



TESIS - TK 142541

**PENGUKURAN KESETIMBANGAN UAP-CAIR (VLE)  
SISTEM BINER ETANOL(1) + EUGENOL(2) PADA  
TEKANAN 400 DAN 760 mmHg**

IRWAN HIDAYATULLOH  
NRP. 02211650010012

DOSEN PEMBIMBING  
Prof.Dr.Ir. Kuswandi, DEA.

PROGRAM MAGISTER  
BIDANG KEAHLIAN TEKNOLOGI PROSES  
JURUSAN TEKNIK KIMIA  
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2018



THESIS - TK 142541  
**MEASUREMENT VAPOR LIQUID EQUILIBRIA  
(VLE) FOR BINARY SYSTEM OF ETHANOL(1) +  
EUGENOL(2) AT PRESSURES 400 AND 760  
mmHG**

IRWAN HIDAYATULLOH  
NRP. 02211650010012

DOSEN PEMBIMBING  
Prof.Dr.Ir. Kuswandi, DEA.

MASTER PROGRAM  
PROCESS TECHNOLOGY  
CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT  
FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2018

# LEMBAR PENGESAHAN TESIS

## PENGUKURAN KESETIMBANGAN UAP-CAIR (VLE) SISTEM BINER ETANOL DAN EUGENOL PADA TEKANAN 400 DAN 760 mmHg

Tesis ini disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar  
Magister Teknik (MT)  
di

Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:

Irwan Hidayatulloh

NRP. 02211650010012

Tanggal Ujian : 09 Juli 2018

Periode Wisuda : September 2018

Disetujui oleh :

- |  |                |   |
|--|----------------|---|
| 1. Prof. Dr. Ir. Kuswandi, DEA<br>NIP. 1958 0612 198403 1 003      | (Pembimbing 1) |    |
| 2. Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng<br>NIP. 1963 0122 198701 1 001 | (Penguji 1)    |   |
| 3. Fadzilatul Taufany, S.T., PhD<br>NIP. 1981 0713 200501 1 001    | (Penguji 2)    |  |



Dekan Fakultas Teknologi Industri  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

  
Dr. Bambang Lelono Widjiantoro, ST., MT  
NIP. 19690507 199512 1 001

# **PENGUKURAN KESETIMBANGAN UAP CAIR SISTEM BINER ETHANOL (1) + EUGENOL(2) PADA TEKANAN 400 mmHg DAN 760 mmHg.**

**Nama Mahasiswa** : Irwan Hidayatulloh  
**NRP** : 02211650010012  
**Pembimbing** : Prof. Dr. Ir. Kuswandi, DEA

## **ABSTRAK**

Eugenol adalah komponen utama minyak cengkeh, dengan impuritis utama eugenol adalah  $\beta$ -caryophyllene. Eugenol murni dengan kemurnian lebih dari 98% memiliki harga lebih tinggi daripada eugenol kemurnian rendah. Dengan demikian, diperlukan proses pemurnian eugenol lebih lanjut. Proses pemurnian umum adalah ekstraksi dan distilasi. Dalam desain dan simulasi proses distilasi memerlukan pengetahuan tentang data kesetimbangan uap-cair (VLE) dari komponen campuran yang memisahkan (eugenol dan etanol) sebagai hasil dari proses ekstraksi. Dalam pekerjaan ini, kesetimbangan uap cair percobaan (VLE) data diukur untuk campuran biner etanol (1) + eugenol (2) pada tekanan vakum 400 mmHg dan tekanan atmosfer 760 mmHg. Peralatan yang digunakan untuk eksperimen ini adalah ebulliometer jenis othmer still yang dilengkapi dengan pompa vakum dan manometer. Percobaan dilakukan untuk memperoleh data kesetimbangan (T), konsentrasi komponen dalam fase cair (x), dan konsentrasi komponen dalam fase uap (y). Data VLE biner dikorelasi dengan model Wilson, NRTL dan UNIQUAC untuk mendapatkan parameter binernya. Keandalan model-model ini diuji dengan membandingkan dengan hasil eksperimen menggunakan root mean square deviation (RMSD). Untuk sistem biner etanol (1) + eugenol (2) pada tekanan 760 mmHg, hasil korelasi dengan model Wilson, NRTL dan UNIQUAC menghasilkan RMSD T dan y1 masing-masing sebesar 4,962, 0,017, 5,969, 0,017 serta 6,7361, 0,967. dan pada tekanan 400 mmHg diperoleh RMSD T, dan y1 untuk Wilson, NRTL dan UNIQUAC berturut turut adalah 9,271 0,020, 9,675 0,020 dan 11,388 0,296. Berdasarkan nilai RMSD, yang didapat, model Wilson, NRTL dan UNIQUAC dapat dengan baik merepresentasikan data kesetimbangan dan memberikan hasil yang memuaskan untuk sistem tersebut.

**Kata kunci:** *Eugenol, etanol*, kesetimbangan uap-cair, biner, parameter interaksi,

**(HALAMAN INI SENGAJA DI KOSONGKAN)**

# MEASUREMENT OF VAPOR-LIQUID EQUILIBRIA FOR BINARY SYSTEM OF ETANOL (1) + EUGENOL(2) AT 400 mmHg AND 760 mmHg.

**Name** : Irwan Hidayatulloh  
**Student Identity Number** : 02211650010012  
**Advisor** : Prof. Dr. Ir. Kuswandi, DEA

## ABSTRACT

*Eugenol is the main component of clove oil, the main impurities of eugenol is  $\beta$ -caryophyllene. Pure Eugenol with purity higher than 98% has higher price than low purity eugenol, Thus, further eugenol purification process is needed. The common process of purification is extraction and distillation. In the design and simulation of the distillation process requires the knowledge of vapor-liquid equilibrium data (VLE) of the mixtures component that separated (eugenol and ethanol) as the result of extraction process.. In this work, the experimental Vapor liquid equilibria (VLE) data were measured for binary mixtures of ethanol(1) + eugenol(2) at vacuum pressure 400 mmHg and atmospheric pressure 760 mmHg. The apparatus used for this experiment is an othmer still-type ebulliometer equipped with a vacuum pump and manometer. The experiments were performed to obtain equilibrium data (T), component concentration in liquid phase (x), and component concentration in vapor phase (y). The binary VLE data were correlated with the Wilson, NRTL and UNIQUAC models to obtain the model parameters. The reliability of these models were tested by compared with experimental result using root mean square deviation (RMSD). For the binary system of ethanol (1) + eugenol (2) at 760 mmHg, the Values of RMSD T and y1 for Wilson, NRTL and UNIQUAC models were 4,962, 0.017, 5,969, 0.017 and 6.7361, 0.967, respectively. And at 400 mmHg pressures the values of RMSD T, and y1 for Wilson, NRTL and UNIQUAC were 9,271 0.020, 9.675 0.020 and 11.388 0.296, respectively. Based on the RMSD, Wilson, NRTL and UNIQUAC models suited well and give satisfactory result for the system.*

**Keywords:** ethanol, eugenol,, vapor-liquid equilibrium, binary, interaction parameters.

**(THIS PAGE WAS INTENTIONALLY LEFT BLANK)**

## **KATA PENGANTAR**

Segala puji syukur kehadirat Allah SWT yang telah memberikan rahmat dan hidayah kepada penulis sehingga dapat menyelesaikan proposal penelitian dengan judul:

### **PENGUKURAN KESETIMBANGAN UAP CAIR SISTEM BINER ETANOL DAN EUGENOL PADA TEKANAN VAKUM**

Pada kesempatan ini, penulis ingin mengucapkan terima kasih atas segala bantuannya dalam penyelesaian penelitian ini kepada:

1. Bapak Prof. Dr. Ir. Kuswandi, DEA, selaku Dosen Pembimbing atas bimbingan yang di berikan.
2. Bapak Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M,Eng, selaku Kepala Laboratorium Teknologi Proses Kimia, Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember,
3. Bapak Juwari, S.T, M.Eng, Ph.D, selaku Ketua Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember,
4. Bapak Dr. Tantular Nurtono, S.T., M.Eng., selaku Ketua Program Studi Pascasarjana Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember,
5. Kedua orang tua tercinta serta seluruh keluarga penulis atas doa dan dukungan dalam penyelesaian proposal penelitian ini,
6. Rekan-rekan Pascasarjana dan Strata 1 (S-1) Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember,
7. Seluruh dosen dan karyawan Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember,
8. Keluarga besar Institut Teknologi Sepuluh Nopember serta semua pihak lain yang terlibat dalam penyusunan proposal penelitian ini hingga selesai, yang tidak bisa penulis sebutkan satu per satu.

Penulis merasa masih terdapat banyak kekurangan dalam naskah penelitian ini, oleh karena itu penulis mengharapkan saran dan kritik untuk kesempurnaan penelitian ini.

Surabaya, jului 2018

Penyusun

## DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL .....	i
LEMBAR PENGESAHAN .....	iii
ABSTRAK .....	iv
ABSTRACT .....	vi
KATA PENGANTAR .....	viii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR GAMBAR .....	xi
DAFTAR TABEL.....	xiii
DAFTAR NOTASI .....	xv

### BAB I PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang .....	1
1.2. Rumusan Masalah .....	4
1.3. Tujuan Penelitian .....	4
1.4. Manfaat Penelitian .....	4

### BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Eugenol.....	5
2.2. etanol.....	6
2.3. Kesetimbangan Uap-Cair .....	6
2.4. Persamaan-Persamaan Koefisien Aktivitas .....	9
2.4.1. Persamaan Wilson.....	9
2.4.2. Persamaan NRTL.....	10
2.4.3. Persamaan UNIQUAQ.....	11
2.5. Tes Konsistensi Termodinamika.....	12

### BAB III METODOLOGI PENELITIAN

3.1. Peralatan Percobaan.....	17
3.2. Bahan Yang Digunakan.....	19

3.3. Variabel Percobaan .....	19
3.4. Prosedur Percobaan .....	19
3.4.1. Percobaan .....	19
3.4.2. Analisa Komposisi .....	20
3.4.3. Diagram Alir Metodologi Percobaan .....	21
<b>BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN</b>	
4.1. Validasi Alat percobaan.....	27
4.2 Analisa Komposisi Kesetimbangan Uap Cair.....	29
4.3. Tekanan Uap Komponen Murni.....	30
4.4 Kesetimbangan Uap Cair dan Test Konsistensi Thermodinamika .....	31
4.5. Korelasi Kesetimbangan Uap Cair Sistem Biner Isobarik dengan Metode Wilson, NRTL dan UNIQUAC.....	36
<b>BAB V KESIMPULAN</b> .....	43
DAFTAR PUSTAKA.....	45
APENDIKS.....	49
BIOGRAFI PENULIS.....	73

## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1.	Kurva Luasan Tes Konsistensi.....	14
Gambar 3.1.	Peralatan Ebuliometer.....	18
Gambar 3.2.	Diagram Alir Metodologi Percobaan .....	22
Gambar 3.3.	Diagram Alir Perhitungan Parameter Sistem Biner dengan Model Wilson .....	23
Gambar 3.4.	Diagram Alir Perhitungan Parameter Sistem Biner dengan Model NRTL .....	24
Gambar 3.5.	Diagram Alir Perhitungan Parameter Sistem Biner dengan Model UNIQUAC.....	25
Gambar 4.1.	Grafik Tekanan Uap Etanol Validasi Terhadap Persamaan Antoine dari Literatur (■) Eksperimen; (-) Literatur a; (--) Literatur b.....	29
Gambar 4.2.	Kurva Kalibrasi Komposisi Kesetimbangan dengan Refraktometer.....	30
Gambar 4.3	Grafik Konsistensi Sistem Etanol(1)+ Eugenol(2) pada Tekanan 760 mmHg (■) Eksperimen; (-) Redlich-Kister.....	34
Gambar 4.4	Grafik Konsistensi Sistem Etanol(1)+ Eugenol(2) pada Tekanan 400 mmHg (■) Eksperimen; (-) Redlich-Kister.....	35
Gambar 4.5.	Grafik Kesetimbangan Sistem Etanol(1)+ eugenol(2) pada Tekanan 760 mmHg.....	39
Gambar 4.6.	Grafik Kesetimbangan Sistem Etanol(1)+ eugenol(2) pada Tekanan 400 mmHg.....	40
Gambar 4.7.	Grafik Prediksi Kesetimbangan Sistem Etanol(1 )+ eugenol(2) pada tekanan 500 dan 600 mmHg dengan Model Wilson, NRTL dan UNIQUAC	
	Gambar A. 1 Kurva Kalibrasi Sistem Biner Etanol (1) + Eugenol (2) .....	42

Gambar A.1	Kurva Kalibrasi Sistem Biner Etanol (1) + Eugenol (2) dengan Analisa Refraktometer.....	51
Gambar. A.2.	Grafik Tekanan Uap Etanol Validasi terhadap Persamaan Antoine dari Literatur.....	53
Gambar A.3.	Grafik Tes Konsistensi Sistem Etanol (1) + Eugenol (2) P=760mmHg.....	55

## DAFTAR TABEL

Tabel 2.1.	Properti <i>Eugenol</i> .....	5
Tabel 2.2.	Properti etanol .....	6
Tabel 3.1.	Bahan penelitian .....	19
Tabel 4.1.	Hasil Validasi Alat dengan Korelasi terhadap Persamaan <i>Antoine</i> .....	28
Tabel 4.2	Hasil Pengukuran Tekanan Uap Murni Eugenol.....	31
Tabel 4.3	Parameter Antoine Eugenol.....	31
Tabel 4.4	Data Kesetimbangan Uap Cair Hasil Eksperimen Koefisien Aktifitas untuk Sistem Etanol(1) + Eugenol (2) Pada Tekana 400 mmHg .....	32
Tabel 4.5	Data Kesetimbangan Uap Cair Hasil Eksperimen Koefisien Aktifitas untuk Sistem Etanol(1) + Eugenol (2) Pada Tekana 760 mmHg .....	33
Table 4.6.	Metode Luasan Ekspansi Persamaan Redlich Kister dan Herrington.....	36
Tabel 4.7.	Parameter Biner Korelasi Persamaan Wilson NRTL dan UNIQUAC dan RMSD Suhu serta Komposisi Uap Sistem Biner pada Tekanan P = 400 mmHg.....	38
Tabel 4.8.	Parameter Biner Korelasi Persamaan Wilson NRTL dan UNIQUAC dan RMSD Suhu serta Komposisi Uap Sistem Biner pada Tekanan P = 7600 mmHg.....	38
Tabel 4.9.	Fitting Parameter Biner Korelasi Persamaan Wilson NRTL dan UNIQUAC pada Rentang Tekanan 400 Sampai 760 mmHg.....	41
Tabel A.1	Hasil Kalibrasi Sistem Biner Etanol (1) + Eugenol (2) Analisa.....	50
Tabel A.2.	Hasil Validasi Alat dengan Korelasi terhadap Persamaan <i>Antoine</i> .....	53
Tabel A.3	Data Parameter Struktural r dan q.....	62

**(HALAMAN INI SENGAJA DI KOSONGKAN)**

## DAFTAR NOTASI

$A_i, B_i, C_i$	Konstanta untuk persamaan <i>Antoine</i>
$A_{ij}, A_{ji}$	Parameter biner
$a_{ij}, a_{ji}$	Parameter untuk persamaan UNIQUAC
$b_{ij}, b_{ji}$	Parameter untuk persamaan NRTL
$f_i$	Fugasitas untuk komponen murni $i$
$f_i^o$	Fugasitas pada keadaan standar untuk komponen $i$
$\hat{f}_i$	Fugasitas untuk komponen $i$ dalam larutan
$G$	Energi Gibbs molar
$G_i^o$	Energi Gibbs pada keadaan standar untuk komponen $i$
$G^E$	Energi Gibbs <i>excess</i>
$n$	Jumlah mol total, mol
$P$	Tekanan uap, kPa atau mmHg
$P_i^{sat}$	Tekanan uap jenuh untuk komponen $i$
$q_i$	Parameter area untuk komponen $i$
$r_i$	Parameter volume untuk komponen $i$
$R$	Konstanta Gas, 0,082057 m <sup>3</sup> atm/(kgmol.K) atau 1,987 cal/mol.K
$T$	Suhu, °C atau K
$V_i$	Volume molar untuk komponen $i$
$x_i$	Fraksimol di fase cair saat setimbang untuk komponen $i$
$x^o$	Komposisi bahan
$y_i$	Fraksimol di fase uap saat setimbang untuk komponen $i$
$z$	Parameter persamaan UNIQUAC

### ***Huruf Greek***

$\alpha$	Parameter persamaan NRTL ( <i>Non-Randomness factor</i> )
$\phi_i$	Koefisien fugasitas komponen murni $i$
$\hat{\phi}_i$	Koefisien fugasitas komponen $i$ dalam campuran/larutan

$\gamma_i$	Koefisien aktifitas komponen $i$
$\theta_i$	Fraksi Area untukK omponen $i$
$\Phi_i$	Fraksi Volume untuk Komponen $i$
$\tau_{ij}, \tau_{ij}$	Konstanta empiris persamaan NRTL

### ***Superscript***

$l$	Fasecair ( <i>liquid</i> )
$v$	Faseuap ( <i>vapor</i> )
$0$	Murni ( $P_1^0$ = tekanan uap komponen 1 murni)

### ***Subscript***

$c$	<i>Critical</i>
$calc$	Nilai dari perhitungan
$eksp$	Nilai dari eksperimen
$i, j$	Komponen ke-
$sat$	<i>Saturated</i> (jenuh)
$1,2$	Komponen 1,2

# **BAB I**

## **LATAR BELAKANG**

### **1.1. Latar Belakang**

Indonesia adalah salah satu pusat keanekaragaman hayati di dunia. Indonesia mempunyai potensi sebagai penghasil minyak atsiri yang berlimpah. Produksi minyak atsiri di Indonesia baru pada tahap menghasilkan minyak kasar (crude oil) (Nurhasanah dkk, 2005). Sekitar tahun 2000, produk minyak atsiri mulai dikembangkan untuk memperoleh turunannya yang dapat digunakan sebagai feromon, aditif biodiesel, antioksidan, polimer, aromaterapi, *sun screen block* dan banyak lagi kegunaan. Kemampuan untuk melakukan konversi komponen minyak atsiri menjadi senyawa-senyawa yang lebih berguna merupakan suatu hal penting yang mendesak untuk sekarang ini. Hal ini disebabkan senyawa turunan minyak atsiri yang diimpor oleh Indonesia harganya jauh lebih mahal daripada harga minyak atsiri yang diekspor oleh Indonesia (Bangkit dkk, 2012). Salah satu contoh minyak atsiri adalah minyak cengkeh yang diperoleh dengan cara ekstraksi dan distilasi dari bunga, daun, dan batang pohon cengkeh. Minyak cengkeh merupakan salah satu jenis minyak atsiri yang dapat diperoleh dari bagian tanaman cengkeh. Minyak cengkeh yang diambil dari bunga dan daun cengkeh kadar minyaknya masing-masing berkisar 17-18% dan 2-3% (Gunther, 1987). Minyak ini banyak dipakai pada industri flavor, makanan, kosmetik, dan farmasi (Wenqiang dkk, 2007). Data ekspor minyak cengkeh, pada tahun 2005 terjadi kenaikan sebesar 50% menjadi 5,473 US\$. Sedangkan data impor eugenol pada tahun 2005 sebesar 25,5 US\$ (BPPT, 2005). Hal ini dapat dilihat bahwa nilai jual eugenol memiliki nilai jual lebih tinggi daripada nilai jual dalam bentuk minyak cengkeh. Hal ini disebabkan minyak cengkeh tersebut mengandung eugenol yang memiliki kegunaan yang sangat luas (Amiriani dan Primasari, 2005).

