

Subject Area and Category: [Physics and Astronomy](#)  
[Physics and Astronomy \(miscellaneous\)](#)

Publisher: [Institute of Physics](#)


Publication type: [Journal](#)

ISSN: [1742-6596](#), [1742-6596](#)

Coverage: [2005-ongoing](#)

Scope: From 1 January 2010, IOP Publishing's open access proceedings titles no longer require authors to sign and submit copyright forms. For the following titles - Journal of Physics: Conference Series, Materials Science and Engineering IOP Conference Series, Earth and Environmental Science assignment of copyright forms are being replaced by a publishing licence under which authors retain their copyright. Please note that our regular journals are unaffected by this change.

[Homepage](#)  
[How to publish in this journal](#)  
[Contact](#)  
[Join the conversation about this journal](#)

Quartiles 

Physics and Astronomy (miscellaneous)

This website uses cookies to ensure you get the best experience on our website. [Get it!](#)



PAPER • OPEN ACCESS

## Production of solketal (2,2-Dimethyl-1,3-dioxolane-4-methanol) from glycerol and acetone by using homogenous acidic catalyst at the boiling temperature (preliminary study)

To cite this article: Mehrani et al 2019 *J. Phys.: Conf. Ser.* **1298** 012054

View the [article online](#) for updates and enhancements.



**IOP ebooks™**

Bring you innovatively digital publishing with leading voices to create your essential collection of books in STEM research.

Start exploring the collection - download the first chapter of every title for free.

This content was downloaded from IP address 38.72.212.19 on 09/11/2019 at 02:58

# Production of solketal (2,2-Dimethyl-1,3-dioxolane-4-methanol) from glycerol and acetone by using homogenous acidic catalyst at the boiling temperature (preliminary study)

Mahreni<sup>a\*</sup>, Tjukup Marnoto<sup>a</sup>, Muhamad Maulana Azimatun Nur<sup>a,b\*</sup>

<sup>a</sup>Chemical Engineering Department, Faculty of Industrial Technology, Universitas Pembangunan Nasional "Veteran" Yogyakarta, Yogyakarta, Jl. SWK 104, Condongcatur, Sleman, Yogyakarta, Postal code: 55281, Indonesia

<sup>b</sup>Energy and Sustainability Research Institute Groningen, University of Groningen, Nijenborgh 7, Groningen, Postal code: 9747 AG, The Netherlands


\*corresponding author: [mahreni@upnyk.ac.id](mailto:mahreni@upnyk.ac.id)

**Abstract.** Currently, solketal is produced from glycerol and acetone by using heterogeneous catalyst. However, a solid heterogeneous catalyst is not preferable since water contained in the glycerol, is adsorbed on the surface of the catalyst. Water could act as inhibitor in the reaction and lowering the activity of the catalyst. Therefore, homogenous acid catalyst is proposed to avoid the inhibition during the reaction. The aim of this research was to utilize sulphuric acid as the homogenous acid catalyst, to explore the effect of the mole ratio glycerol:acetone to the conversion, and determine the entropy and enthalpy of the reaction. The process was carried out in a three neck reactor equipped with a heater, temperature control, cooler and stirrer. The reaction conditions were set at a constant boiling temperature, the reaction time was varied at 4 - 12 h, and the mole ratio of acetone to glycerol was varied in the range of 2:1 - 7:1. Results indicated that the highest conversion (>80 %) was recorded at 62°C, 10 h, and 6.9:1 mole ratio. The conversion of glycerol to solketal was influenced by mole ratio which is consistent to Lechatelier principle. From the entropy ( $\Delta S = 280.02 \text{ J. mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) and enthalpy ( $\Delta H = 95.948 \text{ J. mole}^{-1}$ ), it can be concluded that the reaction of solketal formation was exothermic.

*Keywords:* acetone; catalyst; glycerol; solketal; sulphuric acid;

## 1. Introduction

Currently, the production of renewable energy is increasing worldwide. Fossil fuels, which are non-renewable fuels, and the problem of environmental pollutions have driven the demand of the renewable energy [1], [2] [3]. Indonesia is well known as the largest palm oil producer in the world. Recently, biodiesel produced from the palm oil is growing rapidly. Biodiesel is an ester of triglycerides and alkyl is produced by transesterification reaction. Biodiesel is an alkyl ester often named FAME (Fatty acid methyl ester) is produced by the transesterification of oil or fat with alcohol

 Content from this work may be used under the terms of the Creative Commons Attribution 3.0 licence. Any further distribution of this work must maintain attribution to the author(s) and the title of the work, journal citation and DOI.  
Published under licence by IOP Publishing Ltd

in an alkaline atmosphere. However, during the mass scale production, the presence of glycerol as a byproduct is also generated. This condition have impacted on the price of glycerol that drops drastically due to overproduction. Utilization of glycerol to high value products seems promising to avoid this problem. One of the promising derivative products from glycerol is solketal which is potential as an additive fuel [1],[2],[3].

Solketal is commonly produced by reacting glycerol and acetone using heterogeneous catalyst with or without the presence of solvents [4] [5]. However, the presence of water in glycerol needs to be avoided. Latest researcher reported that water could generate reverse reaction and lowering the activity of heterogeneous catalysts in the reaction [5] [6]. Another problem is the conversion of glycerol to solketal which is still low. To obtain high conversions of glycerol, excess amount of acetone could be supplied or by removing the water generated during the reaction continuously [7]. Previous research employed microwave assisted and solvent free reaction to avoid the presence of water [5]. However, the method is not suitable to be used at the large scale production. Based on this case, the utilization of homogenous acid catalyst such as sulphuric acid seems promising since water could not compete with the catalyst. However, based on our knowledge, the utilization of the sulphuric acid as the catalyst to produce solketal is still not explored so far.

The objective of this study was to determine the thermodynamic parameters such as entropy and enthalpy of the production of solketal from acetone and glycerol by using homogeneous acid catalyst at the boiling temperature without solvent. In the preliminary study, the condition of equilibrium was studied. Subsequent studies of the reaction were then carried out at a variation of the mole ratio (acetone / glycerol) in various ranges (2: 1 - 7: 1) mol/mol at a mixed boiling temperature for 9-12 h or until the conversion is constant. In this study, the reaction was carried out at the boiling temperature without solvent, in order to reduce reaction time and cost.

## 2. Material and methods

### 2.1 Material

Glycerol (85% w/w purity) and acetone (96 % w/w purity) were purchased from Sigma-Aldrich. Sulphuric acid (98% w/w purity) was used as the catalyst. Sulfuric acid was selected as the catalyst due to high tolerance of water.

### 2.2. Synthesis of Solketal from Glycerol and Acetone

Acetone and glycerol at different mole ratios were mixed in a three-neck flask equipped with temperature controllers, stirrers, thermometers and condensers. The weight ratio of the catalyst to reactant was 2% w/w. At the same time, the cooling water was recirculated to condense the vapor to return to the three-neck flask. Initial reaction time (0 h) was determined when the reactant reached boiling temperature of the mixture. The reaction was run at a constant temperature for 4 -12 h. At the end of reaction, excess acetone was separated from the mixture by using distillation at 56°C. Excess acetone collected from distillation was measured to determine the density, purity and mole of acetone. Glycerol conversion was calculated indirectly by using mole of excess acetone. Analysis of the product was performed at any reaction time. Fourier Transform Infra Red (FTIR) analysis was performed to prove the chemical structure of the solketal.

### 2.3. Analysis

*2.3.1. Analysis of chemical structure of Solketal using FTIR.* In this study, FTIR spectrophotometer (Paragon 1000PC Perkin Elmer) was used to analyze the functional groups of solketal molecules that had been produced by the reaction. Analysis was performed to identify the presence of functional groups which was characterized in the form of spectra.

2.3.2. *Determination of glycerol conversion.* Equation 1 and 2 were used to determine the conversion of the reaction. The mole acetone reacted was determined by calculating the mole of acetone before and after the reaction. Glycerol conversion was calculated based on the number of acetone moles used to react with glycerol.

$$x = \frac{[G]_0 - [G]_t}{[G]_0} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$[G]_0 - [G]_t = [A]_0 - [A]_t \quad (\text{Eq. 2})$$

where x is conversion of glycerol,  $[G]_0$  is the initial mole of glycerol,  $[G]_t$  is the mole of glycerol at certain time,  $[A]_0$  is the initial mole of acetone, and  $[A]_t$  is the mole of acetone at certain time.

2.3.3. *Determination of thermodynamic parameters* The equilibrium reaction is a two-way reaction in which each product formation is always followed by the decomposition of the product back into a reactant. When the rate of product formation is equal to the rate decomposition of a product, the equilibrium condition is achieved. A desirable high reactant conversion is achieved when the reaction of product formation is faster than the product decomposition reaction. There are several methods for shifting the reaction to the formation of the product: among others are one of the reactants is made in excess concentration so that the reaction shifts toward the formation of the product. In this study, one of the reactants ie acetone is made excess. In this study, the mole ratio of acetone: glycerol was varied in the range of 2: 1 to 7: 1.

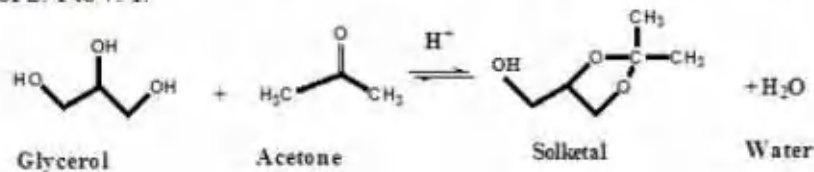
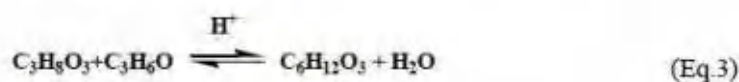


Fig. 3. The reaction of Solketal production from Acetone and Glycerol [4]

In a more concise form the solketal formation reaction were written in the form of a molecular structure as in Eq.3 and 4.



Where A is glycerol, B is acetone, C is solketal and D is water. Limiting reactan is set to A. The reaction rate was expressed in Eq 5.

$$-r_A = k_1 C_A^a C_B^b \rightleftharpoons k_2 C_C^c C_D^d \quad (\text{Eq. 5})$$

$$M = \frac{N_{\text{initial}}}{N_{\text{final}}} \quad (\text{Eq. 6})$$

For a liquid phase reaction, the thermodynamic equilibrium can be expressed as an equilibrium concentration ( $K_C$ ) using Eq. 7, Eq. 8, and Eq. 9.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{Eq. 7})$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_C \quad (\text{Eq.8})$$

Where  $K_C$

$$K_C = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C_C]^c [C_D]^d}{[C_A]^a [C_B]^b} \quad (\text{Eq.9})$$

Entropy and enthalpy was determined from the equation (Eq. 10)

$$\ln K_C = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (\text{Eq.10})$$

Where  $\Delta S^0$  is the standard entropy at 298 K in the unit of  $(kJ \text{ mol}^{-1} K^{-1})$ ,  $\Delta H^0$  is the standard enthalpy at 298 K  $(kJ \text{ mol}^{-1})$ , R is the universal gas constant  $(kJ \text{ mol}^{-1} K^{-1})$  and T is reaction temperature (K).

Equilibrium constant  $K_C$  is a function of product concentration and reactant concentration at equilibrium condition (Eq.9). Therefore, concentrations equal to moles ( $C_{i,eq}$ ) was determined if the conversion at equilibrium conditions was known as shown in Eq.11

$$C_{i,eq} = \frac{N_{i,eq} \times 1000}{V_m} \text{ (mole } l^{-1}) \quad (\text{Eq. 11})$$

where  $N_{i,eq}$  = mole of  $i$  component at equilibrium condition,  $V_m$  is the volume of solution in the reactor (ml).

In this study the glycerol mole at equilibrium ( $N_{A,eq}$ ) was expressed by Eq. 12

$$N_{A,eq} = N_{A0} - N_{A0} x_{eq} \quad (\text{Eq. 12})$$

Where  $N_{A0}$  is mole of glycerol at the time of reaction ( $t = 0$ ),  $x_{eq}$  is the conversion of glycerol at the equilibrium condition. Mole of other components at equilibrium conditions can be calculated on the basis of the equation. When the reaction is in an equilibrium state, the component concentration is expressed as a mole of acetone =  $C_{B,eq}$ , mole of glycerol =  $C_{A,eq}$ , mole of Solketal =  $C_{C,eq}$  and mole of water =  $C_{D,eq}$ , where the concentration of each component was determined using the equation (Eq.13- Eq. 16),

$$N_{B,eq} = N_{B0} - N_{A0} x_{eq} = N_{A0} (M - x_{eq}) \quad (\text{Eq.13})$$

$$N_{C,eq} = N_{C0} + N_{A0} x_{eq} \quad (\text{Eq. 14})$$

$$N_{D,eq} = N_{D0} + N_{A0} x_{eq} \quad (\text{Eq.15})$$

$$K_C = \frac{C_{C,eq}^c C_{D,eq}^d}{C_{A,eq}^a C_{B,eq}^b} \quad (\text{Eq.16})$$

In this study  $K$  (the equilibrium constant) was calculated by the conversion of glycerol which was analyzed at the varied reaction time. Glycerol conversion was shown in the Table 3. The concentration of components in the mixture was analyzed indirectly by separating unreacted acetone. Reacted acetone to glycerol was determined by calculating the difference of moles before and after the reaction. In accordance with the stoichiometry, the amount of reacted acetone mole is equal to glycerol. In this research, the initial glycerol concentration was set to  $C_{A0}$  = mole/ liter.



### 3. Result and Discussion

#### 3.1. Analysis of solketal formation

The chemical structure of the solketal was shown in Figure 1 [8]. The result of FTIR showed the absorption of compounds at different wavelengths (Figure 2). The chemical chain structure of the solketal compound was listed in Table 1. Results showed that the chemical structure of the solketal was composed from carbon compound with two ethers (-O-) group attached to one carbon atom (C) tertiary.

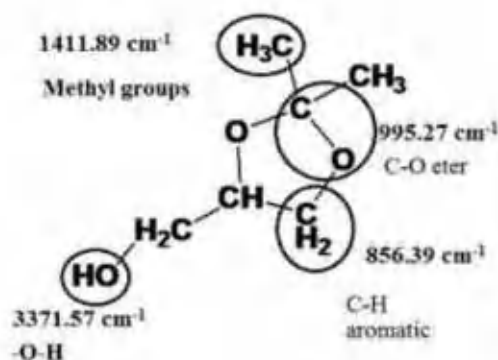


Figure 1. The chemical structure of solketal and the wave number that indicating the specific functional group of the molecule [4]

Figure 2 proved that the solketal formed was marked by the FTIR peak at the wave number of  $995.27 \text{ cm}^{-1}$ . It was also indicated by the NIST in Table 1. The product solketal was also shown by the peak of FTIR at  $856.39 \text{ cm}^{-1}$  indicating the presence of an aromatic C-H function group possessed in the structure of solketal. The absorbance peak of the OH (hydroxyl) group appeared on the wave number of  $3.371 \text{ cm}^{-1}$  and the methyl group at the wave number  $1.411 \text{ cm}^{-1}$ . From the analysis it can be concluded that solketal was formed by reacting the acetone and glycerol by using sulphuric acid as the catalyst.

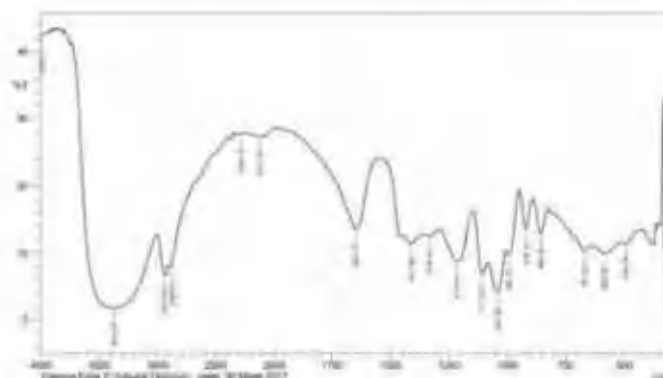


Figure 2. Analysis of the solketal molecular structure using FTIR

Tabel 1. Result of FTIR analysis of Solketal

| Wave number (cm <sup>-1</sup> ) | Wave Number of Fungtional group of Solketal From Reference (NIST) | Functional Groups               |
|---------------------------------|---|---------------------------------|
| 671.23                          | -   | C-H aromatic                    |
| 856.39                          | 875   | C-H aromatic                    |
| 918.12                          | 900   | C-H aromatic                    |
| 995.27                          | 995   | C-O eter conjugation            |
| 1041.56                         | 1100  | C-O eter conjugation            |
| 1111.0                          | 1200  | C-O eter conjugation            |
| 1219.01                         | 1250  | C-O eter conjugation            |
| 1334.74                         | -   | -                               |
| 1411.89                         | 1375  | Methyl groups                   |
| -                               | 1475  | C-H aromatik                    |
| -                               | 1740  | C=O aldehyda                    |
| 1651.07                         | -   | C=O (Amida) and<br>C=C (Alkane) |
| 2283.72                         | -   | -                               |
| 2885.51                         | 2800-2900   | C-H aldehyda weak               |
| 2931.8                          | 2999  | Alkil groups                    |
| 3371.57                         | -   | embed O-H                       |
|                                 | 3650-3600   | Free O-H                        |

### 3.2. Determination of thermodynamic parameters

The reaction in solketal synthesis using acetone and glycerol feedstock is equilibrium reaction. Chemical equilibrium is a state where there is no chemical reaction occurring between the various objects, or any transfer of matter from one part of the system to another part due to any kind of diffusion. Thus, during chemical equilibrium, the chemical potential of the various systems remains constant. The chemical equilibrium changes if there are changes in the reaction conditions such as pressure, temperature and concentration of components present in the reaction system. Equilibrium condition does not necessarily mean that reactants and products are present in equal amounts. It means that the reaction has reached a point where the concentrations of the reactant and product are unchanging with time because the forward and backward reactions have the same as can be seen in Figure 3. The thermodynamic parameter relating to chemical equilibrium is Gibbs free energy. Gibbs energy must be negative to drive the reaction. Gibbs energy in positive value means the reaction is very slow and the chemical process becomes uneconomical. Factors affecting Gibbs free energy are pressure, temperature and activity or concentration. The availability of chemical reaction can be seen from the equilibrium constants value. The equilibrium or  $K_C$  constants value depends on the free energy of Gibbs and changed through changing reaction conditions such that one of the reactants is made excessively beyond the stoichiometric requirement.

In this research, the effect of the mole ratios to the equilibrium constants was shown in Table 3 and Table 4. The equilibrium constants were proportional to the mole ratios. This results were also in accordance to Lechatelier principle which the reaction rate is proportional to the concentration of the reactants. The greater the concentration of the reactant supplied, the greater the rate of the reaction and the greater the equilibrium constants obtained.

Table 2 and Table 3 showed the conversion of glycerol under equilibrium conditions. Based on the result, the conversion was proportional to the mole ratio (Table 3). This is also in accordance with Lechatelier principle that the reaction is shifted to a smaller concentration until constant equilibrium is reached. Table 2 showed that the conversion was affected by the mole ratio of acetone and glycerol

which were proportional. The concentration increased when the value mole ratio was greater. The effect of the mole ratios to the equilibrium constants can be found in table 4.

Table 2. The result of reaction analysis at mixed boiling temperature at fixed reaction time 12 hours. Variation of Acetone / Glycerol mole ratios and reactant concentration at initial time.  $V_{A0}$ = Volume of Glycerol,  $V_{B0}$ = Volume of Acetone,  $\rho_A$ = Density of Glycerol,  $F_A$  = Purities of Glycerol,  $\rho_B$ = Density of Acetone,  $F_B$ = Purities of Acetone,  $W_A$ = Weight of Glycerol,  $W_B$ = Weight of Acetone,  $N_{A0}$ = Mole of Glycerol at initial,  $N_{B0}$ = Mole of Acetone at initial,  $V_T$ = Total volume,  $C_{A0}$ = Concentration of Glycerol at initial,  $C_{B0}$ = Concentration of Acetone at initial.

| $V_{A0}$<br>(ml) | $\rho_A$<br>(gr/ml) | $F_A$ | $V_{B0}$<br>(ml) | $\rho_B$<br>(gr/ml) | $F_B$ | $W_A$<br>(gr) | $W_B$<br>(gr) | $N_{A0}$ | $N_{B0}$ | $V_T$ | $C_{A0}$<br>(mole/l) | $C_{B0}$<br>(mole/l) |
|------------------|---------------------|-------|------------------|---------------------|-------|---------------|---------------|----------|----------|-------|----------------------|----------------------|
| 73.5             | 1.26                | 0.85  | 156              | 0.78                | 0.96  | 78.72         | 117.41        | 0.85     | 2.02     | 229.5 | 3.72                 | 9.82                 |
| 47.5             | 1.26                | 0.85  | 156              | 0.78                | 0.96  | 50.87         | 117.41        | 0.55     | 2.02     | 203.5 | 2.71                 | 11.08                |
| 37.5             | 1.26                | 0.85  | 156              | 0.78                | 0.96  | 40.16         | 117.41        | 0.44     | 2.02     | 193.5 | 2.25                 | 11.65                |
| 30.5             | 1.26                | 0.85  | 156              | 0.78                | 0.96  | 32.67         | 117.41        | 0.35     | 2.02     | 186.5 | 1.9                  | 12.09                |
| 25.5             | 1.26                | 0.85  | 156              | 0.78                | 0.96  | 27.31         | 117.41        | 0.3      | 2.02     | 181.5 | 1.63                 | 12.42                |

Table 3. The result of reaction analysis at mixed boiling temperature at fixed reaction time 12 hours. Variation of Acetone / Glycerol mole ratios and reactant concentration at equilibrium condition.  $V_B$ = Volume of Acetone at equilibrium,  $N_{B,eq}$ = Mole of Acetone at equilibrium,  $N_{BR}$ = Mole of B react,  $N_{AR}$ = Mole of A react,  $C_{A,eq}$ = Concentration of A at equilibrium,  $x$ = Conversion of Glycerol,  $C_{B,eq}$ = Concentration of B at equilibrium,  $N_{C,eq}$ = Mole of Solketal at equilibrium,  $C_{C,eq}$ = Concentration of Solketal at equilibrium,  $N_{D,eq}$ = Mole of Water at equilibrium,  $C_{D,eq}$ = Concentration of Water at equilibrium,  $K_c$ = Equilibrium constant,  $T$ = Temperature (K).

| $M$  | $V_B$ | $\rho_B$ | $F_B$ | $N_{B,eq}$ | $N_{BR}$ | $N_{AR}$ | $N_{A,eq}$ | $C_{A,eq}$ | $x$  | $C_{B,eq}$ |
|------|-------|----------|-------|------------|----------|----------|------------|------------|------|------------|
| 2.36 | 120.5 | 0.77     | 0.97  | 1.55       | 0.48     | 0.48     | 0.38       | 1.65       | 0.56 | 6.74       |
| 3.66 | 129.6 | 0.77     | 0.97  | 1.65       | 0.37     | 0.37     | 0.18       | 0.9        | 0.67 | 8.12       |
| 4.64 | 133.5 | 0.77     | 0.97  | 1.7        | 0.32     | 0.32     | 0.12       | 0.6        | 0.73 | 8.8        |
| 5.7  | 136.3 | 0.77     | 0.97  | 1.74       | 0.28     | 0.28     | 0.07       | 0.38       | 0.80 | 9.32       |
| 6.82 | 139.5 | 0.77     | 0.97  | 1.78       | 0.24     | 0.24     | 0.05       | 0.29       | 0.82 | 9.8        |

Table 4. The result of reaction analysis at mixed boiling temperature at fixed reaction time 12 hours. Variation of Acetone / Glycerol mole ratios and solketal and water concentration at equilibrium condition

| $N_{C,eq}$ | $C_{C,eq}$ | $N_{D,eq}$ | $C_{D,eq}$ | $K_c$ | $\ln K_c$ | $(1/T) 10^4$ |
|------------|------------|------------|------------|-------|-----------|--------------|
| 0.48       | 2.07       | 1.39       | 6.07       | 1.13  | 0.12      | 2.93         |
| 0.37       | 1.82       | 1.05       | 5.18       | 1.29  | 0.25      | 2.95         |
| 0.32       | 1.65       | 0.92       | 4.73       | 1.48  | 0.39      | 2.97         |
| 0.28       | 1.52       | 0.82       | 4.38       | 1.89  | 0.63      | 2.98         |
| 0.24       | 1.34       | 0.73       | 4.03       | 1.87  | 0.63      | 2.99         |

In this work, each mole ratio was recorded at different boiling temperatures. The larger mole ratio presented, the lower the boiling temperature obtained. When the mole is increased, the composition of acetone is higher than glycerol. This condition resulted lower boiling temperature, which was nearly equal to the boiling temperature of acetone, since the boiling temperature of acetone is lower than glycerol.

The effect of temperature on the conversion and the equilibrium constants can be found in Table 4 and Figure 4. Figure 4 showed that the conversion was proportional to the ratio mole (M). Table 4 also showed that the equilibrium constant is inversely proportional to the temperature. Equilibrium constant was higher when the temperature decreased. This indicated that the reaction was exothermic. This condition is also in accordance with the Lechatelier principle for exothermic reactions stating that the lower the temperature recorded, the faster the reaction occur, and equilibrium constants are increasing.

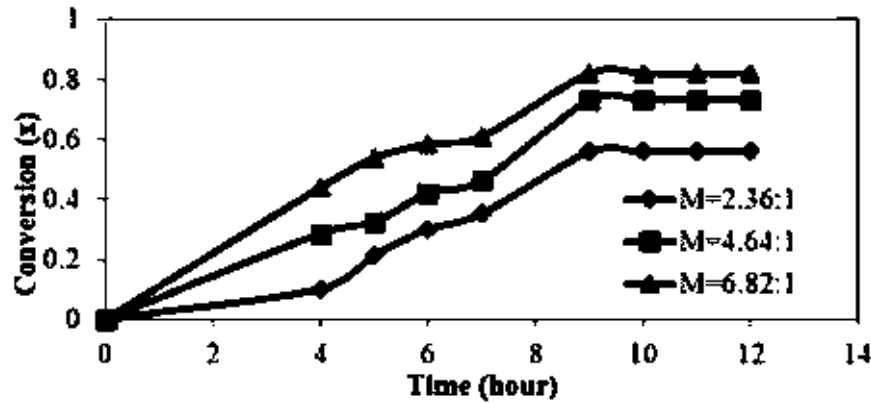


Figure 3 Graph of the relationship between reaction time to Glycerol conversion at different mole ratio of Acetone/Glycerol. The reaction is carried out at a mixed boiling temperature

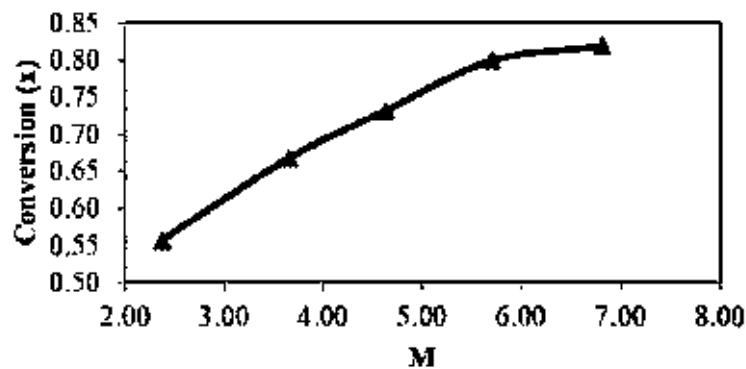


Figure 4. Effect of mole ratio of Acetone / Glycerol to glycerol conversion, at reaction time of ten until twelve hours at mixed boiling temperature.

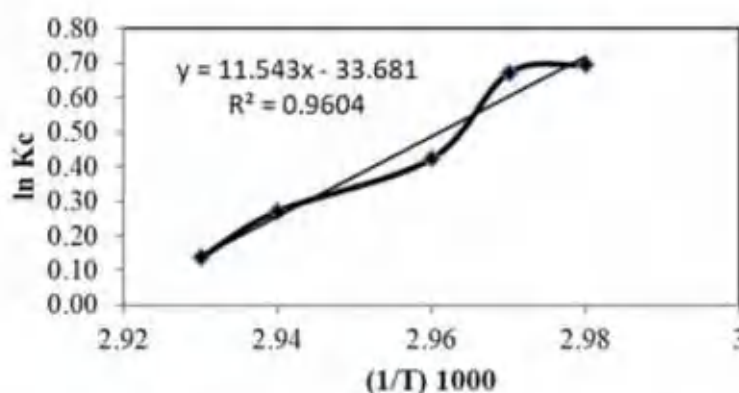


Figure 5 Graph of the relationship between  $\ln Kc$  Vs  $(1/T)$

#### Thermodynamic analysis

Thermodynamic properties (entropy and enthalpy) were predicted by plotting a graph from the experimental data  $\ln Kc$  Vs  $1/T$  ( $K^{-1}$ ) as shown in Figure 5. It is recorded that  $\Delta H/R$  is -11.54 and  $\Delta S^0/R$  is -33.68. Where  $\Delta H^0/R$  is the slope and  $\Delta S^0/R$  is the intercept of trend line of Fig 5. Since the enthalpy of reaction  $\Delta H$  is negative, the reaction is exothermic. This result is also in accordance with previous research [8].

#### 4. Conclusion

This paper reported the preliminary study of solketal synthesized from glycerol and acetone using sulphuric acid as homogenous acid catalyst, at the varies boiling temperature of the mixture without using any solvents. The results of the FTIR analysis showed that the solketal can be synthesized using acetone and glycerol feedstocks in an acidic atmosphere. The reaction reached equilibrium at 10 hours. The highest conversion to glycerol was reached at 84%. The best condition was reached at the mole ratio 6.8:1, 62 °C, and 10 h reaction time. From the thermodynamic parameters,  $\Delta H = 95.948 \text{ J (mole)}^{-1}$  and entropy  $\Delta S = 280.02 \text{ J (mole K)}^{-1}$ , it can be concluded that the reaction in this work was exothermic.

#### Acknowledgement

This project was funded by The Ministry of Research, Technology, and Higher Education (RISTEK DIKTI), Republic of Indonesia with project number 89/UN62.21/LT/IV/2017.

#### References

- [1] Hermida, L., Abdullah, A.Z., Mohamed, A.R., 2015 *J. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, PP. 1223–1233.
- [2] Sanjeev P. Maradur, A.B. Halgeri, Ganapati V. Shanbhag 2015 *J. Molecular Catalysis A: Chemical* 396, pp.47–54.
- [3] Ilgen, O., Yerlikaya, S., Akyurek, F.O., 2016 *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*.
- [4] Kowalska-Kus J, Held A, Frankowski M, Nowinska K 2017 Solketal formation from glycerol and acetone over hierarchical zeolites of different structure as catalysts. *J. Mol. Catal. A Chem.* 426, 205-212.
- [5] Priya SS, Selvakannan PR, Chary KVR, Kantam ML, Bhargava SK 2017 *Mol Catal.* <http://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.03.001>
- [6] Tayade KN, Mishra M, Munusamy K, Somani RS 2015 *Catal Sci Technol.* <http://doi.org/10.1039/c4cy01396d>
- [7] Nanda MR, Zhang Y, Yuan Z, Qin W, Ghaziaskar HS, Xu C 2016 *Renewable and Sustainable Energy Reviews* <http://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.008>
- [8] Nanda MR, Yuan Z, Qin W, Ghaziaskar HS, Poirier MA, Xu CC 2014 *Fuel.* <http://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.09.066>



## International Journal of Science and Engineering (IJSE)

Semarang, September 12, 2019

To : **Mahreni**

*Chemical Engineering Department, Faculty of Industrial Engineering, UPN  
"Veteran" Yogyakarta - Indonesia*

*Subject : Acceptance letter of an article on IJSE Journal*

Dear Author(s),

Herewith pleasure to inform you that we have received and reviewed your revised article entitled "**Production of solketal ((2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl) methanol) from glycerol and acetone using solid acid catalyst ( $H_3PW_{12}O_{40}$ )**" by Mahreni A, Muhamad Maulana A.Z, and Wasir Nuri

We have decided that your article is accepted to be published on IJSE Journal Vol. 13(2) October, 2019. Kindly visit our website <http://ejournal.undip.ac.id/index.php/ijse> for tracking your article.

Thank you for publishing with IJSE Journal.

Editor in Chief

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Budiyono', written over a horizontal line.

**Prof. Dr. Ir. Budiyono, MSi**

## **Production of solketal ((2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl) methanol) from glycerol and acetone using solid acid catalyst ( $H_3PW_{12}O_{40}$ )**

Mahreni A\*, Muhammad Maulana A.Z, Wasir Nuri

Chemical Engineering Department, Faculty of Industrial Engineering, UPN "Veteran" Yogyakarta

\* Corresponding author

Email: mahreni@upnyk.ac.id

Hp: +628744499208

### **Abstract**

Recently, the utilization of glycerol as the byproduct of biodiesel has increased. Glycerol can be utilized as biofuel sources (hydrogen, ethanol, and methanol), as well as octane booster, polymers, pharmacy, and cosmetic source. In this research, glycerol was used to produce solketal by employing phosphotungstic acid (PWA,  $H_3PW_{12}O_{40}$ ) as homogeneous catalyst. The purpose of this research is to produce solketal from glycerol and acetone by varying reaction times (4-7 h) and temperatures and measure the selectivity and the conversion values. The reaction was occurred on a three neck flask equipped with a heater, temperature controller, mixer and condenser. The reactants were used on a ratio of acetone: glycerol: ethanol as 3:1:1. From the GC-MS result, we conclude that the best condition for the production was acetone: glycerol (3:1), at the temperature of 65 °C. and the reaction time of 4 h which resulting 87% conversion of glycerol and 100% selectivity of solketal. We purpose that PWA is a potential acid catalyst on the production of solketal.

### **Introduction**

Recently, the increasing of biodiesel production generates the higher amount of glycerol as the byproduct. Glycerol is a potential source for (i) biofuels, (ii) additives such as acetin and ester glycerol (Sañlaja Gadamssettiet al, 20115) (Maraisa Gonçalves et al, 2016); (Maraisa Gonçalves et al, 2016), ether glycerol (Swetha Sandesh et al. 2015), glycerol formal and (iii) other precursor bio-based chemicals from glycerol such as acrolein and glycerol carbonate (Castanheiro J.E. et al. 2019); (Zheng et al., 2018; Manjunathan et al., 2015; Nda-Umar et al., 2019). One of the promising products from glycerol is the additives which is important on boosting the octanand cetane number of

gasoline. Usually, the additive was added in a small concentration to decrease hydrocarbon, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, preventing corrosion, and repairing viscosity on the gasoline (Nanda et al., 2014; Nda-Umar et al., 2019).

Recently, the production of bioadditive has increased compared to petroleum additive due to the sustainability issue of petroleum additive which is produced from fossil fuel (Betiha et al 2015); (Ertan Alptekin et al 2017); (Márcio José da Silva et al. 2016).. Solketal is considered as bioadditive which is produced from glycerol that is potential to replace the production of petroleum additive. Solketal is odorless, colorless, easily dissolved in water, and stable at room temperature. Due to the lower toxicity, solketal is more preferable on the cosmetic industry (Sandesh et al., 2015) The high oxygen content in solketal is also beneficial on the increasing of cetane number in gasoline (Malaya et al., 2016). Nowadays, solketal can be produced by employing acid catalyst on the reaction of glycerol and acetone (Aghbashlo et al., 2018), glycerol and alcohol (Veiga et al., 2017), as well as glycerol and aldehyde. One of the promising acid catalyst which can be used in the reaction is phosphotungstic acid (PWA) (Yuyan Li et al. 2015); (Sharifah et al. 2015); (Chetana R. Patil et al 2017). The catalyst can easily diluted to glycerol and acetone (Ferreira et al. 2010). Thus, the reaction can be occurred in homogeneous phase. In addition, the separation of the catalyst from the product can be done by neutralizing the pH by using basic compounds and followed by distillation. However, based on our knowledge, the utilization of PWA on the production of solketal has not well explored so far. The purpose of this research was to study PWA on the production of solketal by reacting glycerol and acetone by approaching the best reaction time, the maximum value of the conversion and the selectivity.

#### Material and methods

In this research, glycerol (96%), acetone (98%), ethanol (96%), and PWA (p.a) Keggin type structure (Saikia et al, 2015); (Ma et al, 2017) were obtained from Multi Kimia Raya, Yogyakarta. The chemicals were used without any pretreatments. The experiment was conducted in a two sub sequent phase; the ketalization reaction which produces solketal using PWA, and the purification by



employing distillation method. The ketalization reaction was done by mixing glycerol, acetone, and ethanol by modifying different ratios: acetone (A): glycerol (G) and ethanol (E) = (3:1:1). The mixtures was reacted in a 500 mL three necked flask, equipped with water bath, temperature controller, condenser, mixer, and thermometer. The mixture was heated at a different values (45, 50, 55, 60, 65° C).

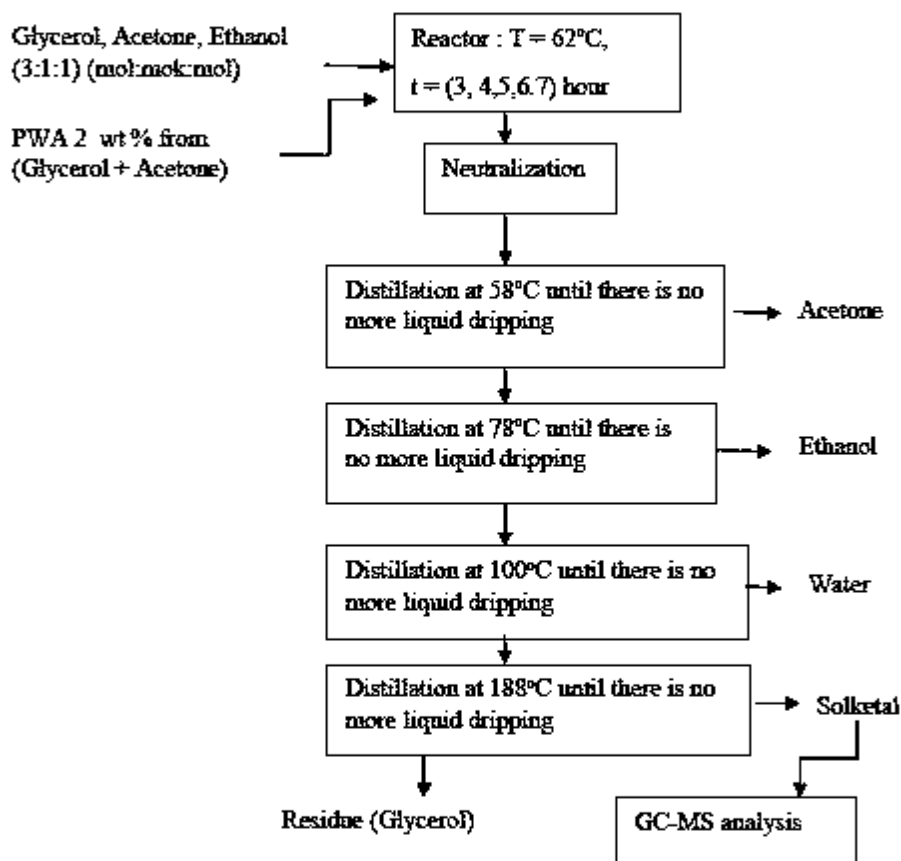


Fig 1. The flow diagram of solketal production from glycerol and acetone in ethanol by using PWA

The temperature inside the flask was maintained during the reaction. The time of the reaction was varied in 4,5,6, and 7 h. After the reaction was stopped, the mixtures was cooled at room temperature. After that, the catalyst in the mixture was neutralized by adding a base compound. The staged distillation was employed to separate the product from the reactant. The first distillation was finished

at 58°C to separate acetone, followed by the second distillation at 78°C to separate ethanol from the mixture. The temperature of the distillation was increased up to 100°C to separate water, followed by 189°C to evaporate solketal. The volume and the mass of solketal were measured to understand the purity of the product. And the quality of solketal was analyzed by using GC-MS (gas chromatography-mass spectrometry) to determine components. The flow diagram of the experiment can be seen in Fig 1.



Fig 2. Experimental setup: Ketalization flask (a) and distillation column (b)

#### 4. GC-MS Analysis

##### *GC MS Method*

The method of analysis using GC MS (Gas Chromatography-Mass Spectroscopy) can measure the type and content of compounds in a sample both qualitatively and quantitatively. This instrument is a combination of two instruments, namely Gas Chromatography which functions to separate compounds into single compounds and Mass Spectroscopy which functions to detect types of compounds based on their fragmentary patterns. Measurements using GC MS are generally only limited to gas or liquid compounds that have a minimum vapor pressure of 10-10 torr.

### *Working Principles of GC MS Instruments*

Samples injected into Gas Chromatography will be converted into the vapor phase and flowed through the capillary column with the help of carrier gas. Separation of mixed compounds into a single compound occurs based on differences in chemical properties and the time required is specific for each compound. Detection takes place in Mass Spectroscopy with the mechanism of shooting compounds by electrons into ionized molecules and recording fragmentation patterns formed compared to the fragmentation pattern of standard compounds as indicated by the percentage of Similarity Index (SI). (<https://btbrd.bppt.go.id/index.php/gcms>)

GC-MS specifications used for analysis: Shimadzu GCMS-QP2010 SE, temperature (5-300) oC, MassAnalyzer: Quadrupole, Scanning speed: 10,000u / sec, span: 1.5-1000 m / z, ionization method: Electron Ionization (EI).

### 3. Result and discussion

In this solketal manufacturing experiment, the overall product has a clear yellowish brass with different yellow quality at different times and reaction temperatures.

The analysis results using GC-MS Gas Chromatography - Mass Spectrometry conducted at the Integrated Laboratory of Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences (FMIPA) of the Universitas Islam Indonesia (UII) were conducted to identify the component habitat and how many components were in the Solketal phase.

Table 1. Solketal physical and chemical properties

|                     |   |
|---------------------|---|
| Density             | 1.063 g/cm <sup>3</sup> at 25°C               |
| Formula             | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub> |
| Molar mass          | 132,16 g/mol                                  |
| Boiling point       | 188-189 °C                                    |
| Flash point         | 80 °C   |
| IUPAC ID            | (2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl) methanol     |
| Solubility in water | dissolved                                     |
| Colour              | Colorless                                     |
| Smell               | No smell                                      |

(<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>)

Glycerol is a viscosity liquid that has a greater viscosity compared to water. Boiling temperature of glycerol is 290°C. Glycerol is also insoluble in Acetone. High viscosity and insoluble glycerol in Acetone make the glycerol and acetone mixture form a heterogeneous mixture. Reactions of heterogeneous phase are not desirable because there are barriers to mass transfer which will slow the reaction. In order for the reaction to be homogeneous, it requires a solvent that can dissolve Glycerol and Acetone. The selected solvent is ethanol. Ethanol function in addition to solvent media as well as diluents to reduce the viscosity of glycerol. Problems that arise Ethanol can react with Glycerol to produce a by-product product that is not Solketal.

From the results of the preliminary research, it was found that the reaction of Glycerol and Acetone using Ethanol solvents carried out for 3 hours produced a single Solketal product. However the conversion is still low below 50%, so in this research the reaction time is

extended to determine the best reaction time in Solketal production based on high selectivity and highest conversion.

The mole ratio of Acetone: Glycerol: Ethanol = (3: 1: 1) forms a homogeneous mixture and therefore the reaction takes place in a homogeneous condition. Then the reaction is carried out at the mole ratio of Acetone: Glycerol: Ethanol remains that is (3: 1: 1). The reaction time was varied (4, 5, 6, 7, 8 hours) and the temperature varied from 45, 50, 55, 60, 65 °C. GC-MS analysis was carried out on distillation results at 188°C which was assumed that distillates were dominated by Solketal. The analysis results of GC-MS are quantitative data on the number of components in the sample and the mol percent of each component in the sample. The analysis results of GC-MS at a fixed reaction time of 4 hours and changing temperatures are shown in Table 2.