Berdasarkan jenis bahan bakunya, minyak cengkeh diklasifikasikan menjadi minyak bunga cengkeh (*clove bud oil*), minyak batang cengkeh (*clove stem oil*), dan minyak daun cengkeh (*clove leaf oil*). Minyak cengkeh tersusun

dari 23 komponen yang berbeda yang hingga saat ini telah diidentifikasi. Komponen tersebut meliputi senyawa yang mempunyai volatilitas tinggi seperti terpen, sesquiterpen, eugenol, dan senyawa non volatil misalnya pigmen dan wax. Eugenol adalah komponen utama minyak cengkeh berupa cairan tidak berwarna, beraroma khas, dan mempunyai rasa pedas yang banyak dimanfaatkan dalam industri fragrance dan flavor karena memiliki aroma yang khas dan industri farmasi karena bersifat antiseptik. (Ketaren,1985).

Dalam senyawa eugenol terkandung beberapa gugus fungsional, yaitu alil, fenol, dan metoksi. Gugus tersebut memungkinkan eugenol menjadi bahan dasar sintesis berbagai senyawa lain seperti isoeugenol, eugenol asetat, vanili, dan sebagainya. Senyawa eugenol beserta turunannya mempunyai berbagai manfaat dalam berbagai industri, seperti industri farmasi, kosmetika, makanan, minuman, dan sebagainya (Bangkit dkk, 2012). Eugenol adalah komponen utama minyak cengkeh berupa cairan tidak berwarna, beraroma khas, dan mempunyai rasa pedas yang banyak dimanfaatkan dalam industri *fragrance* dan *flavor* dan industri farmasi karena bersifat antiseptik. Sedangkan senyawa terpen dan sesquiterpen mempunyai fraksi sebesar 13-36% dari total komponen minyak (Wenqiang dkk, 2007). Terpene merupakan senyawa yang tidak jenuh sehingga mudah mengalami dekomposisi karena adanya pemanasan, cahaya, dan oksidasi yang menyebabkan perubahan warna, flavor, dan menyebabkan aroma yang tidak enak (Chafer dkk, 2005). Oleh karena itu pada penerapannya kandungan terpen dalam minyak cengkeh harus diturunkan untuk meningkatkan kadar eugenol yang merupakan representasi karakteristik *flavor* dan *fragrance* pada minyak cengkeh. Selain itu menurut standar *United States Pharmacopeia* (USP), untuk dapat diperdagangkan di pasar internasional, eugenol harus memiliki tingkat kemurnian lebih besar dari 98%. Harga jual minyak cengkeh menjadi semakin tinggi seiring dengan meningkatnya kadar kemurnian dari eugenol. Minyak cengkeh dengan kadar eugenol kurang dari 70% diperdagangkan dengan harga Rp 40.000,00/liter di dalam negeri sedangkan yang berkadar 98% diperdagangkan dengan harga \$35-40/liter atau sekitar 500.000,00/liter. (Balitbang, 2007) Pada umumnya proses pemurnian eugenol dari minyak cengkeh biasanya dilakukan dengan cara ekstraksi dan destilasi. Pada proses ekstraksi, minyak cengkeh di ekstraksi dengan

menggunakan pelarut alkohol dengan konsentrasi tertentu untuk memisahkan eugenol dengan impurities-impurities yang dapat menurunkan kualitas dari eugenol tersebut. Larutan alkohol ini dipilih karena memiliki sifat selektif terhadap komponen minyak atsiri, etanol adalah jenis alkohol yang biasa digunakan dalam proses ekstraksi eugenol dari impuritiesnya (Arctander, 1960). Setelah proses ekstraksi minyak cengkeh menggunakan pelarut alkohol selanjutnya dilakukan pemurnian *eugenol* dalam alkohol melalui metode distilasi. Beberapa penelitian yang melibatkan komponen-komponen utama minyak cengkeh telah banyak dilakukan antara lain pada sistem liquid-liquid equilibrium eugenol + etanol + air (Kuswandi dan Naryono, 2011), Eugenol +  $\beta$ -caryophyllene + etanol + air (Rachma, 2013).  $\beta$ -caryophyllene + 2-propanol + air (Tetrisyanda dkk. 2017).

Kemudian pada distilasi eugenol dalam etanol, suhu yang digunakan tidak boleh terlalu tinggi, karena dapat menyebabkan degradasi pada minyak atsiri yang dihasilkan sehingga menyebabkan timbulnya aroma yang tidak sedap dan dapat menurunkan mutu minyak, hal ini dikarenakan eugenol sangat mudah terdegradasi oleh panas. Pada suhu kamar eugenol yang terpapar sinar matahari langsung akan dengan mudah berubah warna dari putih ke coklat tua (Pratiwi, dkk. 2016). Untuk mengatasi hal ini, digunakan proses distilasi dalam keadaan vakum agar suhu operasi yang diperlukan dapat diturunkan. Dalam melakukan operasi distilasi vakum diperlukan data kesetimbangan uap cair atau *Vapour Liquid Equilibrium* (VLE) yang akurat dari campuran komponen yang dimurnikan yakni eugenol dan etanol, data VLE ini digunakan sebagai acuan dalam perancangan alat distilasi. Beberapa penelitian berkaitan dengan vapor-liquid equilibria pada kondisi vakum juga sudah pernah dilakukan diantaranya VLE sistem biner furfural, 2-acetylfuran, dan 5-methylfurfural pada tekanan 3,60 and 5,18 kPa (Zheng dkk, 2018), VLE isobarik pada pinane, dihydromyrcene (DHM) dan dihydromyrcenol (DHMOH) pada tekanan 6 kPa (Wang dkk, 2012), VLE sistem air + trietilen glikol pada tekanan 200, 400, dan 600 mmHg (Kuswandi dkk, 2009) dan etanol + etil asetat dan etanol + isoamil alkohol pada tekanan 101,33, 79,99 dan 26,67 kPa (Kuswandi dkk, 2011). Namun ketersediaan data eksperimen untuk sistem VLE etanol dan eugenol pada kondisi vakum dan atmosferik sendiri masih sangat terbatas, sehingga perlu dilakukan penelitian

untuk menentukan data kesetimbangan uap-cair dari sistem biner pada tekanan tersebut yang hasilnya dapat digunakan sebagai dasar dalam perancangan kolom destilasi.

## **1.2. Perumusan Masalah**

Dari uraian di atas dijelaskan bahwa data kesetimbangan uap-cair etanol (1) + eugenol (1) diperlukan sebagai penunjang dalam perancangan alat distilasi pada proses pemurnian minyak cengkeh, sehingga perlu dilakukan pengukuran data kesetimbangan uap-cair dari sistem tersebut pada tekanan atmosferik dan vakum.

## **1.3. Tujuan**

Tujuan penelitian ini adalah:

1. Mendapatkan data kesetimbangan uap-cair sistem biner etanol (1) + eugenol (2) pada tekanan 400 mmHg dan 760 mmHg.
2. Mengkorelasikan data eksperimen dengan model Wilson, NRTL dan UNIQUAC.

## **1.4. Manfaat Penelitian**

Manfaat dari penelitian ini dapat dijadikan dasar pengembangan proses pemurnian minyak atsiri dari cengkeh demi memenuhi kebutuhan industri. sebagai bahan referensi untuk merancang suatu alat distilasi minyak cengkeh sehingga di peroleh minyak cengkeh dengan kemurnian yang tinggi.

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### II.1. Eugenol

Eugenol merupakan senyawa fenil propanoid yang memiliki warna kuning pucat, bau dan aroma yang khas, serta rasa yang pedas. Bila berkontak dengan kulit, eugenol terasa hangat seperti balsem atau minyak pijat. Eugenol terdapat pada minyak esensial tertentu terutama dari minyak cengkeh, minyak kayu manis, buah pala, dan daun teluk. Eugenol merupakan salah satu bahan vital untuk rokok kretek di Indonesia. Selain itu, eugenol banyak digunakan dalam minyak wangi, penyedap, dan obat antiseptik serta anastesi lokal. Kombinasi antara seng oksida dan eugenol memiliki kegunaan sebagai penambal gigi berlubang. Eugenol sangat sedikit terlarut dalam air dan terlarut dalam pelarut organik. Eugenol sukar larut dalam air, tetapi sangat larut dalam pelarut organik, seperti alkohol, eter, dan kloroform (Nagar, 2000).

Menurut *National Library of Medicine*, overdosis eugenol akibat tertelan dalam jumlah yang banyak dapat menyebabkan keracunan. Beberapa gejala yang terjadi antara lain nafas cepat dan terengah-engah, batuk berdarah, keluarnya darah pada urin, mulut dan tenggorokan terasa terbakar, sakit perut, mual, detak jantung cepat, pusing, serangan jantung, hingga koma.

Properti eugenol antara lain specific gravity sebesar 1,06 pada suhu kamar yang lebih berat daripada air dan titik didih pada 254°C. Memiliki usia penggunaan 2 tahun sebelum terdegradasi sehingga sangat disarankan untuk disimpan dalam ruang yang dingin, kering, dan gelap. Properti eugenol secara lebih detail dapat dilihat pada **Tabel 2.1** (www.sciencelab.com)

**Tabel 2.1** Properti Eugenol

<b>Berat molekul</b>	164.2g/mole
<b>Rumus kimia</b>	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)\text{OH}$
<b>Nama lain</b>	2-methoxy-4-(2-propenyl)phenol
<b>Titik didih</b>	253.2°C
<b>Densitas</b>	1.06 g/ml

## II.2. Etanol

Etanol atau etil alkohol adalah jenis alkohol primer dengan 2 karbon yang terstruktur dengan rumus molekulnya adalah  $C_2H_5OH$ . Zat ini adalah cairan yang mudah menguap, mudah terbakar, merupakan cairan yang tidak berwarna, dan merupakan alkohol yang paling sering digunakan dalam kehidupan sehari-hari. Etanol paling banyak dibuat melalui fermentasi molase dengan bantuan kultur bakteri dan terus berkembang proses pembuatannya karena merupakan jenis alkohol sederhana. Etanol telah digunakan secara luas sebagai zat pelarut terutama dalam industri parfum, pewarna, dan obat-obatan. Selain itu, etanol juga dapat digunakan sebagai salah satu bahan campuran alkohol untuk proses pembuatan biodiesel karena memiliki potensi biofuel yang sangat besar. Properties lengkap dari etanol dapat dilihat pada **Tabel 2.2** berikut.

(www.sciencelab.com)

**Tabel 2.2** *Properties* Etanol

<b>Berat molekul</b>	46.07 g/mol
<b>Rumus molekul</b>	$C_2H_5OH$
<b>Titik leleh</b>	$-114^{\circ}C$
<b>Titik didih</b>	$78.37^{\circ}C$
<b>Densitas</b>	$789\text{ kg/m}^3$
<b>Tekanan uap</b>	43 mmHg at $20^{\circ}C$

## II.3. Kestimbangan Uap-Cair (VLE)

Apabila sebuah campuran zat cair pada suhu dan tekanan tertentu berada dalam kesetimbangan dengan campuran uap pada suhu dan tekanan yang sama, maka sistem tersebut tidak mengalami perubahan pada skala makroskopis. Pada saat setimbang, potensial kimia masing-masing komponen pada setiap fase memiliki nilai yang sama, dan energi bebas Gibbs total mencapai nilai minimum.

Potensial kimia setiap komponen dapat dinyatakan sebagai fugasitas ( $f$ ), dimana pada kesetimbangan dapat dirumuskan sebagai berikut :

$$\hat{f}_i^v = \hat{f}_i^L \quad (2.1)$$

Dengan  $V$  = untuk fase uap

$L$  = untuk fase liquid

Untuk fase uap dengan fraksi mol  $y$ , hubungan antara fugasitas dengan suhu, tekanan dan fraksi mol, dan koefisien fugasitas dapat dinyatakan dengan persamaan :

$$\hat{f}_i^V = y_i \hat{\phi}_i P \quad (2.2)$$

Fugasitas komponen  $i$  dalam fase cair tergantung pada komposisi fase yang bersangkutan serta koefisien aktivitas  $\gamma$  yang dapat dinyatakan dengan persamaan:

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (2.3)$$

Dengan harga  $f_i^0$  sama dengan

$$f_i^0 = P_i^{sat} \phi_i^{sat} \exp\left(\frac{V_i(P - P_i^{sat})}{RT}\right) \quad (2.4)$$

Bentuk eksponensial pada persamaan (2.4) disebut sebagai faktor Poynting. Untuk tekanan rendah, bentuk exponential pada persamaan (2.4) mendekati 1 dan pada tekanan rendah,  $\phi_i$  dianggap 1 sehingga :

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i x_i P_i^{sat} \quad (2.5)$$

Dari Persamaan (2.2) dan (2.5) didapatkan persamaan :

$$y_i P = P_i^{sat} \gamma_i x_i \quad (2.6)$$

Persamaan (2.6) merupakan syarat kesetimbangan untuk kondisi tekanan rendah.

Pada keadaan setimbang,  $P^V = P^L$  dan  $T^V = T^L$  dengan koefisien fugasitas untuk komponen  $i$  di larutan :

$$\phi = \frac{\hat{f}_i}{y_i P} \quad (2.7)$$

Sedangkan koefisien aktivitas dinyatakan dengan persamaan :

$$\gamma = \frac{\hat{f}_i^L}{x_i f_i^0} = \frac{y_i P}{x_i P_i^{sat}} \quad (2.8)$$

Pada Persamaan Gibbs Duhem dinyatakan bahwa di dalam suatu campuran, koefisien aktivitas tiap komponennya tidak bebas terhadap yang lain melainkan terhubung melalui Persamaan Diferensial.

Persamaan Umum Gibbs Duhem :

$$\left[ \frac{\partial M}{\partial P} \right]_{T,x} dP + \left[ \frac{\partial M}{\partial T} \right]_{P,x} dT - \sum_i x_i d\bar{M}_i = 0 \quad (2.9)$$

Pada P dan T konstan, maka :

$$\sum_i x_i d\bar{M}_i = 0 \quad (2.10)$$

Jika  $\ln \gamma_i$  adalah properti parsial, maka Persamaan (2.10) menjadi :

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (2.11)$$

Maka diperoleh hubungan Persamaan Gibbs Duhem untuk sistem biner sebagai berikut :

$$x_1 \left[ \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right]_{T,P} = x_2 \left[ \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} \right]_{T,P} \quad (2.12)$$

Agar suatu data mudah diolah maka harganya relatif terhadap suatu keadaan ideal dengan excess properti yaitu perbedaan antara harga nyata dan harga idealnya, dimana :

$$M^E = M - M^{id} \quad (2.13)$$

$$nG^E = nG^{id} \quad (2.14)$$

Penggunaan Persamaan Gibbs Duhem paling baik dilakukan melalui konsep kelebihan energi Gibbs (*excess* energi Gibbs), yaitu energi Gibbs teramati pada suatu campuran yang diatas atau lebih besar untuk larutan ideal pada suhu, tekanan dan komposisi yang sama.

Total kelebihan energi Gibbs  $G^E$  untuk larutan biner, mengandung  $n_1$  mol komponen 1 dan  $n_2$  mol komponen 2 di definisikan dengan :

$$G^E = RT(n_1 \ln \gamma_1 - n_2 \ln \gamma_2) \quad (2.15)$$

Pada Persamaan Gibbs Duhem kita dapat menghubungkan koefisien aktifitas tiap komponen  $\gamma_1$  dan  $\gamma_2$  dengan  $G^E$  melalui diferensiasi :

$$RT \ln \gamma_1 = \left[ \frac{\partial G^E}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_2} \quad (2.16)$$

$$RT \ln \gamma_2 = \left[ \frac{\partial G^E}{\partial n_2} \right]_{T,P,n_1} \quad (2.17)$$

Persamaan untuk mencari konstanta kesetimbangannya adalah

$$K_1 = \frac{y_1}{x_1} \qquad K_2 = \frac{y_2}{x_2} \qquad (2.18)$$

Dimana

$$K_i = \frac{\gamma_i P^{sat}}{\phi_i P} \qquad (i = 1,2,3 \dots N) \qquad (2.19)$$

dengan asumsi gas ideal, maka harga  $\phi = 1$  dan persamaan menjadi :

$$K_i = \frac{\gamma_i P^{sat}}{P} \qquad (2.20)$$

## II.4. Persamaan-Persamaan Koefisien Aktivitas

Model energi Gibbs seperti Wilson, NRTL, dan UNIQUAC sering digunakan untuk korelasi VLE campuran non-ideal.

### II.4.1 Persamaan Wilson

Persamaan Wilson (Wilson, G. M., 1964) untuk sistem biner dinyatakan sebagai berikut :

$$\frac{g^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) \qquad (2.21)$$

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) + x_2 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} + \frac{\Lambda_{21}}{x_1\Lambda_{21} + x_2} \right) \qquad (2.22)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) + x_1 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + \Lambda_{12}x_2} + \frac{\Lambda_{21}}{x_1\Lambda_{21} + x_2} \right) \qquad (2.23)$$

$$\Lambda_{12} = \frac{V_2}{V_1} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT}\right) \qquad (2.24)$$

$$\Lambda_{21} = \frac{V_1}{V_2} \exp\left(-\frac{\lambda_{21} - \lambda_{22}}{RT}\right) \qquad (2.25)$$

Persamaan koefisien aktifitas untuk sistem biner dan multi komponen lain dapat diturunkan dari persamaan dasarnya:

$$\ln \gamma_i = -\ln\left(\sum x_j \Lambda_{ij}\right) + 1 - \sum \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum x_j \Lambda_{kj}} \qquad (2.26)$$

Keuntungan menggunakan persamaan Wilson: Persamaan Wilson, seperti halnya persamaan Margules dan Van Laar hanya terdiri dari dua parameter untuk system

biner ( $\Lambda_{12}$  dan  $\Lambda_{21}$ ). Untuk campuran yang non ideal, misalnya larutan alkohol dengan hidrokarbon, persamaan Wilson mungkin adalah yang paling mudah dan lebih baik digunakan, karena tidak seperti persamaan NRTL, persamaan Wilson hanya memiliki 2 parameter.

#### II.4.2. Persamaan NRTL (*Non Random Two Liquid*)

Persamaan NRTL di kemukakan oleh Renon dan Prausnitz (1968). Persamaan tersebut dinyatakan dengan :

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 \left( \frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right) \quad (2.40)$$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[ \tau_{21} \left[ \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right]^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (2.41)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[ \tau_{21} \left[ \frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right]^2 + \frac{\tau_{12} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (2.42)$$

$$\ln G_{12} = -\alpha_{12} \tau_{12} \quad (2.43)$$

$$\ln G_{21} = -\alpha_{12} \tau_{21} \quad (2.44)$$

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \quad (2.45)$$

$$\tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} \quad (2.44)$$

Keuntungan menggunakan Persamaan NRTL :

Jumlah parameter dapat di kurangi dan disesuaikan melalui pendekatan fisik yang wajar.

Pengalaman menunjukkan bahwa Persamaan model NRTL ini memiliki keandalan yang konsisten dibanding Van Laar dan Margules dalam arti persamaan ini biasanya dapat menangani keadaan-keadaan yang sangat tidak ideal, hanya dengan dua atau tiga parameter yang dapat disesuaikan.

### II.4.3 Persamaan UNIQUAC (*Universal Quasi-Chemical*)

Persamaan UNIQUAC  $g = \frac{G^E}{RT}$  dikemukakan oleh Abrahams dan Prausnitz (1975). Persamaan tersebut dipisahkan menjadi dua bagian yaitu bagian kombinasi yang terdiri dari parameter komponen murni saja untuk menghitung perbedaan bentuk dan ukuran molekul, serta bagian residual yang menggabungkan dua parameter biner tiap pasang molekul untuk menghitung interaksi molekul.

$$g = g^c + g^R \quad (2.27)$$

Untuk sistem multikomponen :

$$g^c = \sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i} \quad (2.28)$$

$$g^R = -\sum_i q_i x_i \ln \left( \sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) \quad (2.29)$$

Dimana  $i, j, k, = 1, 2, 3, \dots, N$  (komponen)

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (2.30)$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (2.31)$$

$$\tau_{ji} = \exp \left( -\frac{(u_{ji} - u_{ii})}{RT} \right), \text{ dimana } u_{ii} = u_{jj} = u_{kk} = 0 \quad (2.32)$$

$$u_{ji} \neq u_{ij} \quad (2.33)$$

Koefisien aktivitas untuk sembarang komponen  $i$  dinyatakan sebagai berikut :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^c + \ln \gamma_i^R \quad (2.34)$$

$$\ln \gamma_i^c = 1 - J_i + \ln J_i - \frac{z}{2} q_i \left( 1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i} \right) \quad (2.35)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left( 1 - \ln s_i - \sum_j \theta_j \frac{\tau_{ij}}{s_j} \right) \quad (2.36)$$

$$J_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (2.37)$$

$$L_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (2.38)$$

$$s_i = \sum_l \theta_l \tau_{li} \quad (2.39)$$

Model UNIQUAC dapat diterapkan untuk memprediksi kesetimbangan uap-cair sistem multi komponen dengan parameter energi interaksi sistem biner. Keuntungan menggunakan Persamaan UNIQUAC adalah :

- Hanya mempunyai dua parameter yang dapat disesuaikan.
- Mempunyai ketergantungan yang lebih kecil terhadap suhu.
- Dapat diterapkan pada larutan dengan molekul-molekul yang besar atau kecil sebab variabel konsentrasi primer merupakan fraksi permukaan dan bukan fraksi mol.

#### II.4. Tes Konsistensi Thermodinamika

Data percobaan yang diperoleh dari penelitian tidak bisa langsung diolah tetapi harus dipastikan terlebih dahulu bahwa data percobaan tersebut akurat secara thermoinamika. Untuk data percobaan kesetimbangan uap cair sistem biner atau multi komponen keakuratannya diuji dengan Persamaan Gibbs-Duhem. Uji keakuratan data hasil percobaan secara thermodinamika dilakukan dengan cara koreksi terhadap Gibbs-Duhem untuk melihat seberapa besar penyimpangannya terhadap persamaan tersebut.

Secara umum penurunan dari Persamaan Gibbs-Duhem yang digunakan untuk menghitung konsistensi data.

$$\partial \ln \left( \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) = x_1 \frac{d \ln \gamma_1^*}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2^*}{dx_1} \quad (2.58)$$

Dimana :  $\gamma$  = koefisien aktifitas dari Persamaan Gibbs-Duhem

$\gamma^*$  = koefisien aktifitas dari data percobaan

Jika suku kanan dari persamaan tersebut bernilai nol atau suatu harga yang dapat ditoleransi penyimpangannya dari nol maka data dinyatakan konsisten.

Sedangkan suku kiri dari persamaan di atas digunakan untuk mengukur secara langsung penyimpangan terhadap Persamaan Gibbs-Duhem. Terdapat banyak sekali penggunaan metode uji konsistensi dalam termodinamika seperti metode tes luasan (integral), metode diferensial, *infinite dilution test*, dan sebagainya.

Pada tahun 1990 Kojima dkk. telah mengusulkan ada 3 metode tes ekstrapolasi untuk memeriksa data percobaan untuk konsistensi termodinamika, yaitu metode Tes Luasan, metode *Point Test*, dan metode *Infinite Dilution Test*. Dalam metode perhitungannya, fungsi pendekatan kurva dicari yang cocok untuk nilai  $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$  dan  $G^E/RT$  percobaan. Fungsi ini diekstrapolasi dari  $x_1 = 0$  hingga  $x_1 = 1$  untuk mendapatkan nilai  $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$  dan  $G^E/RT$  dari persamaan korelasi sehingga selisih yang didapat seminimal mungkin. Persamaan Gibbs-Duhem untuk sistem biner yaitu sebagai berikut:

$$G^E = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) \quad (2.59)$$

Jika dideferensialkan terhadap  $x_1$  maka :

$$\frac{dG^E}{RT} = dx_1 \left( \frac{x_1 d \ln \gamma_1}{dx_1} + \frac{x_2 d \ln \gamma_2}{dx_2} + \ln \gamma_2 \frac{dx_2}{dx_1} \right) \quad (2.60)$$

Dimana :  $dx_2 = dx_1$

$$d \left( \frac{G^E}{RT} \right) = dx_1 \left( \frac{x_1 d \ln \gamma_1}{dx_1} + \ln \gamma_1 + \frac{x_2 d \ln \gamma_2}{dx_1} - \ln \gamma_2 \right) \quad (2.61)$$

$$\text{dan } x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_2} = 0 \quad (2.62)$$

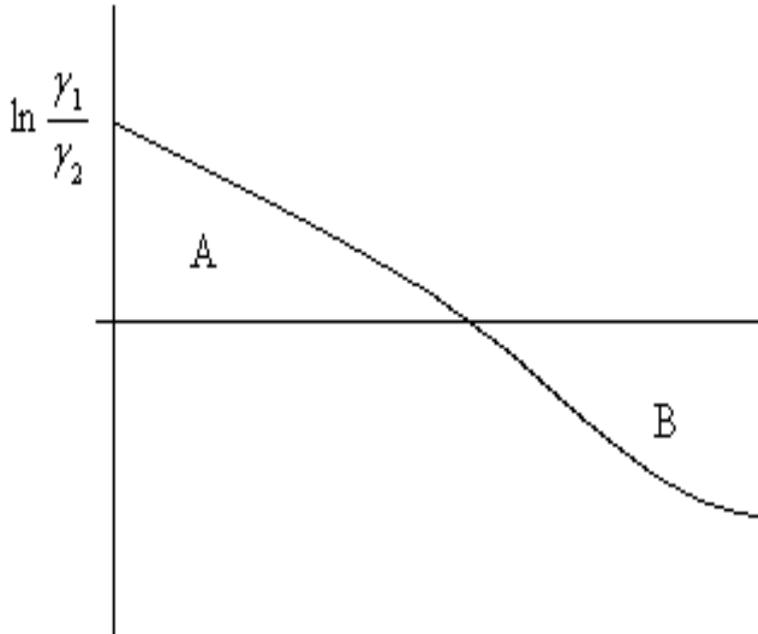
$$\text{maka } d \left( \frac{G^E}{RT} \right) = \ln \left( \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) dx_1 \quad (2.63)$$

dengan mengintegrasikan persamaan diatas dengan batas  $x_1 = 0$  sampai dengan  $x_1 = 1$

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \left( \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) dx_1 = \left( \frac{G^E}{RT} \right)_{x_1=1} - \left( \frac{G^E}{RT} \right)_{x_1=0} \quad (2.64)$$

Koefisien aktivitas  $\gamma_1 = 1$  untuk komponen murni ( $x_1 = 1$ ) dan sebaliknya  $\ln \gamma_1$  akan mendekati suatu harga limit tertentu yang dilambangkan dengan  $\gamma_1^\infty$  untuk  $x_1 = 0$ , sehingga menjadi :

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \left( \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) dx_1 = 0 \quad (2.65)$$



**Gambar 2.1** Kurva Luasan Tes Konsistensi

Pada Gambar 2.1 di atas, dapat dilihat plot antara  $\ln (\gamma_1/\gamma_2)$  korelasi terhadap  $x_1$  percobaan. Metode ini dinamakan metode Tes Luasan herington (*Area Test*), dimana luas daerah di atas sumbu  $x_1$  (A) dan luas daerah di bawah sumbu  $x_1$  (B) harus sama. Sedangkan untuk plot antara  $G^E/RT$  korelasi terhadap  $x_1$  percobaan, akan digunakan pada 2 metode lainnya yaitu metode *Point Test* dan metode *Infinite Dilution Test*. Setelah diplot, parameter persamaan Redlich-Kister yang paling mendekati distribusi data yang telah diplot kemudian dari plot tersebut dicari nilai-nilai absolut selisih luasan (Philipdkk, 1994). Seperti kriteria yang diajukan oleh Kojima dkk., maka data percobaan harus memenuhi syarat dari ketiga metode tersebut sehingga dapat dikatakan konsisten. Persamaan Redlich-Kister yang digunakan sebagai berikut :

$$\ln \left( \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) = a + b(x_2 - x_1) + c(6x_2x_1 - 1) + d(x_2 - x_1)(1 - 8x_2x_1) \quad (2.66)$$

$$\frac{G^E}{RT} = x_1x_2[B + C(x_1 - x_2) + D(x_1 - x_2)^2 + E(x_1 - x_2)^2] \quad (2.67)$$

Pada metode luasan herington karena adanya kesalahan dalam pengukuran Jamie Wisniak mendefinisikan harga deviasi pada metode luasan adalah sebagai :

$$D = 100\% \left| \frac{A - B}{A + B} \right| \quad (2.68)$$

Kadang-kadang harga entalpi campuran tidak tersedia maka oleh Herington diberikan :

$$J = 150\% \frac{|T_{\max} - T_{\min}|}{T_{\min}} \quad (2.69)$$

$T_{\min}$  = titik didih terendah pada sistem isobar dalam range  $x_1 = 0$  sampai  $x_1 = 1$

$T_{\max}$  = titik didih tertinggi pada sistem isobar dalam range  $x_1 = 0$  sampai  $x_1 = 1$

Konstanta 150 diperoleh dari analisa data panas campuran cairan organik.

$$|D - J| < 10\% \quad (2.70)$$

Bila telah memenuhi Persamaan (2.69) berarti data telah konsisten.

(Wisniak, 1994)

Sedangkan pada metode *Infinite Dilution Test*

$$I_1 = 100 \times I_1^*$$

$$I_2 = 100 \times I_2^*$$

Dimana

$$I_1^* = \frac{\left[ \left( \frac{G^E}{RT \cdot x_1 \cdot x_2} \right)_{x_1=0} - \left( \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_3} \right)_{x_1=0} \right]}{\left( \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_{x_1=0}} \quad (2.71)$$

$$I_2^* = \frac{\left[ \left( \frac{G^E}{RT \cdot x_1 \cdot x_2} \right)_{x_2=0} - \left( \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_3} \right)_{x_2=0} \right]}{\left( \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_{x_2=0}} \quad (2.72)$$

Konsisten jika  $I_1$  dan  $I_1 < 30$

Data percobaan harus memenuhi syarat metode tersebut sehingga dapat dikatakan konsisten. metode *Infinite Dilution Test* harus kurang dari 30%.

(Kojima dkk, 1990)

**(HALAMAN INI SENGAJA DI KOSONGKAN)**

## **BAB III**

### **METODOLOGI PENELITIAN**

Percobaan dilakukan dalam beberapa tahap. Tahap pertama, yaitu melakukan percobaan untuk memperoleh data T-x,y. Kemudian data tersebut diolah untuk mencari koefisien aktivitas yang selanjutnya data dikorelasikan dengan model Wilson, NRTL dan UNIQUAC untuk mendapatkan parameter interaksi.

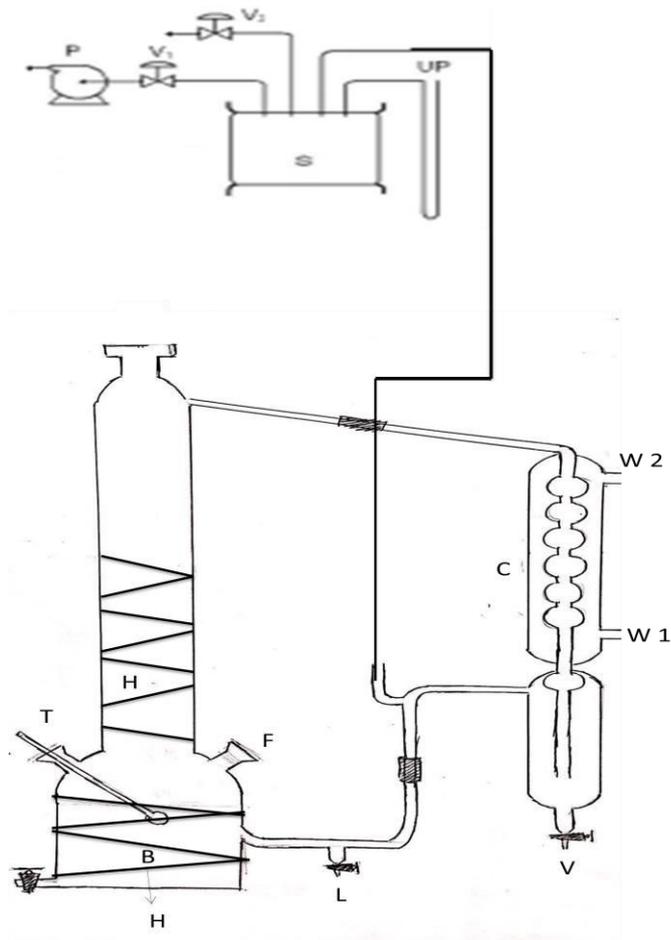
#### **III.1. Peralatan Percobaan**

Alat utama yang digunakan untuk memperoleh data kesetimbangan uap-cair ini adalah sebuah *othmer still* seperti yang ditunjukkan pada gambar 3.1 yang dilengkapi dengan manometer raksa dan termokopel.

Peralatan *othmer still* yang digunakan terdiri dari tabung pemanas (*boiler*) yang berfungsi untuk memasukkan umpan (*feed*) dan memanaskan *feed*, kondensor digunakan untuk mengkondensasikan fase uap yang terbentuk, serta tabung tempat penampungan sampel uap dan cair. Peralatan *othmer still* ini terhubung dengan pompa vakum dan sebuah manometer raksa.