### **3.1. Effect of temperature reaction on selectivity**

The analysis results of GC-MS as shown in table 2, the reaction carried out for 4 hours with temperature variations (45 to 65°C) showed Solketal 100% product selectivity. The analysis result of GC-MS showed that there was only one peak at a retention time of 2,152 minutes as shown in Figure 3-7

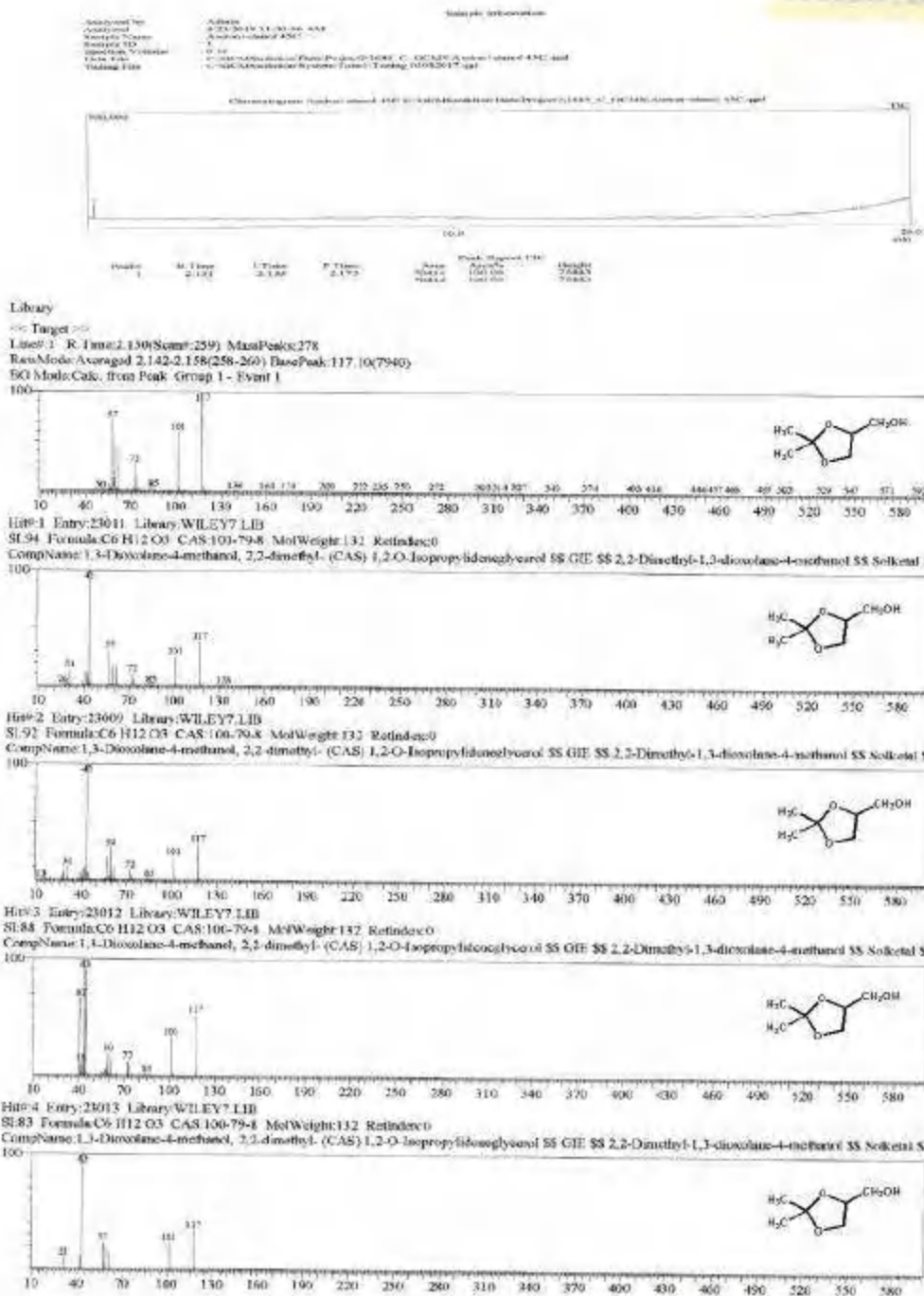


Figure 3. Analysis results of GC-MS of Solketal phase samples at a reaction time of 4 hours and a temperature of 45°C

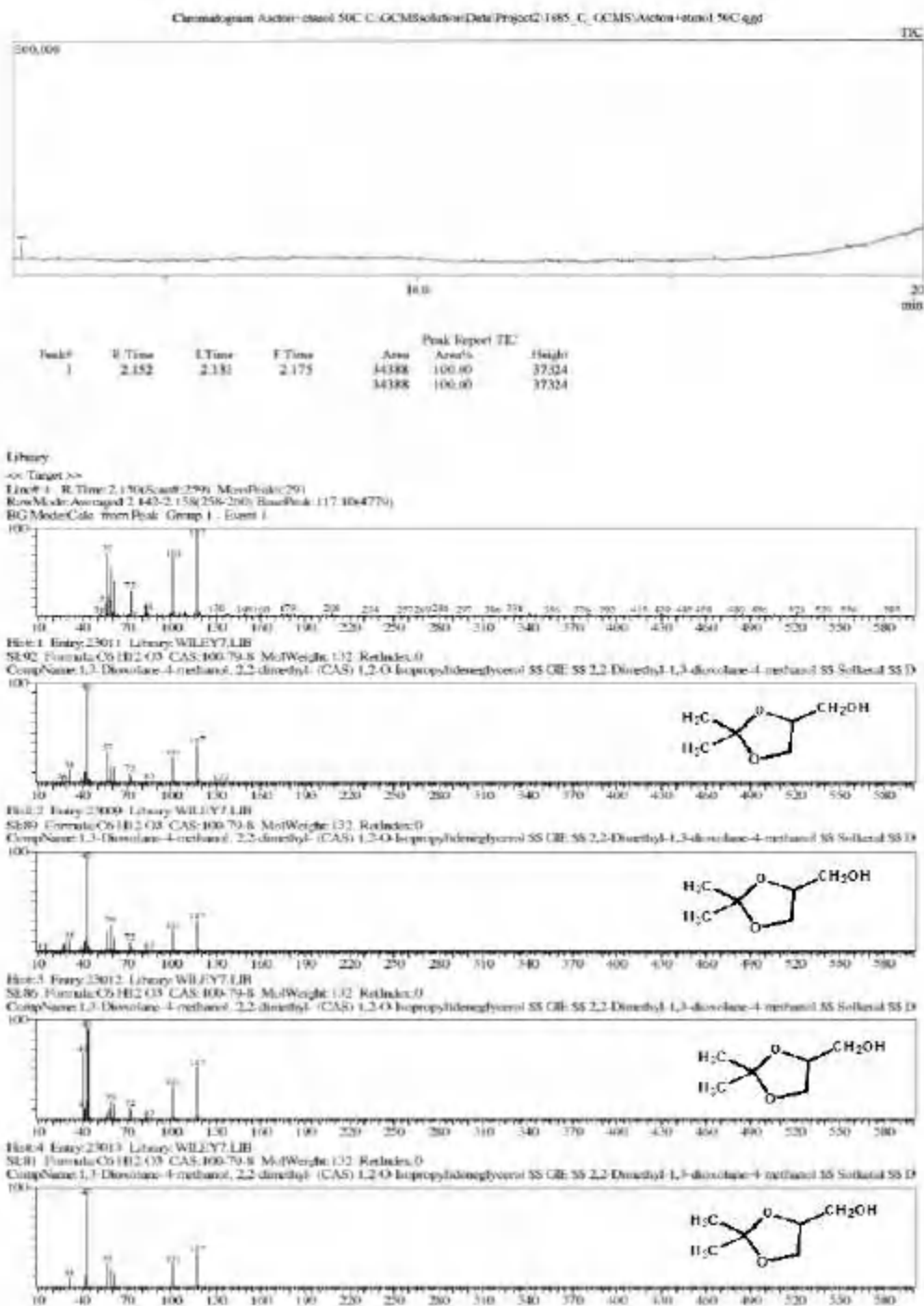
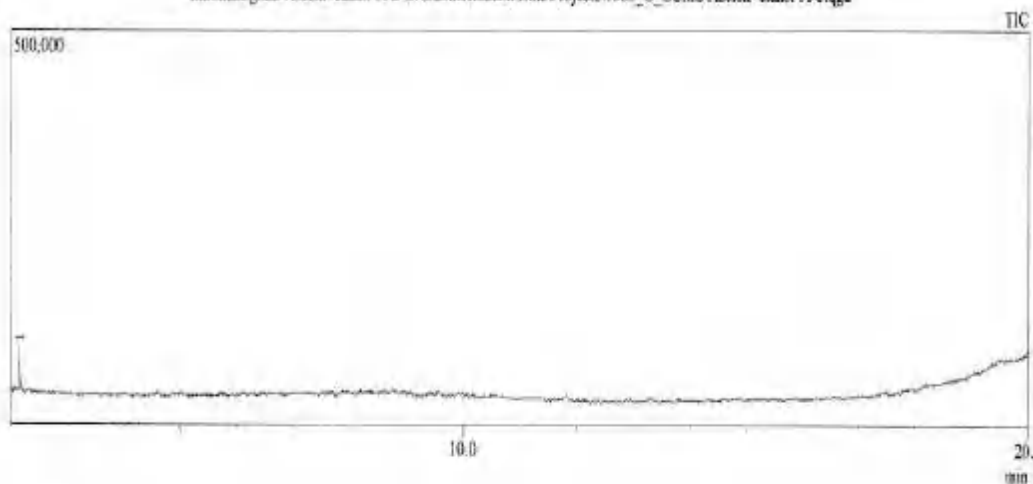


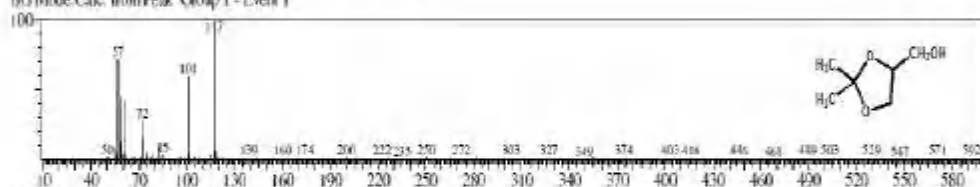
Figure 4. Analysis results of GC-MS of Solketal phase samples at a reaction time of 4 hours and a temperature of 50°C



Library

<< Target >>

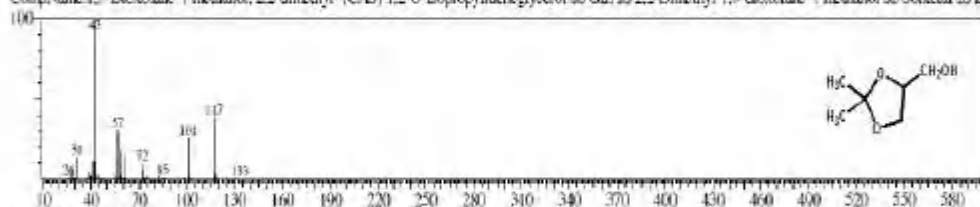
Line# 1 R.Time: 2.150(Scan#: 259) MassPeaks: 278  
 RawMode: Averaged 2 (42-2.158(258-260)) BasePeak: (17,107940)  
 RG Mode: Calc. from Peak Group 1 - Event 1



Hit# 1 Entry: 23011 Library: WILEY7.LIB

SE94 Formula: C6H12O3 CAS: 100-79-8 MolWeight: 132 RetIndex: 0

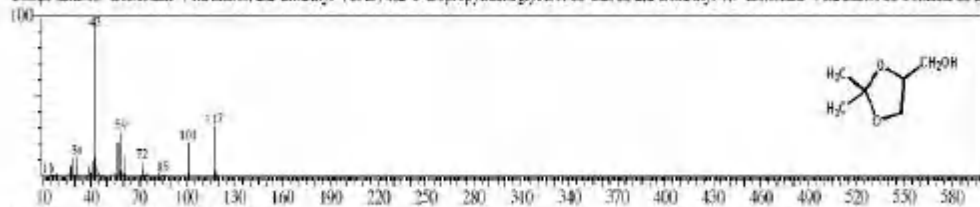
CompName: 1,3-Dioxolane-4-methanol, 2,2-dimethyl- (CAS) 1,2-O-isopropylidene-glycerol SS GE: SS 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolane-4-methanol SS Solketal SS D



Hit# 2 Entry: 23009 Library: WILEY7.LIB

SE92 Formula: C6H12O3 CAS: 100-79-8 MolWeight: 132 RetIndex: 0

CompName: 1,3-Dioxolane-4-methanol, 2,2-dimethyl- (CAS) 1,2-O-isopropylidene-glycerol SS GE: SS 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolane-4-methanol SS Solketal SS D



Hit# 3 Entry: 23007 Library: WILEY7.LIB

Figure 5. Analysis results of GC-MS of Solketal phase samples at a reaction time of 4 hours and a temperature of 55°C

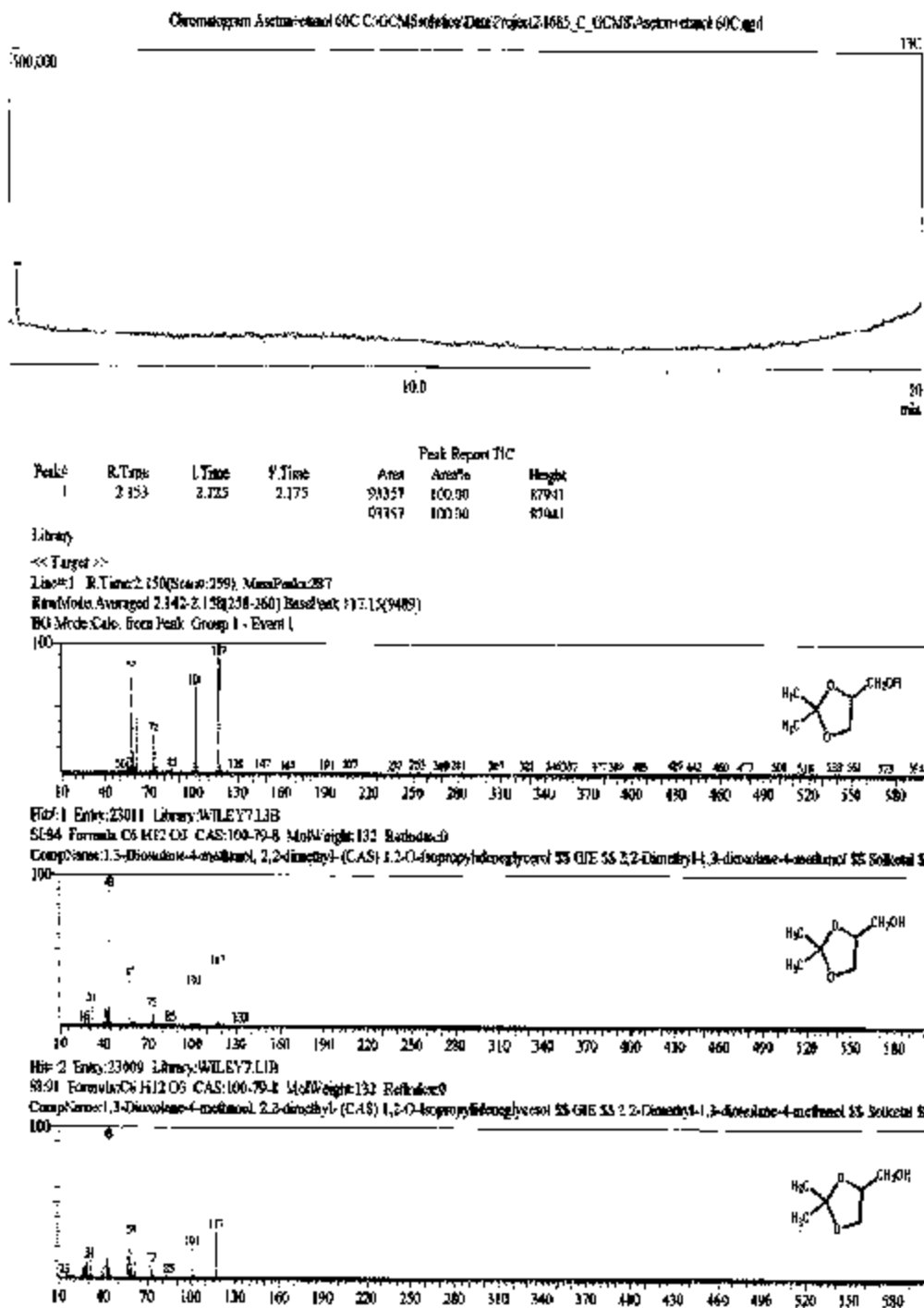
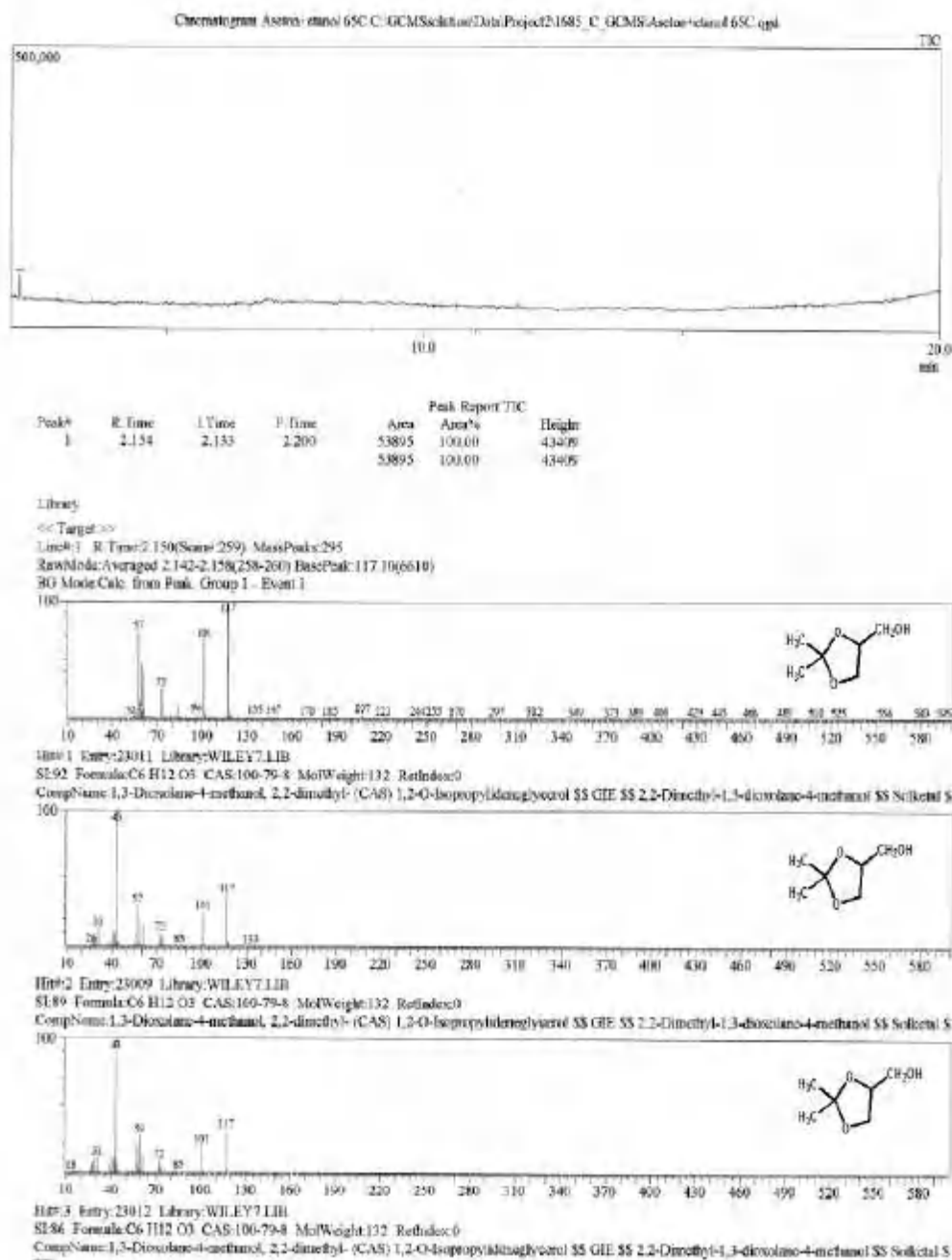


Figure 6. Analysis results of GC-MS of Solketal phase samples at a reaction time of 4 hours and a temperature of 60°C





**Figure 7. Analysis results of GC-MS of Solketal phase samples at a reaction time of 4 hours and a temperature of 65°C**

From the analysis results of GC-MS shown by Figure 3-7, it can be concluded that the reaction of Acetone and Glycerol in ethanol solvents at reaction time of 4 hours and in the temperature range of 45 to 65°C does not form byproducts. Therefore, it can be concluded that the reaction time of 4 hours is the best time if it is based on the selectivity of Solketal.

Glycerol conversion is calculated based on the mole of Glycerol which reacts divided by the initial Glycerol mole. Glycerol moles react to be calculated based on the initial Glycerol moles reduce by moles of glycerol residue. Glycerol moles that have not reacted can be determined by weighing the weight of the glycerol residue. Glycerol Residue is glycerol which does not react. The equation to determine the conversion is shown by equation (4). Where  $X_G$  is the conversion of glycerol,  $G_0$  is the initial glycerol mole,  $G_r$  is the mole of glycerol after reacting.

$$X_G = \frac{[G_0 - G_r]}{G_0} \times 100 \% \quad (4)$$

Table 2 and Figure 1 (a-e) show that the single peak detected at the retention time of 2,152 minutes is the Solketal retention time. This means that the reaction only produces a single product, Solketal. This is evidenced by the analysis results of the GC-MS shown in Figure 3-7. It can be concluded that Solketal selectivity is 100% in reaction conditions up to 4 hours, at reaction temperature (45-65°C). 1-3 hour reaction time is not carried out considering that based on preliminary research carried out previously using sulfuric acid catalysts, 1-3 hours showed a low or uneconomic conversion.

**Table 2. Effect of reaction temperature on Solketal selectivity at mole ratio A: G: E = 3: 1: 1, reaction time of 4 hours using 2% catalyst ( $H_3PW_{12}O_{40}$ , PWA).**

| Reaction Time (hours) | Temperature °C | Solketal selectivity (%) | Retention time (minutes) | Explanation            |
|-----------------------|----------------|--------------------------|--------------------------|------------------------|
| 4                     | 45°C           | 100                      | 2.152                    | There is only Solketal |
| 4                     | 50°C           | 100                      | 2.152                    | There is only Solketal |
| 4                     | 55°C           | 100                      | 2.152                    | There is only Solketal |
| 4                     | 60°C           | 100                      | 2.151                    | There is only Solketal |
| 4                     | 65°C           | 100                      | 2.154                    | There is only Solketal |

A : Aceton G: Glycerol E: Ethanol

### 3.2. Effect of reaction time on selectivity

The reaction time is very influential on the selectivity of Solketal products. The longer the reaction time, the further reaction will occur from the product forming a derivative product from Solketal. Or a non-Solketal side reaction resulting from a reaction between Glycerol and Acetone or unwanted reaction between Glycerol and Ethanol solvents (Paula M. Veiga et al 2017). Glycerol and Ethanol products are Mono alkyl glycerol (MAG) esters, Dialcyl glycerol (DAG) and Trialkyl glycerol (TAG) or triglycerides (Mc Murry, J. 1996). Other sources report the reaction of Glycerol and Ethanol using Zeolite H-ZSM-5 catalyst is an aromatic compound with emphasis on the results as follows: (i) If Glycerol reagent contains water, the reaction of Glycerol and Ethanol will produce a little aromatic compound. (ii). If the reactant only has glycerol and alcohol, it will produce many aromatic compounds. (iii)

When using glycerol / methanol the aromatic product produced is a mixture of xylene and trimethylbenzene. (iv) When using Glycerol and ethanol, the aromatic compounds produced are toluene and xylene. (v) if ethanol dehydration occurs (Hyung Su Jang et al, 2014) The analysis results of GC-MS for the 4 hour reaction time show that the main product is Solketal by not producing a side product other than solketal. In Figure 8 displays the results of GC-MS analysis of Solketal product identity in detail tested three times.

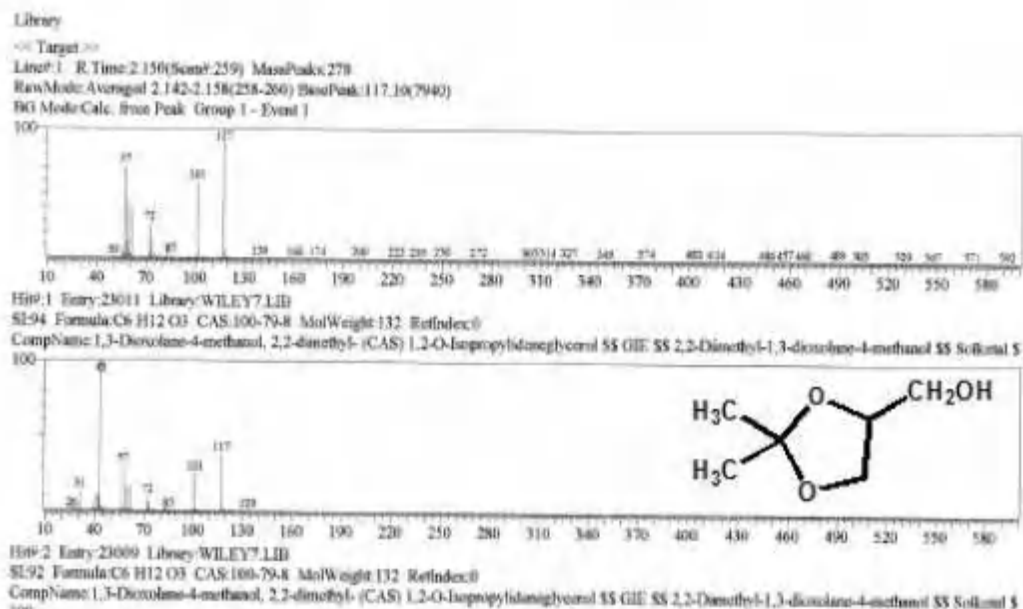


Figure 8. Results of GC-MS analysis of Solketal phase products (Formula: C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> CAS: 100-79-8, mole weight 132). Comp name: 1,3-Dioxolane-4-methanol, 2,2-dimethyl-or (2,2-Dimerhyl-1,3-dioxolane-4-methanol or Solketal. Reaction time 4 hours at reaction temperature 45 to 65 °C

For more details about the chemical structure of the product (Soketal) can be seen in Figure 5.

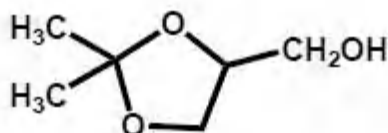


Figure 8. Solketal chemical structure.

Proof of Solketal's chemical structure uses FTIR analysis as shown in Figure 9.

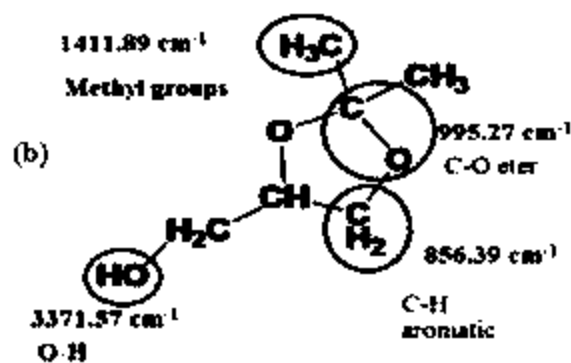
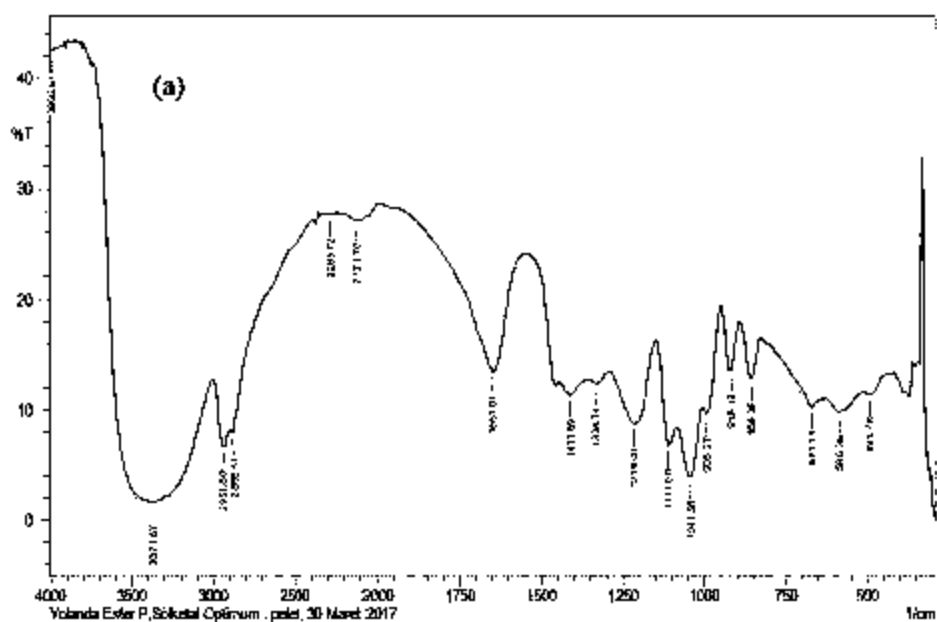


Figure 9. The results of the analysis using FTIR for Solketal products (a) and wave numbers ( $\text{cm}^{-1}$ ) which indicate the existence of a functional group owned by Solketal.

The peak at wave number  $3371.57 \text{ cm}^{-1}$  is the representation of the OH group bound to ethanol. The peak at the wave number  $1411.89 \text{ cm}^{-1}$  is the representation of the methyl group bound to number two carbon atoms in the Solketal compound. The peak at wave number  $995.27 \text{ cm}^{-1}$  is the representation of the C-O ether group and the peak at wave number  $856.39$  is the spectro peak which shows the C-H group

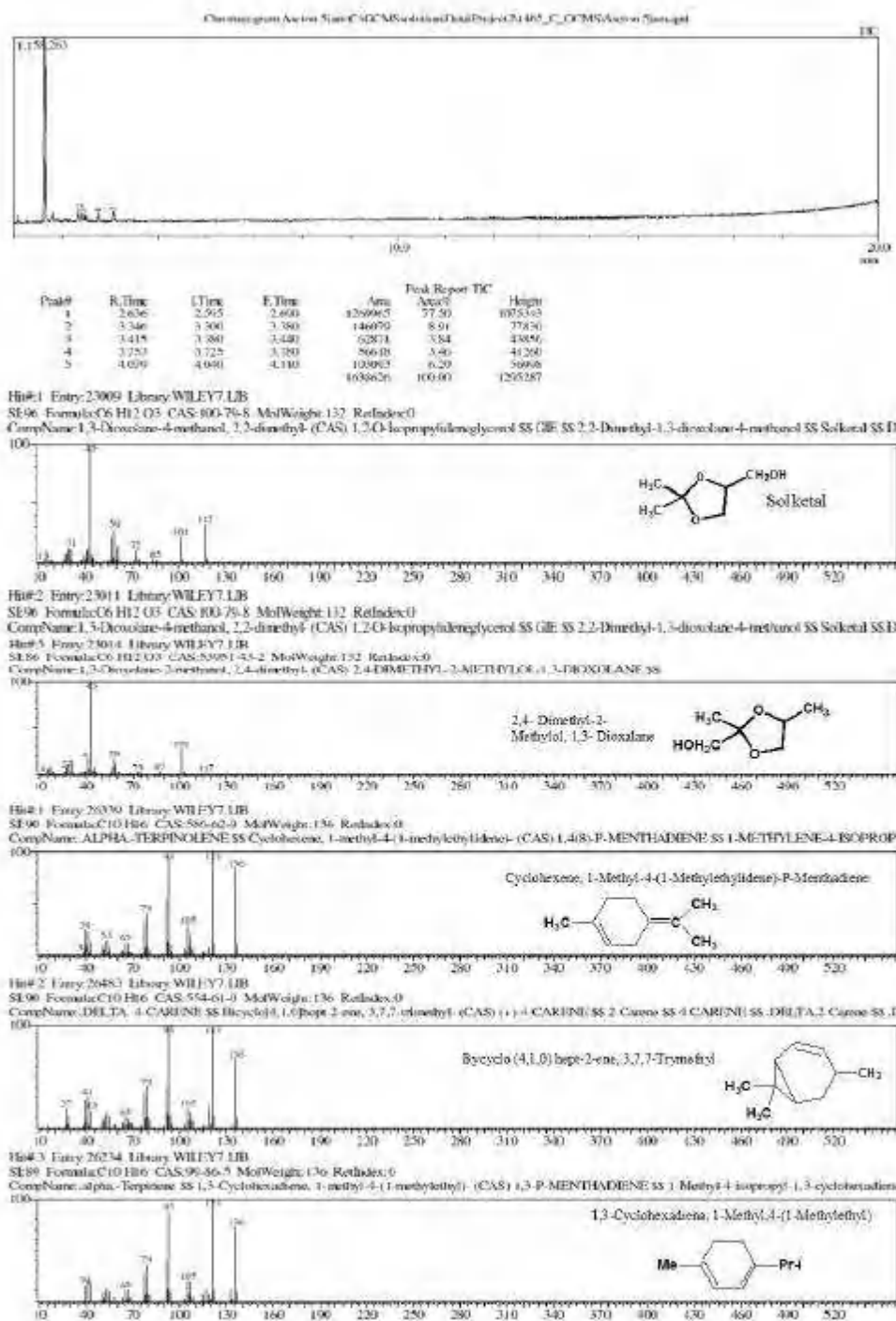
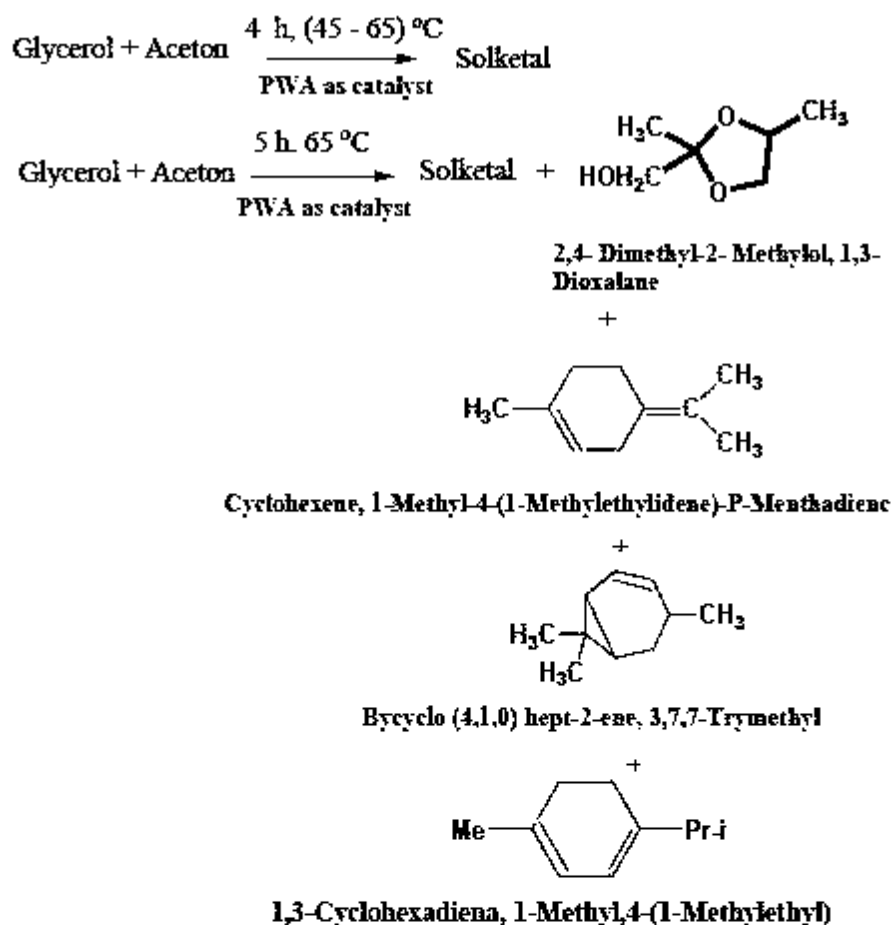


Figure 10. Analysis results of GC-MS of Acetone and Glycerol reactions are reacted at 5 hours and at 65 °C. Produces Solketal products and Solketal derivative compounds



**Figure 11.** Reaction of Glycerol and Acetone in Ethanol solvents with a mole ratio of Acetone: Glycerol: Ethanol (3: 1: 1), at a temperature of 65°C the reaction time is 4 hours and the reaction time is 5 hours.

Figure 11 shows that reaction time has an effect on product selectivity (Solketal). The reaction time at the same temperature is 65°C and the mole ratio is Acetone: Glycerol is the same which is (3: 1) produces a different product. Besides Solketal, other products besides Solketal are also formed, namely 8.91% (2,4-Dimethyl-2-Methylol, 1,3-Dioxalane), 3.54% (Cyclohexene, 1-Methyl-4-(1-Methylethylidene)-P-Menthadiene), 3.46% Bicyclo (4,1,0) hept-2-ene, 3,7,7-Trimethyl and 6.29 (1,3-Cyclohexadiene, 1-Methyl, 4-(1-Methylethyl). Selectivity to Solketal 77%. The product of the reaction at reaction times 4, 5, 6, and 7 hours at different temperatures and the same ratio of moles of reactants and solvents can be seen in Table 3. Products produced at reaction time 5.6 and 7 hours show complex chemical compounds are likely to be compounds of reaction from glycerol and acetone or glycerol and ethanol (Hyung-Su Jang et al, 2017). Hyung reports that glycerol can react with alcohol (Tert butyl alcohol, TBA) and ethanol) with a mole ratio of TBA / Glycerol is equal to 4: 1, at a temperature of 90°C and a reaction time of 4 hours through an etherification reaction. From

the analysis results of GC-MS proves that Glycerol and Ethanol react after the reaction time of 4 hours produces complex compounds as shown in Table 3 and those mentioned above.

**Table 3. List of products produced from the reaction of Acetone and Glycerol in ethanol solvents, with a mole ratio of Acetone: Glycerol: Ethanol (3: 1: 1), 2% PWA catalyst at different times and different temperatures.**

| Temperature (°C) | Reaction time (h) | Mol ratio of Acetone/Glycerol | Product  | Number of components |
|------------------|-------------------|-------------------------------|--|----------------------|
| 45               | 4                 | 3:1                           | Solketal   | 1                    |
| 50               | 4                 | 3:1                           | Solketal   | 1                    |
| 55               | 4                 | 3:1                           | Solketal   | 1                    |
| 60               | 4                 | 3:1                           | Solketal   | 1                    |
| 65               | 4                 | 3:1                           | Solketal   | 1                    |
| 65               | 5                 | 3:1                           | Solketal, 2,4-Dimethyl-2-Methylol, 1,3-Dioxalane, Cyclohexene, 1-Methyl-4-(1-Methylethylidene)-P-Menthadiene, Bicyclo (4,1,0) hept-2-ene, 3,7,7-Trimethyl, 1,3-Cyclohexadiene, 1-Methyl,4-(1-Methylethyl.  | 7                    |
| 65               | 6                 | 3:1                           | Solketal, 1,3-Dioxolane-2-methanol, 2,4-dimethyl, 1,2,3-Propanetriol, 1,3-Dioxolane-4-methanol, Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-, 1,3-Cyclohexadiene, 1-methyl-4-(1-methylethyl)-, Bicyclo[4.1.0]hept-2-ene, 3,7,7-trimethyl, Cyclohexene, 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-,                            | 7                    |
| 65               | 7                 | 3:1                           | 2-Pentanone, 4-hydroxy-4-methyl-, 5,6-Dimethyldecane, O-Decylhydroxylamine, 2-Methylpentanol, o-Xylene (Benzene, 1,2-dimethyl), m-Xylene (Benzene, 1,3-dimethyl), p-Xylol (Benzene, 1,4-dimethyl), m-Xylene (Benzene, 1,3-dimethyl), n-Nonane, n-Tetradecane, Benzene, 1,2-dimethyl (o-Xylene), 1,3-Cyclopentadiene, | 14                   |

---

5-(1-methylethylidene)- (6,6-Dimethylfulvene),  
Acetylcyclohexane, 5-Hepten-2-one, 4,6-dimethyl-

---

For a reaction time of six (6) hours, the results of GCMS analysis can be seen in Table 3. The number of components produced is equal to the reaction time of 5 hours which is seven components but the chemical compounds are different. The longer the reaction time, the greater the number of compounds produced as shown by result of the GC-MS analysis shown in Table 3. When the reaction is run for seven hours, there are 14 kinds of products. Solketal as the desired product is not among the 14 components of the reaction.

### 3.3. Effect of temperature and reaction time on conversion

Conversion of Glycerol to Solketal is influenced by temperature and reaction time. At a reaction time of 4 hours a single product is obtained, namely Solketal. The effect of the reaction temperature on the conversion of Glycerol to Solketal at the fixed reaction time and the different reactions temperature is shown in Table 4.

**Table 4. Glycerol conversion at reaction time of 45°C to 65°C, fixed reaction time of 4 hours. Mole ratio of Acetone: Glycerol: Ethanol (3: 1: 1), using a 2% PWA catalyst**

| Run | T (°C) | Reaction time (h) | X <sub>G</sub> |
|-----|--------|-------------------|----------------|
| 1   | 45     | 4                 | 44.0           |
| 2   | 50     | 4                 | 53.8           |
| 3   | 55     | 4                 | 58.5           |
| 4   | 60     | 4                 | 61.0           |
| 5   | 65     | 4                 | 62.1           |

Table 4 shows that if Glycerol and Acetone are reacted in Ethanol solvents with a mole ratio of Acetone: Glycerol: Ethanol (3: 1: 1), using a Solid Acid catalyst (PWA) for 4 hours at a reaction temperature of 45°C to 65°C can produce Solketal without any by-product or 100% selectivity. Glycerol conversion can be seen that the higher the reaction temperature, the higher the conversion and the highest conversion is obtained at 65°C where glycerol conversion reaches 62.1%.

## 1. Conclusion

The results of GC-MS analysis shows that the reaction time determines the selectivity while the temperature determines the conversion of glycerol. Acetone and Glycerol reactions in Ethanol solvents using PWA catalyst, can produce Solketal with 100% selectivity at the reaction time run for 4 hours at a temperature of 45°C to 65°C. Glycerol conversion is influenced by temperature and reaction time. The effect of reaction temperature on conversion at a fixed reaction time of 4 hours, it can be concluded that the higher the reaction



temperature, the higher the conversion and it is found that at 65°C the highest conversion of glycerol is 62.1%.

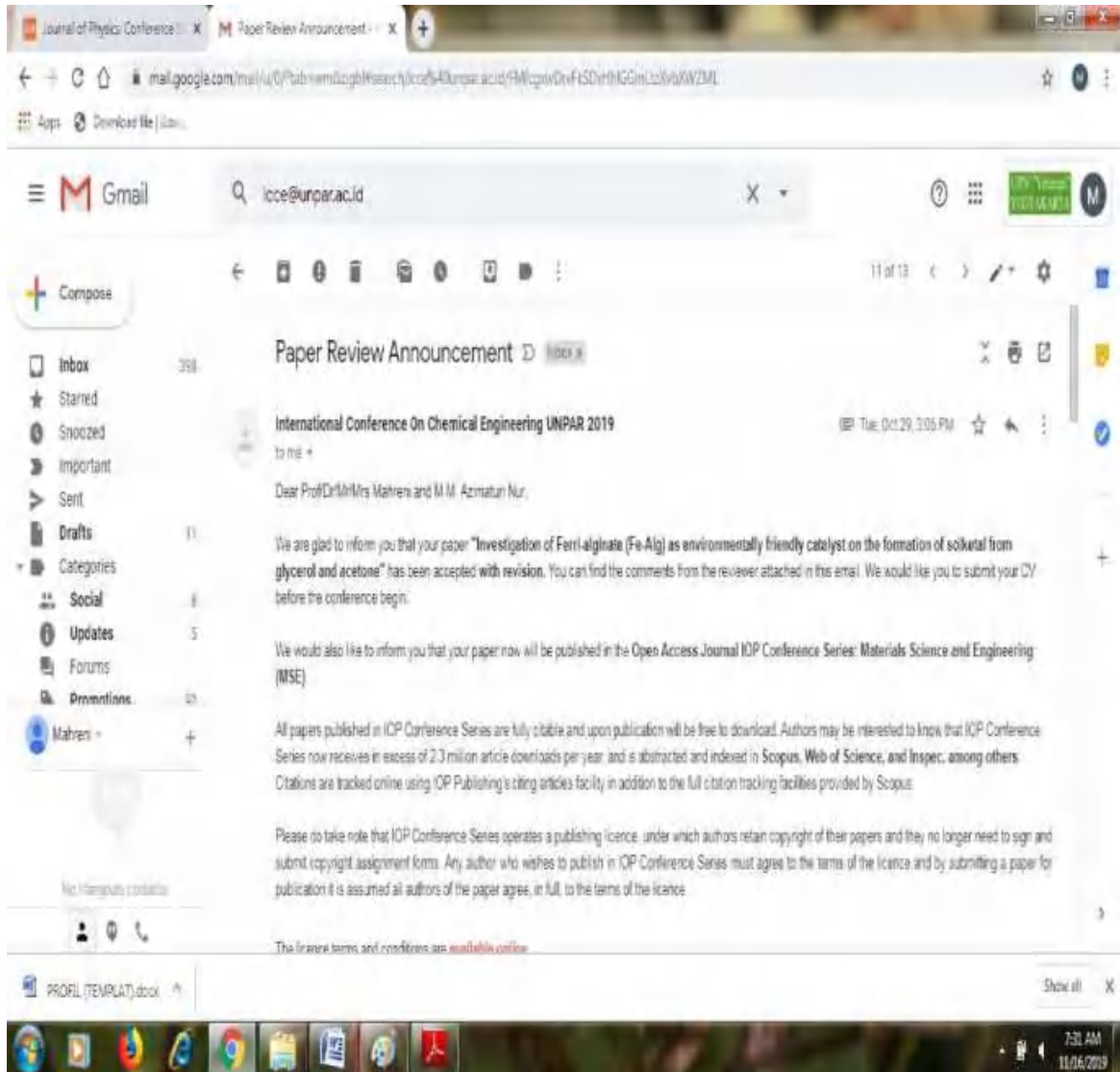
The effect of reaction time on conversion can be concluded, that the best reaction time is 4 hours. If the reaction is carried out more than 4 hours, it will produce a byproduct other than Solketal. The longer the reaction time, the greater the number of products where in the reaction time of 5 hours produces seven kinds of products, the reaction time of 6 hours produces seven kinds of products with different compounds and the reaction time of seven hours produces 14 kinds of products. At the seven hour reaction time no reaction does not produce solketal or selectivity towards the zero solketal.

## REFERENCES

- Aghbashlo M, Hosseinpour S, Tabatabaei M, Rastegari H, Ghaziaskar HS, Multi-objective exergoeconomic and exergoenvironmental optimization of continuous synthesis of solketal through glycerol ketalization with acetone in the presence of ethanol as co-solvent, 2018. *Renewable Energy* (2018), doi: 10.1016/j.renene.2018.06.103.
- Betiha, M.A., H.M.A.Hassan, E.A.El-Sharkawy, A.M.AlSabagh, M.F.Menoufy, H-E.M.Abdelmoniem, A new approach to polymer-supported phosphotungstic acid: Application for glycerol acetylation using robust sustainable acidic heterogeneous-homogenous catalyst, *Applied Catalysis B, Environmental*. 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.09.010>.
- Castan Heiro, J.E., J. Vital, I.M. Fonseca, A.M. Ramos. Glycerol conversion into biofuel additives by acetalization with pentanal over heteropolyacids immobilized on zeolites. *Catalysis Today*. Available online 15 April 2019 In Press. Corrected Proof What are Corrected Proof articles? <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.04.048>.
- Chetana R. Patil, Chandrashekhar V. Rode. Synthesis of diesel additives from fructose over PWA/SBA-15 catalyst. 2018. *Fuel* 217, 38–44. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.12.027>.
- Ertan Alptekin, Mustafa Canakci. Performance and emission characteristics of solketal-gasoline fuel blend in a vehicle with spark ignition engine. *Applied Thermal Engineering*. 2017, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.06.064>.
- Ferreira, P., I.M. Fonseca, A.M. Ramos, J. Vital, J.E. Castanheira, Valorisation of glycerol by condensation with acetone over silica-included heteropolyacids, 2010. *Applied Catalysis B: Environmental* 98, 94–99. doi:10.1016/j.apcatb.2010.05.018.
- Hyung-Su Jang, Kyungbok Bae, Mi Shin, Sung Min Kim, Chul-Ung Kim, Young-Woong Suh. Aromatization of glycerol/alcohol mixtures over zeolite H-ZSM-5. 2014. *Fuel* 134, 439–447. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.05.086>.

### LAMPIRAN 3

## LUARAN PENELITIAN



# Investigation of Ferri-alginate (Fe-Alg) as environmentally friendly catalyst on the formation of solketal from glycerol and acetone

Mahreni<sup>1</sup> and M.M. Azimatun Nur<sup>1,2</sup>

1) Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Universitas Pembangunan Nasional Veteran Yogyakarta

2) Energy and Sustainability Research Institute, Faculty of Science and Engineering, University of Groningen

mahreni@upnyk.ac.id

**Abstract.** Alginate is a naturally occurring anionic carbohydrate polymer which could be coupled with metallic cationic molecules to form heterogeneous catalyst. However, the potency of the heterogeneous catalyst on the production of solketal was not explored. This research was proposed to investigate the potency of Ferri-Alginate (Fe-Alg) as a cheap and environmentally friendly catalyst in the solketal reaction. Fe-Alg was synthesized by reacting FeCl<sub>3</sub> to sodium alginate with different concentrations (0.1 -0.5 M). Fe-Alg catalyst was characterized both on the physical and chemical activity. By using BET analysis, it was indicated that the addition of FeCl<sub>3</sub> concentration increased the surface area of the catalyst. By using TGA/DSC analysis, it was found that Fe-Alg catalyst was stable up to 153°C. From GC/MS analysis, it was found that solketal was formed after the reaction of glycerol and acetone by using Fe-Alg as the catalyst.