Percobaan penelitian kesetimbangan uap-cair ini diawali dengan menghidupkan pompa vakum (P) untuk menciptakan kondisi tekanan tertentu yang diinginkan. Kemudian, larutan etanol dan eugenol dan dengan komposisi tertentu dimasukkan kedalam *boiler* (B), seperti yang ditunjukkan dalam gambar 3.1. Sebelum larutan dipanaskan, kondensor (C) dialiri air pendingin terlebih dahulu. Setelah sistem siap, larutan dipanaskan didalam *boiler* yang dilengkapi dengan *heater* hingga mendidih. Fase uap akan terdorong menuju kondensor (C) mengembun dan jatuh menuju tabung V (pengambilan sampel uap) sebagai distilat, sebagian akan tertahan di tabung V dan sebagian akan jatuh menuju *boiler* kembali. Proses pemanasan ini terus berulang, hingga sistem mencapai kondisi kesetimbangan yang ditandai oleh suhu yang konstan di dalam tabung. Setelah sistem mencapai kondisi kesetimbangan, proses dihentikan dengan menaikkan

tekanan dan mematikan pemanas. Sampel fase cair dan uap diambil, kemudian dianalisa untuk mengetahui komposisinya.



Keterangan :

- |                               |                                    |
|-------------------------------|------------------------------------|
| P : Pompa vakum               | B : Boiler yang dilengkapi Pemanas |
| V1 : Valve ke Pompa Vakum     | T : Termokopel                     |
| V2 : Valve pengatur tekanan   | W1 : Air pendingin masuk           |
| UP : Pipa U (manometer raksa) | W2 : Air pendingin keluar          |
| R : Tangki Stabilizer         | H : Pemanas Listrik                |
| C : Kondensor                 |                                    |
| F : Feed masuk                |                                    |
| V : Pengambilan Sampel Uap    |                                    |
| L : Pengambilan Sampel Liquid |                                    |

**Gambar 3.1** Peralatan *Othmer still*

### III.2. Bahan Yang Digunakan

Bahan-bahan yang digunakan pada percobaan ini seperti pada tabel berikut:

**Tabel 3.1.** Bahan penelitian

Bahan	Titik Didih( °C)	Kemurnian	Supplier
<i>Eugenol</i>	253.2	99.9 %	PT. Indesso Niagatama
<i>Ethanol</i>	78.37	99.8 %	MERCK

### III.3. Variabel Percobaan

Variabel yang digunakan pada penelitian kestimbangan uap-cair ini adalah variasi tekanan yaitu tekan vakum pada 400, dan tekan atmosferik 760 mmHg

### III.4. Prosedur Percobaan

#### III.4.1. Percobaan

1. Menyusun peralatan ebulliometer seperti pada Gambar 3.1
2. Membuat campuran etanol dan eugenol untuk berbagai komposisi (sistem biner)
3. Menciptakan sistem pada tekanan yang di tentukan menggunakan pompa vakum (P).
4. Mengalirkan air pendingin melalui kondensor (C).
5. Memasukkan sampel larutan ke dalam tabung (B) sampai penuh ditandai dengan terendamnya ujung termokopel (T) dalam tabung (B), lalu menjalankan pemanas pada (B).
6. Setelah tercapai kesetimbangan yang ditandai dengan stabilnya suhu (tidak kurang dari 15 menit), suhu tersebut dicatat.
7. Mengambil sampel untuk fase cair (pada valve L) dan fase uap ( pada valve V).

### III.4.2. Analisa Komposisi

Sampel sistem biner dianalisa komposisinya dengan analisa refraktif index menggunakan ABBE refraktometer (Coelho dkk, 2011) tipe ATAGO NAR-1T dengan Spesifikasi sebagai berikut Rentang pengukuran: Indeks Refraktif (ND) 1,3000-1,7000, Brix 0,0-95,0% Skala minimum: Indeks Bias (ND) 0,001, Brix 0,5% Pengukuran Akurasi: Bias index (ND)  $\pm 0,0002$ , Brix  $\pm 0,1\%$  Sumber cahaya: LED. Berikut ini adalah prosedur yang digunakan untuk memperoleh komposisi tiap sampel eksperimen menggunakan alat refraktometer :

#### 1. Kalibrasi

- a) Membuat larutan etanol (1) + eugenol (2) dengan komposisi yang sudah diketahui
- b) Meneteskan aquades pada bagian prisma refraktometer menggunakan pipet mata
- c) Membersihkan aquadest yang tersisa pada refraktometer menggunakan kertas tissue
- d) Meneteskan 1 – 3 tetes larutan yang telah diketahui komposisinya pada bagian prisma refraktometer menggunakan pipet mata
- e) Mengatur cahaya yang masuk sehingga garis batas terang gelap memotong titik perpotongan dua garis diagonal yang ada pada refraktometer
- f) Membaca *refractive index* yang tertera
- g) Membilas prisma dengan aquades serta mengeringkan refrakto dengan tissue
- h) Plot grafik antara *refractive index vs* fraksi mol  $x_1$ , lalu mencari *trend line* yang tepat

#### 2. Analisa Sampel

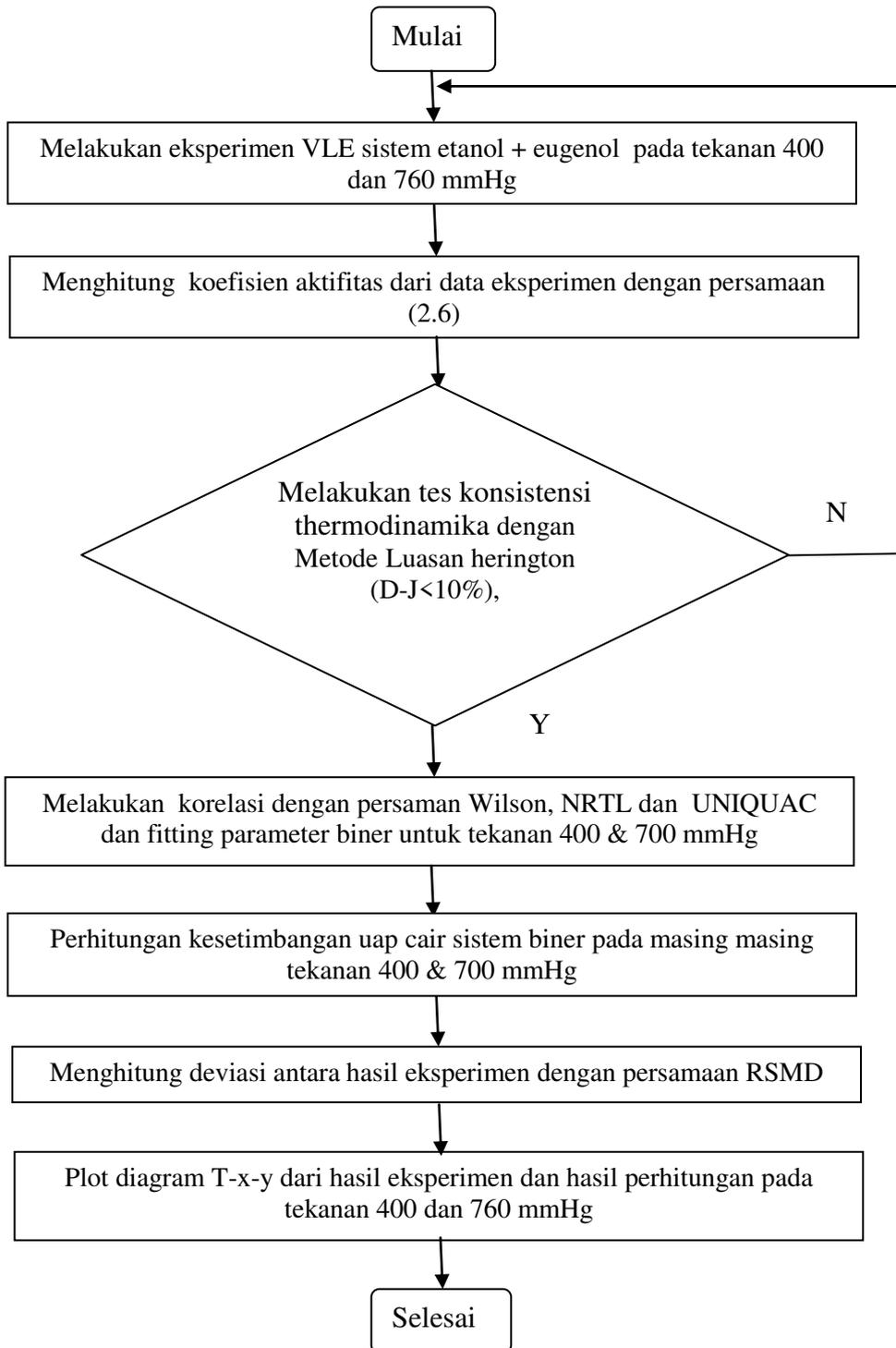
- a) Meneteskan aquades pada bagian prisma refraktometer menggunakan pipet mata
- b) Membersihkan aquadest yang tersisa pada refraktometer menggunakan kertas tissue
- c) Meneteskan 1 – 3 tetes larutan sampel
- d) Mengatur cahaya yang masuk sehingga garis batas terang gelap memotong titik perpotongan dua garis diagonal yang ada pada refraktometer

- e) Membaca *refractive index* yang tertera
- f) Membilas prisma dengan aquades serta mengeringkan refraktometer dengan tissue

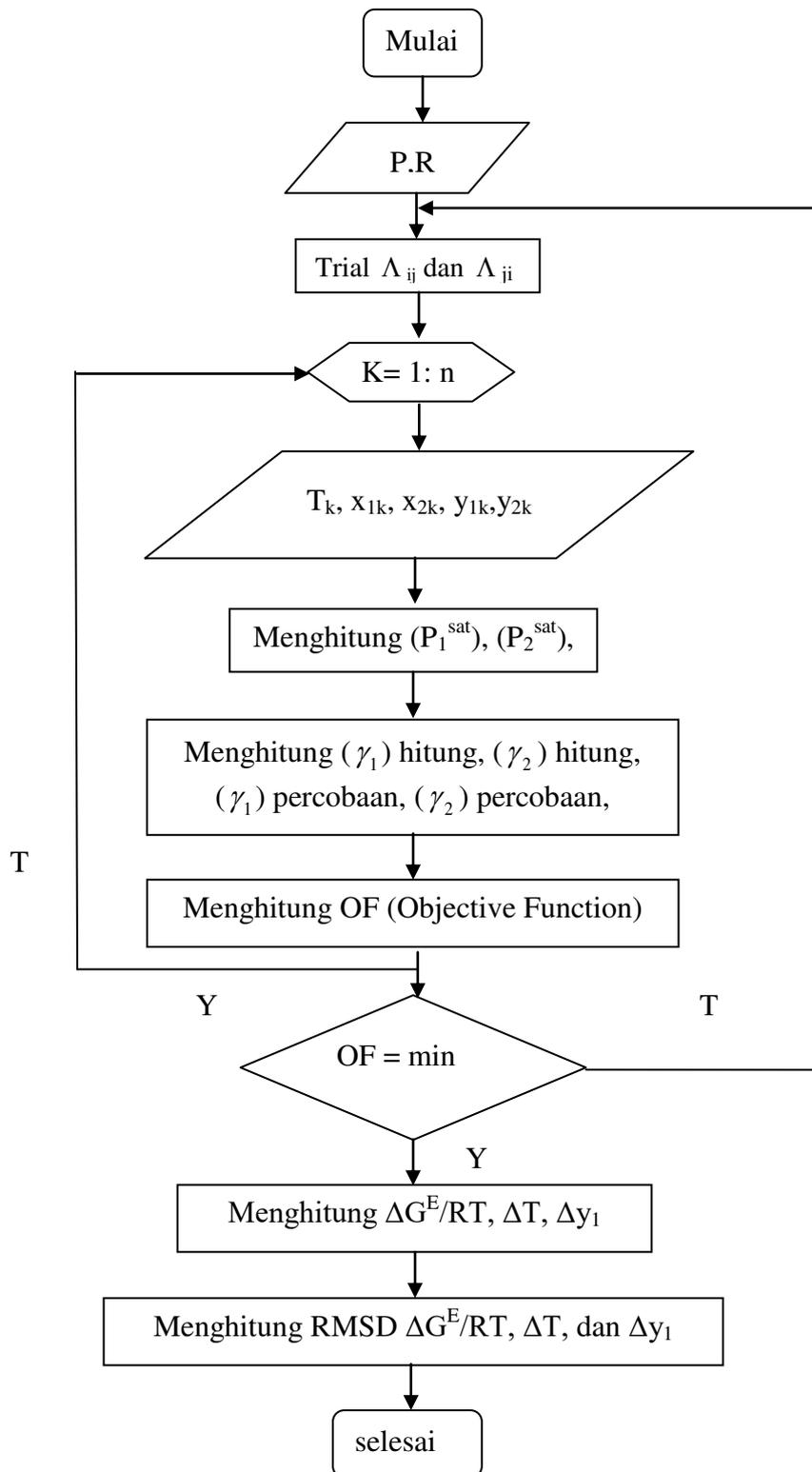
Diperoleh fraksi masing-masing dengan mensubstitusi nilai *refractive index* ke persamaan *trend line* dari kurva kalibrasi.

#### **III.4.3. Diagram Alir Metodologi Percobaan**

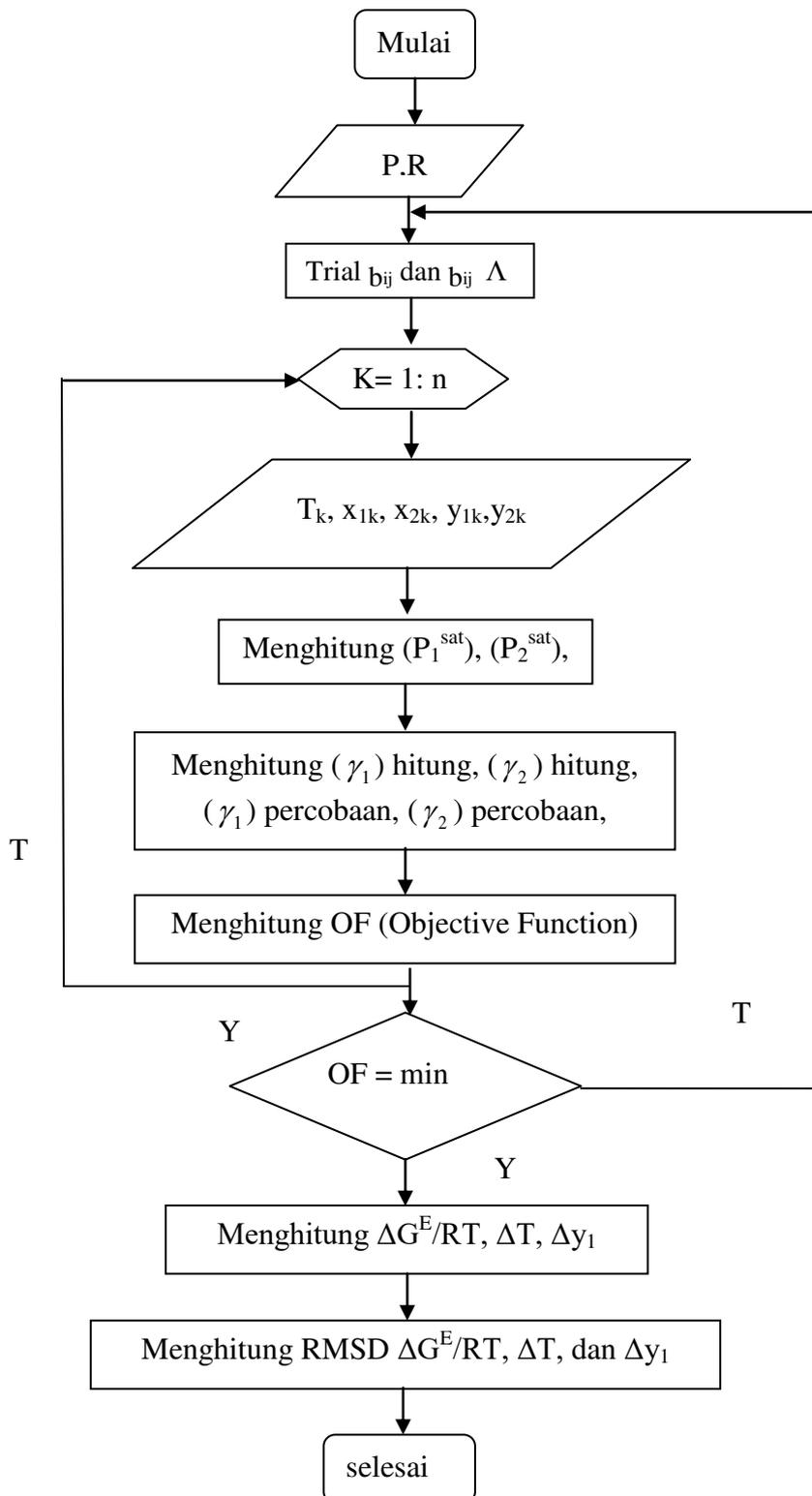
Diagram alir percobaan ini disajikan pada gambar 3.2 - 3.4, dimana setelah mendapatkan data eksperimen selanjutnya dilakukan uji konsistensi dari data hasil eksperimen. Setelah data dinyatakan konsisten secara termodinamika, maka selanjutnya parameter dari model Wilson, NRTL dan UNIQUAC dapat dihitung, kemudian grafik kesetimbangan uap-cair hasil eksperimen dan perhitungan diplot dan dihitung besar deviasinya.