## 1. Introduction

Alginate is a naturally occurring anionic carbohydrate polymer which is generally obtained from the cell walls of brown seaweed. Alginate is widely used in food, cosmetic, and pharmaceutical applications [1]. Alginate has a unique characteristic of an anionic molecule and can be combined with metallic ion molecules such as calcium alginate and sodium alginate to form a new molecule [2].

Currently, the development of low cost and environmentally friendly catalyst has increased [3]. Alginate from brown seaweed can be obtained easily, relatively cheap, and the material source is renewable. Furthermore, alginate is considered as non-toxic material for the environment. Alginate as the organic anionic molecule could be coupled with cationic metallic ion to form solid catalyst which is easily separated from the reaction mixtures. Furthermore, the catalyst can be reused, thus, lowering the cost and minimize the waste. For example, Zhang et al. [4] reported that copper (ii) alginate complexes could enhance the conversion value in the esterification of oleic acid. Cheryl-Low et al. [5] showed that aluminum alginate could be used in the esterification of palm fatty acid. However, to the

best of our knowledge, the application of alginate as the anionic catalyst on the ketalization of solketal has not been explored so far.

Previous research mentioned that solketal can be synthesized by using glycerol and acetone on the ketalization process [6]. However, most of the previous researchers were done by using zeolite heterogeneous solid catalyst which is more expensive and could not be renewed [7]. The objective of this research was to investigate a novel ferri-alginate (Fe-Alg) as the cheap and environmentally friendly catalyst on the production of solketal from glycerol and acetone. The catalyst was characterized both in the physical and chemical activity.

## 2. Methods

### 2.1. Catalyst preparation

Brown algae were collected from Ngadean beach, Yogyakarta. Fe-Alg was prepared by washing the algae to remove salt and other impurities by using tap water. The cleaned algae (with known weight) was then soaked in pure water with ratio 1:6 (w/w) for 2 h then pulped homogeneously by using a blending machine. Sodium carbonate was used to extract the pulped algae to obtain the alginate.

Extraction was performed in an extraction tube with volume 50 L equipped with a heater, temperature controller, timer, and mixer. The pulp brown algae were mixed with sodium carbonate (2% w/v) with a ratio of 1:20 (v/v) for 2 h at 80°C. The mixture of algae was then removed by filtering it to obtain alginate filtrate. The filtrate was then cooled to room temperature.

FeCl<sub>3</sub> was varied from 0.1 to 0.5 M to precipitate the alginate extract. The precipitation was done by using titration until the brown color was shown in the precipitated phase. Fe-Alg in the precipitated phase was obtained by using filtration, followed by drying at 80°C until constant weight.

### 2.2. Surface area determination

Brunauer–Emmett–Teller (BET) is widely used to determine catalyst activity by measuring the specific surface area of the catalyst. In this experiment, the surface area of Fe-Alg (904.5 mg) with different concentration was measured by using BET for 201.8 min, by using nitrogen as the gas carrier at output 300°C.

### 2.3. Thermogravimetric / Differential thermal analysis

Thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA) were performed by using TGA-2050 coupled with TGA-2100. Sample (20 mg) was used to determine the values by using aluminum as the holder. The heating rate was set to 10°C min<sup>-1</sup> under atmospheric pressure by employing nitrogen gas over the temperature range of 30 to 600°C.

### 2.4. Ketalization of glycerol and acetone using Fe-Alg catalyst

Fe-Alg was used in the solketal formation by reacting it in the mixture of glycerol, acetone, and ethanol at 3:1:1 mole ratio. The catalyst (2.5 g) was used with a concentration of 0.2 M. The reaction was done at 62°C for 4 h. The result was filtered to obtain filtrate and separate the catalyst. The staged distillation was then employed to separate impurities in the filtrate then analyzed by using GC/MS. The catalyst was reused by washing it using 96% v/v ethanol then dried at 80°C for 2 h. The used catalyst was employed again in the solketal reaction and repeated for three times.

## 3. Results and discussion

### 3.1 Catalyst activity

Fe-Alg activity was measured by using BET. Table 1 demonstrated that the addition of FeCl<sub>3</sub> in the alginate increased the surface area of the catalyst. The highest surface area (4.38 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) was found at F5. This result was in agreement with the previous researcher who mentioned that the structure of alginate changed when interacted with cation molecule and formed Egg Box [8]. The size of the molecule was expanded and hollow spaces was increased. It clearly indicated that the addition of Fe<sup>3+</sup> increased the hollow spaces, thus, the surface area of Fe-Alg was increased. However, the surface area is relatively low compared to other catalyst such as sulfonated hydrothermal carbons in the solketal reaction [9]. This surface area could be increased by employing calcination at above 600°C.

Table 1 Effect of FeCl<sub>3</sub> concentration on the surface area of Fe-Alg

| Run | FeCl <sub>3</sub> (Molar) | Surface area Fe-Alg (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) |
|-----|---------------------------|---|
| F1  | 0.1                       | 1.45  |
| F2  | 0.2                       | 2.01  |
| F3  | 0.3                       | 2.48  |
| F4  | 0.4                       | 3.69  |
| F5  | 0.5                       | 4.38  |

### 3.2 GIA/DIA profile

Physical analysis of Fe-Alg was shown in Fig. 1. It demonstrated that the degradation rate in TGA was decreasing with the increasing of temperature. Degradation temperature of Fe-alg was recorded at 129 to 221 °C with the peak at 153.25°C. The degradation rate was noted with the increasing of temperature which indicated that the process is exothermic. The exothermic reaction was occurred from 260°C and ended at 300°C. Then, the weight of Fe-Alg significantly degraded from 150 to 600°C and released H<sub>2</sub>O, and CO<sub>2</sub>. It was recorded that the weight loss was decreasing up to 45.95% above 153.25°C. Generally, the chemical reaction on the thermal degradation employed dihydroxylation, decarboxylation, decarbonylation, and break the macromolecule chain to smaller fragments. The resulting residue could be analyzed using FTIR and MS which will be done in the next project.

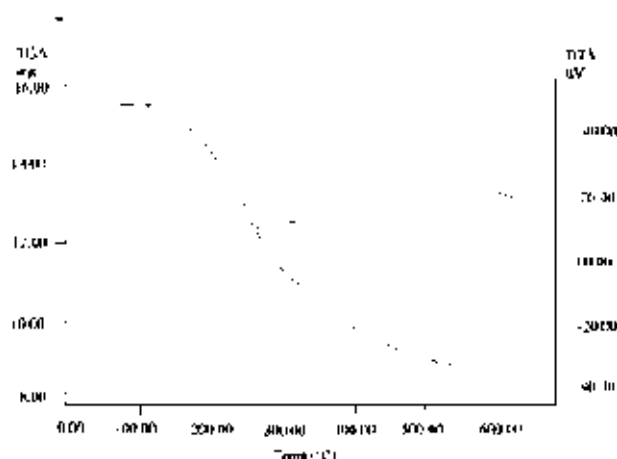


Fig. 1. TGA and DTA profile from Fe-Alg under various range of temperatures. Dashed line is DTA. Full line is TGA

### 3.3. Chemical analysis

Chemical reaction was done by analyzing the distillate from the glycerol and acetone reaction by using Fe-Alg as the catalyst. From GC/MS analysis, it clearly indicated that the reaction resulted solketal with selectivity 0.568 (Fig 2 Supplementary 1).

Table 2. GC/MS result from the reaction of glycerol and acetone by using Fe-alg 0.5 g

| Number of peak | Retention time (minute) | Component                         | Selectivity  |
|----------------|-------------------------|-----------------------------------|--------------|
| 1              | 2.2                     | Vynil Methyl Esther               | 0.408        |
| 2              | 2.32                    | Methyl Ethyl Ketone               | 0.002        |
| 3              | 3.16                    | Diacetone Alcohol                 | 0.0008       |
| <b>4</b>       | <b>3.94</b>             | <b>Solketal</b>                   | <b>0.568</b> |
| 5              | 4.2                     | Butanoic acid, 3 hydrxy, 3 Methyl | 0.147        |
| 6              | 4.42                    | Propane 1,1 di propoxy            | 0.0017       |
| 7              | 4.48                    | 1,2,3 Propanediol (glycerol)      | 0.0045       |

However, other byproduct was also appeared such as vynil methyl ester which has 0.408 selectivity (Table 2, Supplementary 2). The selectivity of solketal could be increased by employing calcination of the catalyst at above 600°C to increase the internal pore size. Thus, the active surface area could be increased and higher selectivity could be obtained.

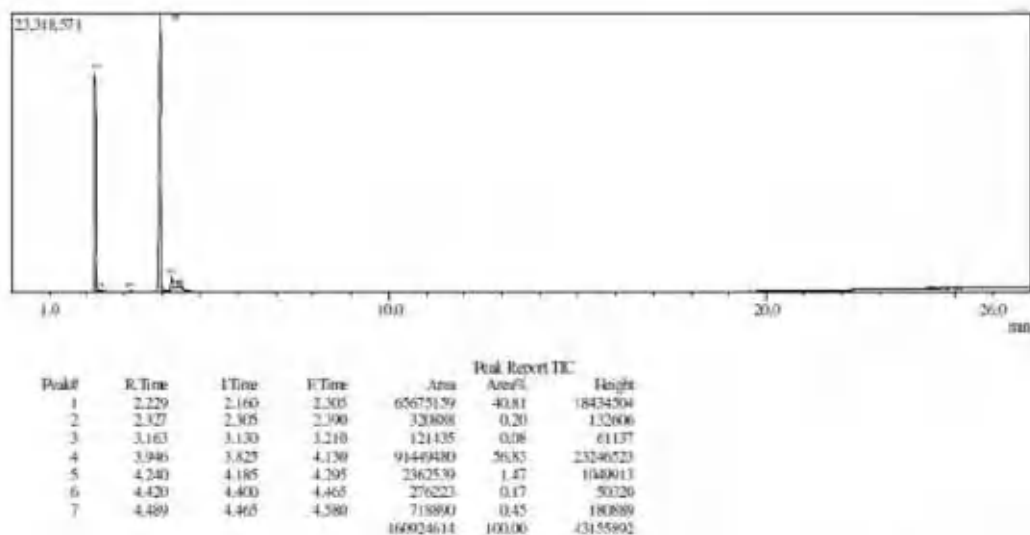


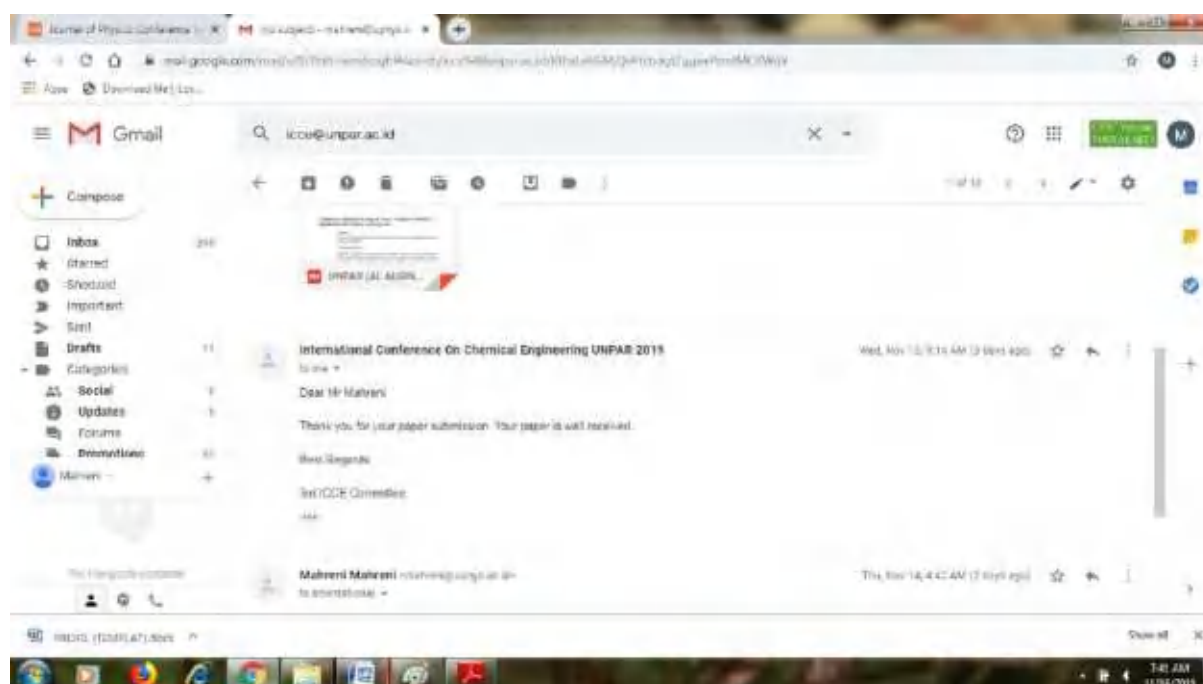
Fig. 2. GC/MS profile of the reaction from glycerol and acetone with Fe-Alg 0.5 M

### 4. Conclusions

The environmental friendly catalyst, Fe-Alg, was successfully synthesized by using Sodium alginate and FeCl<sub>3</sub>. From TGA/DTA result, it showed that organic molecule alginate was interacted with Fe<sup>3+</sup> and formed Fe-Alg. From BET analysis, the highest surface area was obtained from 0.5 M FeCl<sub>3</sub> with surface area 4.38 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. From GC/MS result, it showed that Fe-Alg could be used as the catalyst in the formation of solketal from glycerol and acetone reaction with selectivity of 0.568. Further experiment is needed to increase the selectivity.

## References

- [1] Pawar SN, Edgar KJ 2012 *Biomaterials* **33** 3279
- [2] Lee K Y, Mooney D J 2012 *Prog. Polym. Sci.* **37**106
- [3] Laca A, Laca A, Diaz M 2017 *J. Environ. Manage.* **197** 351
- [4] Zhang Q, Wei F, Zhang Y, Wei F, Ma P, Zheng W, Zhao Y, Chen H 2017 *J. Oleo. Sci.* **66** 491
- [5] Low C, Theam KL, Lee HV 2015 *Energy Convers. Manag.* **106** 932
- [6] Moreira M N, Faria R P V, Roberiro A M, Rodrigues A E 2019 *Ind. Eng. Chem. Res.* **58** 17746
- [7] Fatimah I, Sakroni I, Fadillah G, Musawwa M M, Mahlia T M I, Muraza O 2019 *Energies* **12**2872
- [8] Simo G, Fernandez, E F, Vila Crespo J, Ruiperez V, Rodrigues Nogales J M 2017 *Carbohydrate polym.* **170** 1
- [9] Fernandez P, Fraile JM, Garcia-Bordeje E, Pires E 2019 *Catalysts* **9**804



# Aluminum-Alginate (Al-Alg) as Green Catalyst in Solketal Synthesis from Acetone and Glycerol

Mahreni<sup>1</sup>

1) Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Universitas Pembangunan Nasional Veteran Yogyakarta

mahreni@upnyk.ac.id

**Abstract.** A catalyst is a chemical that can accelerate a reaction. So far, the catalyst uses precious metals (Pt, Au, Ag) which are heavy and expensive metals. In this research, a biodegradable Aluminum-Alginate (Al-Alg) green catalyst was synthesized using the precipitation method at room temperature. Aluminum is derived from Al (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> solution, and the Alginate used is brown algae extract in the form of Sodium-Alginate (Na-Alg). Previous research has reported that Aluminum-Alginate (Al-Alg) has been shown to accelerate the esterification reaction. In this research, Al-Alg was tried as a catalyst in the reaction of Solketal formation from Acetone and Glycerol. The purpose of this research is to prove the Al-Alg catalyst that has been synthesized using the precipitation method which can be used as a catalyst in the reaction of Solketal formation from Acetone and Glycerol. The research was carried out in two stages, namely the extraction of Alginate from brown algae using 2% by weight sodium-alginate solvent, then the second stage was the deposition of Na-Alginate using Al (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> solution. The precipitation was carried out at room temperature. The precipitate was dried, then its physical characteristic was tested using FTIR and TGA/DTA; the chemical characteristic of the catalyst was tested through catalyzed reaction. The FTIR test results showed that the alginate molecule had been bound to Al molecule which was marked by a peak at the wave number of 1383.4 cm<sup>-1</sup> which indicated the carboxylic group of COOH owned by Alginate, namely the *symmetric stretching vibration of the carboxylate group*. In addition, the peak at the wave number of 827 cm<sup>-1</sup> showed that the C-H deformation vibration of β-mannuronic acid residues from Alginate. The peak at the wave number of 550 cm<sup>-1</sup> proved that Aluminum (Al) had been bound to Alginate, and forming Al-Alg. The catalyst activity test was carried out by applying the Al-Alg catalyst in the catalyzing reaction of the formation of Solketal from Acetone and Glycerol. The reaction results were analyzed using GC-MS and it showed that the solketal was formed, and the selectivity was quite high at 96 %, proving that Al-Alg had the potential as a catalyst in catalyzing reaction.

## 1. Introduction

Solketal is an additive material to increase the gasoline octane number or increase the diesel cetane number [1]. The advantages of solketal are: biodegradable; do not contain metals; can be made from renewable raw materials; easy to make, so it can be classified as green chemical. So far Solketal has been synthesized using various types of catalysts, either homogeneous catalysts or heterogeneous catalysts. Homogeneous catalysts use hydrochloric acid, sulfuric acid, Para toluene sulfonic acid (PTSA), FeCl<sub>3</sub> and PWA (phosphotungstic acid) [2]. Solid (heterogeneous) catalysts that have been used are Amberlist and Zeolite [3]. The application of Al-Alg heterogeneous biodegradable catalysts has not been much studied.

The Al-Alg catalyst is synthesized using ionic reactions, between anions (carboxylic groups or COO<sup>-</sup>) contained in alginate molecules, and Al<sup>+3</sup> cations contained in Al (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> solution, then form molecular structures that resemble an egg box as illustrated in Figure 1. The negative charge of alginate molecules represented by carboxylic groups (COO<sup>-</sup>) and OH<sup>-</sup> on each Alginate monomer, can bind to the metal cation M<sup>n+</sup> to form the egg box structure [4]. The valence metals two and three can bind to the Alginate molecule to form an Egg-box structure. Since alginate is a polymer composed of



mannuronic acid (M) and guluronic acid (G) monomers with the degree of polymerization reaching above 200. It is very effective as catalyst support with the main function of distributing the active component of the catalyst, in this case, metal cations. The catalyst activity increases if the active component of the catalyst can be well dispersed/distributed.

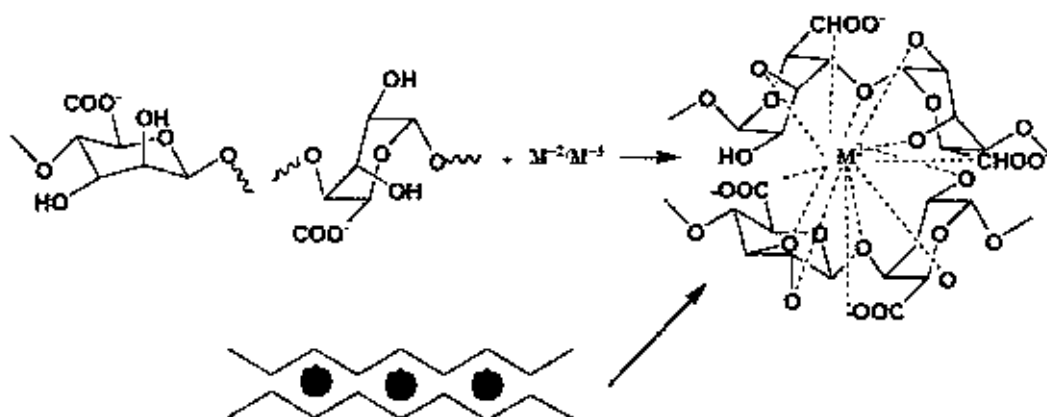


Figure 1. The interaction of Alginate molecules with the  $M^{2+}$  cation, forming the egg-box structure.

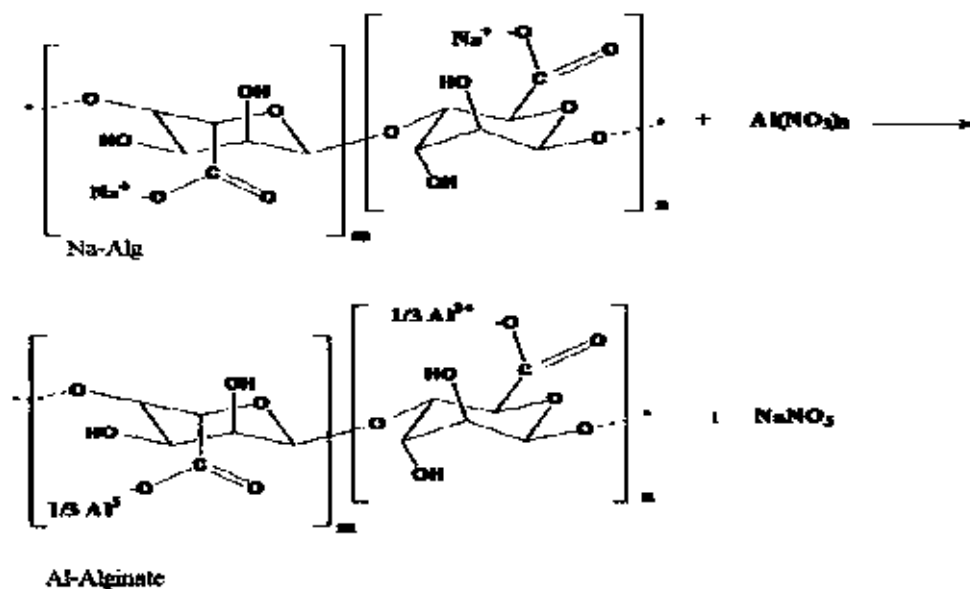


Figure 2. The ionic reaction of Na-Alginate and  $Al(NO_3)_3$  to Al-Alg formation. The purpose of this study is to test the physical properties of the Al-Alg catalyst and investigate the potential of Al-Alginate as a catalyst in the reaction of Solketal formation from Acetone and Glycerol

## 2. Material and Method

### 2.1. Materials and equipment

The main materials of Al-Alginate are: (1) Brown algae (*Sargassum sp.*), obtained from the southern coast of Yogyakarta (Ngedenan Beach); (2)  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (pa), technical  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , which is directly used without pretreatment; (3) Aquadest; (4) 96 wt. % Ethanol; (5) 96 wt. % Acetone and (6) 96 wt % Glycerol. The equipment used are: (1) 50-liter volume extractor, equipped with temperature control, stirring speed and time; (2) Batch reactors, equipped with temperature control, stirring speed, condenser and time; (3) filtration equipment; (4) Drying ovens; and (5) a set of glassware.



Figure 3. The equipment of Al-Alg catalyst formation (a) Extractor and (b) Reactor

### 2.2. Flow diagram of the experiment

#### 2.2.1. Production of Al-Alg Catalyst

The ingredients which directly used were  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , without any pretreatment. The making of the Al-Alg catalyst, firstly was weighing the brown Algae, then washed it with tap water to remove salt and dirt. The cleaned algae were drained for several hours until there was no more water dripping from the algae. The cleaned algae were soaked in aquadest in a ratio of 1:6 until all the algae were soaked for two hours, then blended it to form a homogeneous mixture (brown algae pulp). The next step was to make a 2%-weight Natrium carbonate solution. The natrium carbonate solution is used to extract Alginate from the brown Algae to form Alginate in the form of Natrium-Alginate salt. Natrium-Alginate is a form of soluble Alginate. The brown Algae extraction was carried out in an extractor with the volume of 50 liters and was equipped with a temperature regulator, stirrer speed regulator, and a timer. The ratio between the volume of Alga pulp and the volume of Natrium carbonate solution was 1:20 (volume/volume). The extraction was for two hours and at  $80^\circ\text{C}$ . The extraction product was filtered, and the filtrate was cooled for the precipitation process using a solution of  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . The filtrate containing Natrium-Alginate would be converted to Al-Alginate in the precipitation process [5]. As the precipitate was the solution of  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  with concentration that varied from 0.1 to 0.5 M. The precipitation was carried out by titrating the solution of Natrium-Alginate extract with the solution of  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ , drop by drop, and a brown precipitate would be

formed. The titration was stopped after no more precipitate had formed. The precipitate was separated by filtration. Furthermore, the precipitate was dried in an oven at 80°C to a constant weight, called the Al-Alg catalyst. The process of making catalyst and the Al-Alg catalyst test can be seen in the flowchart in Figure 4.

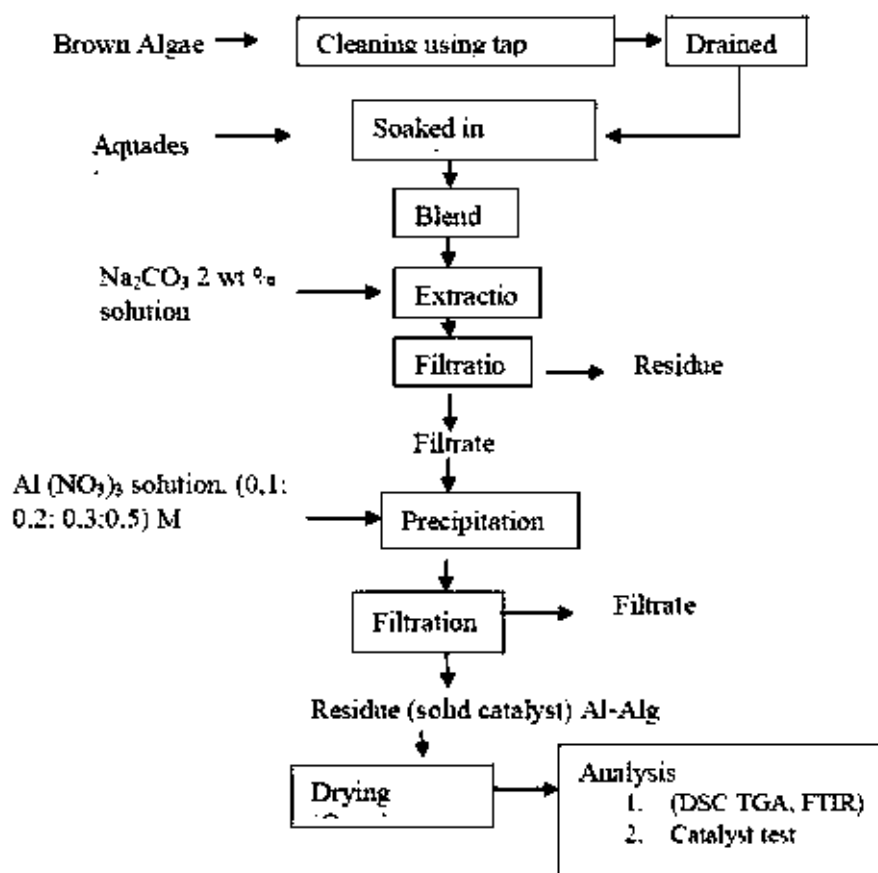


Figure 4. Flowchart of making of Al-Algcatalyst from brown Alga (*Sargassum sp*) and  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

### 2.2.2. Activity characterization of Al-Alg catalyst

To test the catalyst activity, the catalyst is used directly in the Solketal formation reaction. The catalyst test was carried out by mixing acetone and glycerol, ethanol and catalyst Al-Alg. After that, heated the mixture in the reactor equipped with a temperature controller, stirrer and condenser. After the temperature reached 63°C, the temperature was kept constant, and the heating was carried out for four hours. After that, the heater was turned off, and the reaction mixture was cooled to reach room temperature. Then the catalyst was separated, and the filtrate distilled to product purification. Purification of the Solketal (the main product) was performed where the distillation was carried out at boiling temperatures of acetone, ethanol, water, solketal, and glycerol. Soketal were analyzed using GCMS to determine the components presented in the distillate phases. The catalyst test process can be seen in 5.

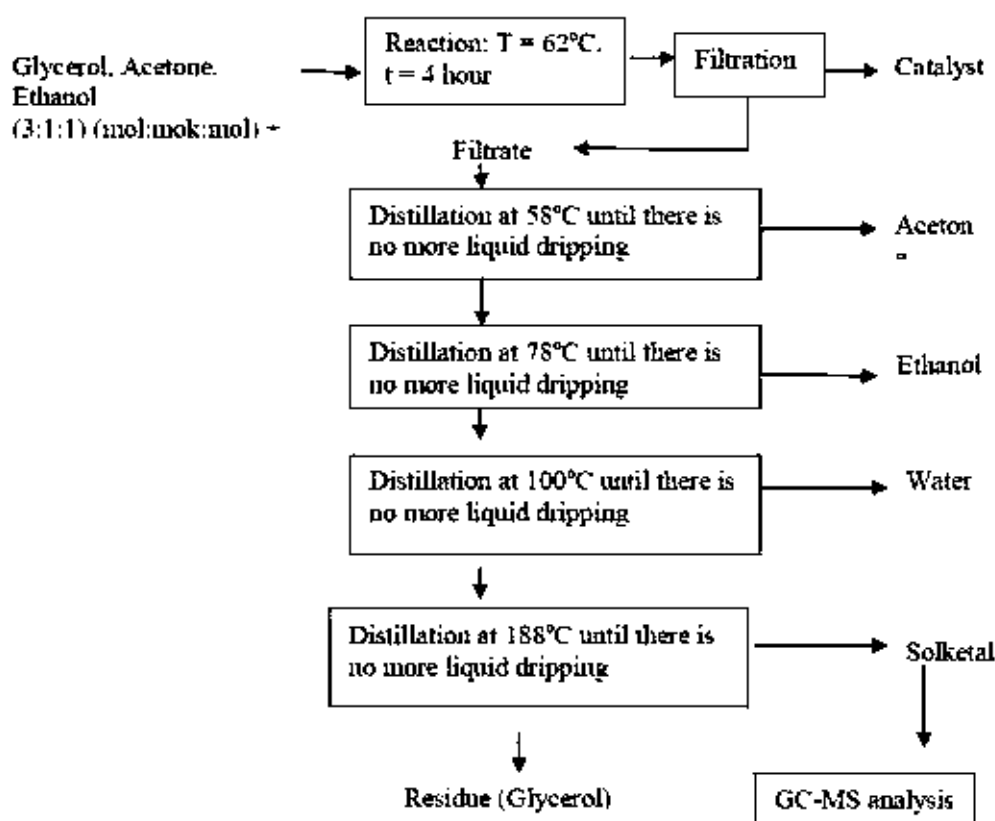


Figure 5. Flowchart of the Al-Alg catalyst test process as a catalyst in the reaction of Solketal formation from Acetone and Glycerol

### 2.3. Test of Al-Alginate using TGA/DTA

The thermogravimetric (TG) measurement is carried out to determine the thermal properties of the Al-Alginate catalyst. The analysis was performed using TGA-2050 thermogravimetry which was combined into a TGA-2100 thermal analyzer (both from TA Instruments) using a 20-mg sample mass and an alumina sample holder. The heating speed was  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  below Nitrogen atmospheric. The measurement (DSC) carried out in DSC-910 modulus was combined into the TGA-2100 thermal analyzer (both from TA Instruments) using the sample mass of 20.0 mg in a closed aluminum sample container with a central pin hole with the heating rate of  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  below Nitrogen atmospheric.

## 3. Results and Discussion

### 3.1. FTIR analysis

The results of FTIR analysis of Al-Alginate catalyst can be seen in Table 1 and Figure 4. Based on the FTIR pattern, wavelength around  $3453\text{ cm}^{-1}$  contributed to O-H bending from Alginate (Manuronic and Guluronic Acid), and the peak visible in the fingerprint area on  $1633\text{ cm}^{-1}$  as scissoring band of O-H. The other peak on  $577\text{ cm}^{-1}$  may be contributed to metal oxide (Al-O) vibration.

**Table 1. The results of FTIR analysis of Al-Alginate catalyst produced by researcher (Mohamed, *et al.*, 2017) and the results of the author's research**

| Information | Wave number (cm <sup>-1</sup> ) | Research results of [5] [6]                              | Wave number (cm <sup>-1</sup> ) | Author's research results of Al-Alginate                 |
|-------------|---------------------------------|--|---------------------------------|--|
| Weak        | 1316.79                         | C-C-H  |                                 |  |
| Weak        | 1125.53                         | O-C-H  |                                 |  |
| Weak        | 1094.66                         | C-O stretching   |                                 |  |
| Strong      | 1035.6                          | C-O stretching vibration                                 | 1036                            | C-O stretching vibrations                                |
| Weak        | 948.2                           | C-O stretching vibration of uronic acid residues         |                                 |  |
| Weak        | 902.83                          | C1-H deformation vibration of β-mannuronic acid residues |                                 |  |
| Strong      |                                 |  | 827                             | C1-H deformation vibration of β-mannuronic acid residues |
| Weak        | 818.76                          | C1-H deformation vibration of β-mannuronic acid residues |                                 |  |
| Strong      |                                 |  | 577                             | Metal oxide (Al-O) vibration                             |
| Strong      | 1416                            | Symmetric stretching vibration of the carboxylate group  | 1383.4                          | Symmetric stretching vibration of the carboxylate group  |
| Strong      | 1611.57                         |  | 1633                            | O-H bending from Al(OH) <sub>3</sub>                     |
| Strong      |                                 |  | 2329                            |  |
| Strong      | 2942.16                         | C-H stretching vibration                                 |                                 |  |
| Strong      | 3421.05                         | Hydrogen bonded O-H stretching vibration                 | 3453                            | O-H bending from Alginate                                |



Figure 6. The result of the FTIR analysis of Al-Alginate catalyst

### 3.2. TGA/DTA analysis

The Al-Alg catalyst test results using TGA/DTA are shown in Figure 7. Figure 7 shows the Al-Alg TGA/DTG pattern. The thermogravimetric (TG) measurement is carried out using TGA-2050 thermogravimetry, combined into a TGA-2100 thermal analyzer (both from TA Instruments) using a sample mass of 18.961 mg and the alumina sample holder. The heating speed is  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  below the atmosphere of Nitrogen at a speed of 30 ml/min. The detector DTG-60 serial number is C30565100652TK. The results of the TGA analysis are shown by the thermogravimetric analysis curve (TGA) and the differential thermogravimetric Analysis (DTG) of Al-Alg at a heating rate of  $10^{\circ}\text{C/min}$  below the Nitrogen atmosphere, as presented in Figure 7. The Al-alginate weight reduction stage is located at the wide temperature. In the zone (from 30 to  $600^{\circ}\text{C}$ ), the decomposition temperature of the onset crystal water content (Tonset, defined as the temperature at which a 5% weight loss occurs) from Al-Alg is at 67 to  $179^{\circ}\text{C}$ , and the peak is at  $121.4^{\circ}\text{C}$ . At the time of the release of crystal water requires a certain amount of heat, and this is seen in the DTG curve, a decrease in temperature indicates the release of water is an endothermic process, and the temperature drops to  $25^{\circ}\text{C}$  from the initial temperature.

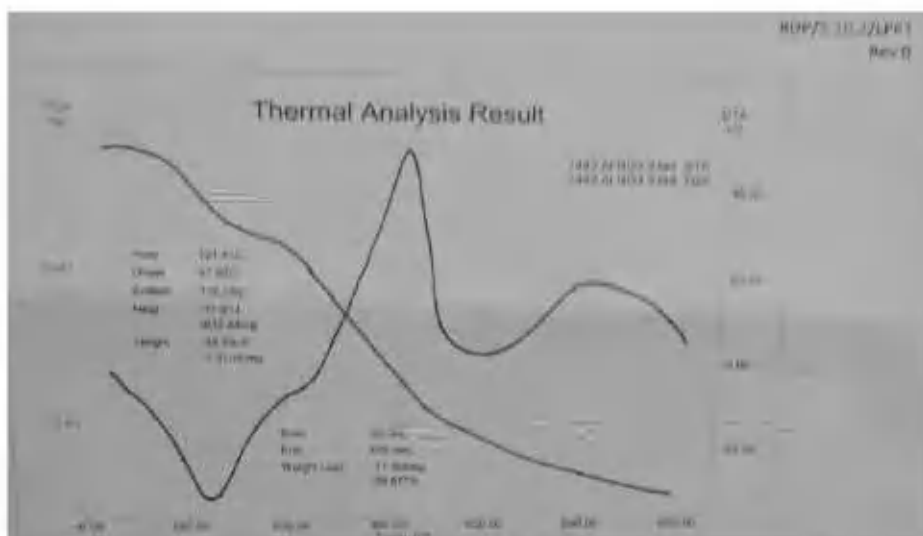


Figure 7. TGA/DTA analysis results of Al-Alg catalyst

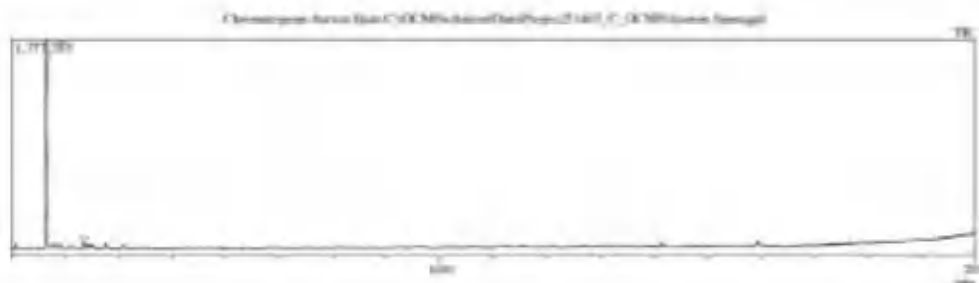
The faster degradation rate is characterized by the rising temperature or exothermic process. The exothermic process started at 220°C and ended at 380°C. Then the weight of Al-Alginate decreased more rapidly, and the Alginate degradation produced H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, and occurred at temperatures of 410 to 600°C where the reaction to release water and carbon dioxide occurred exothermically so that the temperature increased. The exothermic peak occurred again at temperatures of 550 to 600°C. Weight loss in the first stage of thermal degradation was in line with the intensive evolution of small molecules and the degradation of alginate by the glycosidic bonding fracture to form compounds between releasing small molecules, such as H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> [7]. In general, the chemical reactions occurred during the process of thermal degradation in the alginates, involving dehydroxylation, decarboxylation, decarbonylation, and breaking down the macromolecular chains into smaller fragments. The reaction produced residues and gas. The estimated residues were Al and carbon. The final sample weight was 2.5 mg, from the initial sample which was 18.961 mg, proved that Aluminum and Alginate had been formed. Alginate is an organic material that will be degraded to produce CO<sub>2</sub> and small molecules, and the residues are Aluminum oxide and Charcoal. Charcoal is an inorganic component, such as SiO<sub>2</sub>, and the metal oxides contained in brown algae that dissolved in the solvent when extracted.

### 3.3. Chemical characteristic test of Al-Alg catalyst using GC-MS

The purpose of testing the catalyst's chemical properties is to determine the potential of the Al-Alg catalyst as the catalyst in the reaction of Solketal formation from Acetone and Glycerol. The results of the analysis showed that the reaction using Al-Alg as catalyst produced a Solketal with a selectivity of 96.83%. Prove that Al-Alg has great potential for the formation of solketal from Acetone and glycerol

Sample Information

Analysed by: 1 Admin  
 Analyzed: 4/29/2016 11:55:07 AM  
 Sample Name: 1 Admin Sample  
 Sample ID: 5  
 Injection Volume: 0.05  
 Data File: C:\GCMS\bin\data\PeakProject\21401\_C1\GCMS\Acetone Storage1  
 Working File: C:\GCMS\bin\data\PeakProject\21401\_C1\GCMS\Acetone Storage1

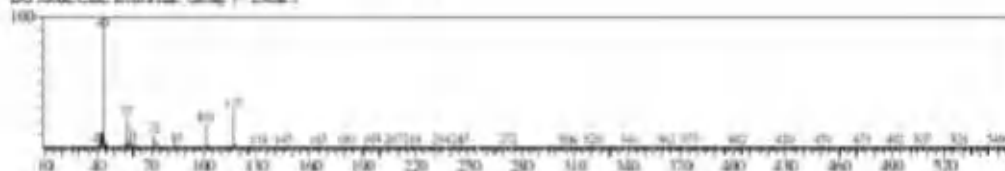


| Peak# | R-Time | Y-Data | F-Data | Area    | Area% | Height  |
|-------|--------|--------|--------|---------|-------|---------|
| 1     | 2.675  | 2.685  | 2.665  | 1592397 | 96.74 | 1722697 |
| 2     | 3.585  | 3.120  | 3.105  | 40217   | 2.46  | 44913   |
|       |        |        |        | 1007414 | 60.80 | 1162788 |

Library

<< Target >>

Line# 1 R-Time: 2.665 Scan# 520; Main Peak: 110  
 RawData: Averaged 2.635-2.645; 136-530; Base Peak: 43.104; 2084  
 IIS: Molar Calc. from Peak Group 1 - Entry 1



Hit# 1 Entry 2000 Library WILEY7.LIB

SMILES Formula: C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> CAS: 118976-6 M<sub>w</sub>: 170.254

CompName: 1,3-Dioxolane-4-methanol, 2,2-dimethyl- (CAS: 1,3-O-isopropylidene glycerol 18-CB 16 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolane-4-methanol 18 Solketal 18 D



Figure 8. The results of GC-MS analysis in the reaction of Acetone and Glycerol using Al-Alg as catalyst at the temperature of 63°C during for four hours with the ration between the acetone mole and the Glycerol = 2:1 (mol/mol).

#### 4. Conclusion

Research in the synthesis of Al-Alg catalysts has been carried out. Al-Alg is an environmentally friendly catalyst that can be made from renewable sources (*Sargassum sp.*). From the results of the analysis found that Al-Alg proved to be able to act as a catalyst in the reaction of the formation of Solketal from Acetone and Glycerol. The main product selectivity is high at 96% Solketal. Therefore Al-Alg is very important to be a catalyst in the future



## References

- [1] Maraisa Gonçalves, Raphael Rodrigues, Thalita S. Galhardo, Wagner A. Carvalho. Highly selective acetalization of glycerol with acetone to solketal over acidic carbon-based catalysts from biodiesel waste  
*Fuel* 181 (2016) 46–54. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2016.04.083>.
- [2] Roberto Espositoa, Maria Elena Cucciolito, Angela D'Amoraa, Rossella Di Guida, Fabio Montagnaro, Francesco Ruffo. Highly efficient iron (III) molecular catalysts for solketal production. *Fuel Processing Technology* 167 (2017) 670–673.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.08.018>
- [3] Nuryoto1, Hary Sulistyoy, Wahyudi Budi Sediawan, Indra Perdana. Sintesis Bioaditif Gasoline Melalui Ketalisasi Gliserol Menggunakan Katalisator Padat. *Jurnal Bahan Alam terbarukan* 5(2) (2016) 74-83. DOI 10.15294/jbat.v4i2.7431.
- [4] Guillermo Simóa, Encarnación Fernández-Fernández, Josefina Vila-Crespo, Violeta Ruipérez, José Manuel Rodríguez-Nogales. Research progress in coating techniques of alginate gel polymer for cell encapsulation. *Carbohydrate Polymers* 170 (2017) 1–14.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.04.013>
- [5] Etik Mardiyati, Damai Ria Setyawati, Sabar Pambudi, Suryandaru, Retno Kusumaningrum, M. Ikhlasul Amal Preparation of Aluminum Hydroxide by Precipitation Method for Vaccine Adjuvant Application, *Int. Journal of Engineering Research and Application* www.ijera.com ISSN : 2248-9622, Vol. 7, Issue 11, ( Part -5) November 2017, pp.21-25
- [6] Mohamed Fertah, Ahmed Belfkira, El montassir Dahmane, Moha Taourirte, François Brouillette. Extraction and characterization of sodium alginate from Moroccan *Laminaria digitata* brown seaweed. *Arabian Journal of Chemistry* (2017) 10, S3707–S3714.
- [7] Liu Y, Li Z, Wang J, Zhu P, Zhao J, Zhang C, Guo Y, Jin X. Thermal degradation and pyrolysis behavior of aluminum alginate investigated by TG-FTIR-MS and Py-GC-MS. *Polymer Degradation and Stability* (2015). doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.04.010.

### **LAMPIRAN 3.5**

#### **ALAT REAKTOR DISTILATOR**

Alat reaktor distilator dirancang untuk memproduksi Solketal skala pilot dengan kapasitas 8 liter/batch. Alat ini dilengkapi dengan pengendali suhu, putaran pengaduk dan waktu proses. Reaktor juga dilengkapi dengan kondensor dimana kondensor ini mempunyai dua fungsi. Fungsi pertama sebagai pengembun uap reaktan sehingga reaktan dapat dikembalikan lagi ke dalam reaktor. Fungsi yang kedua, kondensor digunakan setelah reaksi selesai. Kondensor digunakan untuk mengembunkan uap sisa reaktan dan ditampung di luar reaktor sehingga bisa dipisahkan dari campuran reaksi. Dengan demikian proses reaksi dan pemisahannya reaksi maupun hasil samping dapat dilakukan hanya menggunakan satu alat.

Bagian bagian dari alat reaktor distilator

1. Tabung reaktor untuk tempat terjadinya reaksi
2. Kondensor
3. Box kontrol
4. Lubang inlet dan outlet
5. Motor pengaduk



Gambar 1. Reaktor distilator: (1) Tabung reaktor,(2) Kondensor, (3) Box kontrol, (4)Lubang outlet/inlet, (5) Motorpengaduk, (6) box pengendali suhu, waktu dan kecepatan pengaduk.



REPUBLIK INDONESIA  
KEMENTERIAN HUKUM DAN HAK ASASI MANUSIA

**SURAT PENCATATAN CIPTAAN**

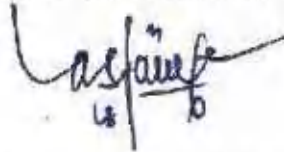
Menteri Hukum dan Hak Asasi Manusia Republik Indonesia, berdasarkan Undang-Undang Nomor 28 Tahun 2014 tentang Hak Cipta yaitu Undang-Undang tentang perlindungan ciptaan di bidang ilmu pengetahuan, seni dan sastra (tidak melindungi hak kekayaan intelektual lainnya), dengan ini menerangkan bahwa hal-hal tersebut di bawah ini telah tercatat dalam Daftar Umum Ciptaan:

- I. Nomor dan tanggal permohonan : EC00201704084, 4 Oktober 2017
- II. Pencipta
- Nama : **Mahreni**
- Alamat : Kaliajir Kidul RT/RW 004/010 Kel/Desa Kalitirto Kec. Berbah Kab. Sleman D.I. Yogyakarta , Sleman , DI YOGYAKARTA, 55573
- Kewarganegaraan : Indonesia
- Nama : **H. Tjukup Marnoto, DR., IR., MT.**
- Alamat : Perum UPN Kav. 37 Sanggrahan RT/RW 005/037 Kel/Desa Wedomartani Kcc. Ngemplak Kab. Sleman D.I. Yogyakarta , Sleman , DI YOGYAKARTA, 55584
- Kewarganegaraan : Indonesia
- Nama : **Wasir Nuri**
- Alamat : Temulawak RT/RW 003/036 Kel/Desa Triharjo Kec. Sleman D.I. Yogyakarta , Sleman , DI YOGYAKARTA, 55514
- Kewarganegaraan : Indonesia
- III. Pemegang Hak Cipta
- Nama : **Mahreni**
- Alamat : Kaliajir Kidul RT/RW 004/010 Kel/Desa Kalitirto Kec. Berbah Kab. Sleman D.I. Yogyakarta , Sleman , DI YOGYAKARTA, 55573
- Kewarganegaraan : Indonesia
- Nama : **H. Tjukup Marnoto, DR., IR., MT.**
- Alamat : Perum UPN Kav. 37 Sanggrahan RT/RW 005/037 Kel/Desa Wedomartani Kcc. Ngemplak Kab. Sleman D.I. Yogyakarta , Sleman , DI YOGYAKARTA, 55584
- Kewarganegaraan : Indonesia
- Nama : **Wasir Nuri**
- Alamat : Temulawak RT/RW 003/036 Kel/Desa Triharjo Kec. Sleman D.I. Yogyakarta , Sleman , DI YOGYAKARTA, 55514
- Kewarganegaraan : Indonesia
- IV. Jenis Ciptaan : Buku
- V. Judul Ciptaan : **TEKNOLOGI PRODUKSI BIODIESEL**
- VI. Tanggal dan tempat diumumkan untuk pertama kali di wilayah Indonesia atau di luar wilayah Indonesia : 26 September 2017, di Yogyakarta
- VII. Jangka waktu perlindungan : Berlaku selama hidup Pencipta dan terus berlangsung selama 70 (tujuh puluh) tahun setelah Pencipta meninggal dunia, terhitung mulai tanggal 1 Januari tahun berikutnya.