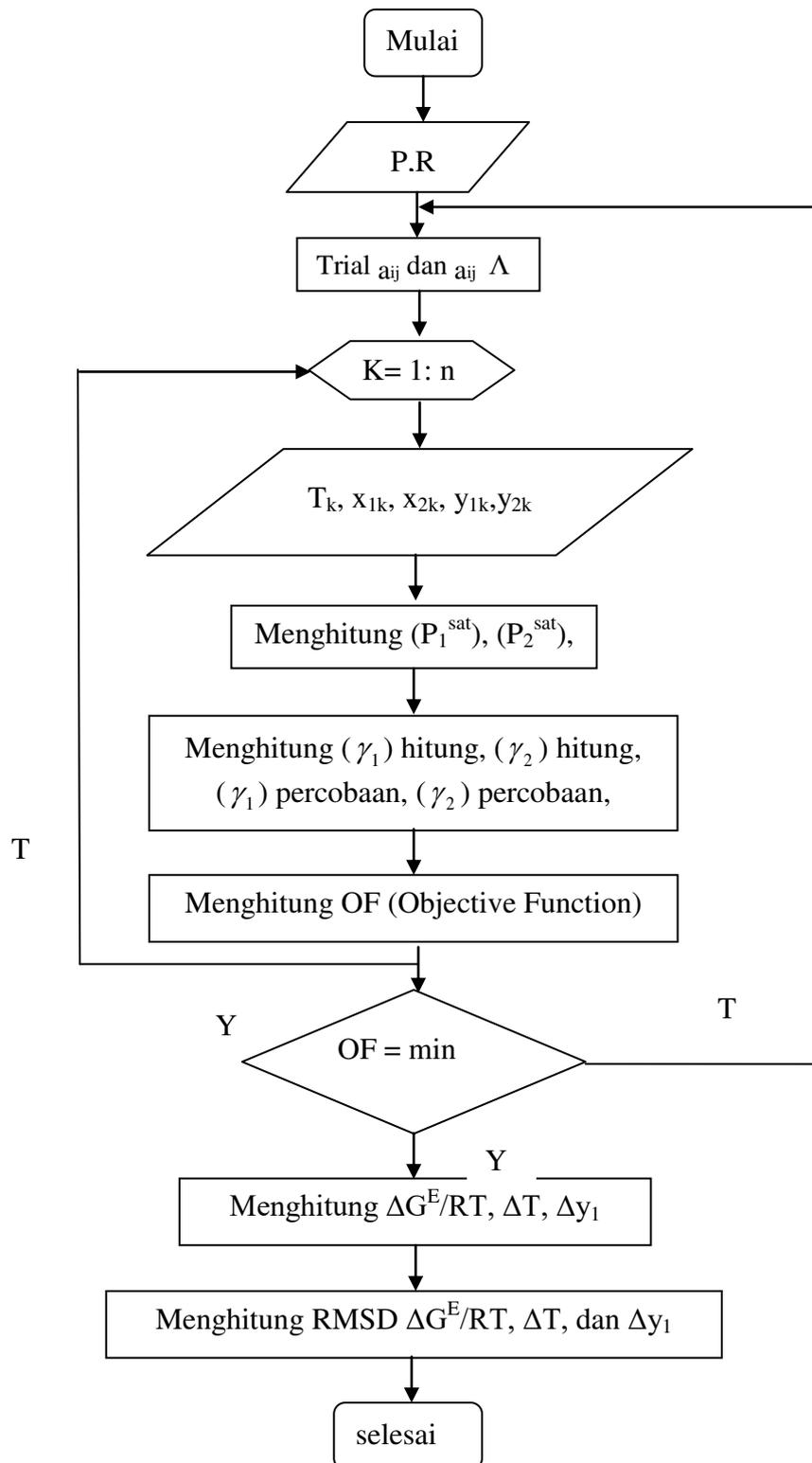
**Gambar 3.2** Diagram Alir Metodologi Percobaan



**Gambar 3.3** Diagram Alir Perhitungan Parameter Sistem Biner dengan Model Wilson



**Gambar 3.4** Diagram Alir Perhitungan Parameter Sistem Biner dengan Model NRTL



**Gambar 3.5** Diagram Alir Perhitungan Parameter Sistem Biner dengan Model UNIQUAC

**(HALAMAN INI SENGAJA DI KOSONGKAN)**

## **BAB IV**

### **PEMBAHASAN**

Pada penelitian ini dilakukan pengukuran kesetimbangan uap cair sistem biner etanol (1) + eugenol (2) pada tekan 400 mmHg dan 760 mmHg . Penelitian ini menggunakan alat *othmer still* yang telah dilakukan validasi terlebih dahulu. Data eksperimen sistem biner yang telah didapat kemudian dilakukan tes konsistensi termodinamika ,selanjutnya data tersebut diolah dan dihitung untuk mendapatkan parameter biner dari persamaan Wilson, NRTL, dan UNIQUAC. Kemudian data yang diperoleh akan dibandingkan dengan prediksi kesetimbangan dari parameter-parameter sistem binernya. Hasil eksperimen dan korelasi di harapkan dapat menjadi acuan dalam perancangan alat distilasi pada industri minyak atsiri khususnya minyak cengkeh di indonesia.

#### **IV.1 Validasi Alat Percobaan**

Dalam penelitian ini sebelum dilakukan pengukuran kesetimbangan uap cair peralatan eksperimen di Lab Termodinamika Teknik Kimia ITS terlebih dahulu dilakukan validasi untuk mengetahui kelayakan alat dengan cara mengukur suhu uap zat murni larutan etanol pada literatur dan membandingkan hasilnya dengan persamaan *Antoine* berikut.

$$\text{Log}_{10} P \text{ (Kpa)} = A - (B / (T \text{ (K)} + C)) \quad (4.1)$$

Tabel 4.1 menunjukkan hasil validasi alat dengan konstanta persamaan *Antoine* yang didapat dari literatur (Amborse dkk, 1975) dan (Smith dkk, 1973). Validasi dilakukan dengan menghitung AD (*Absolute Deviation*) dan RMSD (*Root Mean Square Deviation*) antara temperatur uap eksperimen dengan persamaan *Antoine* pada berbagai tekanan. Persamaan AD dan RMSD ditunjukkan sebagai berikut.

$$AD = [T_i^{sat}(\text{eksperimen}) - T_i^{sat}(\text{literatur})] \quad (4.2)$$

$$RMSE = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{T_i^{sat(eksperimen)} - T_i^{sat(Literatur)}}{n} \right]^{0.5} \quad (4.3)$$

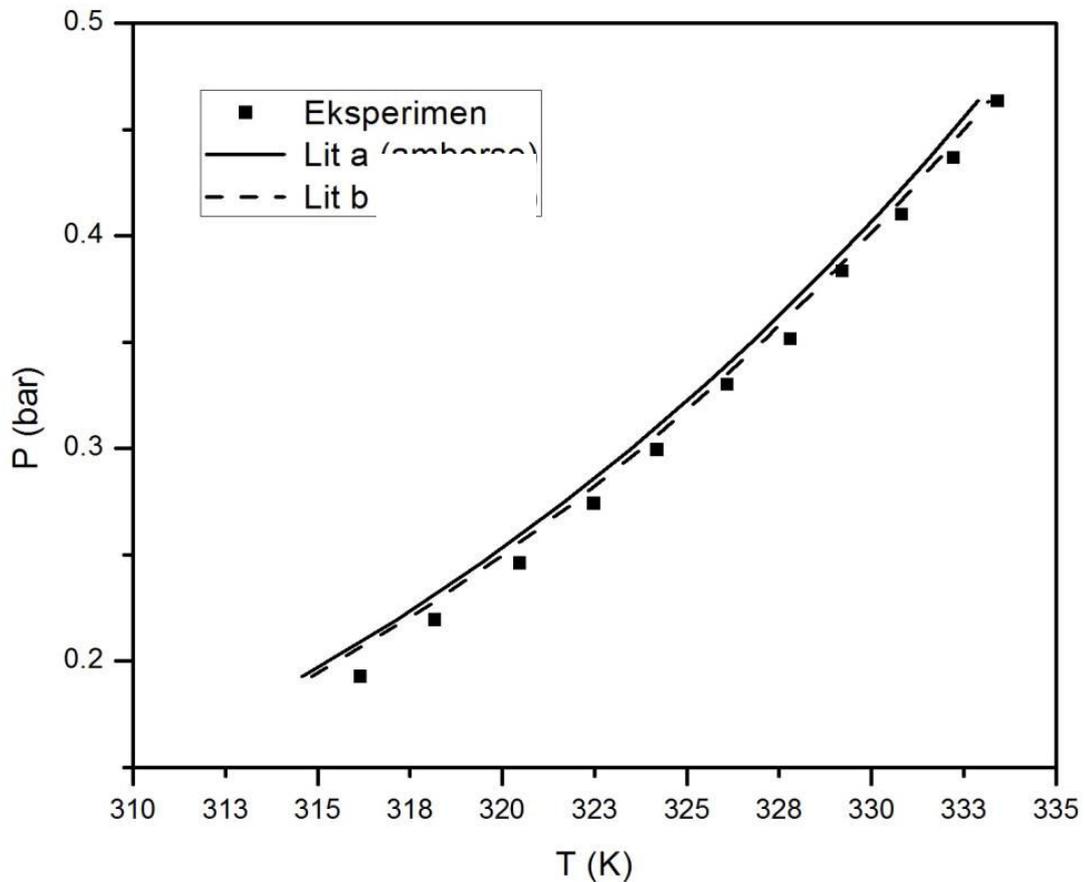
(Zheng dkk, 2018)

Hasil perhitungan validasi alat terhadap suhu uap zat murni larutan etanol didapatkan AD<sup>a</sup> dan AD<sup>b</sup> maksimal 1,581 K dan 1,324 K serta RMSD T literatur a dan b masing masing 0,880 dan 0,633 sudah cukup bagus seperti yang di tunjukan pada gambar 4.1 dan Tabel 4.1. Oleh karena itu, dapat disimpulkan bahwa *ebulliometer* termodifikasi sudah dapat digunakan dalam pengukuran temperature uap-cair.

**Tabel 4.1.** Hasil Validasi Alat dengan Korelasi terhadap Persamaan *Antoine*

P <sup>exp</sup> (bar)	T <sup>exp</sup> (K)	T <sup>cal a</sup> (K)	T <sup>cal b</sup>	AD <sup>a</sup>	AD <sup>b</sup>
0.193	316.162	314.580	314.838	1.581	1.324
0.219	318.169	317.135	317.397	1.034	0.772
0.246	320.478	319.437	319.703	1.040	0.775
0.274	322.485	321.637	321.906	0.848	0.579
0.299	324.191	323.467	323.740	0.724	0.451
0.330	326.098	325.515	325.791	0.583	0.307
0.351	327.805	326.847	327.125	0.958	0.679
0.383	329.210	328.720	329.002	0.489	0.207
0.410	330.816	330.183	330.468	0.632	0.348
0.437	332.221	331.568	331.855	0.653	0.366
0.463	333.425	332.883	333.173	0.542	0.253
			RMSD T	0.880 <sup>a</sup>	0.633 <sup>b</sup>

\*Perhitungan dari persamaan antoine yang diperoleh dari literatur (a ) dari Amborse dkk., 1975 dan (b) Smith dkk, 1973

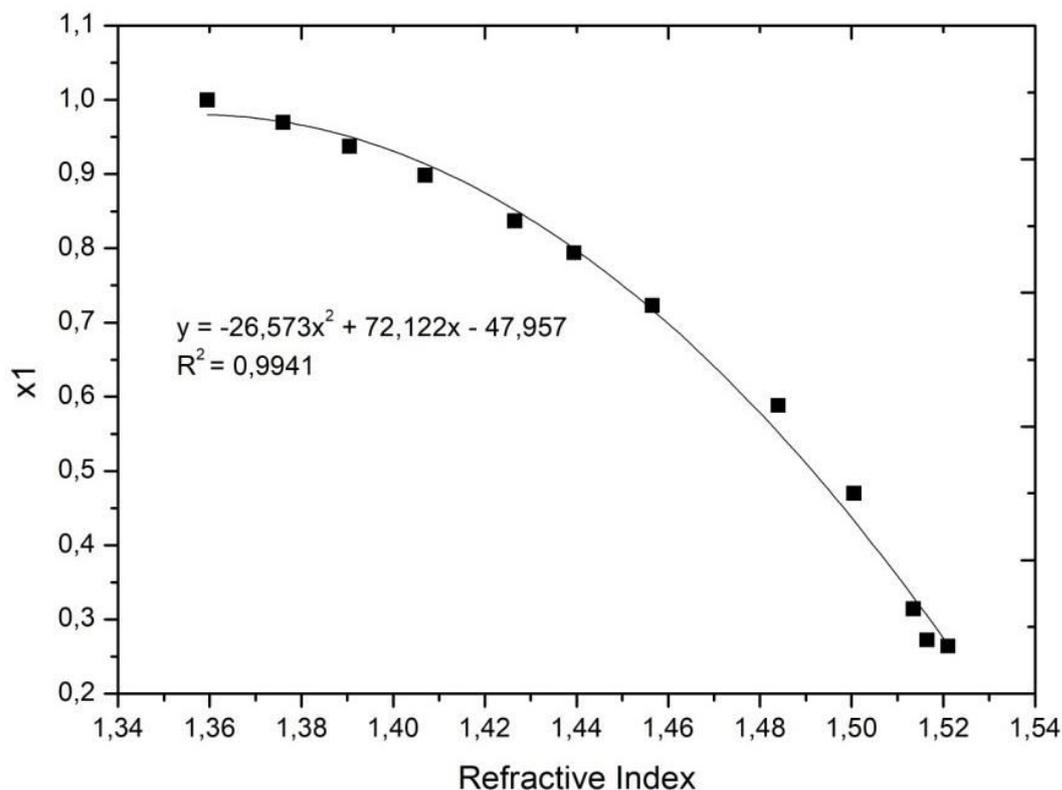


**Gambar 4.1** . Grafik Tekanan Uap Etanol Validasi Terhadap Persamaan Antoine dari Literatur (■) Eksperimen; (-) Literatur a ; (-- ) Literatur b..

#### IV.2 Analisa Komposisi Kesetimbangan Uap Cair

Dalam penelitian ini data komposisi kesetimbangan sistem ethanol (1) + eugenol (2) di dapatkan dengan analisa tiap sampel (L) dan uap (V) dari hasil eksperimen yang diperoleh dengan melakukan pengukuran *refractive index* terhadap masing masing sampel dengan menggunakan refraktometer tipe Abbe dari ATAGO NAR-1T. Nilai *refractive index* dari masing masing sampel yang diperoleh kemudian substitusikan ke persamaan kurva kalibrasi sehingga di dapatkan fraksi mol masing masing komponen dalam sampel. Kurva kalibrasi di buat dengan melakukan plot antara nilai *refractive index* terhadap fraksi mol  $x_1$

dari beberapa komposisi campuran biner etanol dan eugenol yang sudah di tentukan. Gambar 4.2 menunjukkan kurva kalibrasi yang di peroleh.



**Gambar 4.2 .** Kurva Kalibrasi Komposisi Keseimbangan dengan Refraktometer

### IV.3 Tekanan Uap Komponen Murni

Pada eksperimen ini di peroleh data tekanan uap murni eugenol, data yang didapat kemudian dikorelasikan dengan persamaan Antoine sehingga didapatkan parameter Antoine untuk eugenol. Persamaan Antoine memiliki 3 parameter A, B, dan C. Optimasi dilakukan pada ketiga parameter tersebut hingga didapatkan parameter yang menghasilkan error terkecil. Parameter Antoine akan digunakan untuk perhitungan BUBL T pada korelasi dengan persamaan koefisien aktifitas wilson NRTL dan UNIQUAC. Data tekanan uap murni eugenol dan parameter Antoine eugenol di sajikan pada Tabel 4.2 dan Tabel 4.3. Sedangkan parameter Antoine untuk etanol di peroleh dari literatur buku Gmehling. (Gmehling, 1997).

**Tabel 4.2** Hasil Pengukuran Tekanan Uap Murni Eugenol

<b>P (bar)</b>	<b>T (°C)</b>
0,1798	179,2
0,2178	187,1
0,3078	198,3
0,3620	202
0,4818	212,7
0,4738	213
0,5367	218
0,6000	221,5
0,6556	225,7
0,7083	227,8
0,7449	230

**Tabel 4.3** Parameter Antoine Eugenol

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
4,9514	2390,79	-32,7785

#### **IV.4 Kesetimbangan Uap Cair dan Test Konsistensi Thermodinamika**

Pada eksperimen kesetimbangan uap cair, campuran 2 komponen pada *ebuliometer* akan berubah menjadi 2 fase uap dan fase cair yang kemudian akan di analisa dengan menggunakan refraktometer untuk mengetahui komposisi di masing masing fase. Pada penelitian ini telah di peroleh data kesetimbangan uap cair sistem biner etanol (1) + eugenol (2) pada tekanan 400 mmHg dan 760 mmHg yang tersedia pada Table 4.4 – 4.5, yang mana koefisien aktifitas  $\gamma_i$  dari data eksperimen dihitung dengan persamaan sebagai berikut.

$$\gamma_i P_i^s x_i \varphi^s \exp\left(\frac{V_i(P - P_i^{sat})}{RT}\right) = P y_i \varphi^V \quad (4.4)$$

Dimana notasi  $i$  menunjukan komponen etanol (1) dan eugenol (2) dan  $x$ ,  $y$  menunjukkan fraksi mol dari fase cair dan fase uap dalam campuran. Sedangkan  $\phi^V$ ,  $\phi^S$  dan bentuk eksponensial pada persamaan 4.4 secara berurutan adalah koefisien fugasitas pada fase uap, fugasitas komponen murninya dan faktor poynting, karena eksperimen dilakukan pada tekanan rendah dan fase uap diasumsikan sebagai gas ideal sehingga nilai faktor poynting mendekati 1 dan  $\phi^V = 1$  serta  $\phi^S = 1$ , sehingga persamaan (4.4) dapat sederhanakan menjadi.

$$\gamma_i = \frac{P y_i}{P_i^s x_i} \quad (i = 1,2,3,\dots,N) \quad (4.5)$$

**Tabel 4.4.** Data Keseimbangan Uap Cair Hasil Eksperimen dan Koefisien Aktifitas untuk Sistem Etanol(1) + Eugenol (2) pada Tekana 400 mmHg

T (K)	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$ (eks)	$\gamma_2$ (eks)
339.8	1.000	1.000	1.00	
339.9	0.902	0.980	1.08	111.32
340.8	0.760	0.979	1.24	43.37
342.9	0.623	0.979	1.38	24.67
349.0	0.474	0.979	1.41	12.72
359.8	0.321	0.978	1.37	5.66
377.1	0.217	0.977	1.10	2.27
420.8	0.157	0.975	0.41	0.37
434.3	0.129	0.973	0.36	0.24
505.4	0.000	0.000		1.00

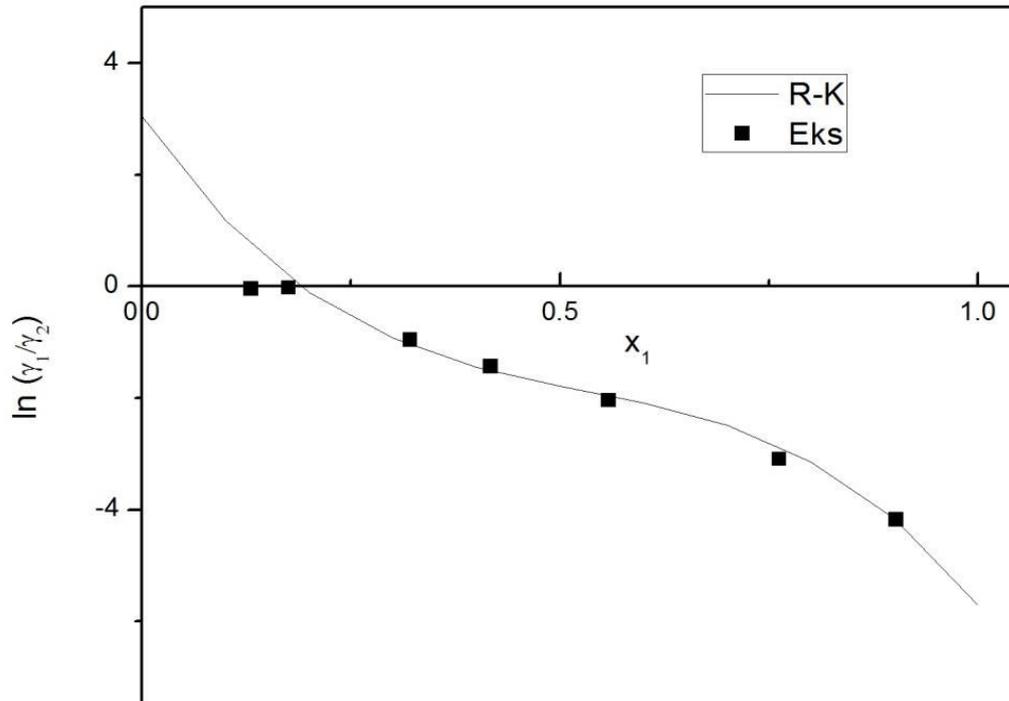
**Tabel 4.5.** Data Keseimbangan Uap Cair Hasil eksperimen dan Koefisien Aktifitas untuk Sistem Etanol(1) + Eugenol (2) pada Tekana 760 mmHg.

T (K)	x1	y1	$\gamma_1$ (eks)	$\gamma_2$ (eks)
354.5	1.000	1.000	1.00	
357.6	0.902	0.980	0.96	63.11
360.0	0.762	0.979	1.04	23.05
369.2	0.558	0.979	1.02	7.89
373.6	0.418	0.979	1.17	4.93
380.6	0.321	0.978	1.20	3.12
414.8	0.176	0.972	0.78	0.81
440.3	0.131	0.949	0.54	0.57
522.6	0.000	0.000		1.00

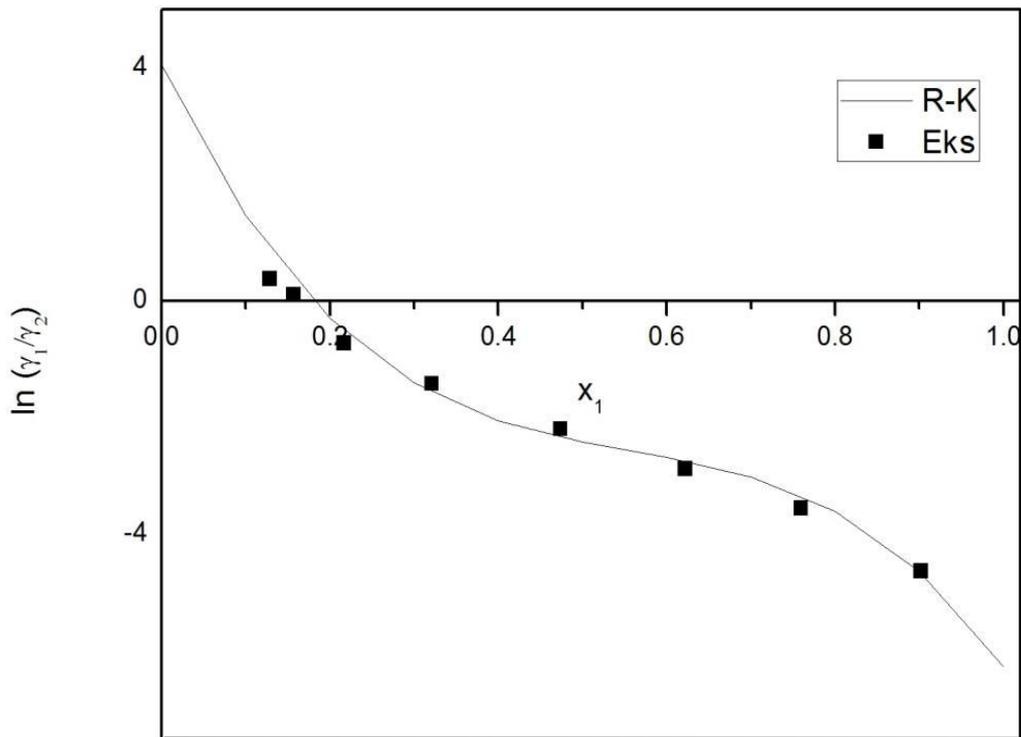
Data percobaan yang diperoleh kemudian dipastikan dahulu bahwa data percobaan tersebut akurat secara termodinamika sehingga dapat diolah dan diperoleh parameter dari persamaan korelasi yang akurat dan nilai OF (*Objective Function*) seminimal mungkin. Data keseimbangan uap-cair yang di peroleh seharusnya konsisten dan memenuhi tes konsistensi termodinamika, dalam hal ini memenuhi persamaan Gibbs-Duhem.

Penentuan konsistensi dilakukan dengan melakukan plot antara ln perbandingan koefisien aktifitas ( $\gamma_1/\gamma_2$ ) dan  $G^E/RT$  percobaan terhadap komposisi cair (x), seperti pada persamaan (2.62) dimana luas daerah di atas dan di bawah

sumbu x harus sama. Plot grafik  $\ln (\gamma_1/\gamma_2)$  vs  $x_1$  hasil eksperimen di tunjukan pada gambar 4.3 - 4.4 sebagai berikut.



**Gambar 4.3** Grafik Konsistensi Sistem Etanol(1)+ Eugenol(2) pada tekanan 760 mmHg (■) Eksperimen; (-) Redlich-Kister.



**Gambar 4.4** Grafik Konsistensi Sistem Etanol(1)+ Eugenol(2) pada Tekanan 400 mmHg (■) Eksperimen; (-) Redlich-Kister.

Menurut Philip dkk, (1994) dan Kojima dkk, (1990) penyusunan *trend line* yang paling sesuai dengan  $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$  dan  $G^E/RT$  hasil percobaan untuk campuran yang misible dan partial misible adalah dengan menggunakan persamaan ekspansi Redlich-Kister, metode ini di kenal sebagai metode semi empiris. Setelah didapat *trend* persamaan yang paling mewakili distribusi data yang telah diplot, kemudian dari plot tersebut dicari nilai-nilai absolut selisih luasan. Salah satu metode uji konsistensi thermodinamika adalah metode luasan sebagaimana disarankan oleh Herington, dimana pengaruh entalphi pencampuran dihitung dengan persamaan (2.69) dan data percobaan dikatakan konsisten bila memenuhi persamaan (2.70). pada metode tersebut peroleh hasil seperti pada Tabel 4.6 sebagai berikut.

(Wang dkk, 2012, Zheng dkk, 2018,)

**Table 4.6.** Metode Luasan Ekspansi Persamaan Redlich Kister dan Herrington

Sistem	Tekanan	A	B	D (%)	J (%)	D-J  %	Hasil
Etanol (1) + eugenol (2)	400 mmHg	2.307	0.324	75.39	73.05	2.34	(+)
	760 mmHg	1.888	0.255	76.17	71.14	5.04	(+)

\*Konsisten jika  $|D-J| \% < 10\%$  (Wisniak, 1994)

Dari tabel 4.6 dapat dilihat bahwa data eksperimen telah memenuhi syarat dari tes konsistensi yang digunakan dimana nilai  $|D-J|$  yang diperoleh kurang dari 10%, (Wisniak, 1994) yakni untuk  $P = 400$  mmHg nilai  $|D-J| = 2,34 \%$  dan pada  $P = 760$  mmHg  $|D-J| = 5,04 \%$ , sehingga percobaan tersebut dapat dikatakan konsisten. Sehingga percobaan tersebut dapat dikatakan konsisten dan dapat diolah dan dihitung parameternya dengan korelasi persamaan Wilson, NRTL dan UNIQUAC.

#### IV.5 Korelasi Kesetimbangan Uap-Cair Sistem Biner Isobarik dengan Metode Wilson, NRTL, dan UNIQUAC

Data kesetimbangan dari hasil eksperimen yang telah diperoleh dan diuji konsistensinya selanjutnya dikorelasikan dengan persamaan model Wilson, NRTL dan UNIQUAC, sehingga diperoleh parameter optimal dari masing-masing permodelan tersebut.

Pada model Wilson dan UNIQUAC optimasi parameter dilakukan pada dua parameter, yaitu  $u_{12}$  dan  $u_{21}$ . Sedangkan pada persamaan NRTL, optimasi hanya dilakukan pada tiga parameter yaitu  $b_{12}$  dan  $b_{21}$ , sedangkan parameter ketiga,  $\alpha$ , ditentukan besarnya terlebih dahulu. Pada perhitungan, pada perhitungan, nilai  $\alpha$  ditetapkan sebesar 0,1 hingga 0,4 dan dipilih mana yang akan

memberi nilai error terkeci. Fitting parameter ini dilakukan dengan meminimumkan nilai *Objective Function* (OF) yaitu :

$$OF = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^2 \left[ \left( \frac{\gamma_j^{\text{exp}} - \gamma_j^{\text{cal}}}{\gamma_j^{\text{exp}}} \right) \right]^2 \quad (4.6)$$

Dimana notasi  $j$  menunjukkan jumlah komponen yang terlibat dan  $N$  adalah banyaknya jumlah data. Setelah harga parameter diperoleh dari tiap-tiap persamaan, maka koefisien aktifitas ( $\gamma$ ) setiap komponen dapat dicari dan nantinya akan diperoleh kurva prediksi kesetimbangan uap-cair yang kemudian dibandingkan dengan data eksperimen, persamaan koefisien aktifitas ( $\gamma$ ) untuk masing masing model seperti pada persamaan 2.21 - 2.39.

Parameter akan lebih baik bila deviasi yang dihasilkan semakin kecil, deviasi antara data eksperimen dan permodelan ditunjukkan dengan *Root Mean Square Deviation* (RMSD). RMSD dari masing masing model dapat di hitung dengan persamaan sebagai berikut.

$$RMSD \ G^E/RT = \left\{ \sum_{i=1}^N \left( G^E/RT_{i,\text{exp}} - G^E/RT_{i,\text{cal}} \right)^2 / N \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (4.7)$$

$$RMSD \Delta y_1 = \left\{ \sum_{i=1}^N \left( y_{1,i,\text{exp}} - y_{1,i,\text{cal}} \right)^2 / N \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (4.8)$$

$$RMSD \ T = \left\{ \sum_{i=1}^N \left( T_{i,\text{exp}} - T_{i,\text{cal}} \right)^2 / N \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (4.8)$$

Dimana pada parameter biner dan RMSD yang telah dioptimasi disajikan pada Tabel 4.7 dan Tabel 4.8. Parameter akan lebih baik bila deviasi yang dihasilkan semakin kecil. Dengan didapatkannya harga parameter Persamaan NRTL dan UNIQUAC, koefisien aktifitas untuk setiap komponen dapat dihitung kembali, sehingga kurva prediksi kesetimbangan uap-cair dapat disusun untuk kemudian dibandingkan dengan data percobaan.

**Tabel 4.7.** Parameter Biner Korelasi Persamaan Wilson NRTL dan UNIQUAC dan RMSD Suhu serta Komposisi Uap Sistem Biner pada Tekanan P = 400 mmHg.

Model	Parameter			OF	RMSD	
	A <sub>ij</sub>	A <sub>ji</sub>	$\alpha$		T (K)	y <sub>1</sub>
P = 400 mmHg						
Wilson	-1916.511	-1534.040	-	35.849	9.271	0.020
NRTL	-1058.165	816.279	0.3	42.640	9.675	0.020
UNIQUAC	-604.059	465.007	-	23.877	11.388	0.296

\*Parameter biner untuk model Wilson A<sub>ij</sub> =  $\lambda_{12}$ , A<sub>ji</sub> =  $\lambda_{21}$ , NRTL A<sub>ij</sub> = b<sub>12</sub>, A<sub>ji</sub> = b<sub>2</sub> dan UNIQUAC A<sub>ij</sub> = u<sub>12</sub>, A<sub>ji</sub> = u<sub>21</sub>.

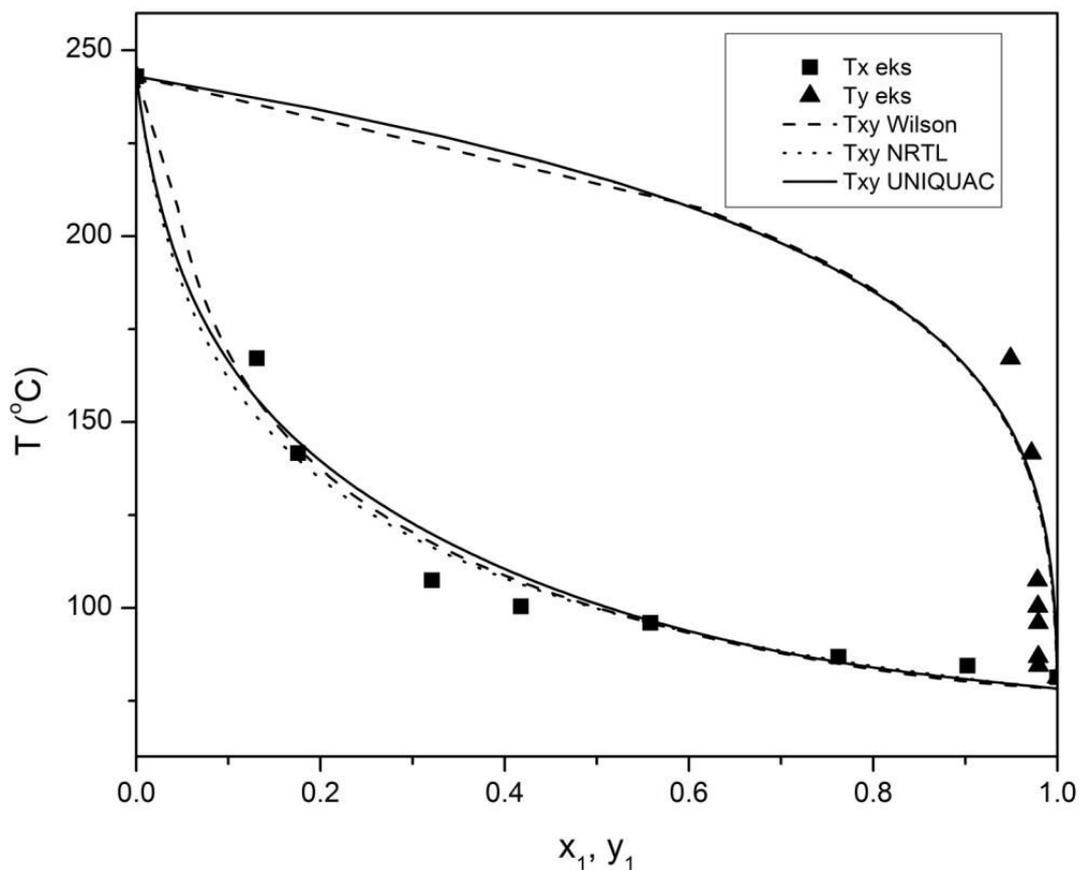
**Tabel 4.8.** Parameter Biner Korelasi Persamaan Wilson NRTL dan UNIQUAC dan RMSD Suhu serta Komposisi Uap Sistem Biner pada Tekanan P = 760 mmHg

Model	Parameter			OF	RMSD	
	A <sub>ij</sub>	A <sub>ji</sub>	$\alpha$		T (K)	y <sub>1</sub>
P = 760 mmHg						
Wilson	1898.662	-1454.904	-	5.102	4.962	0.017
NRTL	-993.816	728.300	0.3	8.211	5.969	0.017
UNIQUAC	-480.5483	270.342	-	5.429	6.736	0.967