VIII. Nomor pencatatan : 03946

Pencatatan Ciptaan atau produk Hak Terkait dalam Daftar Umum Ciptaan bukan merupakan pengesahan atas isi, arti, maksud, atau bentuk dari Ciptaan atau produk Hak Terkait yang dicatat. Menteri tidak bertanggung jawab atas isi, arti, maksud, atau bentuk dari Ciptaan atau produk Hak Terkait yang terdaftar. (Pasal 72 dan Penjelasan Pasal 72 Undang-undang Nomor 28 Tahun 2014 Tentang Hak Cipta)

a.n. MENTERI HUKUM DAN HAK ASASI MANUSIA  
REPUBLIK INDONESIA  
DIREKTUR JENDERAL KEKAYAAN INTELEKTUAL,  
u.b.  
DIREKTUR HAK CIPTA DAN DESAIN INDUSTRI



Dr. Dra. Irm Widhyastari, Apt., M.Si.  
NIP. 196003181991032001

ISBN 978-602-5534-13-3





KEMENTERIAN RISET, TEKNOLOGI DAN PENDIDIKAN TINGGI  
UNIVERSITAS PEMBANGUNAN NASIONAL "VETERAN" YOGYAKARTA  
**LEMBAGA PENELITIAN DAN PENGABDIAN KEPADA MASYARAKAT**

Gedung Rektorat Lt IV Jl. SWK 104 (Lingkar Utara) Condongcatur, Yogyakarta 55283  
Telp (0274) 486188,486733, Fax. (0274) 486400 Email:lppm@upnyk.ac.id,  
litbang.upnyk@yahoo.com

**SURAT KETERANGAN TERBIT**

Bersama surat ini, kami atas nama Penerbit LPPM UPN "Veteran" Yogyakarta menerangkan bahwa:

Judul Buku: Teknologi Produksi Biodiesel

Penulis: Dr. Ir. Mahreni, M.T; Dr. H. Tjukup Marnoto; Ir. Wasir Nuri, M.T

ISBN: 978-602-5534-13-3

Telah diterbitkan oleh Penerbit LPPM UPN "Veteran" Yogyakarta dan yang bersangkutan telah menyerahkan 2 (dua) buah buku untuk diarsip oleh LPPM UPN "Veteran" Yogyakarta.

Demikian surat keterangan ini dibuat untuk digunakan sebagaimana mestinya.

Mengetahui,  
Sekretaris Penerbit

Prayudi, SIP, MA, Ph.D

# TEKNOLOGI PRODUKSI BIODIESEL

---



*Mahreni, Tjukup Marnoto, Wasir Nuri*

---

## DAFTAR ISI

|  | <b>Halaman</b> |
|--|----------------|
| HALAMAN JUDUL  | i              |
| ISBN BUKU BIODIESEL                                  | ii             |
| SERTIFIKAT HAKI BUKU                                 | iii            |
| KATA PENGANTAR                                       | iv             |
| DAFTAR ISI   | vi             |
| DAFTAR TABEL   | vii            |
| DAFTAR GAMBAR  | viii           |
| <br>   |                |
| <b>BAB I PENDAHULUAN</b>                             | <b>1</b>       |
| 1.1 Kondisi dunia saat ini                           | 1              |
| 1.2 Permasalahan energi saat ini di Indonesia        | 11             |
| 1.3 Prospek Biodiesel dan Bioetanol                  | 18             |
| 1.4 Jenis-jenis Energi baru terbarukan               | 20             |
| Daftar Pustaka                                       | 25             |
| <b>BAB II BIOFUEL</b>                                | <b>27</b>      |
| 2.1 Perkembangan biofuel                             | 27             |
| 2.2 Bahan baku biofuel Generasi pertama              | 37             |
| 2.3 Biofuel generasi kedua, dari rumput dan limbah   | 37             |
| 2.4 Biofuel generasi ketiga, dari algae              | 40             |
| 2.5 Biodiesel dari mikro algae                       | 42             |
| 2.6 Prospek produksi biodiesel dari mikro algae      | 43             |
| Daftar Pustaka                                       | 45             |
| <b>BAB III POTENSI BIODIESEL</b>                     | <b>47</b>      |
| 3.1 Produksi Bahan Bakar Minyak Bumi (BBM Fosil)     | 52             |
| 3.2 Konsumsi Bahan Bakar Minyak Bumi (Fosil)         | 52             |
| 3.3 Produksi Biodiesel                               | 53             |
| 3.4 Potensi Bahan Baku Biodiesel                     | 53             |
| Daftar Pustaka                                       | 62             |
| <b>BAB IV TEKNOLOGI PRODUKSI BIODIESEL</b>           | <b>64</b>      |
| 4.1 Pendahuluan                                      | 64             |
| 4.2 Produksi Biodiesel dari minyak nabati            | 65             |
| Daftar Pustaka                                       | 87             |
| <b>BAB V KATALIS UNTUK PRODUKSI BIODIESEL</b>        | <b>88</b>      |
| 5.1 Pendahuluan                                      | 88             |
| 5.2 Berbagai macam katalis dalam pembuatan Biodiesel | 90             |
| Daftar Pustaka                                       | 110            |
| <b>BAB VI KWALITAS BIODIESEL</b>                     | <b>112</b>     |
| 6.1 Pendahuluan                                      | 112            |
| 6.2 Parameter yang menentukan kualitas biodiesel     | 113            |
| 6.3 Standar biodiesel di Indonesia                   | 126            |
| Daftar Pustaka                                       | 128            |



## **BAB I PENDAHULUAN**

### **1.1 Kondisi dunia saat ini**

Perubahan iklim yang sangat ekstrim saat ini disebabkan oleh akumulasi karbondioksida yang dilepaskan dari hasil pembakaran bahan bakar fosil dan menjadi masalah global yang paling mendesak. Akumulasi karbondioksida adalah salah satu faktor naiknya suhu bumi yang menyebabkan es di kutub utara mencair. Es yang mencair tentunya akan menyebabkan permukaan air laut naik. Kenaikan suhu juga dapat menghambat kehidupan spesies di bumi dan diperkirakan jika suhu global rata-rata meningkat lebih dari 2°C, satu juta spesies bisa punah.

Dari tahun 2007 sampai 2020 sekitar 4,1 miliar metrik ton karbon dioksida dilepaskan ke atmosfer dan 8,6 miliar metrik ton karbon dioksida dilepaskan ke atmosfer dari 2020 sampai 2035. Diperkirakan naik sekitar 43% untuk periode tersebut.

Secara global, sektor transportasi menyumbang sekitar 23% dan 22% dari total emisi CO<sub>2</sub> dunia pada tahun 2007 dan



REPUBLIK INDONESIA  
KEMENTERIAN HUKUM DAN HAK ASASI MANUSIA

## SURAT PENCATATAN CIPTAAN

Dalam rangka perlindungan ciptaan di bidang ilmu pengetahuan, seni dan sastra berdasarkan Undang-Undang Nomor 28 Tahun 2014 tentang Hak Cipta, dengan ini menerangkan:

Nomor dan tanggal permohonan : EC00201949577, 7 Agustus 2019

**Pencipta**

Nama : Dr. Ir. Mahreni, MT, Ir. Wasir Nuri, MT,  
Alamat : Dusun Kalijur Kidul No. 113 RT 04/10, Kelurahan Kalitirto,  
Kecamatan Berbah, Kabupaten Sleman, Yogyakarta, Sleman, Di  
Yogyakarta, 55573

Kewarganegaraan : Indonesia

**Pemegang Hak Cipta**

Nama : Dr. Ir. Mahreni, MT, Ir. Wasir Nuri, MT,  
Alamat : Dusun Kalijur Kidul No. 113 RT 04/10, Kelurahan Kalitirto,  
Kecamatan Berbah, Kabupaten Sleman, Yogyakarta, Sleman, 22,  
55573

Kewarganegaraan : Indonesia

Jenis Ciptaan : Buku

Judul Ciptaan : Bahan Kimia Hijau

Tanggal dan tempat ditunjukkan untuk pertama kali di wilayah Indonesia atau di luar wilayah Indonesia : 1 Agustus 2019, di Yogyakarta

Jangka waktu perlindungan : Berlaku selama hidup Pencipta dan terus berlangsung selama 70 (tujuh puluh) tahun setelah Pencipta meninggal dunia, terhitung mulai tanggal 1 Januari tahun berikutnya.

Nomor pencatatan : 000149444

adalah benar berdasarkan keterangan yang diberikan oleh Pemohon.  
Surat Pencatatan Hak Cipta atau produk Hak terkait ini sesuai dengan Pasal 72 Undang-Undang Nomor 28 Tahun 2014 tentang Hak Cipta.



a.n. MENTERI HUKUM DAN HAK ASASI MANUSIA  
DIREKTUR JENDERAL KEKAYAAN INTELEKTUAL

Dr. Freddy Harris, S.H., LL.M., ACCS.  
NIP. 196611181994031001

**LAMPIRAN PENCIPTA**

| No | Nama                | Alamat  |
|----|---------------------|---|
| 1  | Dr. Ir. Mahreni, MT | Dusun Kaliajir Kidul No. 113. RT 04/10, Kelurahan Kalitirto, Kecamatan Berbah, Kabupaten Sleman, Yogyakarta |
| 2  | Ir. Wasir Nuri, MT  | Temulawak, RT/RW 003/036, Kel/Desa Trihanggo, Kec. Sleman, Kab. Sleman, D.I. Yogyakarta                     |

**LAMPIRAN PEMEGANG**

| No | Nama                | Alamat  |
|----|---------------------|---|
| 1  | Dr. Ir. Mahreni, MT | Dusun Kaliajir Kidul No. 113. RT 04/10, Kelurahan Kalitirto, Kecamatan Berbah, Kabupaten Sleman, Yogyakarta |
| 2  | Ir. Wasir Nuri, MT  | Temulawak, RT/RW 003/036, Kel/Desa Trihanggo, Kec. Sleman, Kab. Sleman, D.I. Yogyakarta                     |





KEMENTERIAN RISET, TEKNOLOGI DAN PENDIDIKAN TINGGI  
UNIVERSITAS PEMBANGUNAN NASIONAL "VETERAN" YOGYAKARTA  
**LEMBAGA PENELITIAN DAN PENGABDIAN KEPADA MASYARAKAT**

Gedung Rektorat Lt IV Jl. SWK 104 (Lingkar Utara) Condongcatur, Yogyakarta 55283  
Telp (0274) 486188, 486733, Fax. (0274) 486400 Email: lppm@upnyk.ac.id,  
litbang\_upnyk@yahoo.com

**SURAT KETERANGAN TERBIT**

Bersama surat ini, kami atas nama Penerbit LPPM UPN "Veteran" Yogyakarta menerangkan bahwa:

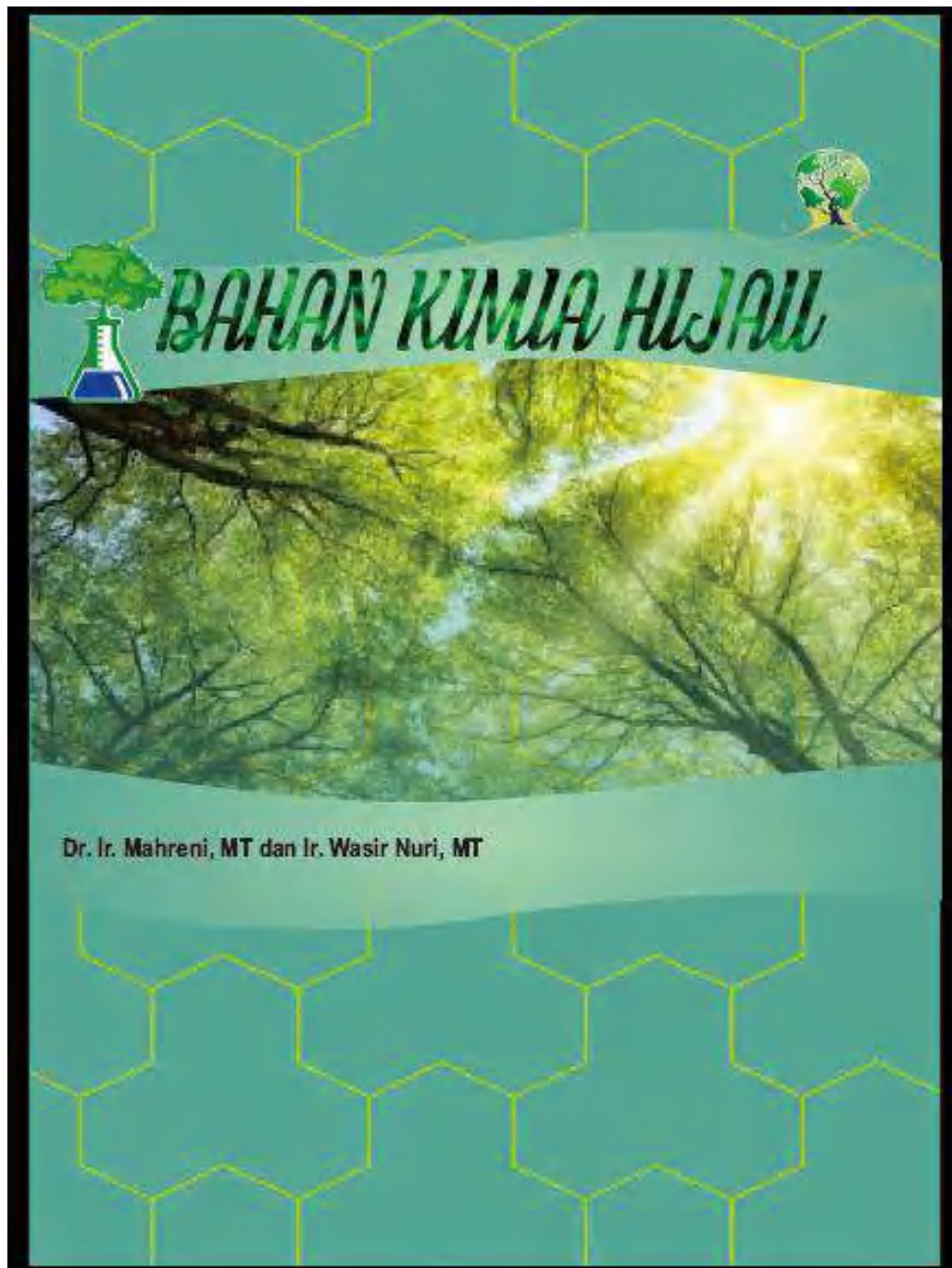
Judul Buku: Bahan Kimia Hijau  
Penulis: Dr. Ir. Mahreni, M.T; Ir. Wasir Nuri, M.T  
ISBN: 978-602-5534-50-8

Telah diterbitkan oleh Penerbit LPPM UPN "Veteran" Yogyakarta dan yang bersangkutan telah menyerahkan 2 (dua) buah buku untuk diarsip oleh LPPM UPN "Veteran" Yogyakarta.

Demikian surat keterangan ini dibuat untuk digunakan sebagaimana mestinya.

Mengetahui,  
Sekretaris Penerbit

Prayudi, SIP, MA, Ph.D





## DAFTAR ISI

|  | <b>Halaman</b> |
|--|----------------|
| <b>HALAMAN JUDUL</b>                         | i              |
| <b>ISBN BUKU BIODESEL</b>                    | ii             |
| <b>KATA PENGANTAR</b>                        | iii            |
| <b>DAFTAR ISI</b>                            | iv             |
| <b>DAFTAR TABEL</b>                          | v              |
| <b>DAFTAR GAMBAR</b>                         | vi             |
| <br>   |                |
| <b>BAB I PENDAHULUAN</b>                     | 1              |
| 1.1 Latar Belakang Kimia Hijau               | 1              |
| Daftar Pustaka                               | 45             |
| <b>BAB II PERKEMBANGAN BAHAN KIMIA HIJAU</b> | 48             |
| 2.1 Kimia Hijau untuk Industri Tekstil       | 48             |
| 2.2 Kimia Hijau dalam Proses Kimia           | 62             |
| 2.3 Biopolasmas                              | 67             |
| Daftar Pustaka                               | 81             |
| <b>BAB III KATALIS HIJAU</b>                 | 83             |
| 3.1 Esensi dan Perkembangan Reaksi Enzimatik | 89             |
| 3.2 Katalis Biodegradable                    | 93             |
| 3.3 Sintesis Katalis Biodegradable           | 101            |
| Daftar Pustaka                               | 114            |

## **BAB I PENDAHULUAN**

### **1.1.Latar Belakang Kimia Hijau**

#### **Data Mengerikan Soal Sampah Plastik di Lautan**

Seekor paus sperma mati. Di perutnya ditemukan sampah-sampah plastik. Lautan memang sudah termoda oleh plastik, sampah yang terus membunuh makhluk laut. World Economic Forum pada 2016 menyatakan ada lebih dari 150 juta ton plastik di samudra planet ini. Tiap tahun, 8 juta ton plastik mengalir ke laut. Padahal plastik bisa berumur ratusan tahun di lautan dan terurai menjadi partikel kecil dalam waktu yang lebih lama lagi. Plastik bakal terakumulasi terus dan terus di laut "Tanpa tindakan yang signifikan, kelak bakal lebih banyak plastik ketimbang ikan di samudra, berdasarkan bobotnya, pada 2050," kata World Economic Forum dalam 'The New Plastics Economy, Rethinking The Future of Plastics'. Bahkan pada 2025, rasio plastik



dibanding ikan di samudra diperkirakan menjadi 1:3. Plastik bakal terus bertambah menjadi 250 juta ton, sedangkan jumlah ikan terus menurun akibat penangkapan yang makin gencar.

Sementara World Economic Forum menyatakan ada 150 juta ton plastik di lautan saat ini, lain lagi dengan Jenna R. Jambeck (Universitas Georgia) dkk dalam penelitiannya. Jenna dkk menuliskan ada 275 juta metrik ton sampah plastik di 192 negara berpantai. Dari 275 juta metrik ton sampah itu, sebanyak 4,8-12,7 juta metrik ton *nyemplung* ke samudra. Sampah-sampah itu terus membunuh makhluk hidup di lautan. Berdasarkan penelitian yang diterbitkan Sekretariat Konvensi tentang Keanekaragaman Hayati pada 2016, sampah di lautan telah membahayakan lebih dari 800 spesies. Dari 800 spesies itu, 40% adalah mamalia laut dan 44% adalah spesies burung laut. Konferensi Laut PBB di New York 2017 menyebut limbah plastik di lautan membunuh 1 juta burung laut, 100 ribu mamalia laut, kura-kura laut, dan ikan-ikan yang tak terhitung jumlahnya, tiap tahun. Selain sampah plastik, sampah di lautan juga

**LAPORAN AKHIR DESENTRALISASI  
UNGGULAN PERGURUAN TINGGI**

Energi Baru Terbarukan Bidang Hidrogen dan Fuel Cell



**PRODUKSI BIOHIDROGEN, SURFAKTAN DAN FURFURAL DARI  
LIGNOSELULOSA SECARA FISIKA-BIO**

**Tahun ke 2 dari rencana 3 tahun**

|                |                                    |                          |
|----------------|------------------------------------|--------------------------|
| <b>Ketua</b>   | <b>Ir. Mahreni, MT, PhD</b>        | <b>NIDN : 9905000514</b> |
| <b>Anggota</b> | <b>Siti Diyar Kholisoh, ST, MT</b> | <b>NIDN :0504117401</b>  |
| <b>Anggota</b> | <b>Ir. Harso Pawignyo, MT</b>      | <b>NIDN : 9905002429</b> |

**UNIVERSITAS PEMBANGUNAN NASIONAL "VETERAN" YOGYAKARTA  
NOPEMBER 2014**

## HALAMAN PENGESAHAN

**Judul Kegiatan** : Produksi Biohidrogen, Surfaktan, dan Furfural dari Lignoselulosa Secara Fisika-Bio

**Peneliti / Pelaksana**  
**Nama Lengkap** : Ir MAHRENI MT, PhD  
**NIDN** : 9905000514  
**Jabatan Fungsional** : Lektor  
**Program Studi** : Teknik Kimia  
**Nomer Hp** : +628157925783  
**Surel (e-mail)** : Mahreni\_03@yahoo.com/mahrenia@gmail.com

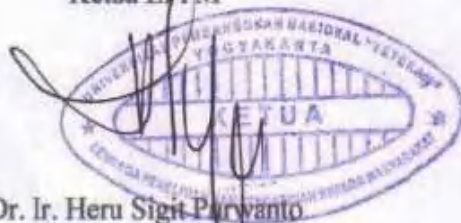
**Anggota Peneliti (1)** :  
**Nama Lengkap** : Ir. Harso Pawignyo, MT  
**NIDN** : 9905002429  
**Perguruan Tinggi** : Universitas Pembangunan Nasional "Veteran" Yogyakarta

**Anggota Peneliti (2)** :  
**Nama Lengkap** : SITI DIYAR KHOLISOH S.T., M.T.  
**NIDN** : 0504117401  
**Perguruan Tinggi** : Universitas Pembangunan Nasional "Veteran" Yogyakarta

**Institusi Mitra (jika ada)** :  
**Nama Institusi Mitra** :  
**Alamat** :  
**Penanggung Jawab** :

**Tahun Pelaksanaan** : Tahun ke 2 dari rencana 3 tahun  
**Biaya Tahun Berjalan** : Rp. 110.000.000,00  
**Biaya Keseluruhan** : Rp. 280.000.000,00

Mengetahui  
Ketua LPPM



Dr. Ir. Heru Sigit Purwanto

NIP. 19581202 199203 1 001

Yogyakarta, 20 - 11 - 2014,  
Ketua Peneliti,



Ir. Mahreni, MT, PhD

NIP. 19610703 199303 2 001

## RINGKASAN

Produksi biohidrogen dari lignoselulosa dilakukan melalui dua tahap yaitu tahap isolasi mikroba penghasil hidrogen dan tahap kedua adalah aplikasi isolat untuk memproduksi hidrogen. Hasil penelitian tahun pertama adalah isolat mikroba dan setelah dilakukan analisis gen sekuen PCR (Polymerase Chain Reaction) terbukti bahwa mikroba yang dihasilkan adalah *Bacillus circulan* (BC). Kita sebut BC I, II dan III. BC I adalah *Bacillus circullans* yang ditumbuhkan pada kondisi aerobik suhu ruangan. BC II adalah *B. circullans* yang ditumbhkn pada kondisi anaerobic suhu rendah. BC III adalah *B. circullans* yang ditumbuhkan pada kondisi anaerobic suhu 60 °C. Tahap selanjutnya adalah menumbuhkan kultur BC I, II dan III dan kultur campuran BC I+BC II, BC I+BC III, BC II+III di dalam media tumbuh alamiah yaitu sukrosa dan molasses. Konsentrasi sukrosa 1% dan konsentrasi molasses 1-2%, pH awal media =7,5 dan waktu inkubasi 72 jam pada temperatur konstan 60°C dalam kondidi anaerobik. Hasil pengamatan langsung terhadap cairan hasil fermentasi menunjukkan bahwa pH media turun dari 7,5 menjadi 5. Asam organik seperti asam asetat, etanol dan asam propionate dalam kaldu fermentasi dianalisis menggunakan HPLC (High Performance Liquid Chromathografy). Gas hasil fermentasi dianalisis menggunakan GC dan kultur campuran BCII+ BCIII menunjukkan produksi hidrogen tertinggi = 0,075 %. Dari pengamatan secara langsung dapat diisimpulkan bahwa mikroba *Bacillus circulan* dapat menghasilkan hidrogen tidak tergantung pada substrat yang digunakan atau *Bacillus circullans* sudah stabil. Gas hidrogen tertinggi dihasilkan oleh kultur campuran (mixed culture) BCII+BC III dengan produksi hidrogen 0,075 %. Cairan hasil metabolisme adalah asam asam organik seperti asam asetat, propionate dan etanol. Hasil dari analisis HPLC terhadap asam propionate dan asam asetat menunjukkan bahwa asam asetat lebih tinggi dibandingkan dengan asam propionate dan konsentrasi asam asetat tertinggi mendekati 8000 ppm, diiikuti dengan asam propionate 153 ppm sedangkan kandungan etanol belum di analisis. Kandungan asam asetat tertinggi dihasilkan oleh inokulum BC II, BC II dan BC I+II+III dengan substrat adalah molasses 2 %. Kesimpulan bahwa substrat molasses menghasilkan asam organik lebih tinggi dibandingkan dengan substtrat sukrosa disebabkan karena kandungan gula reduksi di dalam molasses lebih tingi dibandingkan dengan di dalam sukrosa. Hal ini dibuktikan oleh hasil pengukuran pH secara langsung terhadap hasil metabolisme. pH hasil metabolisme semuanya dibawah 5,5 menunjukkan perubahan dari molasses menjadi asam asam organik yang dilakukan oleh mikrobia *Bacillus circullans*. Sesuai dengan tujuan yaitu menghasilkan hidrogen dari lignoselulosa, maka substrat akan diganti dengan hidrolisat enzimatik ekstrak alga coklat. Proses hidrolisis sudah dilakukan dan akan digunakan sebagai substrat *Bacillus circullans* pada penelitian tahun 2015. Juga penggunaan hidrogen sebagai bahan bakar Fuel Cell dan analisis kandungan etanol hasil metabolisme sel akan dilakukan pada penelitian tahun ke 3.



KEMENTERIAN RISET, TEKNOLOGI DAN PENDIDIKAN TINGGI  
UNIVERSITAS PEMBANGUNAN NASIONAL "VETERAN" YOGYAKARTA  
**LEMBAGA PENELITIAN DAN PENGABDIAN KEPADA MASYARAKAT**

Jl. SWK 104 (lingkar Utara) Condongcatur, Yogyakarta 55283,  
Telp. (0274) 486733, Fac. (0274) 486188, 486400 email : lppm@upnyk.ac.id

**BERITA ACARA LAPORAN AKHIR**  
**PENELITIAN Unggulan Perguruan Tinggi Lanjutan TAHUN ANGGARAN 2014**

Pada hari ini Jum'at tanggal dua puluh empat bulan Oktober tahun Dua Ribu Empat Belas bertempat di LPPM UPN "Veteran" Yogyakarta diadakan serah terima penggunaan dana 100% Penelitian **Unggulan Perguruan Tinggi Lanjutan** sesuai dengan Surat Penugasan Penelitian Nomor : ST/14/V/2014/LPPM tanggal 20 Mei 2014 :

1. Nama : Ir MAHRENI. MT, Ph.D  
NIDN : 9905000514  
Judul Penelitian : **Produksi Biohidrogen, Surfaktan, dan Furfural dari Lignoselulosa Secara Fisika-Bio**

disebut sebagai **PIHAK PERTAMA**


2. Nama : Dr. Ir. Heru Sigit Purwanto, MT.  
Jabatan : Ketua LPPM UPN "Veteran" Yogyakarta

disebut sebagai **PIHAK KEDUA**

PIHAK PERTAMA telah menyerahkan Penelitian Unggulan Perguruan Tinggi Lanjutan tahun 2014 kepada PIHAK KEDUA sebanyak 1 (satu) Exemplar.

Demikian berita acara ini dibuat dengan sebenarnya,

PIHAK KEDUA  
Ketua LPPM  
  
  
**DR. IR. HERU SIGIT PURWANTO, MT**  
NIP. 19581202 199203 1001

PIHAK PERTAMA  
Ketua Peneliti  
  
**Ir MAHRENI. MT, Ph.D**  
NIDN. 9905000514



KEMENTERIAN RISET, TEKNOLOGI DAN PENDIDIKAN TINGGI  
UNIVERSITAS PEMBANGUNAN NASIONAL "VETERAN" YOGYAKARTA  
**LEMBAGA PENELITIAN DAN PENGABDIAN KEPADA MASYARAKAT**

Jl. SWK 104 (lingkar Utara) Condongcatur, Yogyakarta 55283,  
Telp. (0274) 486733, Fac. (0274) 486188, 486400 email : lppm@upnyk.ac.id

**BERITA ACARA LAPORAN PENGGUNAAN DANA 100%  
PENELITIAN Unggulan Perguruan Tinggi Lanjutan TAHUN ANGGARAN 2014**

Pada hari ini Jum'at tanggal dua puluh empat bulan Oktober tahun Dua Ribu Empat Belas bertempat di LPPM UPN "Veteran" Yogyakarta diadakan serah terima penggunaan dana 100% Penelitian **Unggulan Perguruan Tinggi Lanjutan** sesuai dengan Surat Penugasan Penelitian Nomor : ST/14/V/2014/LPPM tanggal 20 Mei 2014 :

1. Nama : Ir MAHRENI. MT, Ph.D  
NIDN : 9905000514  
Judul Penelitian : **Produksi Biohidrogen, Surfaktan, dan Furfural dari Lignoselulosa Secara Fisika-Bio**

disebut sebagai **PIHAK PERTAMA**

2. Nama : Dr. Ir. Heru Sigit Purwanto, MT.  
Jabatan : Ketua LPPM UPN "Veteran" Yogyakarta

disebut sebagai **PIHAK KEDUA**

PIHAK PERTAMA telah menyerahkan salinan penggunaan dana 100% Penelitian Unggulan Perguruan Tinggi Lanjutan tahun 2014 kepada PIHAK KEDUA sebanyak 1 (satu) Exemplar.

Demikian berita acara ini dibuat dengan sebenarnya,

PIHAK KEDUA  
Ketua LPPM  
  
Dr. Ir. HERU SIGIT PURWANTO, MT  
NIP. 19581202 199208 1001

PIHAK PERTAMA  
Ketua Peneliti  
  
Ir MAHRENI. MT, Ph.D  
NIDN. 9905000514

## PRAKATA

Puji Syukur kepada Allah SWT, yang telah melimpahkan Rahmat serta Hidayahnya kepada kami sehingga kami dapat menyelesaikan laporan akhir tahun ke 2 penelitian dengan judul **“Produksi biohidrogen, surfaktan dan furfural dari lignoselulosa secara fisika-bio”**. Tidak lupa ucapan terimakasih juga kami tujukan kepada banyak pihak yang telah membantu baik langsung maupun tidak langsung:

1. Dirjen Pendidikan Tinggi Republik Indonesia yang telah memberikan dana melalui program Desentralisasi,
2. Rektor UPN “Veteran” Yogyakarta,
3. Ketua LPPM, dan semua pihak yang telah memberikan dukungan untuk melakukan menyelesaikan penelitian ini, yang tidak mungkin disebutkan namanya satu demi satu.

Laporan ini disusun untuk memenuhi persyaratan yang ditetapkan oleh Dikti untuk memberikan laporan akhir penelitian tahun 2 penelitian program Desentralisasi skim penelitian unggulan perguruan tinggi yang telah diusulkan pada tahun 2012 dan didanai untuk anggaran tahun 2014. Kritik dan saran yang bersifat membangun sangat diharapkan untuk menyempurnakan dan memperbaiki laporan ini.

Harapan penulis, semoga laporan ini dapat bermanfaat bagi pembaca.

Yogyakarta 15 Oktober 2014

Penulis

Ir. MAHRENI, MT, PhD

## DAFTAR ISI

|   | Halaman   |
|---|-----------|
| HALAMAN SAMPUL  | i         |
| HALAMAN PENGESAHAN  | ii        |
| RINGKASAN   | iii       |
| PRAKATA   | iv        |
| DAFTAR ISI  | v         |
| DAFTAR TABEL  | vi        |
| DAFTAR GAMBAR   | vii       |
| DAFTAR LAMPIRAN   | viii      |
| <br>  |           |
| <b>BAB I. PENDAHULUAN</b>   | <b>1</b>  |
| 1.1 Latar belakang.   | 1         |
| 1.2 Permasalahan  | 2         |
| 1.3 Batasan masalah   |           |
| <br>  |           |
| <b>BAB II. TINJAUAN PUSTAKA</b>   |           |
| 2.1 Lignoselulosa sebagai Sumber Hidrogen Terbarukan.   | 4         |
| 2.2 Potensi makroalga sebagai lignoselulosa potensial penghasil hidrogen .  | 6         |
| 2.3 Produksi biohidrogen dari lignoselulosa secara fermentasi gelap ( <i>dark fermentation</i> )                    | 8         |
| 2.4 Faktor faktor yang mempengaruhi produksi biohidrogen  | 8         |
| 2.5 Tahap isolasi mikroba penghasil hidrogen  | 9         |
| <br>  |           |
| <b>BAB III. TUJUAN DAN MANFAAT PENELITIAN</b>   |           |
| 3.1 Tujuan  | 12        |
| 3.2 Manfaat Penelitian  | 12        |
| <br>  |           |
| <b>BAB IV. METODE PENELITIAN</b>  |           |
| 4.1 Bahan bahan   | 13        |
| 4.2 Alat alat   | 14        |
| 4.3 Cara penelitian.  | 15        |
| 4.4 Karakterisasi   | 18        |
| <b>BAB V. HASIL DAN PEMBAHASAN</b>  | <b>20</b> |
| 5.1 Hasil analisis bahan baku alga coklat   | 20        |
| 5.2 Hasil analisis gula reduksi   | 21        |
| 5.3 Hasil pH  | 23        |
| 5.4 Hasil analisis kandungan hidrogen   | 23        |
| 5.5 Hasil analisis asam organik pada produk cair fermentasi bacillus circulan dengan substrat sukrosa dan molasses. | 23        |
| 5.6 Hasil analisis produk metabolit sekunder.   | 25        |
|   | 26        |
| <br>  |           |
| <b>BAB VI. RENCANA TAHAPAN BERIKUTNYA</b>   |           |
| <b>BAB VII. KESIMPULAN DAN SARAN</b>  | <b>27</b> |
| <b>DAFTAR PUSTAKA</b>   | <b>28</b> |
| <b>LAMPIRAN KEUANGAN</b>  | <b>31</b> |



## DAFTAR TABEL

| Nomer Tabel | Keterangan   | Halaman |
|-------------|--|---------|
| Tabel 1     | Komposisi selulosa, lignin dan hemiselulosa di dalam tiga jenis biomasa.       | 4       |
| Tabel 2     | Komposisi senyawa kimia makro alga dan tanaman darat                           | 7       |
| Tabel 3     | Komposisi media biakan mikroba penghasil hidrogen                              | 13      |
| Tabel 4     | Bahan bahan pembantu   | 14      |
| Tabel 5     | Daftar alat alat produksi hidrogen dan asam organik                            | 15      |
| Tabel 6     | Matrik penelitian  | 17      |
| Tabel 7     | Hubungan rasio volume filtrate: volume enzim terhadap konsentrasi gula reduksi | 22      |
| Tabel 8     | pH hasil fermentasi  | 23      |
| Tabel 9.    | Hasil analisis HPLC produk metabolit sekunder <i>Bacillus circullans</i>       | 24      |

**DAFTAR GAMBAR**

| Nomer gambar | Keterangan  | Halaman |
|--------------|---|---------|
| Gambar 1     | Sumber bahan baku dan kegunaan hidrogen                   | 3       |
| Gambar 2     | Struktur kimia selulosa                                   | 4       |
| Gambar 3     | Struktur kimia hemiselulosa                               | 5       |
| Gambar 4     | Struktur kimia lignin                                     | 5       |
| Gambar 5     | Struktur kimia alginat                                    | 5       |
| Gambar 6     | Peningkatan produksi rumput laut sampai dengan tahun 2011 | 7       |
| Gambar 7     | Alga coklat   | 14      |
| Gambar 7     | Alat alat utama penelitian                                | 15      |
| Gambar 8     | Diagram alir penelitian                                   | 19      |

**DAFTAR LAMPIRAN**

| Nomer Lampiran | Keterangan                                     | Halaman |
|----------------|--|---------|
| Lampiran 1     | Laporan Keuangan.                              |         |
| Lampiran 2     | Personalis Tenaga Peneliti Beserta Kualifikasi |         |

# x | PENDAHULUAN

## **1.1. Latar belakang.**

Lignoselulosa semakin dikenal sebagai bahan baku untuk memproduksi bahan kimia dan biofuel karena dapat diperbaharui dan mudah didapat. Peningkatan kebutuhan energi dan isu lingkungan mendorong untuk mencari jalur proses konversi lignoselulosa lebih efisien, hemat energi dan ramah lingkungan. Pemilihan jenis lignoselulosa yang tepat dapat mempermudah konversi lignoselulosa menjadi produk yang diinginkan. Lignoselulosa seperti makro alga dan limbahnya mempunyai beberapa kelebihan dibandingkan dengan jenis lignoselulosa yang lain karena: Makro alga banyak diproduksi di Indonesia. Kandungan gula total dan gula reduksi cukup tinggi (kadar serat >55%, protein 1,8 %, lemak 0,5 %, kadar abu 14 %) berdasarkan berat kering. Karena makroalga tidak mengandung lignin, maka mudah diuraikan oleh mikroorganisme untuk menghasilkan hidrogen atau produk lain. Dalam penelitian ini produksi hidrogen dari makroalga menggunakan proses fermentasi enzimatik menggunakan *Bacillus circulans* yang merupakan produk hasil isolasi pada tahun pertama.

Produksi hidrogen dari lignoselulosa dilakukan melalui dua tahap. Tahap pertama isolasi mikroba penghasil hidrogen didapatkan melalui isolasi mono kultur dari konsorsium mikroba yang berasal dari limbah semi padat pada reaktor anaerobik (*biogas reactor*). Berdasarkan perbandingan dengan data Bank mikroba isolate yang dihasilkan terbukti adalah *Bacillus circulans*. Pada tahun ini (tahun ke dua) penelitian dilakukan untuk memproduksi hidrogen menggunakan isolate *Bacillus circulans* dengan menggunakan substrat sukrosa (disakarida) dan molasses (campuran disakarida dan monosakarida). Jenis substrat dipilih selain glukosa untuk menguji stabilitas isolate. Selanjutnya isolate yang sudah stabil digunakan untuk menghasilkan hidrogen dengan menggunakan substrat hidrolisat ekstrak lignoselulosa (alga coklat) yang akan dilakukan pada tahun ke 3 (2015).

Uji gas hidrogen yang dihasilkan oleh *Bacillus circulans* menggunakan alat uji Fuel Cell juga akan dilakukan pada tahun ke 3. Energi listrik yang dihasilkan dapat dijadikan ukuran kuantitatif jumlah gas hidrogen yang dapat dihasilkan oleh *Bacillus circulans* menggunakan substrat lignoselulosa.

## **1.2 Permasalahan.**

Substrat dan kondisi pertumbuhan adalah parameter yang penting bagi mikroba untuk proses metabolisme sel. Suatu spesies mikroba tertentu yang ditumbuhkan di dalam jenis substrat yang berbeda akan menghasilkan produk metabolisme yang berbeda. Begitu juga kondisi pertumbuhan seperti pH, temperatur, kadar oksigen sangat menentukan jenis metabolit yang dihasilkan oleh mikroba. Pada tahun kedua ini *Bacillus circulan* yang telah ditemukan dari penelitian tahun pertama akan diuji untuk ditumbuhkan di dalam substrat selain glukosa yaitu di dalam sukrosa (disakarida) dan di dalam molasses (campuran disakarida + monosakarida). Tahap penggantian substrat untuk pertumbuhan isolate sangat penting untuk menguji stabilitas produk metabolisme sel isolate. *Bacillus circulan* yang telah ditemukan oleh peneliti sebelumnya (Donio et al, 2013) dapat menghasilkan biosurfaktan, peneliti lain menemukan *Bacillus circulan* strain DZ 100, sebagai mikroba penghasil enzim protease pengurai keratin yang stabil pada temperatur dan kadar alkali tinggi (Amina Benkiar et al, 2013). Sampai saat ini belum ditemukan *B. circulan* penghasil hidrogen.

Untuk mendapatkan kepastian mikroba yang konsisten menghasilkan hidrogen, maka dalam penelitian ini dilakukan variasi substrat sebagai sumber karbon yaitu sukrosa dan molasses. Kedua jenis substrat tersebut merupakan disakarida (sukrosa) dan campuran disakarida + monosakarida (molasses). Konsentrasi divariasikan (2 dan 5%) pada pH media tetap 7,5. Kondisi fermentasi dilakukan secara anaerobik pada temperatur konstan 60 °C selama 72 jam.

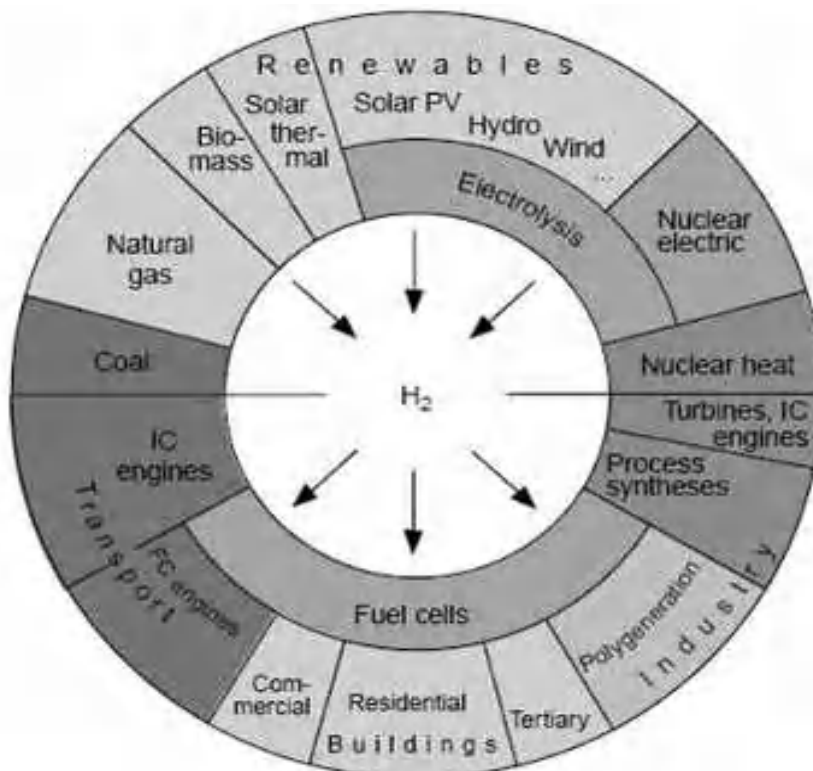
### **1.3. Batasan Masalah**

Dalam penelitian ini sumber mikroba adalah isolat *Bacillus circulan*. Komposisi media pembiakan dalam penelitian ini sama dengan yang telah digunakan oleh penelitian sebelumnya yang disebut media hidrogen dengan mengganti glukosa dengan sukrosa dan molasses. Kondisi inkubasi pada suhu tetap 60-65 °C, dan waktu inkubasi tetap 72 jam. Suhu dan waktu tidak divariasikan. Uji dilakukan terhadap produk gas hidrogen menggunakan GC dan produk metabolit sekunder yang ada dalam kaldu fermentasi yaitu asam organik, etanol menggunakan HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*)

## BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

Hidrogen adalah bahan bakar non karbon yang dicanangkan akan komersial pada tahun 2050. Pada saat ini hidrogen dihasilkan dari metana dan minyak bumi dengan proses reforming atau gasifikasi. Sedangkan hidrogen dari lignoselulosa masih dalam tahap pengembangan dan penelitian. Konsumsi hidrogen pada saat ini sebagian besar digunakan untuk industri pupuk urea. Selain industri pupuk hidrogen juga digunakan dalam proses petrokimia (seperti *hydrotreating*, desulfurisasi, dealkilasi, dan proses perengkahan). Dalam industri kimia (misalnya, amonia dan metanol), pengolahan metalurgi, industri elektronik, dan pengolahan makanan (minyak dan hidrogenasi lemak) dan pada saat ini hanya sedikit yang digunakan sebagai sumber energi.

Gambar 1 menunjukkan sumber bahan baku untuk produksi hidrogen dan kegunaan hidrogen. Bahan baku hidrogen bisa dari bahan baku terbarukan yaitu biomasa melalui reaksi gasifikasi. Hidrogen juga dapat diproduksi dari air melalui proses elektrolisis. Sumber energi untuk memproduksi hidrogen sebaiknya dari energi terbarukan (energi matahari, angin, hidro) atau energi Nuklir



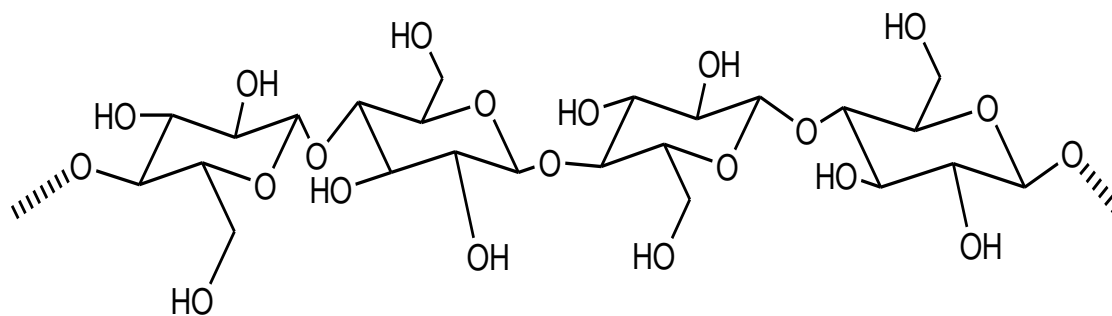
## Gambar 1. Sumber bahan baku hidrogen dan kegunaan hidrogen.

### 2.1. Lignoselulosa sebagai Sumber Hidrogen<sup>3</sup> Terbarukan.

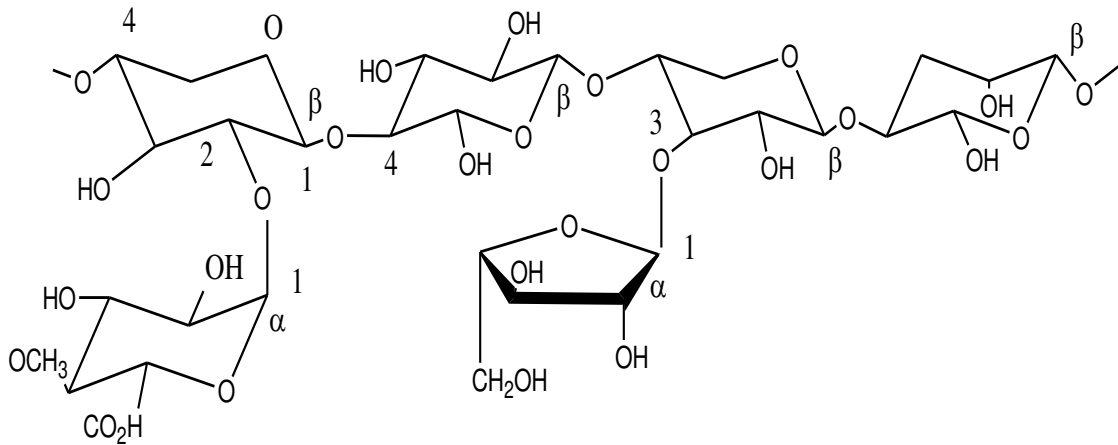
Lignoselulosa sebagai sumber hidrogen dianggap sebagai pilihan praktis dan layak dalam waktu dekat dan jangka menengah. Untuk produksi hidrogen secara berkelanjutan, sejumlah masalah teknis dan non teknis harus ditangani, seperti rancangan teknologi produksi hidrogen yang ekonomis dan ramah lingkungan, pilihan fase penyimpanan, teknik distribusi dan aplikasi yang aman serta integrasi dan penetrasi hidrogen sebagai energi ke masyarakat luas. Lignoselulosa (kayu, jerami, rumput-rumputan, rumput laut) mengandung tiga komponen utama yaitu: lignin, selulosa dan hemiselulosa. Komposisi ketiga komponen secara umum dipengaruhi oleh jenis kayu dan umur kayu tetapi pada umumnya mengandung lignin, selulosa dan hemiselulosa dengan komposisi yang dapat dilihat pada Tabel 1. Lignin adalah salah satu komponen kayu non karbohidrat sehingga bersifat rekalsitran (tidak dapat diurai oleh mikroba) sehingga sebelum lignoselulosa digunakan sebagai substrat, lignin harus dipisahkan. Selulosa terdiri dari rangkaian monosakarida seragam yaitu glukosa membentuk rantai polimer polisakarida melalui ikatan glikosidik. Hemiselulosa adalah karbohidrat yang tersusun oleh monomer monosakarida yang heterogen seperti yang ditampilkan oleh Gambar 3. Gambar 4 menunjukkan struktur lignin. Lignin adalah polimer yang tersusun oleh komponen yang mempunyai struktur tertutup oleh karena itu hasil depolimerisasi lignin menghasilkan senyawa kimia yang kompleks.

Tabel 1. Komposisi selulosa, lignin dan hemiselulosa di dalam tiga jenis biomasa.

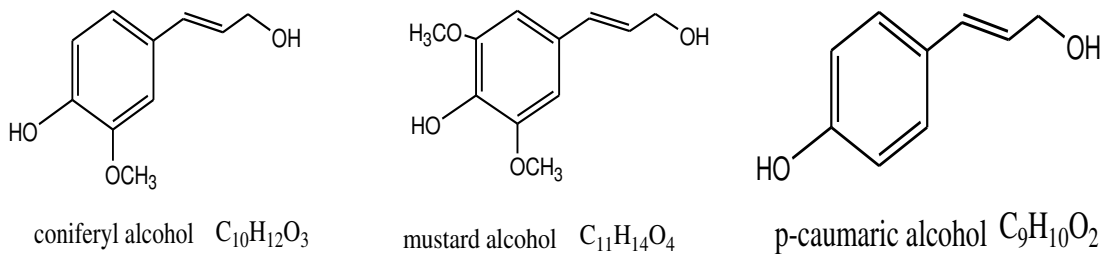
| Bahan baku | Lignin (%) | Selulosa (%) | Hemiselulosa (%) |
|------------|------------|--------------|------------------|
| Kayu keras | 18-25      | 45-55        | 24-40            |
| Jerami     | 25-35      | 45-50        | 25-50            |
| Rumput     | 10-30      | 25-40        | 25-50            |



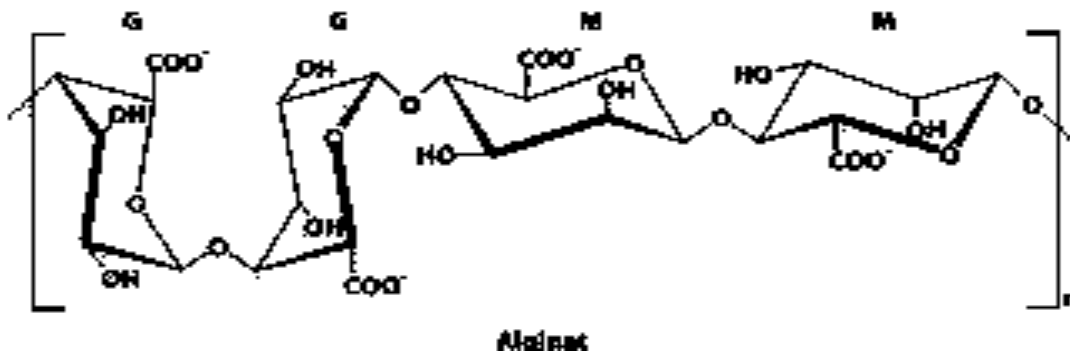
Gambar 2. Struktur kimia selulosa adalah polimer karbohidrat dengan unit D-glukosa dalam ikatan  $\beta$ 1-4.



**Gambar 3. Struktur kimia hemiselulosa (karbohidrat dengan unit Xylan gula penyusun hemiselulosa).**



**Gambar 4. Struktur lignin tersusun dari unit non karbohidrat terdiri dari coniferyl alcohol, mustard alcohol dan p-caumaryl alcohol.**



**Gambar 5. Struktur kimia Alginat (ekstrak alga coklat).**

Gambar 5. Adalah struktur kimia alginat (ekstrak alga coklat) adalah sejenis karbohidrat rantai panjang dengan derajat polimerisasi di antara 250-300 monomer. Monomer alginat terdiri dari asam guluronic dan manuronic. Dimana di antara monomer dengan monomer lainnya terikat

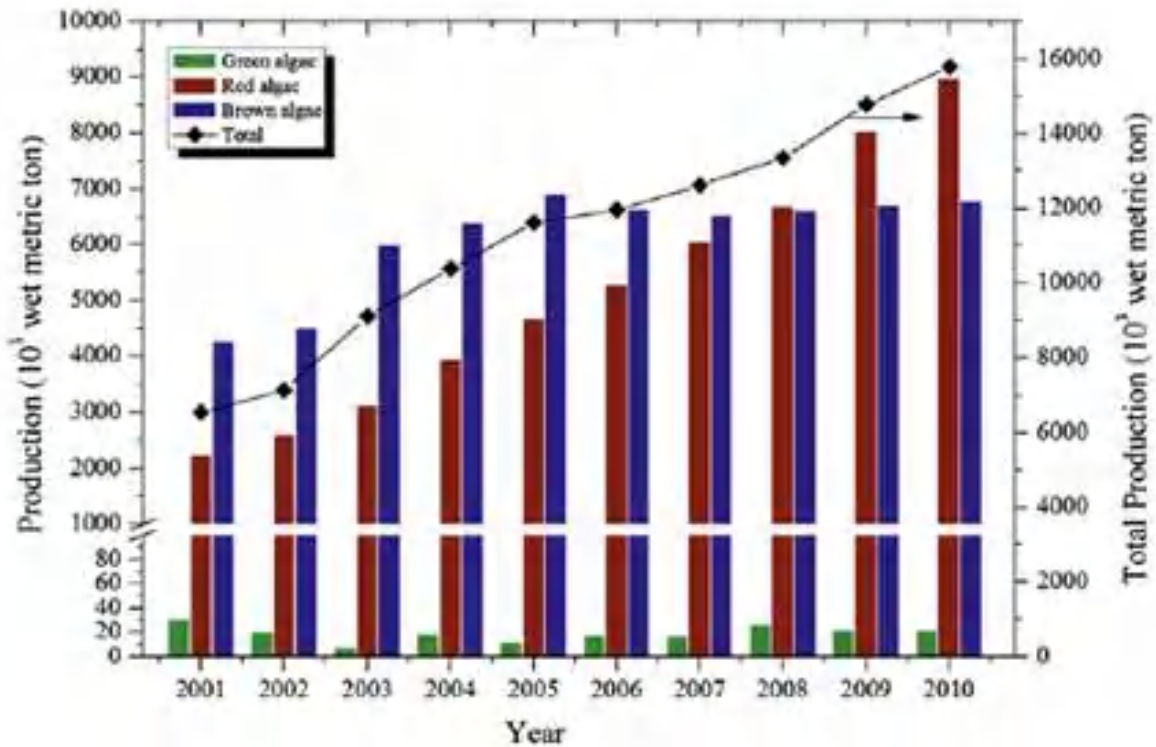


melalui ikatan 1-4 alfa glikosidik. Perbedaan antara selulosa dan alginat adalah jenis monomernya pada selulosa monomernya mempunyai jenis gugus fungsi aldehida (CHO) yang terikat pada atom C nomor 6 sedangkan pada alginat pada atom C nomor 6 gugus fungsi yang terikat adalah COOH.

## **2.2. Potensi makroalga sebagai lignoselulosa potensial penghasil hidrogen.**

Produksi makro alga khususnya di Indonesia terus naik dari tahun 2001 – 2010. Kenaikan produksi makroalga dapat dilihat pada Gambar 5. Pada tahun 2010 produksi makro alga mencapai 16.000.000 ton/tahun dan dapat dipastikan akan terus naik. Dengan diberlakukannya perundang undangan yang melarang ekspor bahan mentah, maka fokus penelitian ditujukan untuk meningkatkan nilai ekonomi sumber daya alam Indonesia termasuk makroalga yang selama ini hanya sebagian yang diolah di dalam negeri, sebagian lagi masih diekspor. Makroalga disebut juga (*seaweed*) atau rumput laut, baru baru ini mendapatkan banyak perhatian sebagai bahan baku yang ekonomis untuk menghasilkan bioenergi karena waktu regenerasi sangat cepat (40 hari) dan mudah dibudi dayakan. Makroalga mengandung karbohidrat dengan jenis bervariasi seperti tanaman darat tetapi ada satu komponen yang tidak terkandung di dalam makroalga yang membedakan dengan tanaman darat, makroalga tidak mengandung lignin. Lignin adalah komponen non gula yang terkandung di dalam lignoselulosa yang harus dipisahkan dari selulosa dan hemiselulosa sebelum lignoselulosa dikonversi menjadi monosakarida. Hal ini sangat menguntungkan karena dapat mengeliminasi satu tahap delignifikasi dalam memproduksi bioenergi dan bahan-bahan biokimia dari lignoselulosa. Lignin adalah rekalsitran (sangat sulit untuk diurai oleh mikroorganisma) sehingga menghambat proses fermentasi selulosa menjadi bahan bakar. Faktor yang sangat penting untuk dipertimbangkan di dalam produksi hidrogen dari lignoselulosa secara bio adalah pemilihan spesies mikroba. Penelitian untuk menemukan jenis mikroorganisma yang dapat menguraikan makroalga menjadi bahan bakar dan bahan kimia terus dilakukan melalui biologi molekular dan dipercaya bahwa keberhasilan penelitian ini akan menjadi jalan untuk menjadikan makroalga sebagai bahan baku bioenergi rendah karbon yang potensial.

Gambar 5 menunjukkan peningkatan produksi rumput laut dari jenis yang berbeda (rumput laut hijau, merah dan coklat). Tabel 2 menunjukkan komposisi senyawa kimia tanaman darat dan rumput laut (*seaweed*). Dari tabel 2 dapat disimpulkan bahwa lignin terdapat pada tanaman kayu tetapi tidak ada di dalam makroalga kecuali alga merah.



Gambar 6. Peningkatan produksi rumput laut dunia dari tahun 2001 sampai dengan 2010.

Tabel 2. Komposisi senyawa kimia makro alga dan tanaman darat.

| Makroalga       |              |                 | Mikroalga  | Kayu                               |
|-----------------|--------------|-----------------|--|------------------------------------|
| Alga hijau      | Alga merah   | Alga coklat     | Tepung Karbohidrat total<br>Arabinosa<br>Fukosa<br>Galaktosa<br>Glukosa<br>Ramnosa<br>Ribosa<br>Xilosa | Lignin<br>Selulosa<br>Hemiselulosa |
| Polisakarida    | Polisakarida | Polisakarida    |  |                                    |
| Manan           | Karagenan    | Laminarin       |  |                                    |
| Ulvan           | Agar         | Manitol         |  |                                    |
| Tepung Selulosa | Selulosa     | Alginat         |  |                                    |
|                 | Lignin       | Fukoidan        |  |                                    |
|                 |              | Selulosa        |  |                                    |
| Monosakarida    | Monosakarida | Monosakarida    |  |                                    |
| Glukosa         | Glukosa      | Glukosa         |  |                                    |
| Manosa          | Galaktosa    | Galaktosa       |  |                                    |
| Ramnosa         | Agarosa      | Fukosa          |  |                                    |
| Xilosa          |              | Asam uronik     |  |                                    |
| Asam uronik     |              | Asam manuronik  |  |                                    |
| Asam glukoronik |              | Asam glukoronik |  |                                    |

### **2.3. Produksi biohidrogen dari lignoselulosa secara fermentasi gelap (*dark fermentation*).**

Biohidrogen adalah hidrogen yang dihasilkan oleh aktivitas metabolisme sel mikroba penghasil hidrogen. Jenis jenis mikroba penghasil hidrogen di antaranya *Rhodobacter capsulatus* JP91, *Clostridium butyricum* dan *Rhodospseudomonas palustris*. Beberapa spesies bakteri heterotropik mempunyai kemampuan untuk mengkonversi karbohidrat pada kondisi anaerobik menghasilkan hidrogen, asam lemak volatril (VFAs) dan karbondioksida (CO<sub>2</sub>). Terutama spesies bakteri pembentuk spora seperti Clostridium, Enterobakter sp fakultatif, Bacillus sp. dan beberapa bakteri yang bersifat termofilik.

Sumber bibit mikroba penghasil hidrogen kebanyakan adalah lumpur yang dihasilkan dari proses anaerobik. Enzim hidrogenase di dalam sel mikroba merupakan enzim pembentukan hidrogen di dalam fermentasi tanpa cahaya.

Sebagai sumber karbon adalah karbohidrat yang dihasilkan dari proses hidrolisis polisakarida seperti selulosa, *starch* atau tepung. Asam orgaik yang dihasilkan adalah asam propionat, asam butirat asam laktat dan etanol. Dalam usaha untuk meningkatkan produksi hidrogen, produk asam harus diminimalisasi, karena hidrogen yang terbentuk dapat diubah menjadi asam sehingga dapat mengurangi produksi hidrogen. Asam butirat dihasilkan tiap 2 mol hidrogen yang diproduksi. Apabila diproduksi asam propionate produksi hidrogen berkurang karena setiap pembentukan satu mol asam propionat equivalen dengan pengurangan satu mol hidrogen. Untuk mengendalikan produksi asam, beberapa parameter dalam pertumbuhan harus dikendalikan. Parameter yang paling sensitif adalah pH dan berikutnya adalah waktu inkubasi.

### **2.4. Faktor faktor yang mempenagruhi produksi biohidrogen.**

Kehadiran bakteri pemakan hidrogen seperti homoacetogens, methanogens, bakteri pereduksi nitrat dan sulfat di dalam kultur yang tidak steril merupakan faktor yang dapat menurunkan produksi hidrogen. Untuk menghindari kehadiran mikroba pemakan hidrogen perlu dilakukan perlakuan pendahuluan terhadap kultur stok dengan cara memanaskan, perlakuan asam atau basa, pembekuan, sonikasi atau proses perlakuan yang lain seperti penambahan bahan kimia (kloroform, sodium bromoethanosulfonat atau asam 2-bromoethanosulfonic (BESA).

Untuk meningkatkan produktivitas hidrogen juga dapat dilakukan dengan mengendalikan kondisi inokulasi yaitu control pH, temperature dan HRT (*Hydroulic Retention Time*) atau waktu tinggal kultur. Produksi hidrogen yang optimal dalam fermentasi tanpa

cahaya pada phase asidogenesis yaitu pada pH 5,5 dan 6,5. Pada pH 4,5 sudah mulai terbentuk asam organik karena mikroba penghasil hidrogen seperti *Clostridium acetobutylicum*, *Clostridium butylicum*, dan *Clostridium beijerinckii* mempunyai kemampuan untuk menghasilkan etanol, butanol dan aseton pada pH rendah dan akan mengurangi pembentukan hidrogen. Penelitian lain menggunakan kondisi basa di dalam fermentasi gelap yaitu pada pH 10 untuk menghindari pembentukan asam propionat dan untuk menghambat pertumbuhan bakteri asetogenesis karena bakteri asetogenesis adalah bakteri pemakan hidrogen apabila sebagai substrat menggunakan limbah lumpur aktif. Oleh karena itu kontrol pH sangat penting untuk mengendalikan produktivitas gas hidrogen.

Pembentukan gas hidrogen dalam fermentasi gelap dapat dilakukan pada kondisi mesofil (25-40) °C, termofil (40-65)°C atau hipertermofil (>80°C). Kondisi yang paling baik pada mesofil karena tidak banyak memerlukan energi. Walaupun pada kondisi termofil, produktivitas hidrogen lebih tinggi karena bakteri pemakan hidrogen sudah tidak bisa tumbuh dan kecepatan metabolisme lebih cepat tetapi untuk mengkondisikan suhu termofil >80°C banyak memerlukan energi sehingga tidak ekonomis.

Dalam memproduksi hidrogen tahap pertama adalah isolasi mikroba penghasil hidrogen, kemudian menguji sifat biologi dan biokimia isolat dan yang terakhir adalah aplikasi isolat untuk memproduksi hidrogen. Substrat yang digunakan pada tahap isolasi adalah media yang spesifik. Komposisi media spesifik disesuaikan dengan spesies mikroba yang akan diisolasi. Untuk mikroba penghasil hidrogen menggunakan media yang disebut media hidrogen. Isolat ini diaplikasikan untuk menghasilkan hidrogen dengan menggunakan lignoselulosa sebagai substrat.

## **2.5. Tahap isolasi mikroba penghasil hidrogen.**

Sumber mikroba anaerobik harus ditentukan sebelum isolasi, yaitu dari proses yang berlangsung secara anaerobik. Misalnya lumpur hasil pengolahan limbah ternak secara anaerobik atau mikroba yang hidup di dalam tanah dengan kedalaman tertentu. Sehingga langkah pertama yang harus dilakukan adalah menentukan sumber mikroba yang tepat dengan tujuan memperoleh mikroba yang dapat menghasilkan hidrogen. Dalam bioreaktor (biogas) yang menggunakan substrat kotoran ternak memungkinkan kita dapat menemukan mikroba penghasil hidrogen karena biogas yang dihasilkan dari metabolisme mikroba anaerobik mengandung hidrogen.

Di dalam reaktor anaerobik, sekumpulan mikroba dan jamur memanfaatkan sumber karbon dari lignoselulosa untuk melakukan metabolisme tanpa oksigen dan menghasilkan asam

organik, gas metana, hidrogen dan CO<sub>2</sub>. Mikroba yang hidup di dalam reaktor biogas adalah konsorsium mikroba metanogenesis (penghasil metana), asetogenesis (penghasil asetat) dan mikroba dari spesies penghasil hidrogen seperti Clostridium dan Bacillus.

Tahap kedua setelah menentukan sumber mikroba adalah menyeleksi mikroba yang ada di dalam lumpur. Teknik isolasi yang dilakukan tergantung pada tujuan dan sifat sifat mikroba yang ada di dalam sampel. Tujuan isolasi yang menginginkan mendapatkan isolate tertentu dengan sifat tertentu menggunakan teknik yang tertentu pula. Dalam kaitannya mikroba penghasil hidrogen, teknik isolasi didasarkan kepada teknik isolasi mikroba penghasil hidrogen yang bersifat termofilik dan aerobik atau anaerobik.

Mikroba termofilik biasanya mempunyai spora sehingga untuk memisahkan mikroba ini dapat dilakukan dengan cara memanaskan kultur pada suhu dimana mikroba yang tidak berspora (mikroba psikrofil dan mesofil) sudah tidak dapat hidup. Selama pemanasan pada suhu didih diharapkan hanya spora yang masih ada, sel vegetative sudah tidak dapat bertahan hidup. Metanogenesis dan asetogenesis adalah mikroba tidak menghasilkan spora, dan sel vegetative mikroba-mikroba ini akan mati pada suhu tinggi. Untuk memisahkan kedua mikroba tersebut dari Bacillus dan Clostridium dilakukan pemanasan lumpur sampai mendidih selama 30 menit. Spora spora ini selanjutnya disebut stock mikroba. Untuk mendapatkan sel vegetatif, spora harus ditumbuhkan di dalam media yang sesuai dalam tahap kultivasi. Media kultivasi sangat spesifik tergantung kepada spesies yang akan diisolasi. Dalam kaitannya dengan mikroba penghasil hidrogen seperti Bacillus dan Clostridium susunan media mengacu kepada penelitian yang sudah dilakukan (Cheng et al, 2011) yang disebut media hidrogen. Tujuan kultivasi ini adalah untuk mendapatkan sel vegetative yang stabil dengan cara kultivasi bertingkat (3 x kultivasi).

Dalam tahap kultivasi, spora (stock mikroba) selanjutnya ditumbuhkan di dalam media hidrogen selama 72 jam untuk mendapatkan sub kultur pertama. Sub kultur pertama masih harus distabilisasi dengan cara mengganti media dengan media segar kemudian ditumbuhkan lagi selama 72 jam dan seterusnya sampai didapatkan sub kultur ketiga. Sub kultur ketiga ini diharapkan mempunyai sifat biologi dan biokimia yang stabil.

Subkultur selanjutnya diuji secara mikrobiologi dan secara biokimia. Uji mikrobiologi dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui kemampuan hidup mikroba pada kondisi suhu dan lingkungan atau atmosfer yang berbeda. Suhu lingkungan uji adalah suhu ruangan sampai dengan suhu mesofil atau termofil (>60° C). Kondisi atmosfer yang dimaksud adalah konsisi aerobik, anaseroberik dan mikroaerofil. Hasil uji mikrobiologi ini dijadikan dasar untuk memprediksi spesies mikroba yang diisolasi dengan cara membandingkan dengan sifat sifat

mikroba yang telah diketahui spesiesnya. Untuk menentukan spesies tidak cukup dengan uji mikrobiologi. Uji biokimia harus dilakukan untuk menguji kemampuan isolate mikroba dalam memproduksi metabolit primer atau sekunder.

Uji mikrobiologi dan uji biokimia dapat dijadikan dasar penentuan spesies isolate tetapi belum cukup meyakinkan karena sifat biokimia mikroba mudah termodifikasi oleh perubahan kondisi lingkungan. Satu parameter untuk menentukan spesies mikroba menggunakan uji DNA. DNA isolate dibandingkan dengan DNA mikroba yang sudah diketahui susunannya dalam bank data mikroba.

Parameter yang sangat berpengaruh terhadap produk dan komposisi metabolit sel adalah jenis substrat dan kondisi pertumbuhan. Uji stabilitas produk metabolisme isolate perlu dilakukan untuk memastikan bahwa isolate yang dihasilkan akan menghasilkan suatu produk yang diinginkan walaupun menggunakan jenis substrat yang berbeda. Hasil penelusuran literature sampai dengan tahun 2013 menunjukkan bahwa belum ditemukan *Bacillus circulans* yang dapat menghasilkan hidrogen (Júlio Xandro Heck et al, 2006) menemukan *Bacillus circulans* BL 53 menghasilkan enzim xilanase. Peneliti lain (Donio et al, 2013) menemukan *Bacillus circulans* sebagai mikroba penghasil biosurfaktan. Sampai saat ini *Bacillus circulans* belum ada yang menghasilkan hidrogen, oleh karena itu dapat disimpulkan bahwa *Bacillus circullans* yang dihasilkan dari penelitian ini adalah strain *Bacillus circullans* baru walaupun untuk membuktikan jenis strain baru secara analitik belum dilakukan tetapi dari gas yang dihasilkan dapat disimpulkan bahwa *Bacillus circullans* yang ditemukan mempunyai jenis enzim yang dapat merubah ion  $H^+$  menjadi hidrogen yang tidak dimiliki oleh *Bacillus circullans* sebelumnya.

## **BAB III TUJUAN PENELITIAN**

### **3.1 Tujuan Penelitian.**

- 3.1.1. Penelitian ini bertujuan untuk menghasilkan hidrogen dengan menggunakan substrat sukrosa, molasses dan hidrolisat ekstrak alga coklat dengan bantuan *Bacillus circullans*.
- 3.1.2. Mempelajari pengaruh rasio volume ekstrak alga coklat dan enzim terhadap kandungan gula reduksi hasil hidrolisis.
- 3.1.3. Produksi hidrogen dan asam organik dengan menggunakan substrat gula reduksi dari hidrolisat ekstrak alga coklat menggunakan mikroba *Bacillus circulan*.
- 3.1.4. Membuat biosurfaktan polimer dialkil ester dari ekstrak alga coklat dan asam karboksilat

### **3.2. Manfaat Penelitian.**

Hasil penelitian adalah hidrogen sebagai bahan bakar fuel cell untuk menghasilkan tenaga listrik. Hidrogen adalah bahan bakar terbarukan mempunyai nilai kalori 122 kJ/g hidrogen paling tinggi diantara bahan bakar yang ada. Hidrogen juga bahan bakar ramah lingkungan karena tidak menghasilkan gas rumah kaca.

*Bacillus circulan* terbukti dapat menghasilkan hidrogen. Hasil penelusuran literatur, sampai dengan tahun 2013, belum ditemukan spesies mikroba lokal penghasil hidrogen sehingga hasil penelitian ini sangat bermanfaat untuk pengembangan konversi lignoselulosa dalam rangka menenukan jalur proses produksi bihidrogen ramah lingkungan yang efesien dan ekonomis.

Keuntungan proses ini disamping menghasilkan hidrogen juga menghasilkan asam organik yang mempunyai nilai ekonomi cukup tinggi. Penggunaan bahan baku relatif murah dan terbarukan (*renewable*) dan proses berlangsung pada suhu dan tekanan rendah tanpa menghasilkan limbah sehingga bisa dikatakan prosenya adalah proses hijau atau (*green processes and zero waste processes from renewable resources*).

## BAB IV METODE PENELITIAN

Dalam metode penelitian akan dijelaskan mengenai bahan bahan, alat, cra penelitian dan analisis hasil.

### 4.1. Bahan bahan.

Bahan bahan penelitian ada dua macam yaitu bahan baku utama dan bahan pembantu. Bahan utama adalah bahan bahan yang diperlukan untuk membuat media pertumbuhan mikroba atau media kultivasi. Bahan pembantu adalah bahan-bahan untuk membuat media penguji. Disamping bahan media juga diperlukan gas Nitrogen untuk membuat kondisi anaerobik. Bahan utama media biakan yang digunakan sebagai media tumbuh *Bacillus circulan* dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Komposisi media biakan mikroba penghasil hidrogen.

| No | Nama Bahan | Rumus kimia   | Keterangan |
|----|------------|---|------------|
| 1. | Stok A     | NH <sub>4</sub> Cl (10 g), NaCl (1 g), MgCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O (1 g), CaCl <sub>2</sub> 2 H <sub>2</sub> O (0,5 g).   | Per 100 ml |
| 2. | Stok B     | K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 3 H <sub>2</sub> O (20 g)   | Per 100 ml |
| 3. | Stok C     | NaHClO <sub>3</sub> (10,4 g)  | Per 200 ml |
| 4; | Stok D     | FeCl <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O (0,2 g), H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (0,005 g), ZnCl <sub>2</sub> (0,005 g), CuCl <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O (0,0038 g), MnCl <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O (0,005 g), NH <sub>4</sub> 6 Mo7 (0,005 g), AlCl <sub>3</sub> (0,005 g), CaCl <sub>2</sub> 6 H <sub>2</sub> O (0,005 g), NiCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O (0,0092 g), EDTA (0,05 g), Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub> 5H <sub>2</sub> O (0,01 g), HCl pekat (0,1 ml) | Per 100 ml |
| 5. | Stok E     | Yeast ekstrak (10 g)  | Per 100 ml |
| 6. | Stok F     | Na <sub>2</sub> S (2,5 g)   | Per 100 ml |
| 7. | Stok G     | HCl 0,2 N   |            |
| 8  | Stok H     | Vitamin cair:<br>Glutamic acid (0,001 g), Ascorbic acid (0,0025 g), Riboplavin (0,0025 g), Citric acid (0,002 g), Folic acid (0,001 g), p-amino benzoic acid (0,001 g), Creatine (0,025 g).   | Per 100 ml |



Bahan pembantu :

Tabel 4. Bahan bahan pembantu

| No | Nama bahan               | Fungsi   | Grade                       |
|----|--------------------------|--|-----------------------------|
| 1  | Sukrosa                  | Substrat   | Teknis                      |
| 2  | Molases                  | Substrat   | Kandungan gula reduksi 41 % |
| 3  | Alga coklat              | Lignoselulosa  | Berasal dari Banten         |
| 4. | Enzim cellulose          | Katalis reaksi hidrolisis alginat menjadi gula reduksi | Produksi BPPT               |
| 5  | DNS (Di Nitro Salisilat) | Reagen penguji gula reduksi                            | pa                          |
| 6  | Glukosa standar          | Standar dalam analisis gula reduksi                    | pa                          |
| 7  | Asam klorida             | Pengatur pH  | Teknis                      |



**Gambar 7. Alga coklat**

#### **4.2. Alat alat penelitian.**

Ada beberapa alat yang digunakan yang digunakan di dalam produksi hidrogen dari lignoselulosa yaitu alat fermentasi, alat ekstraksi dan alat analisis. Alat fermentasi ada dua yaitu *Shaker incubator* dan Bioreaktor. Alat ekstraksi dan alat hidrolisis sama yaitu labu leher tiga yang dilengkapi dengan pendingin balik, thermometer dan pengaduk. Daftar alat alat dapat dilihat pada Tabel 5.

Tabel 5. Daftar alat alat produksi hidrogen.

| No | Nama Alat  | Fungsi  |
|----|--|---|
| 1  | Shaker inkubator   | Fermentasi  |
| 2  | Tabung Nitrogen  | Tabung penyimpanan nitrogen untuk flushing sampel yang akan digunakan sebagai media tumbuh <i>Bacillus circulans</i>    |
| 3  | Autoclave  | Sterilisasi media tumbuh dan alat alat gelas  |
| 4  | Seperangkat alat ekstraksi   | Labu leher tiga dilengkapi pengaduk, thermometer dan pendingin balik, pemanas untuk ekstraksi alginate dari alga coklat |
| 5  | Seperangkat alat hidrolisis  | Labu leher tiga dilengkapi pengaduk, thermometer dan pendingin balik, pemanas untuk reaksi hidrolisis alginate.         |
| 6  | Seperangkat alat analisis gula reduksi   | Alat alat gelas yang digunakan untuk analisis gula reduksi metode Somogi.   |
| 7  | Seperangkat alat penyimpan gas hasil fermentasi dan alat penyimpan kaldu fermentasi (freezer). | Botol penyimpanan sampel, venojet dll   |
| 8  | Sentrifugasi   | Untuk memisahkan sel dari cairan hasil fermentasi.  |
| 9  | Bioreaktor   | Untuk memproduksi hidrogen dari hidrolisat alga coklat.   |



**Gambar 8. Alat utama produksi hidrogen: (a) Biorektor, (b) Shaker incubator, (c) Alat ekstraksi dan hidrolisis**

### 4.3 Cara penelitian.

Tahapan penelitian meliputi:

- 4.3.1. Menumbuhkan *Bacillus circulans* di dalam substrat sukrosa dan molasses.
- 4.3.2. Ekstraksi alginate dari alga coklat menggunakan larutan natrium karbonat.
- 4.3.3. Hidrolisis alginate menjadi gula reduksi secara enzimatis.

4.3.4. Produksi hidrogen menggunakan substrat sukrosa dan molasses.

4.3.5. Produksi hidrogen menggunakan substrat hidrolisat alginate.

#### **4.3.1. Menumbuhkan *Bacillus circulan* di dalam substrat sukrosa dan molasses.**

Media tumbuh *Bacillus circulan* dibuat dengan mencampur larutan stok A, B, C, D, E, F dan stok H dicampur sampai homogen kemudian pH nya diukur (pH hasil pengukuran 8,5). Untuk menurunkan pH digunakan stok G sampai pH (pH =7.5). Ke dalam campuran media, ditambahkan larutan sukrosa 1%/molasses 1%/ molasses 2% kemudian disterilisasi pada suhu 121° C, tekanan 2 bar selama 20 menit. Cara pembuatan 1 L media. Sukrosa 10 gram dilarutkan ke dalam air sehingga volumenya 1 L. Kemudian ditambahkan 10 ml stok A, 2 ml stok B, 50 ml stok C, 1 ml stok D, 10 ml stok E, 10 ml stok F, 10 ml stok G dan 1 ml stok H dicampur dengan larutan sukrosa/molases 1 %. Kemudian pH larutan diukur menggunakan pH meter dan hasil pengukuran adalah 7,5. Media dengan pH 7,5 selanjutnya disebut media hidrogen (MH). Media steril dimasukkan ke dalam botol serum yang volumenya 100 ml. Volume media setiap botol=30 ml. Kedalam botol ditambahkan inokulum BC 2 ml. Variasi jenis inokulum dan substrat dapat dilihat dalam matrik penelitian seperti ditampilkan pada Tabel.

#### **4.3.2. Esktraksi alginate dari alga coklat.**

Alga coklat mengandung karbohidrat yang disebut alginate. Untuk memisahkan alginate dari serat kasar dilakukan ekstraksi. Ekstraksi dilakukan dengan cara menimbang 20 gram alga coklat kering ditambah dengan 400 ml larutan Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2 %. Campuran dimasukkan ke dalam alat ekstraksi yang dilengkapi dengan pengaduk, thermometer dan pendingin balik. Pemanas dinyalakan dan suhu dijaga tetap pada 80°C. Ekstraksi berlangsung selama 2 jam. Hasil ekstraksi disaring dan filtratnya didinginkan. Filtrat 100 ml ditambah dengan enzim 2 gram kemudian di hidrolisis selama 6 jam. Hidrolisis akan meningkatkan kandungan gula reduksi dalam. Untuk mengetahui konversi alginate menjadi gula reduksi dilakukan analisis kandungan gula reduksi alginate sebelum dan sesudah proses hidrolisis menggunakan metode DNS-Somogi.

#### **4.3.3. Hidrolisis alginate secara enzimatis.**

Hidrolisis dilakukan di dalam labu leher tiga dilengkapi dengan pengaduk, thermometer dan pendingin balik dengan variasi kadar enzim dan waktu reaksi hidrolisis.

#### 4.3.4. Produksi hidrogen menggunakan substrat sukrosa atau molasses.

Matrik penelitian produksi hidrogen menggunakan inokulan BC dengan substrat sukrosa dan molasses dapat dilihat pada table dibawah ini. Ada 18 sampel perlakuan yang diteliti. Setiap perlakuan diulang 3 kali.

**Tabel 6. Matrik penelitian produksi hidrogen dari sukrosa/molasses**

| Inokulan      | Substrat          |                  |                  | Ulangan |
|---------------|-------------------|------------------|------------------|---------|
|               | Sukrosa 1%        | Molasses 1%      | Molasses 2%      |         |
| BC I          | BC I-S11          | BCI-M11          | BCI-M21          | 1       |
|               | BC I-S12          | BCI-M12          | BCI-M22          | 2       |
|               | BC I-S13          | BCI-M13          | BCI-M23          | 3       |
| BCII          | BCII- S11         | BCII- M11        | BCII- M21        | 1       |
|               | BCII- S12         | BCII- M12        | BCII- M22        | 2       |
|               | BCII- S13         | BCII- M13        | BCII- M23        | 3       |
| BCIII         | BCIII- S11        | BCIII- M11       | BCIII- M21       | 1       |
|               | BCIII- S12        | BCIII- M12       | BCIII- M22       | 2       |
|               | BCIII- S13        | BCIII- M13       | BCIII- M23       | 3       |
| BC(I+III)     | BC(I+III)- S11    | BC(I+III)- M11   | BC(I+III)- M21   | 1       |
|               | BC(I+III)- S12    | BC(I+III)- M12   | BC(I+III)- M22   | 2       |
|               | BC(I+III)- S13    | BC(I+III)- M13   | BC(I+III)- M23   | 3       |
| BC(I+II)      | BC(I+II)- S11     | BC(I+II)- M11    | BC(I+II)- M21    | 1       |
|               | BC(I+II)- S12     | BC(I+II)- M12    | BC(I+II)- M22    | 2       |
|               | BC(I+II)- S13     | BC(I+II)- M13    | BC(I+II)- M23    | 3       |
| BC(II+III)    | BC(II+III)- S11   | BC(II+III)- M11  | BC(II+III)- M21  | 1       |
|               | BC(II+III)- S12   | BC(II+III)- M12  | BC(II+III)- M22  | 2       |
|               | BC(II+III)- S13   | BC(II+III)- M13  | BC(II+III)- M23  | 3       |
| BC (I+II+III) | BC (I+II+III)-S11 | BC (I+II+III)M11 | BC (I+II+III)M21 | 1       |
|               | BC (I+II+III)S12  | BC (I+II+III)M12 | BC (I+II+III)M22 | 2       |
|               | BC (I+II+III)S13  | BC (I+II+III)M13 | BC (I+II+III)M23 | 3       |

Sampel yang sudah ditambah dengan inokulan diinkubasi di dalam Shaker incubator selama 72 jam pada temperatur 60-65°C. pH selama inkubasi berubah.

#### **4.3.5. Produksi hidrogen menggunakan 17 rat lignoselulosa.**

Produksi hidrogen menggunakan inokulum BC dengan menggunakan substrat lignoselulosa. dilakukan di dalam fermentor yang volumenya 5 liter dilengkapi dengan control temperatur dan pH, kondisi di dalam fermentor anaerobic dan bekerja secara semi batch. Umpan dimasukkan sedikit demi sedikit dan ran out put ditutup. Setelah waktu inkubasi 72 jam, proses dihentikan dan hasil fermentasi dikeluarkan untuk dianalisis. Selama proses fermentasi berlangsung gas hidrogen diproduksi dan dikeluarkan dari bagian atas fermentor. Kecepatan gas keluar reactor diukur dengan flow meter sehingga volume gas yang dihasilkan dapat ditentukan.

#### **4.4. Karakterisasi.**

##### **4.4.1. Analisis gas hidrogen**

Setiap perlakuan yang dilakukan analisis dilakukan terhadap kadar hidrogen di dalam gas hasil fermentasi menggunakan GC.

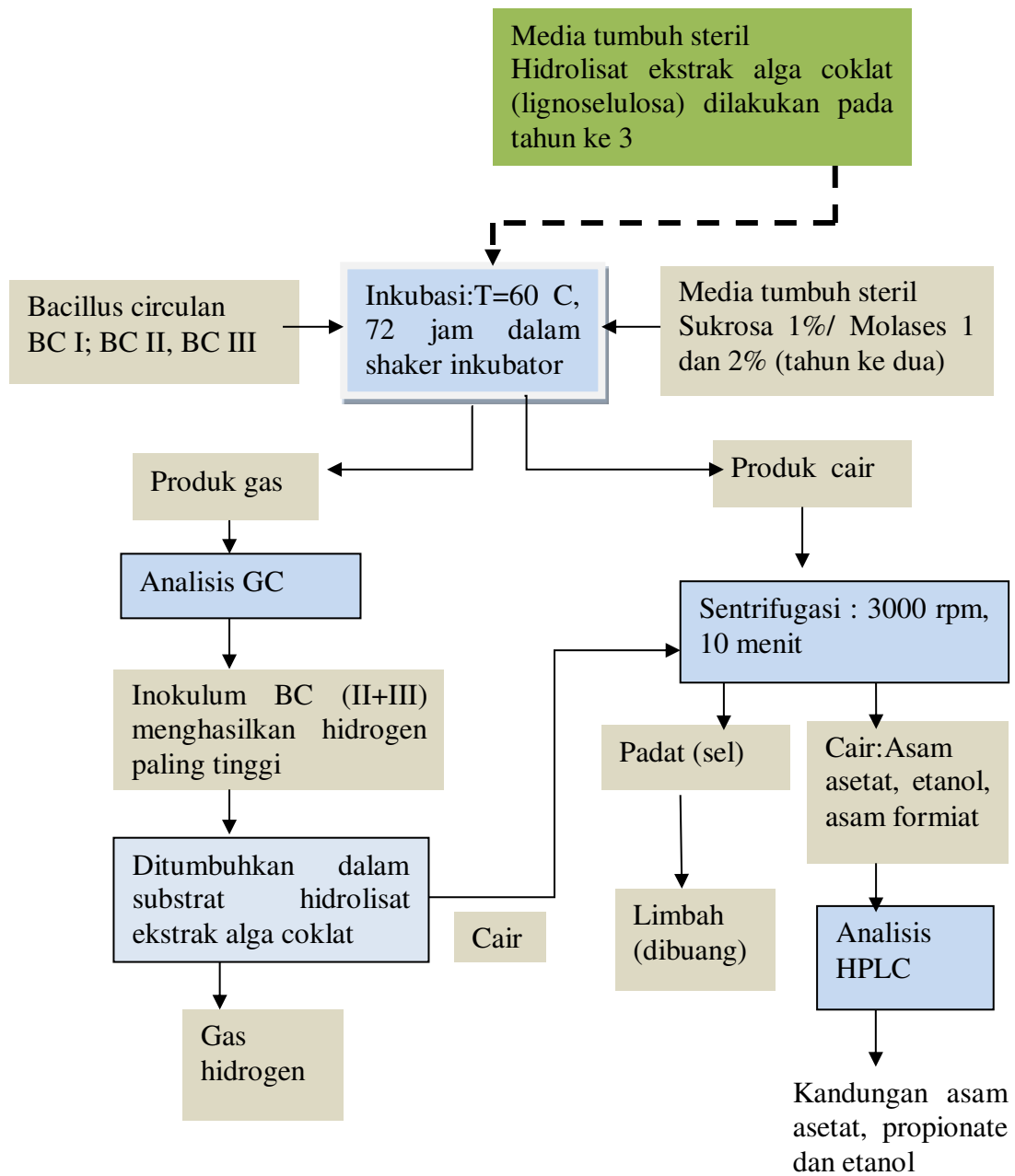
##### **4.4.2. Analisis kandungan asam organik dan etanol.**

Konsentras asam organik (asam asetat, propionat dan butirrat) sebagai hasil metabolit sekunder selain hidrogen dianalisis menggunakan HPLC. Pengukuran konsentrasi asam organik total secara kualitatif dapat dilakukan dengan mengukur pH media setelah inkubasi 72 jam. Sebelum inkubasi pH larutan = 7,5 dan setelah inkubasi pH larutan = 5,5. Ada penurunan pH yang cukup signifikan menunjukkan bahwa mikroba menghasilkan asam.

##### **4.4.3. Kandungan gula total dan reduksi**

Gula total adalah jumlah karbohidrat total baik yang tereduksi dalam bentuk monosakarida dan karbohidrat dalam bentuk polimer. Kandungan gula total dapat diketahui apabila sampel dihidrolisis sempurna di dalam autoclave pada kondisi asam selama 2 jam. Untuk mengetahui jumlah karbohidrat yang dikonsumsi oleh mikrobia, maka jumlah gula total harus dianalisis pada sampel sebelum fermentasi dan sesudah fermentasi. Kandungan gula tereduksi penting untuk dianalisis untuk mengetahui berapa jumlah gula yang tidak digunakan oleh mikroba. Analisis dilakukan menggunakan metode DNS (*Dinitro Salicylic Acid*) dan metode Somogi. Untuk lebih jelas, jalannya penelitian digambarkan dalam diagram alir.

#### **4.4. 4. Diagram alir penelitian.**



**Gambar 9. Diagram alir penelitian produksi hidrogen dari lignoselulosa tahun 2.**

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Produksi biohidrogen dari lignoselulosa selalu menggunakan dua tahap yaitu tahap isolasi dan aplikasi. Apabila menggunakan substrat adalah lignoselulosa, ada tambahan satu tahap yaitu hidrolisis lignoselulosa menjadi monosakarida. Hidrolisis dapat dilakukan menggunakan cara kimia seperti yang telah dilakukan oleh (Dwi Susilaningsih, 2008). Hidrolisis secara kimia terhadap lignoselulosa tandan sawit kosong menggunakan asam sulfat 40% atau asam perklorat 2-4%. Hidrolisis menggunakan asam kuat menghasilkan konversi yang tinggi 70-90%. Tetapi proses ini akan menghasilkan limbah pekat asam sulfat yang harus diolah sebelum dibuang ke lingkungan. Dalam penelitian ini hidrolisis lignoselulosa alga coklat dilakukan secara enzimatik menggunakan enzim cellulase. Konversi yang dihasilkan rendah tetapi enzim ini tidak mencemari lingkungan karena biodegradable.

Tahap selanjutnya adalah pemanfaatan hasil hidrolisis sebagai substrat mikroba penghasil hydrogen. Beberapa macam mikroba penghasil hydrogen yang telah digunakan oleh peneliti sebelumnya: Bakteri asam laktat akan merubah glukosa menjadi asam laktat oleh bakteri asam laktat (*Lactobacillus* sp) dan selanjutnya asam laktat dirubah menjadi hidrogen oleh bakteri fotosintesis.

Hidrogen adalah produk metabolit sekunder yang sudah tidak dibutuhkan lagi oleh sel dan diekskresikan keluar dari dinding sel. *Bacillus circulans* disamping menghasilkan produk metabolisme berupa gas hydrogen juga menghasilkan asam organik dan etanol. Di dalam penelitian sebelumnya asam organik dijadikan sebagai substrat mikroba fotosintetik untuk dirubah menjadi hydrogen. Penelitian menggunakan bakteri fotosintetik tidak dilakukan karena waktu isolasi memerlukan waktu yang lama. Isolasi dilakukan hanya untuk menghasilkan mikroba anaerobik untuk menghasilkan hydrogen.

Produk metabolit sekunder adalah zat-zat yang diekskresikan oleh sel mikroba sebagai produk metabolisme. Produk metabolisme terbagi menjadi dua yaitu metabolit primer dan metabolit sekunder. Metabolit primer digunakan oleh sel untuk menyusun bagian bagian dari sel. Metabolit sekunder adalah hasil metabolisme yang sudah tidak digunakan oleh sel dalam proses pembiakan dan pertumbuhan mikrobia. Metabolit sekunder tergantung kepada spesies mikroba dan dapat dimanfaatkan sebagai indikator untuk identifikasi. Kaitannya dengan penelitian yang telah dilakukan, apakah isolate mikroba yang didapatkan dari hasil isolasi merupakan mikroba penghasil hidrogen? Untuk menjawab pertanyaan ini maka dilakukan analisis terhadap gas yang dihasilkan selama proses kultivasi atau inkubasi. Analisis gas dilakukan terhadap SKII, SKIII dan SK IV. Setiap perlakuan dilakukan ulangan 3x. Sehingga ada 9 (sembilan) sampel. Analisis gas hidrogen menggunakan GC (Simadzu GC 8 A) di

Laboratorium Instrumentasi Teknik Kimia, UGM. Metabolit cair mengandung asam organik, etanol dan gula sisa. Kandungan asam organik (asetat, propionat, etanol) dan kandungan gula reduksi di analisis menggunakan HPLC.