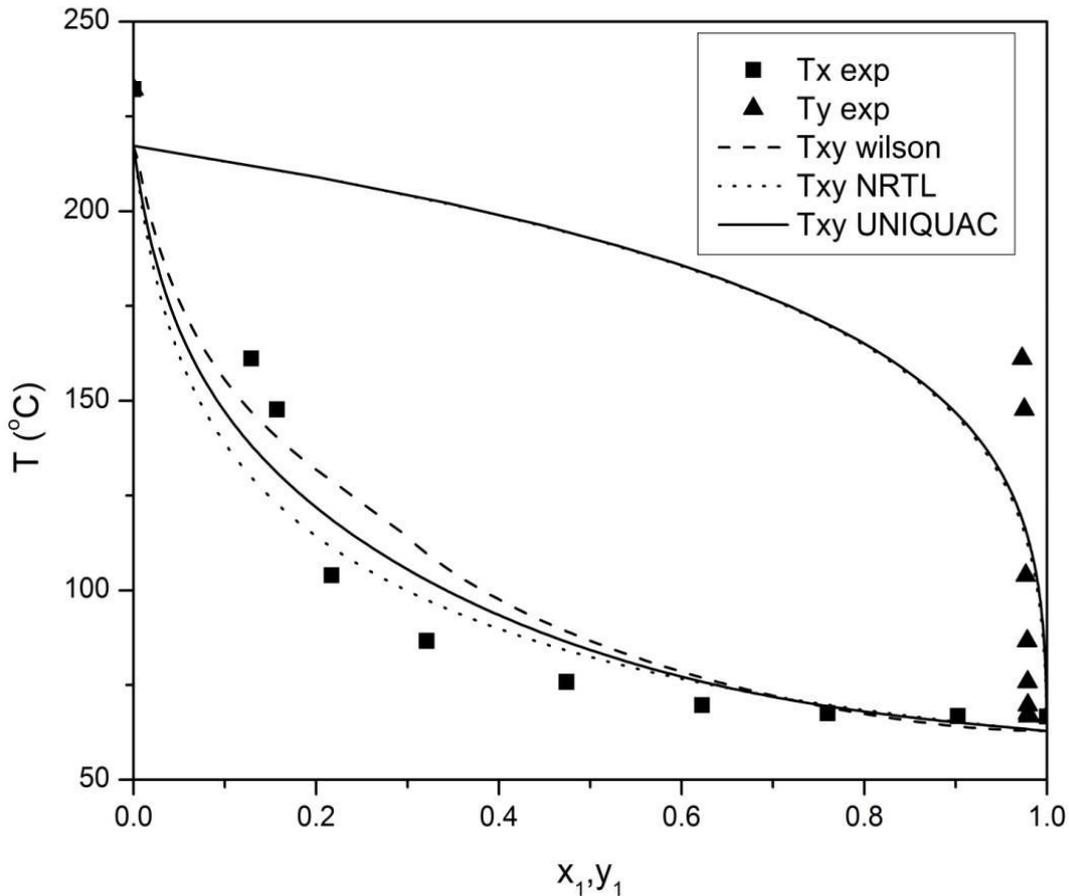
\*Parameter biner untuk model Wilson A<sub>ij</sub> =  $\lambda_{12}$ , A<sub>ji</sub> =  $\lambda_{21}$ , NRTL A<sub>ij</sub> = b<sub>12</sub>, A<sub>ji</sub> = b<sub>2</sub> dan UNIQUAC A<sub>ij</sub> = u<sub>12</sub>, A<sub>ji</sub> = u<sub>21</sub>.

Parameter dioptimasi untuk meminimalisir nilai OF (Objective Function) dan dapat dilihat pada tabel bahwa permodelan Wilson memiliki nilai RMSD yang meliputi RMSD T, dan y<sub>1</sub> lebih kecil daripada permodelan NRTL dan

UNIQUAC. Adapun nilai RMSD T, dan  $y_1$  untuk Wilson, NRTL dan UNIQUAC pada tekanan 400 mmHg berturut turut adalah 9,271 0,020, 9,675 0,020 dan 11,388 0,296 sedangkan untuk tekanan 760 mmHg RMSD T, dan  $y_1$  model Wilson, NRTL dan UNIQUAC secara berutan adalah 4,962, 0,017, 5,969, 0,017 serta 6,736, 0,967. Berdasarkan deviasi yang ditunjukkan oleh ketiga permodelan dimana permodelan wilson yang lebih mempresentasikan data eksperimen. Adanya deviasi yang di tunjukan dengan nilai RMSD ini di sebabkan karena terjadi gangguan dalam proses eksperimen yakni akibat sifat eugenol yang mudah terdegradasi pada suhu tinggi sehingga di mugkinkan terjadi dekomposisi eugenol selama proses eksperimen. Selain itu, korelasi permodelan ini juga dapat diplot antara komposisi kesetimbangan uap-cairnya dengan temperatur. Untuk permodelan Wilson, NRTL dan UNIQUAC bila diplotkan dengan hasil eksperimen dapat disajikan seperti pada gambar 4.5 dan 4.6.



**Gambar 4.5.** Grafik Kesetimbangan Sistem Etanol(1)+ eugenol(2) pada Tekanan 760 mmHg.



**Gambar 4.6.** Grafik Kesetimbangan Sistem Etanol(1)+ eugenol(2) pada Tekanan 400 mmHg.

Kemudian selain dari kondisi RMSD antara eksperimen dengan ketiga permodelan yang baik atau bisa dikatakan memiliki deviasi yang cukup kecil, bisa dilihat juga dari plot kesetimbangan uap-cair kedua sistem yang disajikan pada gambar 4.4 dan 4.5 tampak data eksperimen cukup berhimpit dengan permodelan, Terlihat juga untuk data prediksi T-y1 dari ketiga persamaan tampak berhimpit dengan sempurna, yang menunjukkan bahwa kedua persamaan memiliki keakuratan yang sama dalam mempresentasikan kondisi kesetimbangan. Sementara untuk prediksi T-x1 tampak adanya deviasi antara prediksi oleh persamaan Wilson, NRTL UNIQUAC, dimana persamaan Wilson lebih banyak berhimpit dengan data eksperimen sehingga dapat dicermati bahwa permodelan Wilson, NRTL dan UNIQUAC secara umum dapat merepresentasikan data eksperimen. Selain itu, dapat dilihat juga bahwa permodelan wilson lebih

mempresentasikan data eksperimen dari pada permodelan lainnya karena nilai deviasi (RMSD) yang secara umum lebih kecil sehingga lebih akurat untuk sistem tersebut.. Hal ini sesuai menurut Walas (1985), walaupun Persamaan model UNIQUAC lebih rumit dan memiliki built-in temperature dependence, seringkali UNIQUAC tidak lebih baik dalam merepresentasikan data kesetimbangan uap-cair daripada model-model yang lebih sederhana, seperti NRTL dan Wilson.

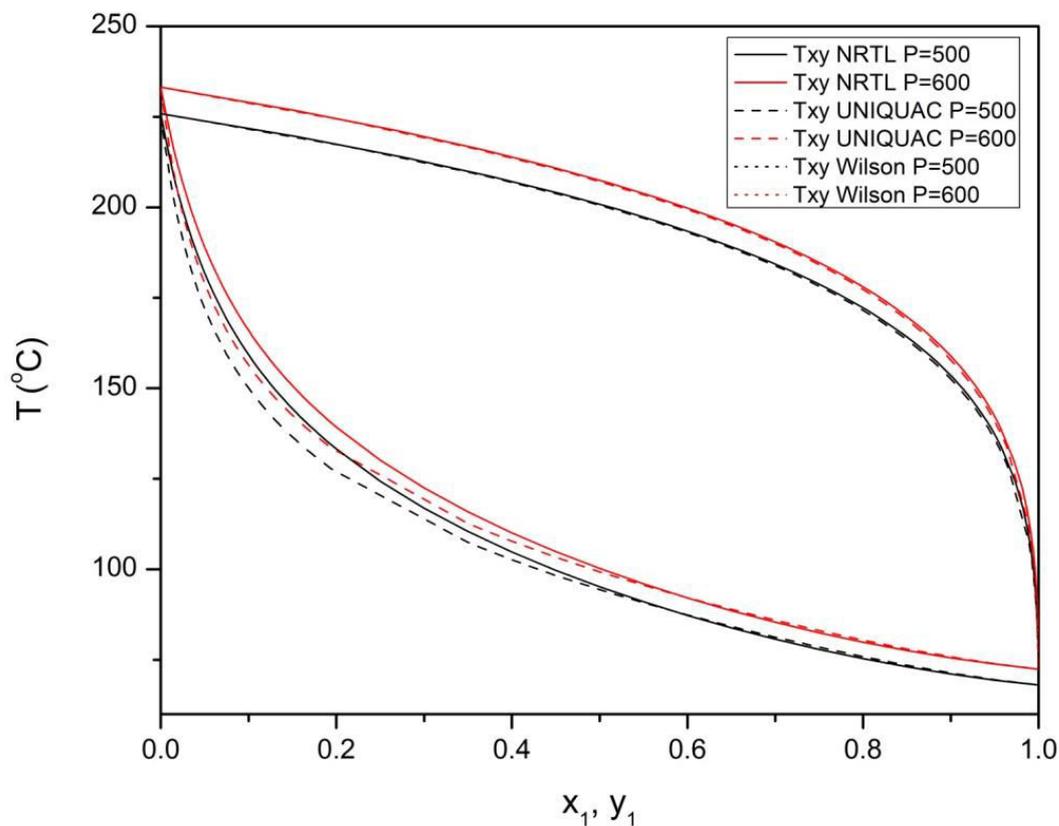
Untuk mengetahui pengaruh tekanan terhadap data kesetimbangan maka dilakuakn prediksi untuk mendapatkan data kesetimbangan VLE pada tekanan yang berbeda. Prediksi data VLE dilakukan pada tekanan 500 dan 600 mmHg dengan menggunakan parameter biner yang di peroleh dari korelasi dengan persamaan Wilson, NRTL dan UNIQUAC terhadap data eksperimen pada tekanan 400 dan 700 mmHg yang sudah diperoleh . Adapun parameter biner yang di fitting dari data eksperimen pada range tekanan 400 sampai 760 mmHg di sajikan pada tabel 4.9 sebagai berikut.

**Tabel 4.9.** Fitting Parameter Biner Korelasi Persamaan Wilson NRTL dan UNIQUAC pada Rentang Tekanan 400 Sampai 760 mmHg.

Model	Parameter biner		
	$A_{ij}$	$A_{ji}$	$\alpha$
	P = 400 sampai 760 mmHg		
Wilson	350.253	271.011	-
NRTL	37995.206	-787.925	0.3
UNIQUAC	17.365	-345.802	-

\*Parameter biner untuk Wilson  $A_{ij} = \lambda_{12}$ ,  $A_{ji} = \lambda_{21}$ , NRTL  $A_{ij} = b_{12}$ ,  $A_{ji} = b_{21}$  dan UNIQUAC  $A_{ij} = u_{12}$ ,  $A_{ji} = u_{21}$ .

Data kesetimbangan hasil prediksi yang di peroleh kemudian di plot untuk mendapatkan grafik T-x-y seperti di tunjukan pada gambar 4.7 berikut.



**Gambar 4.7.** Grafik Prediksi Kesetimbangan Sistem Etanol(1 )+ eugenol(2) pada tekanan 500 dan 600 mmHg dengan Model Wilson, NRTL dan UNIQUAC

Dari plot grafik tersebut dapat di lihat bahwa dengan menurunnya tekanan suhu kesetimbangan yang di peroleh juga semakin menurun sehingga dengan menurunkan tekanan operasi pada proses distilasi dapat menghindari terjadinya dekomposisi minyak cengkeh akibat suhu yang tinggi selama proses distilasi.

## **BAB V**

### **KESIMPULAN**

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan, dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut :

1. Data kesetimbangan uap cair isobarik sistem biner etanol (1) + eugenol (2) pada tekanan 760 mmHg dan 400 mmHg telah diperoleh secara eksperimental.
2. Korelasi data kesetimbangan uap-cair dengan model Wilson, NRTL dan UNIQUAC memberikan hasil yang baik. Untuk sistem biner etanol (1) + eugenol (2) pada tekanan 760 mmHg, hasil korelasi dengan model Wilson, NRTL dan UNIQUAC menghasilkan RMSD T dan  $y_1$  masing-masing sebesar 4,962, 0,017, 5,969, 0,017 serta 6,7361, 0,967. dan pada tekanan 400 mmHg diperoleh RMSD T, dan  $y_1$  untuk Wilson, NRTL dan UNIQUAC berturut turut adalah 9.271 0.020, 9,675 0,020 dan 11,388 0,296.

**(HALAMAN INI SENGAJA DI KOSONGKAN)**

## DAFTAR PUSTAKA

- Agusta, A., (2000), "Minyak Atsiri Tumbuhan Tropika Indonesia", Penerbit ITB, Bandung.
- Arctander, (1960), "Perfume and Flafor Materials of Natural Origin", Elizabeth, New jersey, U.S.A.
- Amiriani, R., Primasari, R.Y., (2005), "Isolasi Eugenol Dalam Minyak Cengkeh dengan Proses Distilasi Fraksionasi Tekanan Rendah", Jurusan teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro, Semarang.
- Ambrose, D., Sprake, C.H.S., Townsend, R., (1975), "Thermodynamic Properties of Organic Oxygen Compounds. XXXVII. Vapour Pressures of Methanol, Ethanol, Pentan-1-ol, and Octan-1-ol from the Normal Boiling Temperature to the Critical Temperature", J. Chem. Thermodyn., Vol 7, 2, 185-190
- Bangkit, T., Sirait, R., Iriany, (2012), "Penentuan Kondisi Keseimbangan Unit *Leaching* pada Produksi Eugenol dari Daun Cengkeh", Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sumatera Utara.
- Balai Pengkajian dan Penerapan Teknologi, 2005.
- Balitbang Pertanian. 2007. Prospek dan Arah Pengembangan Agribisnis Cengkeh. <http://www.libang.deptan.go.id>.
- Coelho , R., dos Santos , P. G., Mafra , M. R., Cardozo-Filho , L., Corazza , M. L. (2011), "(Vapor + Liquid) Equilibrium for the Binary Systems {Water + Glycerol} and {Ethanol + Glycerol, Ethyl Stearate, and Ethyl Palmitate} at Low pressures", J. Chem. Thermodynamics., 43, 1870–1876.
- Chafer, A., Torre, J., Munoz, R., Burguet, M.C., (2005), "Liquid liquid equilibria of the mixture linalool + ethanol + water at different temperatures." Fluid Phase Equilibria, 238: 72-76.
- Gmehling, J., (1997). Vapor-liquid Equilibrium Data Collection. DECHEMA Chemistry Data Series, Vol 1
- Cheng, K.W., Kuo S.J., Tang, M. and Chen Y.P, (2000), "Vapor Liquid Equilibria at elevated pressure of binary mixtures of carbon dioxide with methyl

- salicylate, eugenol, and diethyl phthalate". *Journal of Supercritical Fluid* Vol18 87-99.
- Gunther, E., (1987), "Minyak Atsiri. Jilid I", Ketaren (penerjemah), UI Press, Jakarta.
- Ketaren, S., (1985) Pengantar Teknologi Minyak Atsir. Balai Pustaka. Jakarta.
- Kuswandi, dan Naryo, E., (2011), "Liquid Liquid Equilibria for Ternary System Eugenol + Ethanol + Water at Temperatures 303.15, 313.15, 323.15 K", *International Review of Chemical Engineering (IReChE)*, Vol. 3, No. 6.
- Kuswandi , Vidaya P.A, Rahadian, D., dan Marwato, A., (2009). " Pengukuran Kesetimbangan Uap Cair Sistem Air + Tretalen Glikol Pada Tekanan 200, 400, 600 mmHg", *Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia 2009*, Bandung.
- Kuswandi, Winarsih, Hartnto, D., dan Wibowo, A.A.,. (2011), "Pengukuran Kesetimbangan Uap Cair Sistem Biner Etanol + Etil Asetat dan Etanol + Isoamil Alkohol Pada Tekanan 101.33, 79.99 dan 26.67 Kpa", *Prosiding Seminar Nasional Fundamental dan Aplikasi Teknik Kimia*, Surabaya.
- Kojima, K., Moon, H. M., Ochi, K., (1990), "Thermodynamic Consistency Test of Vapor-Liquid Equilibrium Data-Methanol-Water, Benzene-Cyclohexane and Ethyl Methyl Ketone-Water". *Fluid Phase Equilib*, 56, 269-284.
- Nagar, K., "Essential Oil Hand. National Institut of Industrial Research India". 2000
- Nurhasanah, S., Mardawati, E., dan Herudiyanto, M., (2005), "Pemisahan Eugenol dan Minyak Cengkeh dengan cara Distilasi Fraksinasi", *Jurusan Teknologi Industri Pangan, Unpad, Bandung*.
- Philip, L.J. dan Richard, A.W., (1994), "Thermodynamic Consistency Tests Based On The Gibbs-DuhemEquation Applied to Isothermal, Binary Vapor-Liquid EquilibriumData: Data Evaluation and Model Testing", *Amoco Research Center, Amoco Chemical Company, USA*.
- Polling, B.E., J.M Prausnitz, and J.P. O'Connell, (2004), "The Properties Of Gases and Liquids 5<sup>th</sup> edition", *Mc Graw-Hill International Edition, Singapore*.