### **5.1. Hasil Analisis Bahan Baku Alga coklat**

Dari analisis yang telah dilakukan di CV. Chemix Pratama diperoleh kandungan air 19,3331%, serat kasar 11,33625% dan Selulosa 25,35465%. Kandungan selulosa pada *Sargassum sp* ternyata cukup besar. Sehingga dapat digunakan sebagai bahan baku untuk dijadikan substrat dalam pertumbuhan *Bacillus circulan*. Selulosa tidak dapat langsung bisa dimanfaatkan sebagai sumber karbon *Bacillus circulan* atau mikroba pada umumnya. Untuk dapat dimanfaatkan oleh mikroba, selulosa harus diuraikan menjadi gula reduksi melalui proses hidrolisis. Hidrolisis dapat dilakukan melalui dua cara yaitu hidrolisis asam atau hidrolisis enzimatis. Dalam penelitian ini hidrolisis dilakukan secara enzimatis menggunakan enzim cellulose.

### **5.2. Hasil analisis gula reduksi pada hidrolisat ekstrak alga coklat.**

Proses untuk mendapatkan selulosa dari alga coklat dilakukan menggunakan cara ekstraksi dengan tujuan melarutkan selulosa (alginate) menggunakan pelarut Natrium karbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  2 % berat).

Ekstraksi dilakukan selama 2 jam di dalam alat ekstraktor (lihat Gambar ..). Serat kasar yang tidak terekstrak dipisahkan dengan cara disaring. Serat dibuang sebagai limbah dan filtratnya diproses lebih lanjut dalam proses hidrolisis menggunakan enzim cellulose. Variasi perbandingan volume filtrate : enzim divariasi 1 – 5 %. Proses hidrolisis dilakukan dengan volume filtrat :50 ml, waktu hidrolisis : 7,5 jam, pH awal: 4-5, temperatur :45°C kecepatan pengadukan: 150 rpm. Konsentrasi gula reduksi setelah hidrolisis dapat dilihat pada Tabel 7.

Tabel 7. Hubungan rasio vol filtrate:vol enzim terhadap konsentrasi gula reduksi hasil hidrolisis



| Rasio vol ekstrak: vol enzim | Absorbansi, peneraan ke- |       |       | Konsentrasi gula reduksi (mmol/liter), |        |        | Konsentrasi rerata (mmol/liter) |
|------------------------------|--------------------------|-------|-------|--|--------|--------|---------------------------------|
|                              | Satu                     | Dua   | Tiga  | Satu                                   | Dua    | Tiga   |                                 |
| 1                            | 1,458                    | 1,455 | 1,454 | 16,538                                 | 16,500 | 16,488 | 16,508                          |
| 2                            | 2,045                    | 2,045 | 2,044 | 23,875                                 | 23,875 | 23,863 | 23,871                          |
| 3                            | 2,235                    | 2,233 | 2,231 | 26,253                                 | 26,225 | 26,200 | 26,226                          |
| 4                            | 2,117                    | 2,107 | 2,105 | 24,775                                 | 24,650 | 24,625 | 24,683                          |
| 5                            | 1,985                    | 1,982 | 1,985 | 23,125                                 | 23,088 | 23,125 | 23,113                          |

Kandungan gula reduksi masih rendah disebabkan karena ekstrak alga coklat adalah polisakarida yang tersusun dari jenis monosakarida yang berbeda dengan monosakarida tanaman darat (selulosa). Monosakarida alginat (ekstrak alga coklat) adalah glukuronik dan Manuronik dengan ikatan glikosidik 1-4 alfa. Perbedaan struktur monosakarida dari selulosa (tanaman darat) dan alginat (karbohidrat tanaman laut) dimana perbedaan terletak pada gugus fungsi yang terikat pada atom C nomor 6 yaitu CHO (pada glukosa) dan COOH (pada manuronik dan glukuronik). Sehingga daya hidrolisis enzim cellulose terhadap selulosa lebih tinggi dibandingkan dengan daya hidrolisis enzim selulosa pada alginat. Walaupun demikian untuk mengetahui sejauh mana kemampuan *Bacillus circulans* dalam memanfaatkan bermacam macam monosakarida maka hasil hidrolisis alginat dengan enzim cellulose langsung digunakan sebagai substrat *Bacillus circulans* yang akan dilakukan pada penelitian tahun ke 3.

Hasil hidrolisis langsung digunakan sebagai substrat dalam memproduksi biohidrogen tanpa setelah proses sterilisasi. Proses produksi hidrogen menggunakan substrat hidrolisat **belum dilakukan pada tahun 2013 akan dilakukan pada tahun 2015.**

### **5.3. Hasil analisis pH proses inokulasi *Bacillus circulans* di dalam substrat sukrosa dan molases**

Variasi substrat : 1. Sukrosa 1 %; 2. Molases 1 % dan 3. Molases 2%. Variasi inokulan : 1. BC I; 2. BC II; 3. BC III; 4. BC I+II; 5. BC I+III; 6. BC II+III. Dengan dua variasi tersebut dan setiap perlakuan dilakukan 3 ulangan didapatkan matrik penelitian seperti pada Tabel... Hasil analisis pH terhadap cairan hasil fermentasi didapatkan data seperti yang ditampilkan pada Tabel 7.

### **5.4. Hasil analisis kandungan hidrogen dalam produk gas hasil fermentasi *Bacillus circulans* menggunakan substrat sukrosa dan molases.**

Dari hasil analisis menggunakan GC, kandungan hidrogen dalam gas yang dihasilkan sangat kecil hampir pada semua inokulan tunggal. Pada inokulan campuran BC (II+III) menunjukkan hasil yang positif dengan kandungan hidrogen 0,075 %. Dari data tersebut dapat disimpulkan bahwa *Bacillus circulans* dapat menghasilkan hidrogen apabila bekerja sama dengan jenis inokulan BC lainnya dalam kultur campuran. Gas hidrogen tertinggi dapat dihasilkan oleh campuran kultur BC (II+III). Selanjutnya kultur campuran BC (II+III) akan ditumbuhkan di dalam substrat sukrosa dan molasses tetapi konsentrasi substrat dinaikkan sampai dengan 5%. Kultur campuran ini juga akan ditumbuhkan di dalam substrat hidrolisat alga coklat untuk menghasilkan hidrogen.

### 5.5. Hasil analisis asam organik pada produk cair fermentasi *Bacillus circulans* dengan substrat sukrosa dan molasses.

Tabel 8. pH larutan hasil metabolit sekunder *Bacillus circullans* menggunakan substrat Sukrosa dan Molases

| <b>Inokulum</b> | <b>Sukrosa 1%</b> | <b>Molases 1%</b> | <b>Molases 2%</b> | <b>ULANGAN</b> |
|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------|
| BC1             | 5,56              | 5,29              | 5,42              | 1              |
|                 | 5,30              | 5,14              | 5,26              | 2              |
|                 | 5,85              | 5,47              | 4,49              | 3              |
| BC2             | 5,56              | 5,37              | 5,22              | 1              |
|                 | 5,53              | 4,95              | 4,67              | 2              |
|                 | 4,81              | 5,36              | 5,05              | 3              |
| BC3             | 5,23              | 5,26              | 5,10              | 1              |
|                 | 5,61              | 5,18              | 4,55              | 2              |
|                 | 5,45              | 5,20              | 4,92              | 3              |
| BC I+II         | 5,78              | 5,46              | 5,03              | 1              |
|                 | 5,53              | 5,31              | 4,94              | 2              |
|                 | 5,43              | 5,02              | 4,53              | 3              |
| BCI+III         | 5,70              | 5,61              | 5,07              | 1              |
|                 | 5,48              | 5,20              | 4,63              | 2              |
|                 | 6                 | 5,34              | 4,97              | 3              |
| BCII+III        | 5,57              | 4,81              | 5,17              | 1              |
|                 | 5,59              | 5,45              | 5,14              | 2              |
|                 | 5,78              | 5,38              | 5,59              | 3              |
| BC I+II+III     | 5,33              | 4,70              | 4,91              | 1              |
|                 | 6,14              | 4,80              | 4,61              | 2              |
|                 | 5,43              | 4,94              | 4,96              | 3              |

Tabel 8 menunjukkan bahwa pH produk berbeda dengan pH media mula mula. pH media mula mula = 7,5 dan pH hasil fermentasi bervariasi diantara 4,49 sampai dengan 6. Ini membuktikan bahwa selama proses fermentasi menghasilkan asam. Didasarkan kepada produk yang telah diamati pada proses isolasi, asam yang dihasilkan adalah asam asetat, asam propionate dan etanol. Kandungan asam asetat paling tinggi, kemudian asam propionate dan etanol. Semakin lama waktu fermentasi asam asetat semakin tinggi. Dalam penelitian ini data komposisi asam asetat, propionate dan etanol belum didapatkan. Masih dalam proses analisis.

### 5.6. Hasil analisis produk metabolit sekunder.

Selain gas hidrogen, mikroorganisme *Bacillus circullans* juga menghasilkan produk metabolisme cair. Produk cair dipisahkan dari sel dengan menggunakan sentrifuge dengan kecepatan puran 3000-5000 rpm selama 10 menit. Hasil bawah adalah padatan sel (biomasa) merupakan limbah (dibuang) sedangkan filtratnya adalah asam asetat, proionat, etanao, dan air serta sisa gula reduksi. Hasil analisis HPLC ditampilkan pada Tabel 8. Kondisi uji sebagai berikut:

2 ml sampel diencerkan dengan aquades sampai menjadi 4 ml. Kemudian disaring dengan penyaring dengan diameter pori saringan 0,45 um. 0,45 uL diinjeksikan ke dalam alat HPLC untuk dianalisis. Larutan standar dibuat dengan melarutkan asam asetat pa dengan aquades sehingga konsentrasinya 10.000 ppm (50 mg/5 ml) dan diencerkan sampai konsentrasinya 2.500 ppm untuk asam asetatg dan 50 ppm untuk asam propionate stabdar. Kondisi HPLC: Eluen adalah asam sulfat 250 uL dalam 1000 ml aquades. Kecepatan aliran 0,6 ml/menit.

Tabel 8. Menampilkan hasil analisis HPLC dengan kondisi diatas:

Tabel 9.

#### Hasil Analisis Asam Asetat dan Asam Propionat

| No | Kede Sampel                        | pgcrn | Hasil alat (ppm) |           | Perolehan (ppm) |           |
|----|------------------------------------|-------|------------------|-----------|-----------------|-----------|
|    |                                    |       | Asetat           | propionat | Asetat          | propionat |
| 1  | Molase 2% (Inokulum 1-ulangan 3)   | 2     | 2,263.20         | 25.00     | 4,526.40        | 50.00     |
| 2  | Molase 2% (Inokulum 1,5-ulangan 2) | 2     | 3,380.79         | 28.83     | 6,761.58        | 57.66     |
| 3  | Molase 2% (Inokulum 2-ulangan 2)   | 2     | 3,510.00         | 16.59     | 7,020.00        | 33.18     |
| 4  | Molase 2% (Inokulum 5-ulangan 2)   | 2     | 3,721.97         | 76.78     | 7,443.94        | 153.56    |
| 5  | Molase 2% (Inokulum 125-ulangan 2) | 2     | 3,612.92         | 27.72     | 7,225.84        | 55.44     |
|    |                                    |       |                  |           |                 |           |

Dari table diatas dapat dilihat bahwa hasil metabolit sekunder adalah asan asetat, asam propionate dan sisanya adalah gula reduksi dan etanol (belum dianalisis karena hambatan teknis). Hasil asam asetat cukup tinggi sedangkan asam propionate rendah. Hal ini dapat dijelaskan menggunakan teori dasar fermentasi anaerobik. Untuk mikroorganisme fakultatif seperti *Bacillus circullan* dapat melakukan dua jalur metabolisme yaitu metaboilisme aerobik terjadi di dalam cairan sel (sitosol) dan jalur anaerobic terjadi di dalam mitokondria. Jalur metabolisme aerobic lebih banyak menghasilkan produk metabolit primer atau ATP (Adenosein tri fosfat) atau sel. Sedangkan ATP yang dihasilkan pada jalur anaerobic lebih sedikit dan mengakibatkan produk metabolit sekunder yang dihasilkan lebih banyak. Spesifikasi produk metabolit sekunder berbeda tergantung kepada jenis spesies mikroba yang digunakan. SEbagai contoh *Sacharomyces cerevisiae* lebu banyak menghasilkan etanol dibandingkan dengan asam. Spesies *Bacillus* sp. lebih banyak menghasilkan asam organic seperti asam asetat dan propionate (ini dibuktikan oleh hasil penelitian tahun peratama) dimana produk etanol hanya 1-2 % dari asam asetat yang dihasilkan oleh *Bacillus circullan* yang ditumbuhkan di dalam media glukosa. Asam asetat selalu dihasilkan lebih banyak dibandingkan asam propionate dengan jenis substrat yang berbeda. Hal ini menunjukkan bahwa waktu inkubasi selama 72 jam adalah waktu inkubasi dimana sebelumnya telah dihasilkan asam propionate kemudian terjadi metabolisme lanjutan yaitu menuju ke jalur urutan berikutnya yaitu jalur oksidasi asam propionate menjadi asam asetat oleh enzim oksidoreduktase di dalam sel.

Tabel 9 menunjukkan hasil analisis HPLC terhadap sampel yang menggunakan substrat molasses karena substrat molasses menghasilkan pH rendah lebih rendah dibandingkan dengan substrat sukrosa. Inokulum yang digunakan adalah inokulum tunggal (inokulum 1), inokulum campuran

## **BAB VI**

### **RENCANA TAHAPAN BERIKUTNYA**

Dalam tujuan penelitian tahun kedua akan dihasilkan hidrogen dan asam asetat dari substrat alamiah yaitu alga coklat menggunakan isolate mikroba *Bacillus circullans* yang telah dihasilkan dari penelitian tahun pertama. Sebelum menggunakan substrat alamiah, perlu dilakukan uji stabilitas mikroba isolate dengan menggunakan molasses (campuran mono dan disakarida) dan sukrosa (disakarida). Hasil uji menggunakan kedua substrat menunjukkan produksi hidrogen lebih rendah dibandingkan dengan substrat glukosa <0.75 %. Produk metabolit lain yaitu asam asetat juga lebih rendah (8.000 ppm atau 0,8 %) sebelumnya 24 mM dalam 1 ml sampel. Asam propionate hamper sama 153 ppm. Rencana penelitian tahun selanjutnya (tahun ke 3) adalah.

6.1. Menyelesaikan analisis data komposisi produk cair dan gas.

6.2. Menumbuhkan *Bacillus circulan* dalam substrat sukrosa 5%, molasses 5% dan hidrolisat alga coklat.

6.3. Mengukur kandungan hidrogen dengan uji fuel cell.

## **BAB VII KESIMPULAN DAN SARAN**

Dari data yang didapat dapat disimpulkan bahwa:

- 7.1. Gas hidrogen dapat dihasilkan oleh *Bacillus circulans* BC (II+III).
- 7.2. Kandungan gas hidrogen masih rendah karena konsentrasi substrat kecil.
- 7.3. Kandungan asam asetat yang dihasilkan oleh *Bacillus circullans* lebih besar dibandingkan dengan asam propionate dengan menggunakan substrat yang sama yaitu sukrosa dan molasses.
- 7.4. Untuk meningkatkan produksi hidrogen diperlukan proses fermentasi lanjut dengan memanfaatkan asam organik sebagai substrat bakteri fotosintetik untuk menghasilkan Hidrogen.

## DAFTAR PUSTAKA

- Ali Kademi, Nadra A"it-Abdelkader, Loubna Fakhreddine, Jacques C. Baratti. 2000. Characterization of a new thermostable esterase from the moderate thermophilic bacterium *Bacillus circulans*. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 10, 395–401.
- Amina Benkiar, Zara" Jaouadi Nadia, Abdelmalek Badis, Ferial Rebzani, Boulkour Touioui Soraya, Hatem Rekik, Belgacem Naili, Fatma Zohra Ferradji, Samir Bejar, Bassem Jaouadi. Biochemical and molecular characterization of a thermo- and detergent-stable alkaline serine keratinolytic protease from *Bacillus circulans* strain DZ100 for detergent formulations and feather-biodegradation process. *International Biodeterioration & Biodegradation* 83 (2013) 129e138.
- Amina Benkiar, Zara" Jaouadi Nadia, Abdelmalek Badis, Ferial Rebzani, Boulkour Touioui Soraya, Hatem Rekik, Belgacem Naili, Fatma Zohra Ferradji, Samir Bejar, Bassem Jaouadi. 2013. Biochemical and molecular characterization of a thermo- and detergent-stable alkaline serine keratinolytic protease from *Bacillus circulans* strain DZ100 for detergent formulations and feather-biodegradation process *International Biodeterioration & Biodegradation*, 83, 129-138.
- Anna Vassileva, Venko Beschkov, Viara Ivanova, Alexandra Tonkova. 2005. Continuous cyclodextrin glucanotransferase production by free and immobilized cells of *Bacillus circulans* ATCC 21783 in bioreactors. *Journal of Process Biochemistry*, 40, 3290–3295.
- Apris Kurniawan dan Kukuh Budi Susetyo. Kajian awal pembuatan surfaktan dari tempurung kelapa. Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro.
- Atsushi Komotoa, Ken-ichi Hanakib, Shinya Maenosonoa, Joe Yuichiro Wakanoa, Bocchini D.A., O.M.M.F Oliveira , E. Gomes, R. Da Silva. Use of sugarcane bagasse and grass hydrolysates as carbon sources for xylanase production by *Bacillus circulans* D1 in submerged fermentation *Process Biochemistry* 40 (2005) 3653–3659.
- Citarasu. Isolation and characterization of halophilic *Bacillus* sp. BS3 able to produce pharmacologically important biosurfactants *Asian Pacific Journal of Tropical Medicine* (2013)876-883.
- Dimitris Argyropoulus. 2088. Use of Lignocellulosics solvated in Ionic Liquids For Production of Biofuels. United State Patent Application Publication US 2008/0190013 A1.
- Donio MBS, SFA Ronica, V Thanga Viji, S Velmurugan, J Adlin Jenifer, M Michaelbabu, T. Citarasu. 2013) Isolation and characterization of halophilic *Bacillus* sp. BS3 able to produce pharmacologically important biosurfactants *Asian Pacific Journal of Tropical Medicine*, (876-883).
- Dwi Susilaningsih, Theresia Umi Harwati, Khairi 28 um, dan Yopi. Preparasi substrat limbah biomasa kayu tropika untuk produksi biohidrogen. Research Centre for

Biotechnology, Indonesian Institute of Sciences, Cibinong - Bogor, 16911, Indonesia. Makara, teknologi, volume 12, no. 1, april 2008: 38-42

- Dwi Stjryanto & Antonius Suwanto. Seleksi dan isolasi bakteri pengurai Senyawa Hidrokarbon Aromatik. *Jurnal Mikrobiologi Indonesia*, September 2000, him. 39-42. ISSN 0853-358X.
- Elif Kırtay. Recent advances in production of hydrogen from biomas *Energi Conversion and Management*, 52 (2011) 1778–1789.
- Feng Peng, Pai Peng , Feng Xu , Run-Cang Sun. Fractional purification and bioconversion of hemicelluloses. *Research review paper Biotechnology Advances xxx (2012) xxx–xxx*.
- Hidayet Argun, Fikret Kargi. Bio-hydrogen production by different operational mode of dark and photo-fermentation: An overview. *International journal of hydrogen energi* 36 (2011) 74, 43 -749.
- Huang H. - J ., S . Ramaswami and U . W. Tschirner. Separation and purification processes for lignocellulose-to-bioalcohol production, University of Minnesota, USA and B . V . R AMA R A O , State University of New York, USA. Inthe bioalcohol production biochemical conversion of lignocellulosic biomass. 2010. CRC Press, Boca Raton New York Washington, DC, pp. 246-269.
- Hui Teng Tan, Keat Teong Lee. The impact of ionic liquid pretreatment on biomass and enzymatic hydrolysis *Chemical Engineering Journal*. (2010), doi:10.1016/j.cej.2011.12.086. Hydroxymethylfurfural (HMF) Using Dicationic Room Temperature Ionic Liquids as a Catalyst. *Journal of Catalysis Communication*, xxx, xxx-xxx, (2012).
- Iwan fermi, Suryani ramadan, Zulfansyah. Pembuatan sodium lignosulfonat dengan metode sulfonasi langsung Biomassa pelepah sawit Amun amri,. *Jurnal Sains dan Teknologi* 7(1), Maret 2008: 6-12.
- Júlio Xandro Heck, Luís Henrique de Barros Soares, Plinho Francisco Hertz, Marco Ant`onio Z`achia Ayub. Purification and properties of a xylanase produced by *Bacillus circulans* BL53 on solid-state cultivation. *Biochemical Engineering Journal* 32 (2006) 179–184.
- Júlio Xandro Heck, Luís Henrique de Barros Soares, Plinho Francisco Hertz, Jaap van Spronsena, Miguel A. Tavares Cardosob, Geert-Jan Witkamp. Wiebren de Jong, Maaike C. Kroon. Separation and recovery of the constituents from lignocellulosic biomass by using ionic liquids and acetic acid as co-solvents for mild hydrolysis. *Chemical Engineering and Processing* 50 (2011) 196–199.
- Jinxing Long, Bin Guo, Junjiang Teng, Yinghao Yu, Lefu Wang, Xuehui Li. SO<sub>3</sub>H-functionalized ionic liquid: Efficient catalyst for bagasse liquefaction. *Journal of Bioresource Technology* 102 (2011) 10114–10123.
- Jun Cheng, Huibo Su, Junhu Zhou, Wenlu 29 Kefa Cen. Hydrogen production by mixed bacteria through dark and photo fermentation, *International Journal of Hydrogen Energi*. 36 (2011 ) 450 -457.



- Kajal Chakraborty, P. Vijayagopal, Rekha D. Chakraborty, K.K. Vijayan. 2010. Preparation of eicosapentaenoic acid concentrates from sardine oil by *Bacillus circulans* lipase. *Journal of Food Chemistry*, 120, 433–442.
- Katarzyna Wilpiszewska, Tadeusz Spycha. Ionic liquids: Media for starch dissolution, plasticization and modification. *Journal of Carbohydrate Polymers* 86 (2011) 424–428.
- Katarzyna Wilpiszewska, Tadeusz Spychaj, Maki-Arvela P, Anugwom I, Virtanen P, Sjöholm R, Mikkola J.P. Review Dissolution of lignocellulosic materials and its constituents using ionic liquids—A review. *Journal of Industrial Crops and Products* 32 (2010) 175–2011.
- Marco Antônio Z'achia Ayub. 2006. Purification and properties of a xylanase produced by *Bacillus circulans* BL53 on solid-state cultivation. *Journal of Biochemical Engineering Journal*, 32, 179–184.
- MBS Donio, SFA Ronica, V Thanga Viji, S Velmurugan, J Adlin Jenifer, M Michaelbabu, T Natalia Szerman, Ignacio Schroh, Ana Lía Rossi, Adriana Mabel Rosso, Norberto Krymkiewicz, Susana Alicia Ferrarotti. 2007. Cyclodextrin production by cyclodextrin glycosyltransferase from *Bacillus circulans* DF 9R. *Bioresource Technology* 98, 2886–2891.
- Pieterneel A.M. Claassen, Truus de Vrije, Emmanuel Koukios, Ed van Niel, Inci Eroglu, Michael Modigell, Anton Friedl, Walter Wukovits, Werner Ahler. Non-thermal production of pure hydrogen from biomass: HYVOLUTION. *Journal of Cleaner Production* 18 (2010) 54-58.
- Pinkee Phukon, Jyoti Prasad Saikia, Bolin Kumar Konwar. 2011. Enhancing the stability of colloidal silver nanoparticles using polyhydroxyalkanoates (PHA) from *Bacillus circulans* (MTCC 8167) isolated from crude oil contaminated soil. *Journal of Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 86, 314–318.
- Pinkee Phukon, Jyoti Prasad Saikia, Bolin Kumar Konwar. 2012. Bio-plastic (P-3HB-co-3HV) from *Bacillus circulans* (MTCC 8167) and its biodegradation. *Journal of Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 92, 30–34.
- Rana Sagnak, Fikret Kargi, Ilgi K. Kapdan. Bio-hydrogen production from acid hydrolyzed waste ground wheat by dark fermentation. *International journal of hydrogen energy* 36 (2011) 12803 - 2809.
- Serpil Ozmihci, Fikret Kargi, Ayse Cakir. Thermophilic dark fermentation of acid hydrolyzed waste ground wheat for hydrogen gas production. *International Journal of hydrogen energy* 36 (2011) 211-217.
- Shahbazi A and B. Zhang. Dilute and concentrated acid hydrolysis of lignocellulosic biomass in the bioalcohol production biochem 30 nversion of lignocellulosic biomass. 2010. CRC Press, Boca Raton New York Washington, DC, pp. 143-157.

Subarna Pokhrela, Jeong Chan Jooa, Yong Hwan Kimb, Young Je Yooa. Rational design of a *Bacillus circulans* xylanase by introducing charged residue to shift the pH optimum. *Process Biochemistry* 47 (2012) 2487–2493.

Tonia Tommas, Bernardo Ruggeri, Sara Sanfilippo. Energi valorisation of residues of dark anaerobik production of Hidrogen. *Journal of Cleaner Production* xxx (2012) 1-7.

Wiebren de Jong. Sustainable Hidrogen Production by Thermochemical Biomass Processing: pp. 186-219. In the *HIDROGEN FUEL Production, Transport, and Storage*. Edited by Ram B. Gupta. CRC Press Taylor & Francis Group 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300 Boca Raton, FL 33487-2742 © 2009 by Taylor & Francis Group, LLC CRC Press is an imprint of Taylor & Francis Group, an Informa business.

Yukio Yamaguchia, Kenji Yamamotoa. 2003. Growth dynamics of *Bacillus circulans* colony. *Journal of Theoretical Biology*, 225, 91–97.

Yusong Wu, Takashi Sasaki, Satoshi Irie, Kensuke Sakurai. A novel biomass-ionic liquid platform for the utilization of native chitin. *Journal of Polymer* 49 (2008) 2321–2327.

Sinly Evan Putra. Alga laut sebagai biotarget industri  
<http://evanputra.files.wordpress.com/2012/12/alginat.jpg>.

## 6.1. Data diri peneliti Utama

### A. IDENTITAS DOSEN

|     |                               |  |
|-----|-------------------------------|--|
| 1.  | Nama Lengkap (dengan gelar)   | : Ir. Mahreni, MT, PhD.  |
| 2.  | Jabatan Fungsional            | : Lektor   |
| 3.  | Jabatan Struktural            | : Penata Tk I/III.D  |
| 4.  | NIP/NIK/Identitas lainnya     | : 19610703 199303 2 001  |
| 5.  | NIDN                          | : 0503076101   |
| 6.  | Tempat/Tanggal Lahir          | : Brebes /03 Juli 1961   |
| 7.  | Alamat Rumah                  | : Dusun Kali Ajir Kidul RT 04/RW 10, Kelurahan Kali Tirto, Bernah, Sleman Yogyakarta (55573)   |
| 8.  | Nomor Telepon/Faks/ HP        | : 0274 4986173/08157925783   |
| 9.  | Alamat Kantor                 | : Jl. SWK. 104 Lingkar Utara Condong Catur (55283)   |
| 10. | Nomor Telepon/Faks/ HP        | : 0274 486889/0274 486 889/ 08157925783  |
| 11. | Alamat e-mail                 | : mahreni_03@yahoo.com   |
| 12. | Lulusan yang Telah Dihasilkan | : S1= 80 orang   |
| 13. | Mata Kuliah yg Diampu         | 1. Operasi Teknik Kimia 2<br>2. Mikrobiologi Industri<br>3. Penanganan Limbah Industri<br>4. Kimia Organik<br>5. Teknologi Fuel Cell<br>6. Teknologi Membran |

### B. Riwayat pendidikan

|                               | S-1   | S-2   | S-3   |
|-------------------------------|---|---|---|
| Nama Perguruan Tinggi         | UPN “Veteran” Yogyakarta                            | ITB Bandung                                   | UKM Malaysia  |
| Bidang Ilmu                   | Teknik Kimia  | Teknik Kimia                                  | Teknik Kimia  |
| Tahun Masuk-Lulus             | 1980-1989   | 1998-2000                                     | 2004-2009   |
| Judul Skripsi/Tesis/Disertasi | Pembuatan Etil Klorida dari Etilen dan Asam Klorida | Pemodelan Distilasi Membran Tipe Sweeping Gas | Sintesis dan aplikasi membran komposit sebagai elektrolit sel bahan bakar hidrogen (PEMFC). |

|                          |                                   |  |   |
|--------------------------|-----------------------------------|--|---|
| Nama Pembimbing/Promotor | Ir. Sri Redyowati dan Ir. Gunarto | Dr. Ir. Danu Aryono dan Dr. I.G. Wenten, MSc | Prof. Dr. Abu Bakar Mohamad, Prof. Dr. Ir. Wan amlia Wan Daud dan Prof. Abdul Amir Hasan Khadum |
|--------------------------|-----------------------------------|--|---|

### C. Pengalaman Penelitian Dalam 5 Tahun Terakhir

| No. | Judul   | Pendanaan                                |                   |
|-----|---|--|-------------------|
|     |   | Sumber                                   | Jumlah Dana       |
| 1.  | Sintesis, karakterisasi dan aplikasi membran komposit Nafion-SiO <sub>2</sub> sebagai elektrolit PEMFC pada suhu tinggi dan kelembaban rendah | RISTEK 2009                              | Rp. 126.000.000,- |
| 2.  | Sintesis membran elektrolit Nafion-SiO <sub>2</sub> menggunakan metode sol-gel dalam pelarut DMF  | RISTEK 2009                              | Rp. 126.000.000,- |
| 3.  | Sintesis Membran nanokomposit Nafion-SiO <sub>2</sub> -PWA dengan konduktivitas tinggi  | Beasiswa S3                              | Rp. 200.000.000,- |
| 4.  | Sintesis dan karakterisasi katalis non Pt (Platina) sebagai elektroda PEMFC   | Program Kluster UPN "Veteran" Yogyakarta | Rp. 25.000.000,-  |
| 5.  | Sintesis nanohidroksi apatit dari kulit telur menggunakan metode presipitasi  | Pribadi                                  | Rp. 10.000.000,-  |
| 6.  | Sintesis katalis padat CaO dari Kulit Telur sebagai katalis trans esterifikasi Biodisel dari Minyak sawit dan metanol                         | Pribadi                                  | Rp.10.500.000,-   |

### D. Pengalaman Pengabdian Kepada Masyarakat Dalam 5 Tahun Terakhir

| No. | Judul   | Pendanaan                             |                |
|-----|---|---------------------------------------|----------------|
|     |   | Sumber Dana                           | Jumlah         |
| 1.  | Pembicara pada pertemuan rencana penelitian energy dewan riset nasional di BPPT                         | UPN "Veteran" Yogyakarta              | Rp. 1000.000,- |
| 2.  | Pembuatan susu kedelai cair   | Pribadi                               | Rp. 2000.000,- |
| 3.  | Menjadi tenaga penyuluhan pembuatan keju dari susu sapi kualitas rendah                                 | Koperasi susu warga mulya, Yogyakarta | Rp. 2000.000,- |
| 4.  | Menjadi pembicara pada acara stadium general mahasiswa baru Jurusan Teknik Kimia dengan tema fuel cell. | HMJ                                   | Rp. 2000.000,- |

### E. PENGALAMAN PENULISAN ARTIKEL

| No. | Judul Artikel Ilmiah   | Volume/<br>Nomor/Tahun         | Nama Jurnal  |
|-----|--|--------------------------------|--|
| 1   | Optimization Condition On Composite Membrane Synthesis For Electrolyte In Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) Application Using Sol-Gel Process. Dalam <u>A. Mahreni</u> , A.B. Mohamad, A. A. H. Kadhum, W.R. W. Daud. | 2-3 Desember 2008.             | Regional Seminar Chemical Engineering (RSCE-SOMCHE 2008) Kuala Lumpur (Ketua Peneliti).  |
| 2   | Nafion/SiO <sub>2</sub> /PWA nanocomposite membrane with enhanced conductivity dalam: <u>A. Mahreni</u> , A.B. Mohamad, A. Amir Hasan Khadum, Wan Ramli Wan Daud, S.E Iyuke.   | Vol 327, 2009 (ketua peneliti) | Journal of Membrane Science  |
| 4   | Electrochemical properties improvement of Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) using Nanocomposite Membrane dalam: <u>A. Mahreni</u> , A.B. Mohamad, A. Amir Hasan Khadum, Wan Ramli Wan Daud.. )                        | November 5-6, 2009             | Sriwijaya International Seminar On Energi Science And Technology. Sriwijaya University, Palembang, South Sumatra, Indonesia (ketua peneliti) |
| 5   | Nanocomposite Membrane For Electrolyte of Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) Application. Dalam <u>A. Mahreni</u> , A.B. Mohamad, A. A. H. Kadhum, W.R. W. Daud.   | 2-3 Desember 2008              | Regional Seminar Chemical Engineering (RSCE-SOMCHE 2008),. Kuala Lumpur (Ketua Peneliti)   |
| 6   | Optimization Condition On Composite Membrane Synthesis For Electrolyte In Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) Application Using Sol-Gel Process. Dalam <u>A. Mahreni</u> , A.B. Mohamad, A. A. H. Kadhum, W.R. W. Daud. | 2-3 Desember 2008              | Regional Seminar Chemical Engineering (RSCE-SOMCHE 2008),. Kuala Lumpur (Ketua Peneliti).  |

## F. KARYA ILMIAH DAN HASIL PENELITIAN DAFTAR PUBLIKASI

1. Mahreni, A., Mohamad, A.B., Kadhum, A.A.H., Daud, W.R.W., Iyuke, S.E. 2009. Nafion/silicon oxide/phosphotungstic acid nanocomposite membrane with enhanced proton conductivity. *Journal of Membrane Science* 327: 32–40.
2. Mahreni, A., Mohamad, A. B., Abdul. Amir H. Kadhum and Wan Ramli Wan Daud. Synthesis and characterization of the composite organic-inorganic membrane using sol-gel process for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). Proceeding 15 th regional symposium on chemical engineering (RSCE). 2008 Kuala Lumpur, Malaysia.
3. Mahreni, A., Mohamad, A. B., Abdul. Amir H. Kadhum and Wan Ramli Wan Daud. Performance of nanocomposite membrane as electrolyte for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) application. Proceeding 15 th regional symposium on chemical engineering (RSCE). 2008 Kuala Lumpur, Malaysia.
4. Pemodelan sistem destilasi membran tipe sweeping gas dalam ” Mahreni, Danu Ariono, I.G Wenten” Seminar Nasional Fur ‘ 35 ital dan Aplikasi T. Kimia 1999. Jurusan T. Kimia Fakultas T. Industri, ITS. ----- 1410-5667.

5. Mekanisme perpindahan masa dan panas dalam sistem destilasi membran tipe sweeping gas dalam "Mahreni" majalah ilmiah fakultas teknologi industri UPN "Veteran" Jogjakarta (2001) ISSN 1410-394 X
6. Pengaruh kecepatan umpan terhadap fluks permeat sistem destilasi membran tipe sweeping gas dalam "Mahreni" Seminar Nasional Kejuangan T. Kimia UPN "Veteran" Jogjakarta (2001). ISSN : 979-96137-0-1
7. Pengaruh ekstraksi terhadap sifat fisis LMO dalam "Sri Sudarmi dan Mahreni" Seminar Nasional Kejuangan T. Kimia UPN "Veteran" Jogjakarta (2001). ISSN : 979-96137-0-1
8. Pembuatan wax dari slack wax menggunakan pelarut metil isobutil keton (Ketua peneliti) dalam Mahreni & Abdullah Effemdi" Seminar Nasional Fundamental dan Aplikasi T. Kimia 2002. Jurusan T. Kimia Fakultas T. Industri, ITS. ISSN 1410-5667
9. Pengaruh kecepatan umpan terhadap fluks permeat pada sistem distilasi membran tipe sweeping gas (Ketua peneliti) dalam " Sri Sudarmi, Mahreni" Seminar Nasional Kejuangan T. Kimia UPN "Veteran" Jogjakarta (2002). ISSN : 979-96137-1-X
10. Pengaruh beberapa jenis bentonit terhadap perubahan warna dan kenaikan angka cetan minyak solar (Anggota peneliti) dalam " Abdullah Eddendi dan Mahreni " Seminar Nasional Kejuangan T. Kimia UPN "Veteran" Jogjakarta (2002). ISSN : 979-96137-1-X
11. Organosilicate as precursor to improve the surface linking structure between membrane-electrode on proton electrolyte membrane fuel cell using sol-gel method (Tesis doktoral) dalam " Mahreni, Abu Bakar Mohamad, Abdul Amir H. Kadhum dan Wan Ramli Wan Daud" Fuel Cell research and Development group Universiti Teknologi Malaysia dan Universiti Kebangsaan Malaysia. Advances in Fuel Cell Research and Development in Malaysia (2004).
12. Penghasilan MEA dalam proton electrolyte membrane fuel cell menggunakan kaedah sol-gel (Tesis doktoral) dalam "Mahreni, Abu Bakar Mohamad, Abdul Amir H. Kadhum dan Wan Ramli Wan Daud. Prosiding SPS FKEJ (Seminar pelajar siswazah) ESSER. KWSP, Bangi, Selangor, 10-11 ogos 2004. Anjuran Fakulti Kejuruteraan Universiti Kebangsaan Malaysia.
13. Review on membrane electrode assemblies to proton electrolyte membrane fuel cell (PEMFC) dalam: Mahreni Akhmad, Abu Bakar Mohamad, Abdul Amir H. Kadhum, Wan Ramli Wan Daud. Symposium Proceeding SOMCHE 2004 18<sup>th</sup> symposium of Malaysia Chemical Engineers ISBN 983-42038-0-2
14. Penghasilan Membrane Electrode Assemblies (MEA) dalam proton electrolyte membrane fuel cell menggunakan kaedah sol-gel dalam: : Mahreni Akhmad, Abu Bakar Mohamad, Abdul Amir H. Kadhum, Wan Ramli Wan Daud. SPS FKEJ 2004. Seminar Pelajar Siswazah ESSET KWSP, BANGI SELANGOR. Prosiding Bahagian 3-4 hal. 179-183.
15. Tetra ethyl orthosilicate (TEOS) as an Inorganic Binder to Improve Catalyst Coating and Utilization in the Membrane Electrode Assemblies of Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) dalam: Mahreni Akhmad, Abu Bakar Mohamad, Abdul Amir H. Kadhum, Wan Ramli Wan Daud. International Conference and Exhibition Green Chemistry 2006. Ptaling Jaya Malaysia.

16. Aplikasi dan preparasi membran bermuatan dalam: Mahreni. Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia "Kejuangan" UPN "Veteran" Yogyakarta 2004. ISSN 1693-4393.
17. Pengaruh pemakaian Etnaol Terhadap Proses Urea Dewaxing Heavy Gas Oil dalam: Sri Sudarmi dan Mahreni. Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia "Kejuangan" UPN "Veteran" Yogyakarta 2002 ISBN 979-96137-1-X.
18. Desalinasi larutan NaCl Menggunakan Membran Destilasi Tipe Direct Contact dalam: Mahreni dan Suryanto. Prosiding Seminar Rekayasa Kimia dan Proses 2003. ISSN 1411-4216.
19. Electrochemical properties improvement of Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMC) using Nanocomposite Membrane dalam: A. Mahreni, A.B. Mohamad, A. Amir Hasan Khadum, Wan Ramli Wan Daud. Sriwijaya International Seminar On Energi Science And Technology. Noember 5-6, 2009. Sriwijaya University, Palembang, South Sumatra, Indonesia.
20. Nanocomposite Membrane For Electrolyte of Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) Application. Dalam A. Mahreni, A.B. Mohamad, A. A. H. Kadhum, W.R. W. Daud. Regional Seminar Chemical Engineering (RSCE-SOMCHE 2008), 2-3 Desember 2008. Kuala Lumpur.
21. Nafion/SiO<sub>2</sub>/PWA nanocomposite membrane with enhanced conductivity dalam: A. Mahreni, A.B. Mohamad, A. Amir Hasan Khadum, Wan Ramli Wan Daud, S.E Iyuke. Journal of Membrane Science, Volume 327, Issues 1-2, 5, February 2009, Pages 32-40.
22. Optimization Condition On Composite Membrane Synthesis For Electrolyte In Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) Application Using Sol-Gel Process. Dalam A. Mahreni, A.B. Mohamad, A. A. H. Kadhum, W.R. W. Daud. Regional Seminar Chemical Engineering (RSCE-SOMCHE 2008), 2-3 Desember 2008. Kuala Lumpur.
23. Sintesis Membran Nanokomposit Nafion-SiO<sub>2</sub> Menggunakan Metode Sol-Gel. Dalam Mahreni. Jurnal Sains Materi Indonesia (Indonesian Journal of Material Science), Volume 11, No. 2, Februari 2010.
24. Overview of Nafion-inorganic composite membranes for high temperature and low relative humidity PEMFC application. A.B. Mohamad, S.R. Moktarudin, A.A.H. Kadhum, A. Mahreni and L.K. Shyuan. ESTECH (Trengganu-Malaysia) 2009.
25. Moderate Temperature and Low Relative Humidity Hydrogen Proton Exchange Membrane Fuel Cell (HPEMFC) Using Nanocomposite Membrane Electrolyte. Dalam A. Mahreni, A.B. Mohamad. World Hydrogen Technology Convension 2009 India.
26. Sintesis, karakterisasi dan aplikasi men<sup>37</sup> nanokomposit Nafion-SiO<sub>2</sub> sebagai elektrolit sel bahan bakar hidrogen (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC*) suhu menengah dan kelembaban rendah.

27. Produksi Biodisel dari Minyak Jelantah Menggunakan Katalis Asam Padat (Nafion/SiO<sub>2</sub>). Mahreni dan Tutik Setyoningrum. Jurnal Ilmiah Jurusan Teknik Kimia "EKSERGI" ISSN 1410-394X, Vol. X, Nomer 2, Desember 2010.
28. Peluang dan tantangan komersialisasi biodiesel –Review. Mahreni, Jurnal Ilmiah Jurusan Teknik Kimia "EKSERGI" ISSN 1410-394X, Vol. X, Nomer 2, Desember 2010.
29. Advances in Nanocomposites synthesis, Characterization and Industrial applications. Edited by Boreddy S. R. Reddy. Nanocomposite Electrolyte for PEMFC Application. Mahreni, A.B. Mohamad, A.A.H. Khadum and W.R.W. Daud. Published by InTech Janeza Trdine 9, 51000 Rijeka, Croatia Copyright © 2011 InTech. Edited by Boreddy S. R. Reddy. cm. ISBN 978-953-307-165-7.
30. Pengembangan Teknologi Bersih berbasis Hidrogen menggunakan Sumber Daya Alam Indonesia. Mahreni and Adi Ilcham. Prosiding Seminar Nasional Kejuangan 2011.
31. Pemanfaatan kulit telur sebagai katalis biodisel dari minyak sawit dan metanol Mahreni dan endang sulistyawati. Seminar rekayasa kimia dan proses, 26 juli 2011 issn : 1411-4216 jurusan teknik kimia, fakultas teknik universitas diponegoro, semarang c-09- 1.
32. Kinetika pertumbuhan sel *sacharomyces cerevisiae* dalam media tepung kulit Pisang.Mahreni dan sri **suhenny** Seminar rekayasa kimia dan proses, 26 juli 2011 issn : 1411-4216 jurusan teknik kimia, fakultas teknik universitas diponegoro, semarang d-03- 1

Yogyakarta 8 Nopember 2014

Ir.Mahreni, MT, PhD

NIP: 19610703 199303 2 001

## RIWAYAT HIDUP ANGGOTA PENELITI

38

## DAFTAR RIWAYAT HIDUP



## I. DATA PERSONAL

1. Nama : Ir. Harsa Pawignya. MT
2. NIP. / NPY. : 196009141990031001
3. Pangkat / Golongan : Pembina / IV A
4. Jabatan fungsional : Lektor Kepala (400)
5. Tempat dan Tanggal Lahir : Sleman , 14 September 1960
6. Jenis Kelamin : Laki-laki
7. Agama : Islam
8. Status Perkawinan : Menikah
9. Alamat rumah : Japlaksari, Purwomartani, Kalasan, Sleman  
, Yogyakarta
10. Nomor Telpon/ Hp : (0274)4395475 / 08122957994
11. Email : HARSA\_PAW@yahoo.co.id
12. Hobby : Olah raga bola voly
13. Riwayat Pendidikan :

### A. FORMAL

| NO | NAMA PENDIDIKAN                | JURUSAN      | Masa Studi    |
|----|--------------------------------|--------------|---------------|
| 1  | SD Negeri Sambiroto II         |              | 1967 s/d 1973 |
| 2  | SMP Negeri Bogem Kalasan       |              | 1973 s/d 1976 |
| 3  | SMA Muhammadiyah Prambanan     | IPA          | 1976 s/d 1980 |
| 4  | UPN "Veteran " Yogyakarta (S1) | Teknik kimia | 1980 s/d 1988 |
| 5  | UGM Yogyakarta (S2)            | Teknik kimia | 1994 s/d 1998 |

### B. NON FORMAL

| No | Nama Lembaga Pendidikan               | Bidang Konsentrasi | Tahun |
|----|---------------------------------------|--------------------|-------|
| 1  | Pelatihan pelayanan prima             | Manajemen          | 2004  |
| 2  | Pelatihan heart Intelligence training | Manajemen          | 2006  |

|   |   |                         |      |
|---|---|-------------------------|------|
| 3 | Magang SPM-PT di UGM  | Administrasi Pendidikan | 2007 |
| 4 | Pelatihan pengelolaan dan penulisan jurnal ilmiah terakreditasi | Cara penulisan jurnal   | 2008 |
| 5 | Pelatihan Audit Mutu Akademik Internal (Dikti)                  | Audit mutu akademik     | 2008 |

14. Bahasa Asing yang dikuasai : Bahasa Inggris

15. Riwayat Organisasi

A. Dilingkungan UPN "Veteran" Yogyakarta

| No | Nama Organisasi/ Panitia                    | Jabatan       | Tahun     |
|----|---|---------------|-----------|
| 1  | Seminar Nasional Teknik Kimia Perjuangan    | Panitia       | 2002-2006 |
| 2  | One day English Seminar di UPNVY            | Ketua         | 2004      |
| 3  | Lokakarya Mata Kuliah MPK dan BB            | Ketua Umum    | 2004      |
| 4  | Pengurus majalah ilmiah Eksergi             | Sekretaris II | 2007      |
| 5  | Seminar Nasional Teknik Kimia Perjuangan    | Ketua I       | 2007      |
| 6  | Team Taskforce PHK A_2 2007                 | PIC           | 2007-2009 |
| 7  | Tim Penilai angka kredit FTI                | Anggota       | 2006-2009 |
| 8  | Tim Penilai angka kredit UPN                | Anggota       | 2005-2006 |
| 9  | Tim penilai angka kredit rusan.Teknik Kimia | Anggora       | 2001-2010 |

16. Riwayat Pekerjaan

| No | Nama Satker | Jabatan                              | Tahun           |
|----|-------------|--------------------------------------|-----------------|
| 1  | UPN VY      | Dosen Jur. Teknik Kimia              | 1990 - sekarang |
| 1  | FTI UPNVY   | Kalabbid Perpindahan panas dan massa | 1998 - 1999     |
| 2  | UPNVY       | Ka UPT Lab. Dasar                    | 1999 - 2006     |

17. Hasil Karya dan Publikasi Ilmiah :

A. PENELITIAN

| No | Judul   | Tahun | Sponsor/ Asal dana |
|----|---|-------|--------------------|
| 1  | Pemanfaatan ampas tahu untuk pembuatan asam oksalat   | 2001  | Mandiri            |
| 2  | Penggunaan Hidrogen Peroksida sebagai bahan pemutih pada bahan baku bubuk                       | 2001  | Mandiri            |
| 3  | Tanah Diatomae sebagai bahan isolator panas   | 2001  | Mandiri            |
| 4  | Pengeringan buah pisang pada suhu rendah  | 2002  | Mandiri            |
| 5  | Koefisien perpindahan massa uap air dari silikagel ke udara pada keadaan tidak jenuh            | 2002  | Mandiri            |
| 6  | Alkoholisis minyak biji bunga matahari  | 2003  | Mandiri            |
| 7  | Proses pembuatan vanili dari minyak lengkeh   | 2003  | Mandiri            |
| 8  | Perbaikan kualitas air sumur yang tercemar limbah SPBU dengan metode adsorpsi aktif             | 2008  | Mandiri            |
| 9  | Pembuatan nata de pina dari residu buah nanas   | 2004  | Mandiri            |
| 10 | Koefisien perpindahan massa pada ekstraksi protein dari biji kacang kedelai dengan pelarut NaOH | 2007  | Mandiri            |

## B. JURNAL

| No | Judul  | Nama Jurnal                      | Tahun |
|----|--|----------------------------------|-------|
| 1  | Perbaikan Kualitas Air Sumur yang tercemar Limbah SPBU dengan Metode Adsorpsi Aktif Teknik Kimia                   | Prosiding Teknik Kimia Kejuangan | 2007  |
| 2  | Koefisien Perpindahan massa dan difusivitas efektif pada Proses Pengeringan dalam Kolom Fixed Bed pada Suhu Rendah | Forum Teknik UGM                 | 1998  |
| 3  | Koefisien perpindahan massa uap air dari silikagel ke udara pada keadaan tidak jenuh                               | Prosiding Pasca Sarjana ITS      | 2002  |
| 4  | Tanah Diatomae sebagai bahan isolator panas  | Prosiding Pasca Sarjana ITS      |       |
| 5  | Penggunaan Hidrogen Peroksida sebagai bahan pemutih pada bahan baku bubuk  | Eksergi FTI UPN                  | 2001  |
| 6  | Perbaikan kualitas air sumur yang tercemar limbah SPBU dengan metode adsorpsi aktif                                | Eksergi FTI UPN                  | 2008  |
| 7  | Pemanfaatan ampas tahu untuk pembuatan asam oksalat  | Eksergi FTI UPN                  | 2001  |

|   |   |                                   |      |
|---|---|-----------------------------------|------|
| 8 | Tinjauan Kinetika Pembuatan Rose<br>line                                  | Prosiding Teknik<br>mia Kejuangan | 2010 |
| 9 | Pembuatan protein sel tunggal dari<br>mbah nanas dengan proses fermentasi | Prosiding Teknik<br>mia Kejuangan | 2011 |

Yogyakarta, 14 Maret 2014

Ir. Harso Pawignyo .MT

NIP 196009141990031001

### Rekapitulasi Penggunaan Dana Penelitian

|   |   |
|---|---|
| Judul<br>Skema Hibah<br>Peneliti / Pelaksana<br>Nama Ketua<br>Perguruan Tinggi<br>NIDN<br>Nama Anggota (1)<br>Nama Anggota (2)<br>Tahun Pelaksanaan<br>Dana Tahun Berjalan<br>Dana Mulai Diterima Tanggal | : Produksi Biobalogen, Surfaktan, dan Fermentasi dari<br>Eragrostis sp. Secara Ficko-Bio<br>: Penelitian Unggulan Perguruan Tinggi<br>: Ir MAHRENI MT, PhD<br>: Universitas Pembangunan Nasional Veteran<br>: 9905000514<br>: HARSO PAWIGNYO<br>: SITI DIYAR CHOLESOH S.T., M.T.<br>: Tahun ke 2 dari rencana 3 tahun<br>: Rp 110.000.000,00<br>: |
|---|---|

#### Rincian Penggunaan

| 1. HONOR OUTPUT KEGIATAN |        |      |                |            |
|--------------------------|--------|------|----------------|------------|
| Nama Hibah               | Volume | Unit | Honor/Jam (Rp) | Total (Rp) |
| 1. Peneliti Utama        | 32.01  | jam  | 40.000         | 1.280.000  |
| 2. Peneliti 1            | 13.61  | jam  | 30.000         | 408.000    |
| 3. Peneliti 2            | 16.81  | jam  | 25.000         | 420.000    |
| 4. Pembantu peneliti 1   | 20.00  | jam  | 25.000         | 500.000    |
| 5. Pembantu peneliti 2   | 9.60   | jam  | 12.500         | 120.000    |
| 6. Pembantu peneliti 3   | 13.60  | jam  | 12.500         | 170.000    |
| 7. Perandu peneliti      | 32.00  | jam  | 12.500         | 400.000    |
| 8. Peneliti utama        | 32.00  | jam  | 40.000         | 1.280.000  |
| 9. Peneliti 1            | 13.00  | jam  | 30.000         | 400.000    |
| 10. Peneliti 2           | 16.80  | jam  | 25.000         | 420.000    |
| 11. Pembantu Peneliti 1  | 20.00  | jam  | 25.000         | 500.000    |
| 12. Pembantu peneliti 2  | 9.60   | jam  | 12.500         | 120.000    |
| 13. Pembantu peneliti 3  | 13.60  | jam  | 12.500         | 170.000    |
| 14. Perandu peneliti     | 32.00  | jam  | 12.500         | 400.000    |
| 15. Peneliti utama       | 32.01  | jam  | 40.000         | 1.280.000  |
| 16. Peneliti 1           | 13.01  | jam  | 30.000         | 400.000    |
| 17. Peneliti 2           | 16.80  | jam  | 25.000         | 420.000    |
| 18. Pembantu peneliti 2  | 9.60   | jam  | 12.500         | 120.000    |
| 19. Pembantu peneliti 3  | 13.60  | jam  | 12.500         | 170.000    |

|                         |       |     |        |           |
|-------------------------|-------|-----|--------|-----------|
| 20. Pemandu peneliti    | 32.00 | jam | 12.500 | 400.000   |
| 21. Pembantu peneliti 1 | 20.00 | jam | 25.000 | 500.000   |
| 22. Peneliti utama      | 32.00 | jam | 40.000 | 1.280.000 |
| 23. Peneliti 1          | 13.60 | jam | 30.000 | 408.000   |
| 24. peneliti 2          | 16.80 | jam | 25.000 | 420.000   |
| 25. Pembantu peneliti 1 | 20.00 | jam | 25.000 | 500.000   |
| 26. Pembantu peneliti 2 | 9.60  | jam | 12.500 | 120.000   |
| 27. Pembantu peneliti 3 | 13.60 | jam | 12.500 | 170.000   |
| 28. Pemandu peneliti    | 32.00 | jam | 12.500 | 400.000   |
| 29. Peneliti utama      | 32.00 | jam | 40.000 | 1.280.000 |
| 30. Peneliti 1          | 13.60 | jam | 30.000 | 408.000   |
| 31. Peneliti 2          | 16.80 | jam | 25.000 | 420.000   |
| 32. Pembantu peneliti 1 | 20.00 | jam | 25.000 | 500.000   |
| 33. Pembantu peneliti 2 | 9.60  | jam | 12.500 | 120.000   |
| 34. Pembantu peneliti 3 | 13.60 | jam | 12.500 | 170.000   |
| 35. Pemandu peneliti    | 32.00 | jam | 12.500 | 400.000   |
| 36. Peneliti utama      | 32.00 | jam | 40.000 | 1.280.000 |
| 37. Peneliti 1          | 13.60 | jam | 30.000 | 408.000   |
| 38. Peneliti 2          | 16.80 | jam | 25.000 | 420.000   |
| 39. Pembantu peneliti 1 | 20.00 | jam | 25.000 | 500.000   |
| 40. Pembantu peneliti 2 | 9.60  | jam | 12.500 | 120.000   |
| 41. Pembantu peneliti 3 | 13.60 | jam | 12.500 | 170.000   |
| 42. Pemandu peneliti    | 32.00 | jam | 12.500 | 400.000   |
| 43. Peneliti utama      | 32.00 | jam | 40.000 | 1.280.000 |
| 44. Peneliti 1          | 13.60 | jam | 30.000 | 408.000   |
| 45. Peneliti 2          | 16.80 | jam | 25.000 | 420.000   |
| 46. Pembantu peneliti 1 | 20.00 | jam | 25.000 | 500.000   |
| 47. Pembantu peneliti 2 | 9.60  | jam | 12.500 | 120.000   |
| 48. Pembantu peneliti 3 | 13.60 | jam | 12.500 | 170.000   |
| 49. Pemandu peneliti    | 32.00 | jam | 12.500 | 400.000   |
| 50. Peneliti utama      | 32.00 | jam | 40.000 | 1.280.000 |
| 51. Peneliti 1          | 13.60 | jam | 30.000 | 408.000   |

|                         |       |     |        |           |
|-------------------------|-------|-----|--------|-----------|
| 52. Peneliti 2          | 16,80 | jam | 25.000 | 420.000   |
| 53. Pembantu peneliti 2 | 9,60  | jam | 12.500 | 120.000   |
| 54. Pembantu peneliti 3 | 13,60 | jam | 12.500 | 170.000   |
| 55. Pemandu peneliti    | 32,00 | jam | 12.500 | 400.000   |
| 56. Pembantu peneliti 1 | 20,00 | jam | 25.000 | 500.000   |
| 57. Peneliti utama      | 32,00 | jam | 40.000 | 1.280.000 |
| 58. Peneliti 1          | 13,60 | jam | 30.000 | 408.000   |
| 59. Peneliti 2          | 16,30 | jam | 25.000 | 420.000   |
| 60. Pembantu peneliti 1 | 20,00 | jam | 25.000 | 500.000   |
| 61. Pembantu peneliti 2 | 9,63  | jam | 12.500 | 120.000   |
| 62. Pembantu peneliti 3 | 13,60 | jam | 12.500 | 170.000   |
| 63. Pemandu peneliti    | 32,00 | jam | 12.500 | 400.000   |
| 64. Peneliti utama      | 32,00 | jam | 40.000 | 1.280.000 |
| 65. Peneliti 1          | 13,60 | jam | 30.000 | 408.000   |
| 66. Peneliti 2          | 16,30 | jam | 25.000 | 420.000   |
| 67. Pembantu peneliti 1 | 20,00 | jam | 25.000 | 500.000   |
| 68. Pembantu peneliti 2 | 9,63  | jam | 12.500 | 120.000   |
| 69. Pembantu peneliti 3 | 13,60 | jam | 12.500 | 170.000   |
| 70. Pemandu peneliti    | 32,00 | jam | 12.500 | 400.000   |

Sub Total (Rp) 32.980.000,00

**2. BELANJA BAHAN**

| Item Bahan         | Volume | Satuan | Harga Satuan (Rp) | Total (Rp) |
|--------------------|--------|--------|-------------------|------------|
| 1. Methanol teknis | 1,00   | liter  | 30.000            | 30.000     |
| 2. Gemicula        | 2,00   | 250 ml | 1.122.000         | 2.244.000  |
| 3. etanol          | 2,00   | ml     | 75.000            | 150.000    |
| 4. UFA             | 2,00   | gram   | 65.000            | 130.000    |
| 5. Gula reduksi    | 2,00   | sampel | 60.000            | 120.000    |
| 6. Gula Tes        | 2,00   | sampel | 75.000            | 150.000    |
| 7. Labu leher 3    | 1,00   | 250 ml | 500.000           | 500.000    |
| 8. aquadest        | 5,00   | liter  | 2.100             | 10.500     |

|                       |        |        |           |           |
|-----------------------|--------|--------|-----------|-----------|
| 9. Sumbat karet G6    | 4.00   | buah   | 7.000     | 28.000    |
| 10. DAP alat pengaduk | 1.00   | unit   | 6.000.000 | 6.000.000 |
| 11. methanol teknis   | 1.00   | liter  | 30.000    | 30.000    |
| 12. gula reduksi      | 2.00   | sampel | 44.300    | 89.600    |
| 13. kadar air         | 1.00   | sampel | 20.400    | 20.400    |
| 14. kadar abu         | 1.00   | sampel | 20.400    | 20.400    |
| 15. batu reagen       | 4.00   | buah   | 25.000    | 100.000   |
| 16. asam stearat      | 1.00   | kg     | 40.000    | 40.000    |
| 17. dextrose/glukosa  | 1.00   | kg     | 30.000    | 30.000    |
| 18. Na metabisulfit   | 1.00   | kg     | 29.000    | 29.000    |
| 19. IPA               | 1.00   | liter  | 35.000    | 35.000    |
| 20. pengaduk kaca     | 2.00   | buah   | 10.000    | 20.000    |
| 21. flacon 500 ml     | 1.00   | buah   | 65.000    | 65.000    |
| 22. NaOH teknis       | 1.00   | kg     | 18.000    | 18.000    |
| 23. Na2CO3            | 1.00   | kg     | 18.000    | 18.000    |
| 24. Kertas saring     | 3.00   | lembar | 5.000     | 15.000    |
| 25. Vial 100 ml       | 1.00   | buah   | 42.000    | 42.000    |
| 26. buku laporan      | 1.00   | paket  | 21.430    | 21.430    |
| 27. buku laporan      | 1.00   | paket  | 24.050    | 24.050    |
| 28. CD                | 3.00   | buah   | 5.000     | 15.000    |
| 29. photocopy         | 312.00 | lembar | 150       | 46.800    |
| 30. jilid             | 4.00   | buah   | 5.500     | 22.000    |
| 31. scan              | 2.00   | buah   | 2.000     | 4.000     |
| 32. mouse             | 6.00   | buah   | 6.000     | 36.000    |
| 33. photocopy         | 95.00  | lembar | 120       | 11.400    |
| 34. jilid             | 2.00   | buah   | 3.500     | 7.000     |
| 35. photocopy         | 28.00  | lembar | 120       | 3.360     |
| 36. photocopy         | 34.00  | lembar | 200       | 6.800     |
| 37. jilid RLS         | 2.00   | buah   | 3.500     | 7.000     |
| 38. printcopy         | 148.00 | lembar | 140       | 20.720    |
| 39. jilid             | 4.00   | buah   | 3.500     | 14.000    |
| 40. photocopy         | 145.00 | lembar | 120       | 17.280    |



|                             |        |         |           |           |
|-----------------------------|--------|---------|-----------|-----------|
| 40. jilid                   | 400    | buah    | 3.500     | 14.000    |
| 42. prin. copy              | 390.00 | lembar  | 125       | 48.750    |
| 43. jilid hard cover        | 500    | buah    | 12.500    | 62.500    |
| 44. prin. copy              | 600    | lembar  | 125       | 750       |
| 45. kabel eksternal         | 100    | buah    | 15.000    | 15.000    |
| 46. monitor philip          | 100    | buah    | 250.000   | 250.000   |
| 47. mouse                   | 100    | buah    | 68.000    | 68.000    |
| 48. flash disk              | 100    | buah    | 40.000    | 40.000    |
| 49. Phoscopy                | 12.00  | buah    | 250       | 3.000     |
| 50. mouse USB               | 100    | unit    | 45.000    | 45.000    |
| 51. konsumsi                | 200    | dis     | 11.000    | 22.000    |
| 52. konsumsi                | 100    | paket   | 110.000   | 110.000   |
| 53. konsumsi                | 400    | bungkus | 10.000    | 40.000    |
| 54. konsumsi                | 100    | paket   | 21.500    | 21.500    |
| 55. analisis surfaktan FTIR | 100    | sampel  | 75.000    | 75.000    |
| 56. paket                   | 100    | buah    | 6.380     | 6.380     |
| 57. analisis FTIR           | 600    | sampel  | 45.000    | 270.000   |
| 58. analisis IFT            | 600    | sampel  | 150.000   | 900.000   |
| 59. analisis GC             | 20.00  | sampel  | 80.000    | 1.600.000 |
| 60. RB 100 ml Durax         | 200    | buah    | 60.000    | 120.000   |
| 61. dirigen 20 liter        | 200    | buah    | 20.000    | 40.000    |
| 62. labu leher tiga         | 100    | buah    | 360.000   | 360.000   |
| 63. pendingin balik         | 100    | buah    | 270.000   | 270.000   |
| 64. tabung reaksi           | 10.00  | buah    | 7.000     | 70.000    |
| 65. pajak 10%               | 100    | buah    | 70.000    | 70.000    |
| 66. pH meter HI83141        | 100    | unit    | 4.510.000 | 4.510.000 |
| 67. botol reagen putih      | 600    | buah    | 18.000    | 108.000   |
| 68. botol 125 ml            | 600    | buah    | 35.000    | 210.000   |
| 69. piknometer              | 100    | buah    | 65.000    | 65.000    |
| 70. petri dish              | 200    | buah    | 25.000    | 50.000    |
| 71. spatula                 | 400    | buah    | 15.000    | 60.000    |
| 72. serdak tareduk          | 600    | buah    | 7.500     | 45.000    |

|                            |       |        |           |           |
|----------------------------|-------|--------|-----------|-----------|
| 73. botol/cempret          | 1.00  | buah   | 20.000    | 20.000    |
| 74. pipet tetes k          | 3.00  | buah   | 7.500     | 7.500     |
| 75. pipet tetes l          | 3.00  | buah   | 4.000     | 12.000    |
| 76. plasek kecil           | 10.00 | buah   | 2.000     | 20.000    |
| 77. Hantase 311-001/pajak  | 1.00  | buah   | 3.190.000 | 3.190.000 |
| 78. Asam sitrat/pajak      | 1.00  | buah   | 40.500    | 40.500    |
| 79. N,N dimethyl formamid  | 1.00  | FLS    | 1.126.620 | 1.126.620 |
| 80. acid steinic           | 1.00  | liter  | 45.455    | 45.455    |
| 81. aqua dm 2 can          | 1.00  | iripes | 65.636    | 65.636    |
| 82. pajak                  | 1.00  | buah   | 10.900    | 10.900    |
| 83. gas nitrogen           | 1.00  | m3     | 200.000   | 200.000   |
| 84. laundry tablet/ker-pjk | 1.00  | unit   | 2.112.000 | 2.112.000 |
| 85. glycerin               | 1.00  | liter  | 75.000    | 75.000    |
| 86. konsamsi               | 1.00  | paket  | 450.000   | 450.000   |
| 87. konsamsi               | 1.00  | paket  | 106.000   | 106.000   |
| 88. konsamsi               | 1.00  | paket  | 82.000    | 82.000    |
| 89. alat kebersihan        | 1.00  | paket  | 151.715   | 151.715   |
| 90. alat kebersihan        | 1.00  | paket  | 74.600    | 74.600    |
| 91. konsamsi               | 1.00  | paket  | 52.000    | 52.000    |
| 92. konsamsi               | 1.00  | paket  | 209.000   | 209.000   |
| 93. konsamsi               | 1.00  | paket  | 53.000    | 53.000    |
| 94. konsamsi               | 1.00  | paket  | 230.000   | 230.000   |
| 95. snack                  | 1.00  | paket  | 21.200    | 21.200    |
| 96. snack                  | 1.00  | paket  | 38.500    | 38.500    |
| 97. snack                  | 1.00  | paket  | 38.500    | 38.500    |
| 98. snack                  | 1.00  | paket  | 53.500    | 53.500    |
| 99. snack                  | 1.00  | paket  | 67.800    | 67.800    |
| 100. ATK                   | 1.00  | paket  | 36.500    | 36.500    |
| 101. Alat kebersihan       | 1.00  | paket  | 16.000    | 16.000    |
| 102. snack                 | 1.00  | paket  | 174.000   | 174.000   |
| 103. snack                 | 1.00  | paket  | 48.000    | 48.000    |
| 104. Konsamsi              | 1.00  | paket  | 54.000    | 154.000   |

|                             |        |        |         |           |
|-----------------------------|--------|--------|---------|-----------|
| 105. Konsumsi               | 1.00   | paket  | 29.000  | 29.000    |
| 106. Alat kebersihan (sapu) | 1.00   | paket  | 90.100  | 90.100    |
| 107. konsumsi               | 1.00   | paket  | 128.500 | 128.500   |
| 108. konsumsi               | 1.00   | paket  | 54.000  | 54.000    |
| 109. konsumsi               | 1.00   | paket  | 49.000  | 49.000    |
| 110. mousepad               | 1.00   | pcs    | 10.000  | 10.000    |
| 111. mouse nirkabel         | 1.00   | pcs    | 40.000  | 40.000    |
| 112. ATK                    | 1.00   | buah   | 27.300  | 27.300    |
| 113. photocopier            | 2-5.00 | lembar | 151     | 36.750    |
| 114. photocopier            | 55.00  | lembar | 175     | 9.625     |
| 115. A4 color               | 1.00   | lembar | 2.800   | 2.800     |
| 116. jilid                  | 7.00   | buah   | 4.500   | 31.500    |
| 117. print                  | 1.00   | buah   | 10.300  | 10.300    |
| 118. cover                  | 7.00   | lembar | 2.000   | 4.000     |
| 119. ekstensi busbar        | 1.00   | buah   | 775.000 | 775.000   |
| 120. pointer                | 1.00   | buah   | 70.000  | 70.000    |
| 121. wastafel               | 1.00   | buah   | 20.000  | 20.000    |
| 122. labu leher tiga        | 5.00   | buah   | 418.000 | 2.090.000 |
| 123. gelas ukur 5 ml        | 2.00   | buah   | 30.000  | 60.000    |
| 124. gelas ukur 100ml       | 7.00   | buah   | 50.000  | 350.000   |
| 125. pupuk tgl nstangl 12   | 1.00   | tona   | 385.045 | 385.045   |
| 126. modem portabel         | 1.00   | buah   | 280.000 | 280.000   |
| 127. kartu tel              | 1.00   | buah   | 68.000  | 68.000    |
| 128. USB 8GB                | 1.00   | buah   | 105.000 | 105.000   |
| 129. A4 BW-HVS              | 7.00   | lembar | 251     | 1.757     |
| 130. A4-BW-40HVS            | 4.00   | lembar | 251     | 1.004     |
| 131. nas                    | 2.00   | buah   | 2.000   | 6.000     |
| 132. azyap h                | 2.00   | buah   | 5.000   | 10.000    |
| 133. sabun                  | 1.00   | buah   | 4.000   | 4.000     |
| 134. fotocopy A4            | 378.00 | lembar | 120     | 45.360    |
| 135. jilid                  | 4.00   | buah   | 3.500   | 14.000    |
| 136. nyelim                 | 4.00   | buah   | 1.000   | 4.000     |

|                             |        |        |            |            |
|-----------------------------|--------|--------|------------|------------|
| 131. A4 BW                  | 2.00   | lembar | 200        | 10.400     |
| 132. copy BW                | 200    | lembar | 150        | 300        |
| 133. copy BW                | 155.00 | lembar | 175        | 27.300     |
| 140. jilid                  | 400    | buku   | 4.500      | 18.000     |
| 141. scan                   | 800    | lembar | 2.000      | 16.000     |
| 142. motorai 6000           | 10.00  | buah   | 5.800      | 58.000     |
| 143. fotocopy               | 37.00  | lembar | 150        | 5.550      |
| 144. fotocopy A4            | 115.00 | lembar | 120        | 13.800     |
| 145. Analisa GC             | 21.00  | sampel | 50.000     | 1.050.000  |
| 146. konsumsi               | 100    | paket  | 28.000     | 28.000     |
| 147. beker glass 1000 ml    | 400    | buah   | 90.000     | 360.000    |
| 148. konsumsi               | 100    | paket  | 540.000    | 540.000    |
| 149. konsumsi               | 100    | paket  | 28.500     | 28.500     |
| 150. konsumsi               | 100    | paket  | 27.000     | 27.000     |
| 151. konsumsi               | 100    | paket  | 34.500     | 34.500     |
| 152. konsumsi               | 100    | paket  | 24.000     | 24.000     |
| 153. pulsa internet         | 100    | buah   | 420.000    | 420.000    |
| 154. mesin bibit            | 25.00  | ml     | 1.320      | 33.000     |
| 155. green ter              | 100    | paket  | 35.000     | 35.000     |
| 156. Jasa Perawatan Breaker | 100    | uni    | 11.000.000 | 11.000.000 |
| 157. Bahan Kasia            | 100    | liter  | 950.000    | 950.000    |
| 158. glafim                 | 200    | buah   | 275.000    | 550.000    |
| 159. konsumsi               | 100    | paket  | 29.500     | 29.500     |
| 160. konsumsi               | 100    | paket  | 24.000     | 24.000     |
| 161. konsumsi               | 100    | paket  | 24.000     | 24.000     |
| 162. konsumsi               | 100    | paket  | 24.000     | 24.000     |
| 163. konsumsi               | 100    | paket  | 24.000     | 24.000     |
| 164. A3 Ctr                 | 100    | lembar | 4.500      | 4.500      |
| 165. plot warna A0          | 100    | buah   | 35.000     | 35.000     |
| 166. plot warna A1          | 100    | buah   | 40.000     | 40.000     |
| 167. alkohol 56%            | 10.00  | liter  | 52.500     | 525.000    |
| 168. kertas saring          | 500    | lembar | 5.000      | 30.000     |

|                                |        |         |           |           |
|--------------------------------|--------|---------|-----------|-----------|
| 169. Aqua DM                   | 2,00   | dirigan | 31.818    | 63.636    |
| 170. IC HVS A'                 | 1,00   | buah    | 13.500    | 13.500    |
| 171. beker glass 500ml         | 2,00   | buah    | 85.000    | 170.000   |
| 172. beker glass 250ml         | 1,00   | buah    | 60.000    | 60.000    |
| 173. pengaduk kaca             | 3,00   | buah    | 15.000    | 45.000    |
| 174. konsumsi                  | 1,00   | paके    | 33.500    | 33.500    |
| 175. tabung                    | 1,00   | buah    | 52.000    | 52.000    |
| 176. USB Toshiba 16GB          | 1,00   | buah    | 85.000    | 85.000    |
| 177. photocopy                 | 115,00 | lembar  | 120       | 13.800    |
| 178. jilid                     | 6,00   | buah    | 3.500     | 21.000    |
| 179. photo copy                | 135,00 | lembar  | 120       | 16.200    |
| 180. jilid                     | 6,00   | buah    | 3.500     | 21.000    |
| 181. photo copy                | 75,00  | lembar  | 120       | 9.000     |
| 182. jilid laminasi            | 5,00   | buah    | 7.000     | 35.000    |
| 183. photo copy                | 60,00  | lembar  | 120       | 7.200     |
| 184. Enzim Cellulose 23 U/mg   | 5,00   | liter   | 1.500.000 | 7.500.000 |
| 185. Enzim Protease, 19 U/mg   | 2,50   | liter   | 1.000.000 | 2.500.000 |
| 186. Enzim Glucosidase, 21U/mg | 2,50   | liter   | 1.000.000 | 2.500.000 |
| 187. Motor pengaduk            | 1,00   | unit    | 8.500.000 | 8.500.000 |

Sub Total (Rp) 72.723.771.3600

### 3. BELANJA BARANG NON OPERASIONAL LAINNYA

| Item Barang      | Volume | Satuan | Harga Satuan (Rp) | Total (Rp) |
|------------------|--------|--------|-------------------|------------|
| Sub Total (Rp) 0 |        |        |                   |            |

### 4. BELANJA PERJALANAN LAINNYA

| Item Perjalanan  | Volume | Satuan | Harga Satuan (Rp) | Total (Rp) |
|------------------|--------|--------|-------------------|------------|
| 1. Jogja-Bebes   | 1,00   | orang  | 120.000           | 120.000    |
| 2. Jogja-Cirebon | 1,00   | orang  | 230.000           | 230.000    |
| 3. Cirebon-Jogja | 1,00   | orang  | 270.000           | 270.000    |

|   |       |            |         |                   |
|---|-------|------------|---------|-------------------|
| 4. Jogja-Ciambir                        | 1.00  | orang      | 445.000 | 445.000           |
| 5. P. Senen-Jogja                       | 1.00  | orang      | 250.000 | 250.000           |
| 6. Jogja-Jakarta                        | 1.00  | orang      | 190.000 | 190.000           |
| 7. Jakarta-Jogja                        | 1.00  | orang      | 200.000 | 200.000           |
| 8. tol                                  | 1.00  | kali       | 7.500   | 7.500             |
| 9. tol                                  | 1.00  | kali       | 8.000   | 8.000             |
| 10. rumpuk laut                         | 1.00  | pekan      | 400.000 | 400.000           |
| 11. bensin                              | 1.00  | kali       | 150.000 | 150.000           |
| 12. sewa mobil                          | 2.00  | kali       | 600.000 | 1.200.000         |
| 13. bensin                              | 1.00  | kali jalan | 233.870 | 233.870           |
| 14. bensin                              | 1.00  | kali jalan | 200.000 | 200.000           |
| 15. bensin                              | 1.00  | kali jalan | 150.000 | 150.000           |
| 16. BBM                                 | 15.38 | liter      | 6.500   | 99.970            |
| 17. BBM                                 | 2.52  | liter      | 6.500   | 16.380            |
| 18. novel                               | 1.00  | kali       | 60.000  | 60.000            |
| 19. BBM                                 | 28.46 | liter      | 6.500   | 184.990           |
| Sub Total (Rp)                          |       |            |         | 4.415.710,00      |
| Total Pengeluaran Dalam Satu Tahun (Rp) |       |            |         | 110.119.481.36,00 |

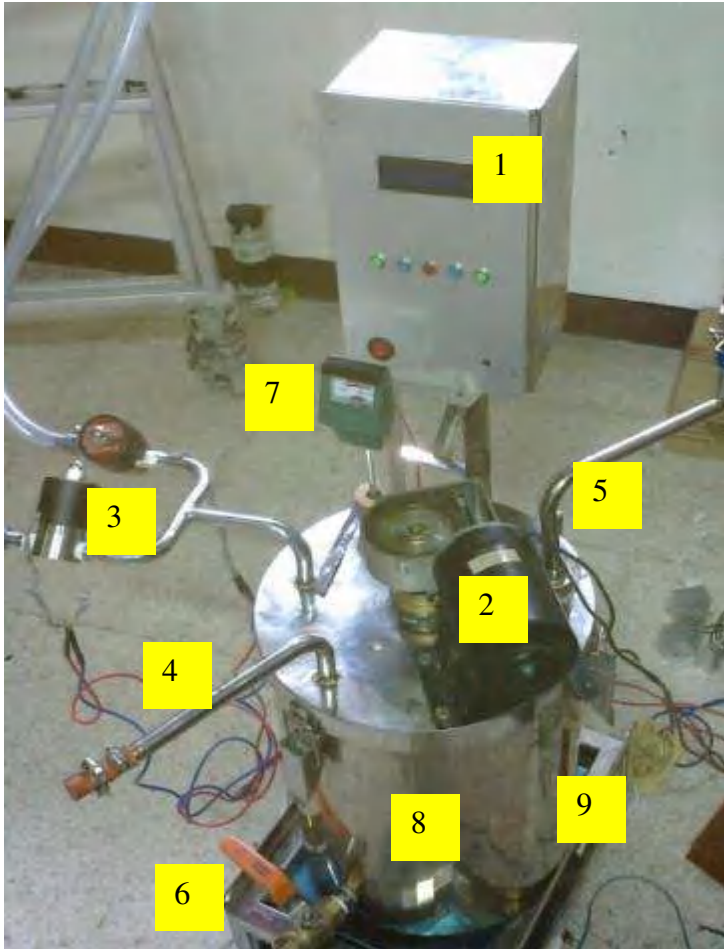
Mengetahui,  
  
 ( Ir. MAHRENI MT, PhD )  
 NIP/NIK 195852021942031001

Stesman, 17 - 10 - 2014  
  
 ( Ir. MAHRENI MT, PhD )  
 NIP/NIK 196107031993032001

kwitansi

## LUARAN

### 1. Prototipe alat bioreactor



#### Keterangan Gambar.

1. Bok control
2. Motor pengaduk
3. Alat control pH
4. Pipa pemasukkan bahan media.
5. Pipa pengeluaran gas.
6. Kran pengeluaran produk cair
7. Displai suhu, pH.
8. Tangki reactor.
9. Pemanas

## PETUNJUK PEMAKAIAN ALAT

| Step | Keterangan operasi  | Nomer bagian alat pada Gambar alat |
|------|---|------------------------------------|
| 1.   | Tekan tombol power pada panel kontrol dan power supply motor pada posisi on. Akan tampil menu pada lcd  | Lihat nomer 7                      |
| 2.   | Set suhu<br>Set ph<br>Jalankan alat<br>Ada beberapa tombol : <ol style="list-style-type: none"><li>1. Tombol up : untuk menaikkan suhu dan ph yang diinginkan.</li><li>2. Tombol down : menurunkan suhu dan ph jika terjadi kelebihan</li><li>3. Tombol reset: jika menu kosong atau mengalami error tekan tombol reset.</li><li>4. Tombol fix : berarti sudah setuju dengan pilihan.</li><li>5. Tombol cancel : tidak ada pengaruh terhadap sesuatu.</li></ol> | Lihat nomer 1.                     |
| 3.   | <b>Setting suhu</b><br>Arahkan kursor pada tanda panah ke menu set suhu. Tekan tombol ok. Tampilan akan berubah ke setting suhu. Tekan tombol up atau down untuk memilih suhu yang diinginkan. Jika sudah maka tekan tombol ok.   | idem                               |
| 4.   | <b>Setting pH.</b><br>Arahkan kursor tanda panah ke menu pH. Tekan tombol up atau down untuk menentukan ph yang diinginkan, jika sudah tekan tombol ok.   | idem                               |
| 5.   | <b>Jalankan alat</b>  |                                    |
| 6.   | Jika suhu dan ph sudah di setting, arahkan kursor tanda panah ke menu jalankan alat, dengan cara tekan tombol ok. Maka alat akan jalan.   |                                    |



## 2. Draft Paten.

### 1           **KOMPOSISI DAN PROSES ESTER STEARIL ISOPROPIL ALGINAT SEBAGAI SURFAKTAN UNTUK MENURUNKAN TEGANGAN PERMUKAAN ANTAR MINYAK DAN AIR**

5           Inventor: Mahreni, Harso Pawignyo, Siti Diyar Kholisoh

#### BIDANG TEKNIK INVENSI

Surfaktan (*surface acting agent*) merupakan senyawa organik dimana dalam molekulnya memiliki gugus yang bersifat hidropfilik dan gugus hidrofobik. Apabila surfaktan  
10           ditambahkan ke dalam suatu zat cair dalam jumlah yang sedikit dapat menurunkan tegangan permukaan dan tegangan antara muka zat cair tersebut. Antar muka adalah bagian permukaan yang kontak dengan permukaan zat lain misalnya dengan gas biasanya udara. Zat cair lain misalnya minyak.  
15           Penemuan ini berhubungan dengan produk dan proses pembuatan surfaktan "Ester Stearil isopropil alginat" untuk digunakan dalam sistem campuran minyak dan air. Surfaktan Ester Stearil isopropil alginat mempunyai gugus hidropfilik -OH- atau gugus hidroksida yang melekat pada struktur alginat  
20           sedangkan gugus hidrofobik adalah Stearil isopropil. Alginat diperoleh dengan cara mengekstrak rumput laut coklat (*Sargassum sp.*) menggunakan larutan Natrium karbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 2% berat. Stearil berasal dari asam stearat ( $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ ) dan isopropil berasal dari isopropyl alkohol  
25           ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ).

#### LATAR BELAKANG INVENSI

30 Bahan dasar surfaktan yang dapat menurunkan tegangan permukaan antar fasa minyak dan air selama ini menggunakan surfaktan yang berbahan dasar minyak bumi dan minyak nabati. Akan tetapi, surfaktan dengan bahan dasar minyak bumi akan meninggalkan limbah sekunder dari bahan surfaktan itu sendiri dan surfaktan dari bahan dasar minyak nabati akan mengurangi ketersediaan minyak makan.

Invensi ini bertujuan untuk menghasilkan surfaktan dengan bahan baku non pangan dan mudah diuraikan oleh mikroorganisme sehingga dapat mengatasi masalah pencemaran lingkungan dan tidak mengurangi ketersediaan bahan pangan minyak nabati. Dalam penemuan ini surfaktan diproduksi dari bahan dasar alami non pangan yaitu alginat yang diperoleh dengan cara mengekstrak rumput laut coklat untuk mendapatkan asam alginat. Selanjutnya asam alginat direaksikan dengan asam lemak bebas seperti asam stearat ( $C_{17}H_{35}COOH$ ) dan isopropil alkohol ( $C_3H_7OH$ ) untuk menghasilkan Ester. Isopropil alkohol berperan sebagai komponen deaktivator gugus COOH yang terikat pada alginat sehingga asam stearat dapat bereaksi dengan alginat melalui reaksi esterifikasi membentuk Ester Stearil isopropil alginat.

Surfaktan berbahan dasar ester stearil isopropyl alginat belum pernah disintesis sebelumnya. Ester ini mempunyai stabilitas yang tinggi di dalam campuran minyak dan air garam dan stabil pada suhu sampai dengan  $100^{\circ}C$ .

55 Khusus apabila surfaktan akan digunakan sebagai Surfaktan untuk EOR (Oil Enhanced Recovery) disamping harus stabil pada air dengan kadar garam tinggi juga harus dapat memisahkan minyak mentah dan air secara sempurna setelah emulsi dibiarkan dalam jangka waktu yang diinginkan. Atau stabilitas emulsi minyak dan air yang terlalu lama akan merugikan karena banyak waktu terbuang untuk mendapatkan kembali minyak mentah dari emulsinya. Stabilitas emulsi yang terlalu singkat juga tidak dikehendaki, karena

dikhawatirkan minyak mentah dan air sudah terpisah kembali sebelum sampai di permukaan sumur. Dalam uji stabilitas emulsi menggunakan ester Stearil isopropil alginate (SIPA) didapatkan stabilitas emulsi 80 menit dan setelah 80 menit secara bertahap minyak terpisah kembali dari air. Karakteristik stabilitas emulsi dan kemampuan untuk memisahkan minyak kembali merupakan salah satu persyaratan yang mutlak harus dimiliki oleh surfaktan yang akan digunakan di dalam EOR. Karena surfaktan hanya diperlukan ketika minyak masih ada di dalam sumur sampai dengan di atas permukaan. Setelah itu, minyak harus terpisah dari air formasi. Beberapa pustaka yang berkaitan dengan surfaktan EOR ditampilkan dibawah ini.

1. Ji Sheng Yang, Qi Quan Zhou, Wen He. Amphipathicity and self-assembly behavior of amphiphilic alginate esters *Carbohydrate Polymers* 92 (2013) 223- 227.
2. Anam, Khairul and Fachriyah, Enny and Hudiyanti, Dwi (2002). Anam, Khairul and Fachriyah, Enny and Hudiyanti, Dwi (2002) <http://eprints.undip.ac.id/20833/>  
<http://eprints.undip.ac.id/20833/>.
3. Ji Sheng Yanga, Biao Jiangb, Wen He, Yong Mei Xi Hydrophobically modified alginate for emulsion of oil in water. *Carbohydrate Polymers* 87 (2012) 1503-1506.
4. Stefan Iglauer, Yongfu Wu, Patrick Shuler, Yongchun Tang, William A. Goddard III. New surfactant classes for enhanced oil recovery and their tertiary oil recovery potential *Journal of Petroleum Science and Engineering* 71 (2010) 23-29.
5. Sara Bülow Sandersen. *Ph.D.-Thesis*. Enhanced Oil Recovery with Surfactant Flooding Center for Energy Resources Engineering - CERE Department of Chemical

and Biochemical Engineering Technical University of Denmark Kongens Lyngby, Denmark.

- 100 6. Qiang Liu, Mingzhe Donga, Shanzhou Ma, Yun Tu. Surfactant enhanced alkaline flooding for Western Canadian heavy oil recovery Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 293 (2007) 63-71.
7. Sabtyawiraji dan Budiman, Emulsifier Sorbitan Mono Oleat.<http://ukhymuslimah.blogspot.com/2012/06/sorbitol-monooleat.html>.

105

### URAIAN LENGKAP INVENSI

110 Surfaktan Ester Stearil isopropil alginat pada temperatur kamar berbentuk padat berlemak berwarna putih kekuningan. Temperatur leleh 45°C sampai dengan 60°C. Pengenceran surfaktan Ester Stearil isopropil alginat sampai dengan 20 kali menghasilkan padatan yang lebih lembek. Cara menggunakan surfaktan: Surfaktan dipanaskan sampai mencair

115 kemudian dalam keadaan panas ditambahkan kedalam zat cair yang akan diemulsikan dengan zat cair lain dalam hal ini air dan minyak mentah (*crude oil*).

Cara pembuatan Surfaktan Ester Stearil isopropyl alginat.

120

1. Mengekstrak rumput laut coklat menggunakan larutan Natrium karbonat 2% berat. Ekstraksi dilakukan dengan perbandingan volume/berat (rumput laut: larutan = 1:20) sampai dengan 1:50. Ekstraksi selama 2-8 jam pada
- 125 temperatur 80-100°C. Hasil ekstraksi disaring untuk memisahkan filtratnya yang mengandung alginat. Dan endapannya menjadi hasil samping dibuang.
2. Ekstrak dengan volume 175 ml ditambah dengan Asam stearat yang sudah dilarutkan di dalam Isopropil alkohol dengan

130 perbandingan 10-50 gram Asam stearat dan 100-500 ml Isopropilalkohol. Perbandingan volume ekstrak:larutan = 175 ml/100 ml sampai dengan 175ml/500 ml.

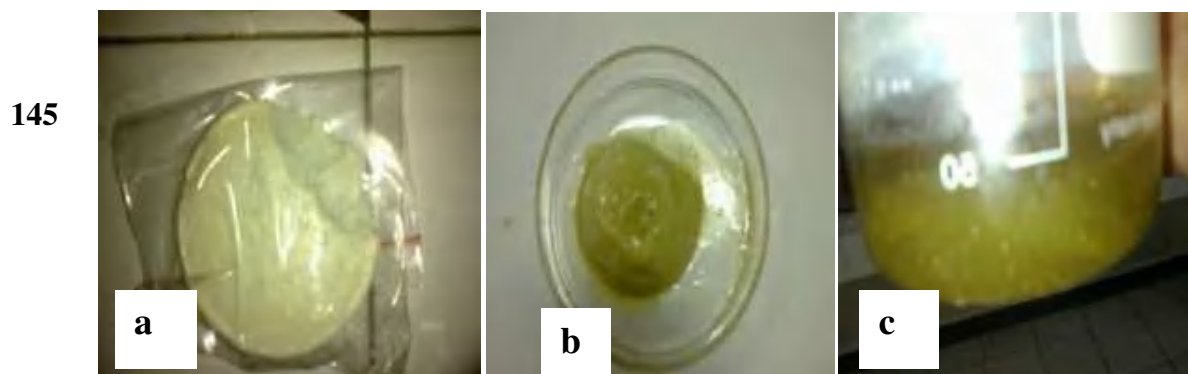
3. Campuran kemudian dipanaskan pada temperatur 80-100°C selama 2-5 jam untuk menghasilkan Ester Stearil isopropil alginat.

135 4. Produk hasil reaksi adalah cairan kental berwarna kuning seperti terlihat pada Gambar 1 (c).

5. Setelah dingin berubah menjadi padat seperti pada Gambar 1 (a).

140

Gambar produk Ester Stearil isopropyl alginat dapat dilihat pada Gambar 1.



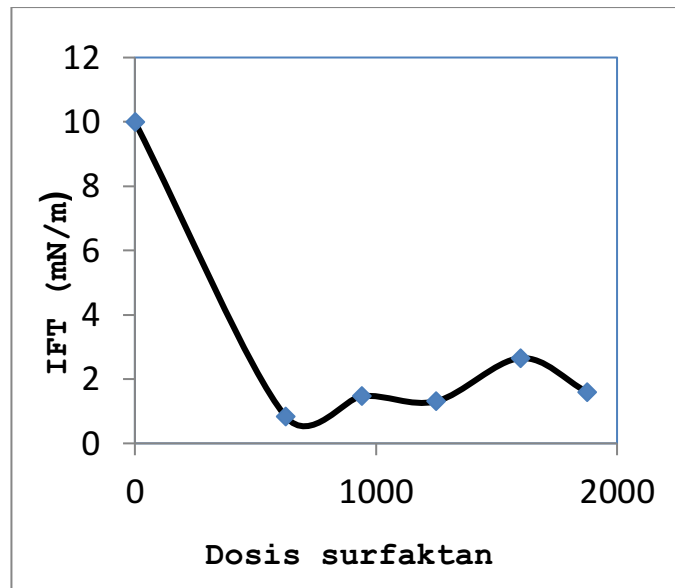
Gambar 1. Surfaktan Ester Stearilisopropilalginat: (a) Tanpa pengenceran pada temperatur ruangan. b. Setelah diencerkan 16 kali .c. Ester Stearil isopropil alginat dipanaskan sampai 60°C membentuk cairan kental berwarna kekuningan.

155

Hasil uji surfaktan sebagai penurun tegangan permukaan minyak mentah dan air dengan kadar garam dalam air sampai dengan 3 % berat NaCl dapat dilihat pada Gambar 2.

160

165



170

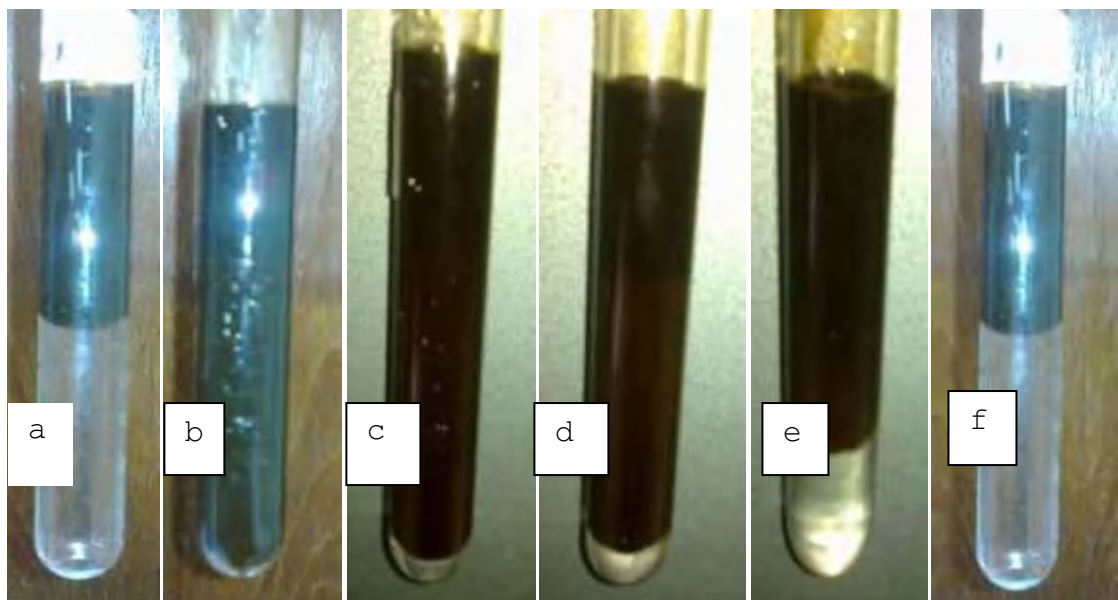
175

Gambar 2. Interfacial Surface Tention Surfaktan (Tegangan antar muka) Ester Stearil isopropil alginat pada dosis 500-2000 ppm.

180

Hasil uji Ester Stearil isopropil alginat sebagai penurun tegangan permukaan antar fasa minyak mentah dan air dapat dilihat pada Gambar 3.

185



190

Gambar 3. Hasil uji penurunan tegangan permukaan minyak mentah dan air. (a) Air (bagian bawah) dan minyak (bagian

**195** atas) sebelum ditambah dengan surfaktan Ester Stearil isopropyl alginat, (b) setelah ditambah dengan surfaktan dengan dosis 500 ppm dan digojok secara manual selama 5 menit, terlihat minyak dan air tercampur membentuk emulsi stabil, (c) setelah dibiarkan selama 60 menit air mulai  
**200** memisah, (d) setelah dibiarkan 70 menit dan (e) setelah dibiarkan 80 menit, (f) setelah dibiarkan selamam 100 menit.

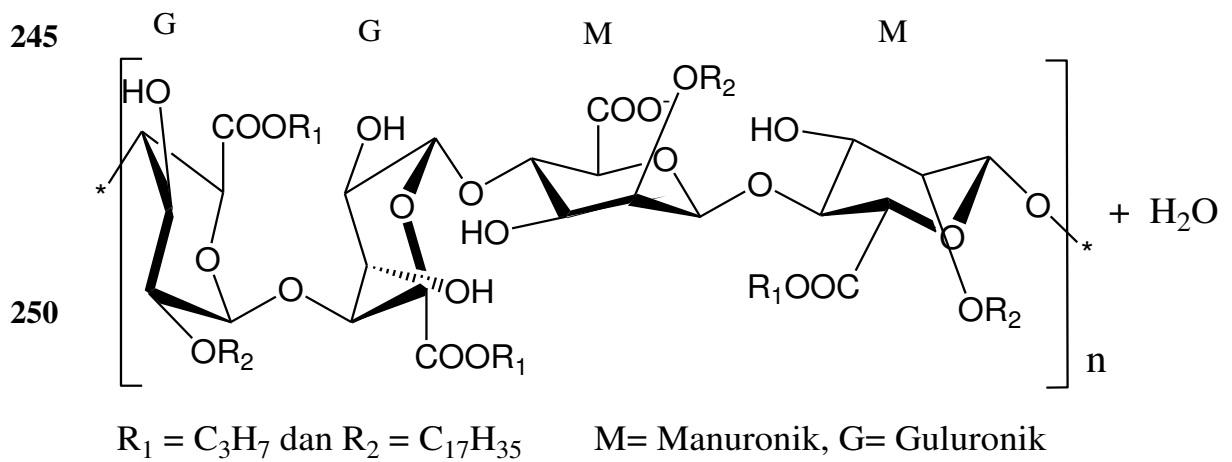
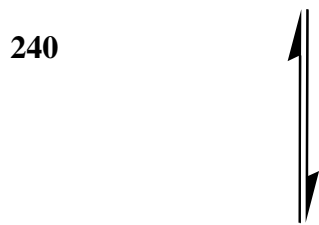
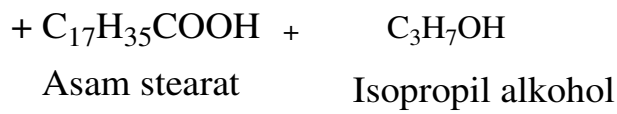
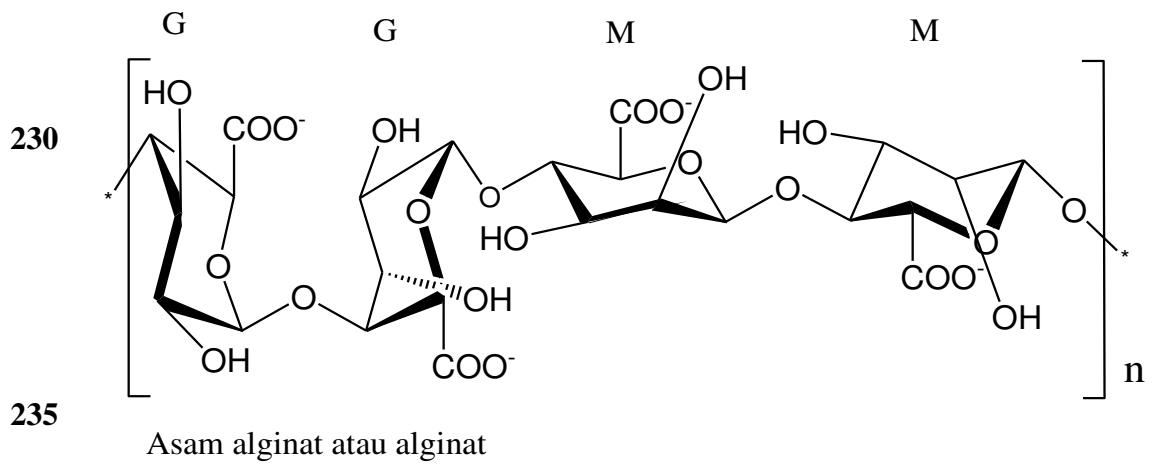
**205**           **Reaksi pembentukan Ester Stearil isopropil alginat dari Alginat, Asam stearat dan Isopropil alkohol dapat dilihat pada Gambar 4.**

**210**

**215**

**220**

**225**



255                      Ester stearilisopropilalginat

Gambar 4. Jalannya reaksi pembentukan Ester Stearil isopropil alginat dan Struktur kimia Ester Stearil isopropyl alginat.



Struktur ester dibuktikan oleh hasil analisis FTIR (Fourier Transmitted Infra Red Spectroscopy) seperti ditampilkan pada Gambar 5.

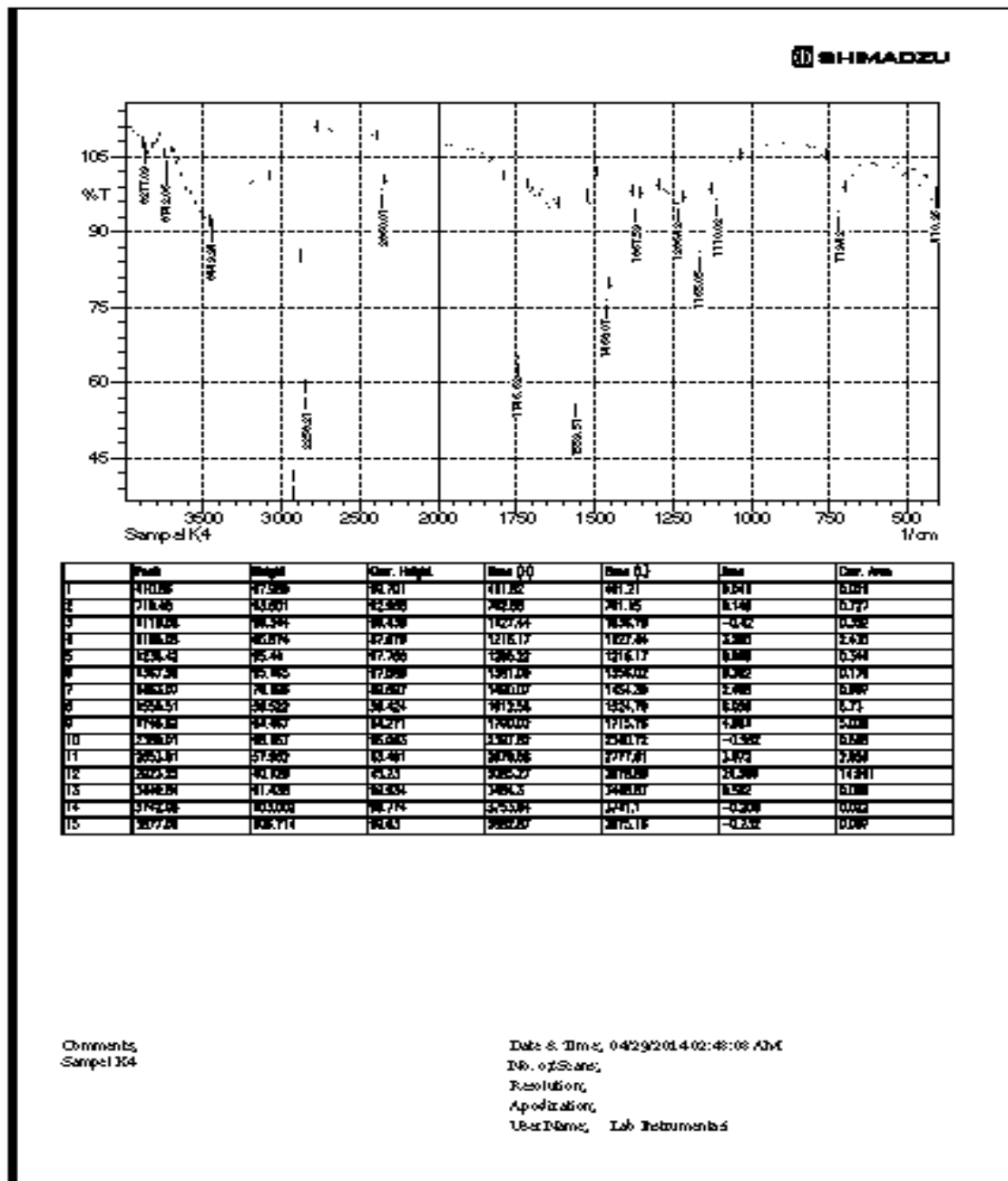
265

270

275

280

285



Gambar 5. Hasil analisis FTIR surfaktan Ester Stearil isopropyl alginat. Puncak absorbansi pada bilangan gelombang 1750 cm⁻¹ membuktikan bahwa Ester Stearil isopropil alginat telah terbentuk dari hasil reaksi esterifikasi yang terjadi antara asam stearat, isopropil alkohol dan alginat. Puncak pada bilangan gelombang 1750

290

cm<sup>-1</sup> adalah puncak absorbansi ikatan C=O ester. Gugus C-O  
295 pada bilangan gelombang 1300-1000 cm<sup>-1</sup>. Pada bilangan  
gelombang 2890 cm<sup>-1</sup> terdeteksi puncak absorbansi yang  
menunjukkan ikatan C-H alipatik. Tiga indicator ikatan C=O,  
C-H dan C-O pada hasil analisis FTIR dari surfaktan  
membuktikan menandakan bahwa struktur surfaktan masuk ke  
300 dalam golongan Ester.

#### RINGKASAN INVENSI

305 Surfaktan baru dari bahan baku rumput laut coklat (*Sargassum*  
*sp.*) telah diproduksi melalui reaksi esterifikasi. Rumput  
laut lebih spesifik adalah rumput laut coklat (*Sargassum*  
*sp.*). Surfaktan ini telah diuji coba langsung sebagai  
surfaktan sistem campuran minyak mentah dan air. Tujuan uji  
310 coba pada campuran tersebut adalah agar surfaktan dapat  
digunakan dalam EOR (*Enhanced Oil Recovery*). Proses  
pembuatan surfaktan melalui beberapa tahap yaitu: Ekstraksi  
asam alginat dari rumput laut coklat dengan menggunakan  
pelarut natrium karbonat 2% selama 2-7 jam pada temperatur  
80-100°C dengan perbandingan berat rumput laut : volume  
315 larutan = 1:20 sampai dengan 1:50 (gram/ml). Tahap berikutnya  
adalah melarutkan asam stearat ke dalam pelarut Isopropil  
alkohol. Selanjutnya ekstrak alginat dicampur dengan  
larutan asam stearat dalam Isopropil alkohol. Campuran  
dipanaskan pada temperatur 80-100°C selama 2-4 jam di dalam  
320 labu leher tiga yang dilengkapi dengan pengaduk dan  
pengendali temperatur menghasilkan surfaktan Ester Stearil  
isopropyl alginat. Untuk membuktikan bahwa produk yang  
dihasilkan adalah ester, analisis struktur kimia dilakukan  
menggunakan FTIR.  
325 Hasil analisis menunjukkan bahwa gugus C=O ester nampak  
pada bilangan gelombang 1750 cm<sup>-1</sup> membuktikan bahwa ester

sudah terbentuk. Gugus C-O pada bilangan gelombang 1300-1000  $\text{cm}^{-1}$ . Pada bilangan gelombang 2890  $\text{cm}^{-1}$  terdeteksi puncak absorbansi yang menunjukkan ikatan C-H alipatik. Dari puncak absorbansi tersebut membuktikan bahwa surfaktan yang dihasilkan benar mempunyai struktur kimia golongan Ester.

Sifat penurunan tegangan permukaan dari surfaktan yang dihasilkan diuji langsung untuk menurunkan tegangan permukaan minyak mentah dan air dengan perbandingan volume air garam (3%) dan minyak mentah = 0,1:1 sampai dengan 1:0,1 (ml/ml). Hasil pengamatan menunjukkan air garam dan minyak mentah tercampur membentuk emulsi stabil sampai dengan 60 menit. Campuran terpisah kembali setelah dibiarkan selama 100 menit. Uji tegangan permukaan IFT menunjukkan bahwa tegangan permukaan = 0,8 mN/m dengan dosis surfaktan 500 ppm. Surfaktan juga telah diuji pada temperatur sampai dengan 100°C dan emulsi tetap stabil. Dari data tersebut dapat disimpulkan bahwa ester stearil isopropil alginat dapat digunakan sebagai surfaktan untuk EOR.

#### ABSTRAK

Ester Stearil isopropil alginat adalah surfaktan non ionik baru dari ekstrak alga coklat dengan Asam lemak bebas (asam stearat) dalam pelarut isopropil alkohol (IPA). Ekstrak alga coklat direaksikan dengan asam lemak (stearat) dalam pelarut Isopropil alcohol menghasilkan Ester. Ester Stearat-isopropil alcohol yang dihasilkan diuji untuk mengemulsikan campuran minyak mentah-air. Hasil uji menunjukkan dengan dosis 500 ppm campuran minyak mentah telah membentuk emulsi yang stabil selama 60 menit. Setelah 100 menit minyak terpisah kembali dari air.

Uji struktur ester dilakukan menggunakan FTIR (*Fourier Transmittance Infra Red Spectroscopy*). Gugus ester

**360** dibuktikan dengan adanya puncak absorbansi pada bilangan gelombang gugus karbonil (C=O). Hasil uji FTIR menunjukkan puncak absorbansi gugus C=O terdeteksi pada bilangan gelombang (1750)  $\text{cm}^{-1}$ . Gugus C-O pada bilangan gelombang 1300-1000  $\text{cm}^{-1}$ . Pada bilangan gelombang

**365** 2890  $\text{cm}^{-1}$  terdeteksi puncak absorbansi yang menunjukkan ikatan C-H alipatik. Dari puncak absorbansi tersebut membuktikan bahwa surfaktan yang dihasilkan benar mempunyai struktur kimia golongan Ester. Kekuatan surfaktan diuji dengan mengukur tegangan permukaan antar fasa (*Interfacial Surface Tention*, IFT) pada berbagai dosis surfaktan untuk campuran minyak-mentah-air garam dengan perbandingan minyak mentah:air tak terbatas.

**370**

Emulsi minyak mentah dan air juga stabil pada suhu uji sampai dengan 100°C. Dari hasil analisis IFT didapatkan pada dosis (1500- 2000 ppm) IFT = 0,8 mN/m. Dari stabilitas emulsi 60 menit dalam air garam dan nilai IFT yang kecil, maka data tersebut dapat disimpulkan bahwa surfaktan Ester Stearilisopropilalginat dapat digunakan sebagai surfaktan pada EOR.

**380**

#### KLAIM

- 385** 1. Ester stearyl isopropil alginat sebagai surfaktan untuk penurunan tegangan permukaan antar fasa minyak dan air yang dibuat dengan komposisi alga coklat 50-70 %, asam stearat 10%-20%, isopropil alkohol 10-20%, NaOH 2-5% dan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  5-15% menggunakan bahan alami alga coklat yang mengandung karbohidrat dengan struktur gugus karboksilat.
- 390** 2. Air sebagaimana yang disebut dalam klaim 1 mengandung garam 0 sampai 3% berat.

3. Temperatur sebagaimana yang disebut dalam klaim 1 dari temperatur ruangan sampai 100 °C

**395** 4. Alga coklat sebagaimana yang disebut dalam klaim 2 sebagai sumber alginat.

**400**

**405**

**410**

**415**

**420**

**425**

**430**

**435**

**Tanda bukti penyerahan draft paten ke pengurus HAKI UPN “Veteran” Yogyakarta**

# WIMAYARISTEK

## Sentra HKI UPN "Veteran" Yogyakarta

Sekretariat: Sentra HKI d/a Gedung Rektorat Lt. 4 Jl. SWK 104 (Lingkar Utara) Condongcatur, Depok, Sleman, DIY  
Telp. (0274) 486733, e-mail: [sentrahki@upnyk.ac.id](mailto:sentrahki@upnyk.ac.id)

---

### SURAT PERNYATAAN

Yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Ir. Ari Wijayani, MP  
NIP : 19610817 198903 2 001  
Jabatan : Manajer Sentra HKI Wimaristek UPN "Veteran" Yogyakarta

Dengan ini menyatakan bahwa Wimaristek telah menerima 1 berkas draf paten pada hari Selasa tanggal 7 Oktober 2014 atas nama:

Nama Inventor : Ir. Mahreni, MT, Ph.D  
NIP : 19610703 199303 2 001  
Jabatan : Dosen Fakultas Teknologi Industri UPN "Veteran" Yogyakarta  
Judul Invensi : Komposisi dan Proses Ester Stearil Isopropil Alginat sebagai surfaktan untuk menurunkan tegangan permukaan antara minyak dan air.

Demikian surat pernyataan ini kami buat, agar dapat dipergunakan sebagaimana mestinya.

Mengetahui,  
a/n. Ketua LPPM UPN "Veteran" Yogyakarta  
Sekretaris



Dr. Meilan Suparto, S. Sos, MSi  
NIPY. 2 7005 96 00611

Yogyakarta, 18 Agustus 2014  
Yang Menyatakan,  
Manajer Sentra HKI "Wimaristek"



Ir. Ari Wijayani, MP  
NIP. 19610817 198903 2 001



## 2014 REGIONAL CONFERENCE ON CHEMICAL ENGINEERING

AUH SEED NET - CHEMICAL ENGINEERING

[Deadlines](#) | [Download](#) | [Submission](#) | [Contact](#)
[Home](#) | [Submission](#) | [Submission #66](#)

### Submission #66

[View](#) | [Edit](#) | [Delete](#)

#### User Profile

**Full Name**  
Siti Diyar Kholisoh

#### Phone

**Office**  
+62714596399

**Private**  
+6281832857571

**Email**  
diyar.kholisoh@upnyl.ac.id

**Sex**  
Female

**Institution**  
UPN "Veteran" Yogyakarta

**Address**  
Department of Chemical Engineering, Faculty of Industrial Technology  
UPN "Veteran" Yogyakarta

**Institution Address**  
DWC 104 Street (Northern Ring Road), Condong Catur  
Yogyakarta 55283  
Indonesia

**Member Category**  
non Hic and Mh

#### Upload

**Paper Title**  
PRODUCTION OF BIO-HYDROGEN AND BIOACETIC ACID BY USING ISOLATES OF *Bacillus* sp.

**Abstract**  
RCCe Abstract 2014, Nalwanies et al, UPN Veteran Yogyakarta, Biohydrogendor

#### USER MENU

- My account
  - Submission
  - Full Paper Submission
  - Payment
  - Logout

#### MAIN MENU

- Deadlines
- Download
- Submission
- Contact

#### INFORMATION

- Venue
- Registration Fee
- Accepted Abstracts
- Participants List



## G. PRODUCTION OF BIOHYDROGEN AND BIOACETIC ACID BY USING ISOLATES OF *Bacillus circulans*

Mahreni\*, S. Diyar Kholisoh\*, Harsa Pawignya\*, and Yanisworo W. Ratih\*\*

\* Department of Chemical Engineering, Faculty of Industrial Technology

\*\* Faculty of Agriculture, UPN "Veteran" Yogyakarta

SWK 104 Street (Northern Ring Road), Condong Catur, Yogyakarta – 55283, Indonesia

Phone/ Fax. +62 274 486889, 487154, E-mail: [mahrenia@gmail.com](mailto:mahrenia@gmail.com)

### Abstract

Biohydrogen and bioacetic acid are very important chemicals. Both of these chemicals can be produced through anaerobic fermentation by using *Bacillus circulans*. *Bacillus sp* can be isolated from biogas solid sludge by growing it in the modified media. The isolation was carried out by boiling the biogas sludge for 2 hours. After it boiled, only the spores-producing microbes would survive, such as *Bacillus sp* and *Clostridium sp*. Therefore, spores were grown in hydrogen media with glucose as a carbon source, for 72 hours, in anaerobic conditions and at 60 °C. During the growth, hydrogen produced was analyzed by using gas chromatography (GC), whereas metabolite liquid products were analyzed by using HPLC to determine the composition of organic acids and other products quantitatively. Finally, the identification of microbes producing hydrogen was conducted through the PCR test. The results of the analysis proved that the microbes matched to *Bacillus circulans* with 97% similarity. The results of GC showed that the hydrogen was produced by *Bacillus circulans*. The highest content of hydrogen was found in samples 8 and 9 (SC IV). They contained acetic acid of 7.800 ppm, propionate acid of 53 ppm. PCR test by comparing the 16S rDNA gene sequences through Blast program showed that the three isolates were most likely identified as *Bacillus circulans* (first isolate) and *Bacillus sp* (second and third isolates), with 97% similarity. *Bacillus circulans* was known as a microbe producing enzyme. Therefore, it could be concluded that this study has successfully found a species of *Bacillus circulans* with a new strain that was able to produce hydrogen and has not been previously discovered.

**Key Words:** Anaerobic; *Bacillus circulans*; bioacetic acid; biohydrogen; PCR; thermophilic

### 1. Introduction

Energy consumption is growing because of the increasing world population. The imbalance between supply and demand led researchers and industry to find and produce alternative energy from renewable sources [1].

Hydrogen is one of the renewable energy can be produced by anaerobic bacteria that grow on the substrate that is rich in carbohydrates. The fermentation process can be done in the dark conditions and can be performed at low temperature using mesophile (298-313 K), thermophile (313-338 K), extreme thermophile (338-353 K) and hyperthermophile (> 353 K) bacteria. Gas produced from the fermentation process is a mixture of H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S and CH<sub>4</sub>. Theoretically every mole of glucose can produce 4 moles of H<sub>2</sub>. *Bacillus* and *Clostridium* are two species of bacteria that can produce spores and can be found in sludge biogas and can be obtained from anaerobic sludge processing [2].

Microbes that will be used to produce chemical products or other materials on an industrial scale has to go through the process of isolation and acclimatization. Microbial sources should be adjusted to the desired microbial species. For example, to get the microbes that can produce hydrogen, microbial sources can be obtained from biogas sludge. As already known, hydrogen contained in the biogas. Therefore we can conclude that in the biogas reactor is expected to have a hydrogen-producing

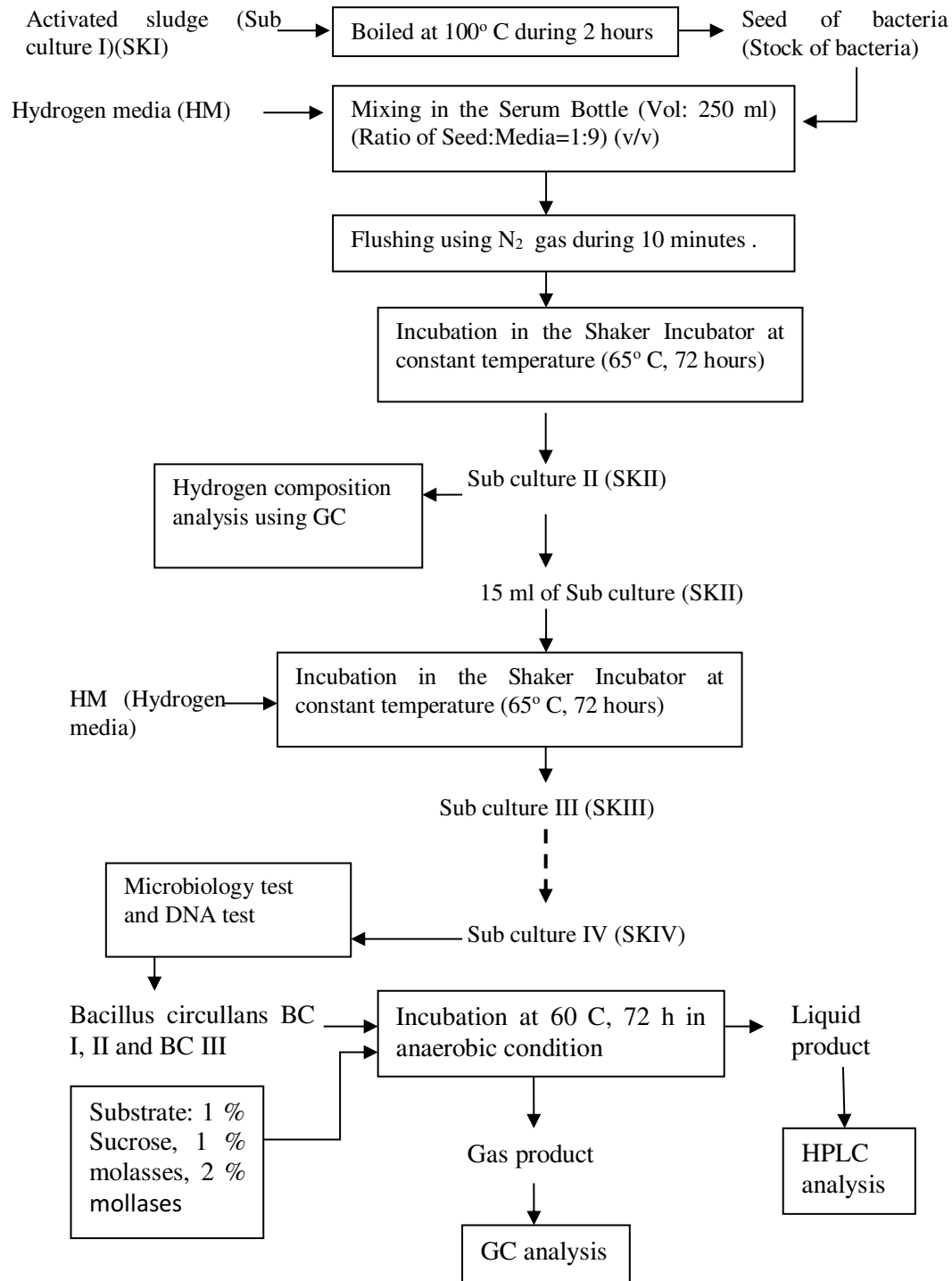
microbial. Due to in the mud is not only the hydrogen-producing microbial so isolation is necessary for one of the microbes from other. From the literature says that the hydrogen-producing microbes can form spores. This information is used as the basis of the isolation process [3]. To separate the hydrogen-producing microbes by heating the sludge to the conditions in which microbial cells that do not form spores will die. The spores then cultured in a enriched medium to support the growth of hydrogen-producing bacteria. Isolation produces a particular microbial species [4]. But does not guarantee consists of stable microorganism so the next step is acclimatization. Acclimatization is done by expanding the culture of microorganisms that have been isolated in fresh medium several times. Stability of the microorganisms tested again using the non glucose substrates such as sucrose or molasses and then in real substrate i.e. lignocelluloses substrates. It is expected that the type of substrate does not affect the product.

## 2. Material and Methods.

Isolation techniques are as follows: Sludge simmer for 30-60 minutes with the purpose of eradicating vegetative cells. In these circumstances the spores are still survive and spores will be grown in enriched media. Enriched medium composition is adapted to inflate the hydrogen-producing bacterial culture and suppress the growth of non-hydrogen bacteria. The composition of the media can be seen in Table 1. Table 1 shows the composition of the media components in one liter of media. Isolation of microbes is very important to obtain pure microbes. The process of isolation of microorganisms from biogas slurry. Can be seen in Figure 2. The first stage is to take the sludge from the bottom of the biogas reactor to obtain microorganisms that can produce gas in anaerobic conditions. Phase two boiling mud to kill vegetative cells. The spore forming microorganisms then conditioned in anaerobic conditions by bubbling nitrogen into the bottle containing the growing medium. After anaerobic condition, further incubation for 72 h at 60 ° C for 72 hours continuously to obtain the initial culture or sub-culture I (SKI). Isolation process followed by acclimatization process with the aim to obtain a stable microbial means if microbes were grown in the same media will produce the same metabolic products. Acclimatization performed three times with acclimatization time is 72 hours. Acclimatization is done by rejuvenating microbes in the new media with the same treatment. Microbial isolates named sub-culture I (SC I). Isolates were already acclimatized called sub-culture II, III and IV respectively. Sub culture IV is stable microbial. For more details, isolation, acclimatization and production of hydrogen and acetic acid using SK IV with different substrate can be seen in the flow chart below (Fig. 1).

**Table 1.** The composition of enriched media for hydrogen forming bacteria (MH)

| No | Component                            | Ammount for 1 L solution |
|----|--------------------------------------|--------------------------|
| 1  | Pepton                               | 4.0 g                    |
| 2  | L-Cystein                            | 0.5 g                    |
| 3  | NaCl                                 | 3.0 g                    |
| 4  | MgCl <sub>2</sub>                    | 0.1 g                    |
| 5  | FeCl <sub>2</sub>                    | 0.1 g                    |
| 6  | K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>      | 2.5 g                    |
| 7  | Liquid vitamins                      | 10 ml                    |
| 8  | MnCl <sub>2</sub>                    | 0.01 g                   |
| 9  | ZnCl <sub>2</sub>                    | 0.05 g                   |
| 10 | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>       | 0.01 g                   |
| 11 | CaCl <sub>2</sub>                    | 0.01 g                   |
| 12 | Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>     | 0.01 g                   |
| 13 | CoCl <sub>2</sub> 6 H <sub>2</sub> O | 0.2 g                    |
| 14 | AlK (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>  | 0.01 g                   |
| 15 | NiCl <sub>2</sub> 6 H <sub>2</sub> O | 0.01 g                   |



**Fig. 1.** Process flow diagram of hydrogen and acetic acid –production.

The result of DNA analyzed using PCR techniques SK IV is a new strain of *Bacillus circullans* with 97% similarity. There were three strains based on DNA sequences where all three are *Bacillus circullans*. Three strains of *Bacillus circullans* named BC I, BC II, and BC III. The next step is to choose one of the three most superior strains to produce hydrogen and acetic acid using the substrate sucrose 1%, molasses 2% and lignocelluloses. Production of hydrogen and acetic acid carried out in anaerobic conditions at 60 ° C and incubation time of 72 hours. The research method using a random system with three replications. Table 2 shows the encryption system used.



**Fig. 2. The process of isolation of microorganisms from biogas slurry**

**Table 2.** The research method of hydrogen production and acetic acid using *Bacillus circullans* in different substrates.

| Inoculant     | Substrate         |                   |                   | Replication |
|---------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------|
|               | Sucrose 1%        | Molasses 1%       | Molasses 2%       |             |
| BC I          | BC I-S11          | BCI-M11           | BCI-M21           | 1           |
|               | BC I-S12          | BCI-M12           | BCI-M22           | 2           |
|               | BC I-S13          | BCI-M13           | BCI-M23           | 3           |
| BCII          | BCII- S11         | BCII- M11         | BCII- M21         | 1           |
|               | BCII- S12         | BCII- M12         | BCII- M22         | 2           |
|               | BCII- S13         | BCII- M13         | BCII- M23         | 3           |
| BCIII         | BCIII- S11        | BCIII- M11        | BCIII- M21        | 1           |
|               | BCIII- S12        | BCIII- M12        | BCIII- M22        | 2           |
|               | BCIII- S13        | BCIII- M13        | BCIII- M23        | 3           |
| BC(I+III)     | BC(I+III)- S11    | BC(I+III)- M11    | BC(I+III)- M21    | 1           |
|               | BC(I+III)- S12    | BC(I+III)- M12    | BC(I+III)- M22    | 2           |
|               | BC(I+III)- S13    | BC(I+III)- M13    | BC(I+III)- M23    | 3           |
| BC(I+II)      | BC(I+II)- S11     | BC(I+II)- M11     | BC(I+II)- M21     | 1           |
|               | BC(I+II)- S12     | BC(I+II)- M12     | BC(I+II)- M22     | 2           |
|               | BC(I+II)-S13      | BC(I+II)- M13     | BC(I+II)- M23     | 3           |
| BC(II+III)    | BC(II+III)- S11   | BC(II+III)- M11   | BC(II+III)- M21   | 1           |
|               | BC(II+III)- S12   | BC(II+III)- M12   | BC(II+III)- M22   | 2           |
|               | BC(II+III)- S13   | BC(II+III)- M13   | BC(II+III)- M23   | 3           |
| BC(I +II+III) | BC(I +II+III)-S11 | BC(I +II+III)-M11 | BC(I +II+III)-M21 | 1           |
|               | BC(I +II+III)-S12 | BC(I +II+III)-M12 | BC(I +II+III)-M22 | 2           |
|               | BC(I +II+III)-S13 | BC(I +II+III)-M13 | BC(I +II+III)-M23 | 3           |

### 3. Results and Discussion

### 3.1. pH Measurement on inoculation *Bacillus circulans* in Sucrose and Molasses Substrate

Table 3 shows the pH measurement results of liquid fermentation medium by using *Bacillus circulans* (BC). This process used sucrose and molasses as substrates.

**Table 3.** pH measurement results on the product of liquid fermentation.

| Inoculant   | Sucrose 1% | s 1% | Molasses 2% | Repeation |
|-------------|------------|------|-------------|-----------|
| BC1         | 5,56       | 5,29 | 5,42        | 1         |
|             | 5,30       | 5,14 | 5,26        | 2         |
|             | 5,85       | 5,47 | 4,49        | 3         |
| BC2         | 5,56       | 5,37 | 5,22        | 1         |
|             | 5,53       | 4,95 | 4,67        | 2         |
|             | 4,81       | 5,36 | 5,05        | 3         |
| BC3         | 5,23       | 5,26 | 5,10        | 1         |
|             | 5,61       | 5,18 | 4,55        | 2         |
|             | 5,45       | 5,20 | 4,92        | 3         |
| BC I+II     | 5,78       | 5,46 | 5,03        | 1         |
|             | 5,53       | 5,31 | 4,94        | 2         |
|             | 5,43       | 5,02 | 4,53        | 3         |
| BCI+III     | 5,70       | 5,61 | 5,07        | 1         |
|             | 5,48       | 5,20 | 4,63        | 2         |
|             | 6          | 5,34 | 4,97        | 3         |
| BCII+III    | 5,57       | 4,81 | 5,17        | 1         |
|             | 5,59       | 5,45 | 5,14        | 2         |
|             | 5,78       | 5,38 | 5,59        | 3         |
| BC I+II+III | 5,33       | 4,70 | 4,91        | 1         |
|             | 6,14       | 4,80 | 4,61        | 2         |
|             | 5,43       | 4,94 | 4,96        | 3         |

As shown in Table 3, pH of fermentation products were different from the initial pH. Intial pH was adjusted at 7.5, whereas the average final pH was measured at 5 – 5.5. This phenomenon proved that fermentation process produced organic acids. Based on the products observed through isolation process, these organic acids comprised acetic acid, propionic acid, and ethanol, in which acetic acid had the highest content compared to propionic acid and ethanol. In addition, the longer fermentation resulted in the higher acetic acid content. As with previous studies in producing hydrogen from *Clostridium*, the anaerobic fermentation phase (dark fermentasig) the result is hydrogen gas and organic acids in which more organic acids than hydrogen [5][6]. To improve the productivity of hydrogen, fermentation continues in the next stage of (photo fermentation) using photosynthetic microorganisms. The study of hydrogen production using organic acids using photosynthesis mikroorgnisme will be done in subsequent studies.

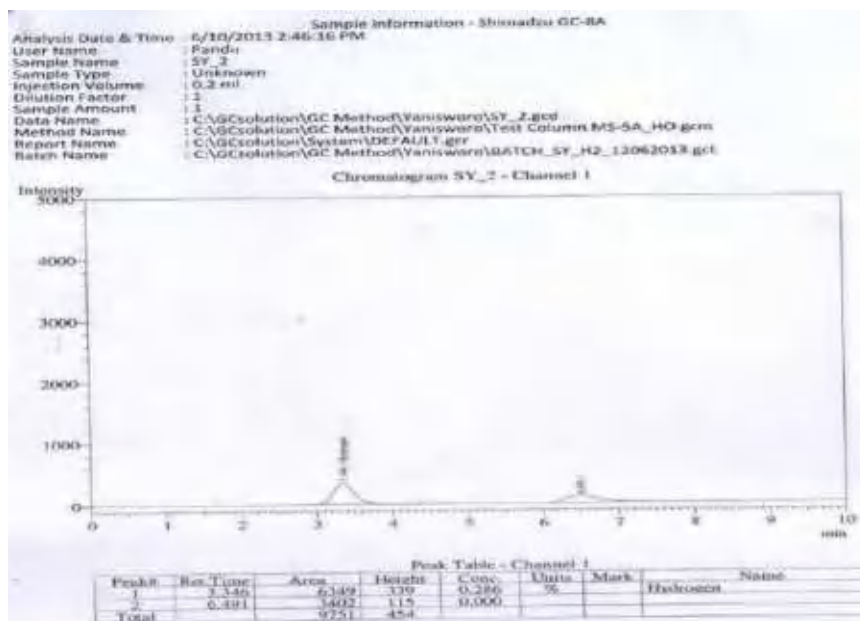
**Table 4. Hasil analisis produk cair menggunakan HPLC dan pH meter**

| No. | Sample code       | Acquisition (ppm) |                | pH   |
|-----|-------------------|-------------------|----------------|------|
|     |                   | Acetic acid       | Propionic acid |      |
| 1   | BCI-M23           | 4,526.40          | 50.00          | 4,49 |
| 2   | BC(II+III)- M22   | 6,761.58          | 57.66          | 4,63 |
| 3   | BCII- M22         | 7,020             | 33.18          | 4,67 |
| 4   | BCIII- M22        | 7.020.94          | 153.56         | 4,55 |
| 5   | BC(I +II+III)-M22 | 7,225.84          | 55.44          | 4,61 |

From Table 4 it can be concluded that the process of fermentation produces organic acid. This is evidenced by a decrease in pH of the medium. Decrease in pH is not the same depending on the strain of *Bacillus circullans* and also depends on the type of substrate. 2% molasses was the best substrate among the three substrates used. While the best strain is a strain mixture of BC (I + II + III). Type of substrate affects the production of organic acids can be explained by the level of oxidation of the substrate. Molasses is the liquid that contains high sugar in the form of monosaccharide. The most preferred by microorganisms compared to the disaccharide (sucrose). The content of monosaccharide accelerate the adaptation time in the growth of microorganisms. At the same fermentation conditions, the concentration of monosaccharide will result in higher metabolic products. Since the product is an organic acid, the pH can indicate the amount of total organic acids. As shown in Table 4. Acid content in the fermentation medium is approaching 2%. It can be concluded that *Bacillus circullans* can also produce acetic acid in addition to produce hydrogen. The productivity of acetic acid can be increased by increasing the concentration of sugar in the medium. This can be done in a continuous fermentation process.

### 3.2 Hydrogen Content in Gas Product of Fermentation by Using *Bacillus circullans*

The results of gas chromatography (GC) analysis showed that hydrogen content in gas product of fermentation was very low. It was observed on almost all single inoculants. Mixture of inoculants BC (II+III) produced the highest hydrogen product with the content of 0.075%. Based on the fact, it could be concluded that *Bacillus circullans* could produced hydrogen when it worked in mix culture (or cooperated) with other BC strain in the mixed culture.



**Fig. 3.** The results of GC analysis. Peak seen is showing the peak of hydrogen.

Hydrogen produced by the BC I + II 0.075% (very low) because the fermentation is done in a very low concentration substrate. The results of GC analysis for all treatments are not shown but is almost equally under 1%. This is because more produce acetic acid, in the liquid products. In the anaerobic metabolic pathway, a secondary metabolite product more than the product of primary metabolites. Secondary metabolites are the gas and liquid. The product gas is a mixture of methane, carbon dioxide and hydrogen. In the biogas process, at an early stage approximately the first 2 weeks at most gas composition is carbon dioxide. The composition of the low methane. After 2 weeks the composition of reduced carbon dioxide and methane increases. Anaerobic process takes a long time to produce gas. In this study, the fermentation time was only 3 days, the possibility of the gas composition is the most carbon dioxide and methane to hydrogen low due to the incubation time is just 3 days so that the carbon dioxide in the product is dominated by CO<sub>2</sub>. While low hydrogen and methane. It can be concluded that in order to produce gas in large quantities, it can take a long fermentation and is expected to contain a lot of hydrogen gas composition.

There are many strains of *Bacillus circullans* that have been found by previous researchers. *Bacillus circullans* DZ 100 found by (Benkiar et al, 2013) [7] as a producer of protease enzyme. *Bacillus circullans* also found as a producer of biosurfactant [8][9]. Other strain can produce xylanase enzyme [10], lipase enzyme [11], polyhydrxy alcanoat (PHA) [12] PHB [13] and others. But it has not been found *circullans bacillus* that produces hydrogen. It was concluded that *Bacillus circullans* found from this research is a new strain of *Bacillus circullans*.

#### 4. Conclusion.

From the description above it can be concluded that:

1. *Bacillus circullans* can produce hydrogen and acetic acid.
2. The best results for the hydrogen is mixed culture of BC (I + II), while for acetic acid is mixed culture of BC (I + II + III).
3. *Bacillus circullans* produce low hydrogen content due to the fermentation time just 72 hours. Therefore, this research needs to continue to examine the best fermentation time.
4. There has never been found (*Bacillus circullans*) that produce hydrogen. Some strains of *Bacillus circullans* produce cellulase enzymes, xylanase, poly hydroxy alkanolic (PHA), poly hydroxy butanoic (PHB) etc. So it can conclude that *Bacillus* were found from this study is a new strain of *Bacillus circullans*.

#### 5. References.

- [1] Pieternel A.M. Claassen, Truus de Vrije, Emmanuel Koukios, Ed van Niel, Inci Eroglu, Michael Modigell, Anton Friedl, Walter Wukovits, Werner., *Non-thermal production of pure hydrogen from biomass: HYVOLUTION*. Journal of Cleaner Production 18, pp54-58, 2010.
- [2] Elif Kirtay. *Recent advances in production of hydrogen from biomas Energi Conversion and Management*, 52, pp 1778–1789, 2011.
- [3] Hidayet Argun, Fikret Kargi. *Bio-hydrogen production by different operational mode of dark and photo-fermentation: An overview*. International journal of hydrogen energy, 36, (74), pp 43 -749, 2011.
- [4] Pieternel A.M. Claassen, Truus de Vrije, Emmanuel Koukios, Ed van Niel, Inci Eroglu, Michael Modigell, Anton Friedl, Walter Wukovits, Werner Ahrer. *Non-thermal production of pure hydrogen from biomass: HYVOLUTION*. Journal of Cleaner Production, 18, pp 54-58. 2010.

- [5] Rana Sagnak, Fikret Kargi, Ilgi K. Kapdan. *Bio-hydrogen production from acid hydrolyzed waste ground wheat by dark fermentation. International journal of hydrogen energy*, 36, pp 12803 – 2809, 2011.
- [6] Serpil Ozmihci, Fikret Kargi, Ayse Cakir. *Thermophilic dark fermentation of acid hydrolyzed waste ground wheat for hydrogen gas production. International Journal of hydrogen energi* 36 (2011 ) 211-217.
- [7] Amina Benkiar, Zaraï Jaouadi Nadia, Abdelmalek Badis, Feriel Rebzani, Boulkour Touioui Soraya, Hatem Rekik, Belgacem Naili, Fatma Zohra Ferradji, Samir Bejar, Bassem Jaouadi. *Biochemical and molecular characterization of a thermo- and detergent-stable alkaline serine keratinolytic protease from Bacillus circulans strain DZ100 for detergent formulations and feather-biodegradation process. International Biodeterioration & Biodegradation*, 83, pp. 129-138. 2013.
- [8] Citarasu. *Isolation and characterization of halophilic Bacillus sp. BS3 able to produce pharmacologically important biosurfactants. Asian Pacific Journal of Tropical Medicine*, , pp876-883. 2013.
- [9] Donio MBS, SFA Ronica, V Thanga Viji, S Velmurugan, J Adlin Jenifer, M Michaelbabu, T. Citarasu. *Isolation and characterization of halophilic Bacillus sp. BS3 able to produce pharmacologically important biosurfactants. Asian Pacific Journal of Tropical Medicine*, pp.876-883. 2013.
- [10] Marco Ant<sup>o</sup>nio Z<sup>a</sup>chia Ayub. *Purification and properties of a xylanase produced by Bacillus circulans BL53 on solid-state cultivation. Journal of Biochemical Engineering Journal*, 32, pp. 179–184. 2006.
- [11]Kajal Chakraborty, P. Vijayagopal, Rekha D. Chakraborty , K.K. Vijayan.. *Preparation of eicosapentaenoic acid concentrates from sardine oil by Bacillus circulans lipase. Journal of Food Chemistry*, 120, pp. 433–442. 2010.
- [12] Phukon, Jyoti Prasad Saikia, Bolin Kumar Konwar. . *Enhancing the stability of colloidal silver nanoparticles using polyhydroxyalkanoates (PHA) from Bacillus circulans (MTCC 8167) isolated from crude oil contaminated soil. Journal of Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 86, pp. 314–318. 2011.
- [13 ]Pinkee Phukon, Jyoti Prasad Saikia, Bolin Kumar Konwar.. *Bio-plastic (P-3HB-co-3HV) from Bacillus circulans (MTCC 8167) and its biodegradation. Journal of Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 92, pp. 30– 34. 2012.

## Acknowledgement

The authors thank is addressed to the Ministry of Higher Education of the Republic of Indonesia, which has provided funding of research grants through the decentralization program