- Pratiwi, L., Rachman, M.S., dan Hidayati, N., (2016) “Ekstraksi Minyak Atsiri dari bunga Cengkeh dengan Pelarut Etanol dan N-Heksana”. *The 3<sup>rd</sup> University Research Colloquium*.
- Renon, H. dan Prausnitz, J.M., (1968), “Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures”, *AIChE J*, 14: 135-144.
- Smith, J. M., dan Van, N. H. C. (1973). “Introduction to chemical engineering thermodynamics”, New York: McGraw-Hill.
- Stull, D.R., (1947), “Vapor Pressure of Pure Substances. Organic and Inorganic Compounds”, *Ind. Eng. Chem.*, 39, 4, 517-540.
- Tetrisyanda, R., Kuswandi, K., dan Wibawa., (2017), “Liquid-liquid equilibrium measurement of ternary system containing  $\beta$ -caryophyllene in the water and 2-propanol mixture”, *ICESNANO 2016*.
- Wang, YS., Guo C., Liu, XQ., Huang, SC., Wang, B., Zheng, H., (2013) “Isobaric vapor-liquid equilibrium (VLE) for pinane, dihydromyrcene (DHM) and dihydromyrcenol (DHMOH) at 6 kPa” *Fluid Phase Equilibria*, Vol.342, 47-51,
- Wenqiang, G., Shufen, L., Ruixiang, Y., Shaokun, T., Can, Q., (2007), “Comparison of Essential Oils of Clove Buds Extracted with Supercritical Carbon Dioxide and Other Three Traditional Extraction Methods”, *Food Chemistry*, Vol. 4, hal. 1558-1564.
- Wilson, G. M., (1964), “Vapor-Liquid Equilibrium. XI A New Expression the Excess Free Energy of Mixing”. *J. Am. Chem. SOC*, 86, 127-130.
- Wisniak, J., (1994) “The Herington Test for Thermodynamic Consistency”. *Ind.Eng.Chem.Res*
- Zheng, H., Luo, X., Yin, G.,Chen, J., Zhao, S., (2018) “Vapor Pressure and Isobaric Vapor–Liquid Equilibrium for Binary Systems of Furfural, 2-Acetylfuran, and 5-Methylfurfural at 3.60 and 5.18 kPa” *J. Chem. Eng. Data* 63, 1, 49-56
- [www.sciencelab.com](http://www.sciencelab.com), diakses pada jam 16:30 WIB tanggal 15 februari 2017

**(HALAMAN INI SENGAJA DI KOSONGKAN)**

## APENDIKS

### A.1. Hasil Analisa Eksperimen dengan Menggunakan Refraktometer

Sampel-sampel dianalisa dengan menggunakan Refraktometer untuk diketahui komposisi tiap-tiap komponen. Berikut ini adalah prosedur yang digunakan untuk memperoleh komposisi tiap sampel eksperimen menggunakan alat refraktometer :

#### 1. Kalibrasi

- 1) Membuat larutan etanol (1) + eugenol (2) dengan komposisi yang sudah diketahui
- 2) Meneteskan aquades pada bagian prisma refraktometer menggunakan pipet mata
- 3) Membersihkan aquadest yang tersisa pada refraktometer menggunakan kertas tissue
- 4) Meneteskan 1 – 3 tetes larutan yang telah diketahui komposisinya pada bagian prisma refraktometer menggunakan pipet mata
- 5) Mengatur cahaya yang masuk sehingga garis batas terang gelap memotong titik perpotongan dua garis diagonal yang ada pada refraktometer
- 6) Membaca *refractive index* yang tertera
- 7) Membilas prisma dengan aquades serta mengeringkan refrakto dengan tissue
- 8) Plot grafik antara *refractive index* vs fraksi mol  $x_1$ , lalu mencari *trend line* yang tepat

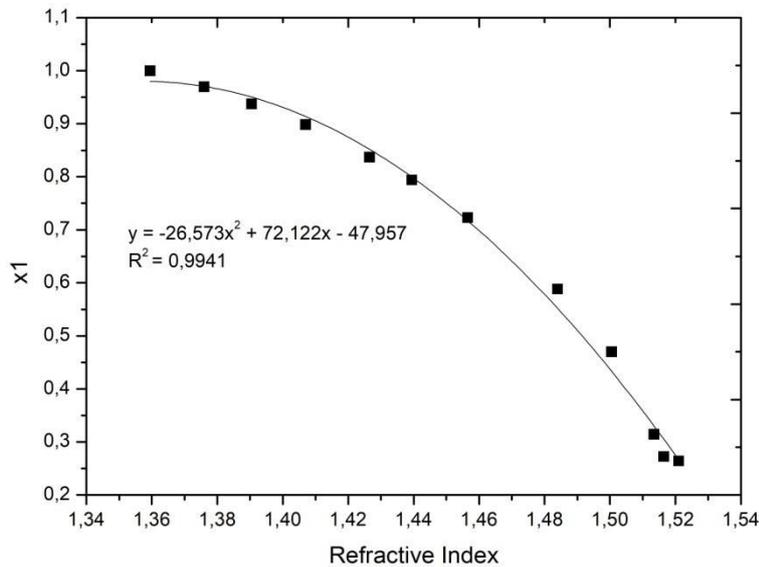
#### 2. Analisa Sampel

- 1) Meneteskan aquades pada bagian prisma refraktometer menggunakan pipet mata
- 2) Membersihkan aquadest yang tersisa pada refraktometer menggunakan kertas tissue
- 3) Meneteskan 1 – 3 tetes larutan sampel
- 4) Mengatur cahaya yang masuk sehingga garis batas terang gelap memotong titik perpotongan dua garis diagonal yang ada pada refraktometer

- 5) Membaca *refractive index* yang tertera
  - 6) Membilas prisma dengan aquades serta mengeringkan refraktometer dengan tissue
  - 7) Diperoleh fraksi masing-masing dengan mensubstitusi nilai *refractive index* ke persamaan *trend line* dari kurva kalibrasi.
- Hasil perhitungan dan grafik kalibrasi untuk sistem biner etanol (1) + eugenol (2) sebagai berikut:

**Tabel A. 1** Hasil Kalibrasi Sistem Biner Etanol (1) + Eugenol (2) Analisa

Fraksi Mol		<i>Refractive Index</i>
x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	
1	0	1,3595
0,96939516	0,030604843	1,376
0,93731726	0,062682736	1,3905
0,89832325	0,101676749	1,407
0,83689443	0,16310557	1,4265
0,7940241	0,205975898	1,4395
0,722699207	0,277300793	1,4565
0,588343125	0,411656875	1,484
0,470075168	0,529924832	1,5005
0,314582235	0,685417765	1,5135
0,27222981	0,727770195	1,5165
0,26413154	0,735868458	1,521
0	1	1,533



**Gambar A. 1** Kurva Kalibrasi Sistem Biner Etanol (1) + Eugenol (2) dengan Analisa Refraktometer

## A.2. Perhitungan Validasi Alat Ebulliometer

Dengan membuat perhitungan dari validasi alat ini tujuannya untuk mengetahui alat yang akan digunakan dalam eksperimen telah berada dalam kondisi akurat dan dapat digunakan dengan baik. Langkah perhitungannya adalah sebagai berikut:

### 1. Validasi Alat dengan Pengukuran Suhu Uap Murni

- Validasi suhu uap murni suatu larutan menggunakan persamaan *Antoine*, sebagai berikut:

$$\ln P^{\text{sat}} (\text{Kpa}) = A - (B / (T(\text{K}) + C)) \quad (4.1)$$

Dimana, P (mmHg) dan T (K), serta perhitungan *relative error*-nya yang didapatkan harus sangat kecil, agar mendekati hasil yang akurat, persamaannya sebagai berikut :

$$AD = [t_i^{\text{sat}}(\text{eksperimen}) - t_i^{\text{sat}}(\text{literatur})] \quad (4.2)$$

$$RMSD = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{t_i^{\text{sat}}(\text{eksperimen}) - t_i^{\text{sat}}(\text{Literatur})}{n} \right]^{0.5} \quad (4.3)$$

Contoh perhitungan pada suhu uap murni etanol, dari persamaan (4.1), dimana data yang diketahui sebagai berikut untuk literatur b :

$$\begin{aligned}
A_i &= 16,6758 \\
B_i &= 3674,49 \\
P &= 19,532 \text{ Kpa} \\
C_i &= 226,45 \\
T &= 316,16 \text{ K (Eksperimen)}
\end{aligned}$$

$$T_i \text{ Antoine } (C) = \frac{3674,49}{16,6758 - \ln 19,532} - 226,45$$

$$\begin{aligned}
T_i \text{ Antoine } (C) &= 41,688 C \\
&= 314,838
\end{aligned}$$

Dari persamaan (4.4), maka didapatkan:

$$AD = [316.162 - 314.838] = 1.324$$

Dari hasil perhitungan diperoleh data seperti pada tabel A.2.

Contoh perhitungan RMSD T dari persamaan (4.3), dimana data yang diketahui sebagai berikut untuk literatur b :

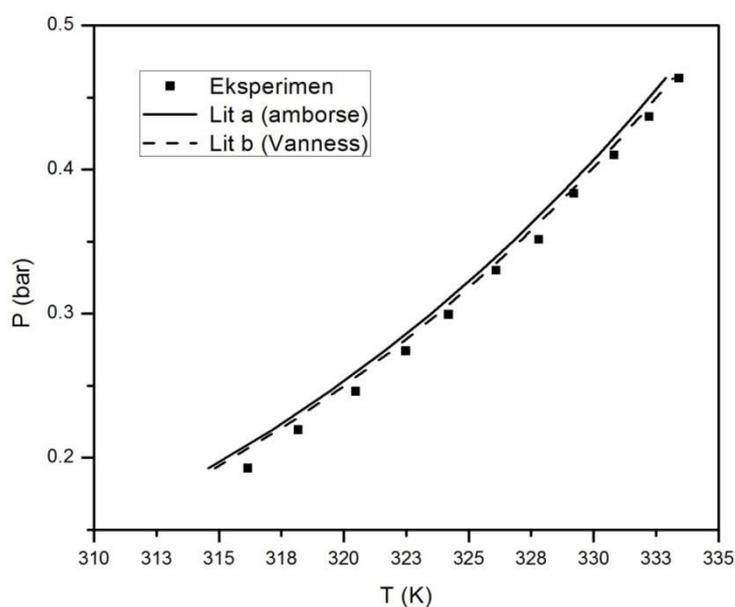
$$RMSD = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{t_i^{sat}(\text{eksperimen}) - t_i^{sat}(\text{Literatur})}{n} \right]^{0.5} = 0.633$$

Berikut adalah grafik hasil korelasi perhitungan terhadap persamaan *Antoine*: dari literatur di tunjukan seperti pada grafik A.2.

**Tabel A.2.** Hasil Validasi Alat dengan Korelasi terhadap Persamaan Antoine

$P^{exp}$ (bar)	$T^{exp}$ (K)	$T^{lit^a}$ (K)	$T^{lit^b}$	$AD^a$	$AD^b$
0.193	316.162	314.580	314.838	1.581	1.324
0.219	318.169	317.135	317.397	1.034	0.772
0.246	320.478	319.437	319.703	1.040	0.775
0.274	322.485	321.637	321.906	0.848	0.579
0.299	324.191	323.467	323.740	0.724	0.451
0.330	326.098	325.515	325.791	0.583	0.307
0.351	327.805	326.847	327.125	0.958	0.679
0.383	329.210	328.720	329.002	0.489	0.207
0.410	330.816	330.183	330.468	0.632	0.348
0.437	332.221	331.568	331.855	0.653	0.366
0.463	333.425	332.883	333.173	0.542	0.253
			RMSD T	0.880 <sup>a</sup>	0.633 <sup>b</sup>

a. Literatur dari Amborse et al., 1975    b. Literatur dari Vanness, 1973



**Gambar. A.2.** Grafik Tekanan Uap Etanol Validasi terhadap Persamaan Antoine dari Literatur

### A.3. Perhitungan Tes Konsistensi Thermodinamika dengan Metode Tes Luasan

Dengan membuat plot grafik antara  $\ln (\gamma_1/\gamma_2)$  dan eksperimen terhadap  $x_1$  kemudian menghitung nilai luas (A dan B), Data dikatakan konsisten bilanilai D-J < 10%, Langkah perhitungan untuk metode luasan adalah sebagai berikut:

#### A.3.1. Metode Luasan Herington

1. Data yang diketahui:

- Untuk sistem biner pada etanol (1) + eugenol (2) pada P = 760 mmHg:
  - P = 114,18 kPa
  - T = 84,46 °C
  - $x_1 = 0.9023$        $x_2 = 0,0097$ ,
  - $y_1 = 0,9795$
  - $P_1^{sat} = 128.66$  Kpa

2. Menghitung  $\gamma_1$  (eksperimen) dan  $\gamma_3$  (eksperimen) dengan rumus hukum Raoult modifikasi dengan asumsi gas ideal karena tekanan rendah ( $\phi=1$ ), dimana  $i=1,2,\dots,n$ :

$$\gamma_i(\text{eksperimen}) = \frac{y_i P}{x_i P_i^{sat}}$$

$$\gamma_1(\text{eksperimen}) = \frac{(0,9795)(114,18)}{(0,9023)(128,66)} = 0,9623$$

Dengan cara yang sama didapatkan:

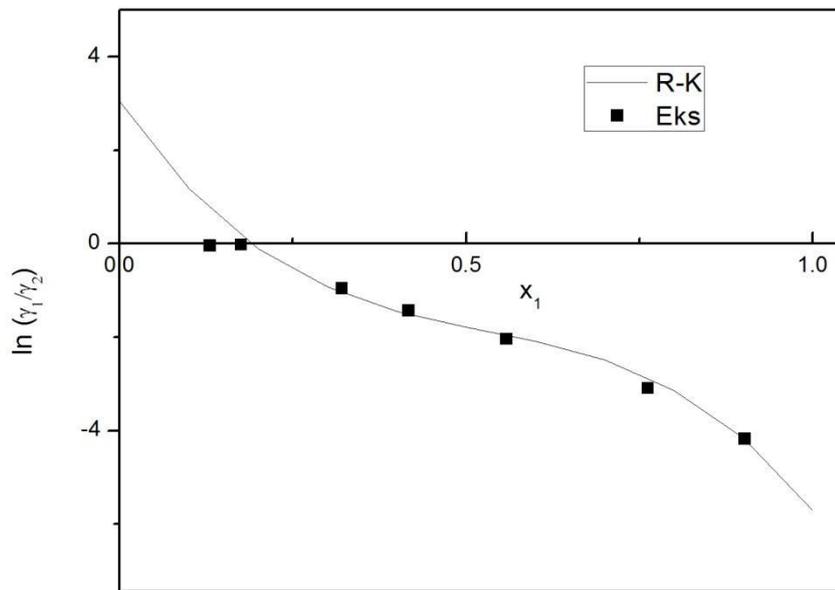
$$\gamma_2(\text{eksperimen}) = 63,107$$

3. Menghitung  $\ln (\gamma_1/\gamma_2)$  eksperimen:

$$\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}(\text{eksperimen}) = \ln \left( \frac{0,9623}{63,107} \right) = -4,1822$$

Dengan cara yang sama didapatkan  $\ln (\gamma_1/\gamma_2)$  eksperimen untuk tiap kondisi T (eksperimen) dan  $x_1$  (eksperimen).

4. Melakukan plot grafik antara  $\ln (\gamma_1/\gamma_2)$  eksperimen dan  $x_1$ .



**Gambar A.3.** Grafik Tes Konsistensi Sistem Etanol (1) + Eugenol (2)  
P=760mmHg

5. Menghitung koefisien persamaan ekspansi Redlich-Kister:

1) Persamaan Redlich-Kister:

$$\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = a + b(x_2 - x_1) + c(6x_2x_1 - 1) + d(x_2 - x_1)(1 - 8x_1x_2)$$

\*nilai a, b, c, dan d mula-mula dilakukan trial.

2) Menghitung  $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ :

Asumsi awal:

a = 1; b = 1; c = 1; d = 1, maka:

$$\begin{aligned} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} &= 1 + 1(0,6459 - 0,3541) \\ &\quad + 1(6(0,6459)(0,3541) - 1) \\ &\quad + 1(0,6459 - 0,3541)(1 - 8(0,3541)(0,6459)) \end{aligned}$$

$$\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = 1,4219$$

3) Menghitung RMSD:

$$\left[ \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} - \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} (\text{eksperimen}) \right]^2 = \left[ \Delta \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right]^2 = 58,94$$

Untuk komposisi lain digunakan cara yang sama, kemudian menghitung RMSD dengan rumus:

$$RMSD = \sqrt{\frac{\left[ \sum_{i=1}^n \left\{ \Delta \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right\}^2 \right]}{n}}, \text{ maka di dapat}$$

$$RMSD = 2,901$$

4) Melakukan iterasi nilai a, b, c, dan d sehingga nilai RMSD yang diperoleh minimal.

5) Setelah iterasi, didapat:

$$a = -1,6331; b = 2,9312; c = -0,3048; d = 1,444$$

dengan RMSD = 0.4518

6) Didapat persamaan ekspansi Redlich-Kister:

$$\begin{aligned} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = & -1,6331 + (2,9312)(x_2 - x_1) + (-0,3048)(6x_2x_1 - 1) \\ & + (1,444)(x_2 - x_1)(1 - 8x_1x_2) \end{aligned}$$

Kemudian substitusi  $x_2 = 1 - x_1$ , maka didapat:

$$\begin{aligned} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = & -1,633 + (2,9312)(1 - x_1) \\ & + (-0,3048)(6(1 - x_1)x_1 - 1) \\ & + (1,444)((1 - x_1) - x_1)(1 - 8x_1(1 - x_1)) \\ = & F(x) \end{aligned}$$

7) Menghitung luasan grafik persamaan ekspansi Redlich-Kister:

$$A = \int_0^{0,1901} F(x) dx_1 = 1,889$$

$$B = \int_{0,1901}^1 F(x) dx_1 = 0,255$$

Dimana  $x_1 = 0,1901$  ketika  $\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$  eks sama dengan 0

8) Dari persamaan ekspansi Redlich-Kister diperoleh:

$$\text{Diperoleh nilai } D = 100\% \times \left| \frac{A-B}{A+B} \right|$$

Persamaan ekspansi ini digunakan untuk mencari nilai A (luasan di atas sumbu-x) dan B (luasan di bawah sumbu-x) dengan mengintegalkannya

pada batas – batas perpotongan di sumbu x, diperoleh nilai  $D = 76,17\%$ .

Untuk menghitung excess entalpi digunakan persamaan:

$$J = 150\% \times \left| \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{min}} \right|$$

$T_{min}$  = titik didih terendah pada sistem isobarik dalam range  $x_1 = 0$  sampai

$x_1 = 1$

$T_{max}$  = titik didih tertinggi pada sistem isobarik dalam range  $x_1 = 0$  sampai

$x_1 = 1$

Diperoleh nilai  $J = 71,136 \%$ , sehingga:

$|D - J| = 5,036 \%$  (konsisten)

#### **A.4. Perhitungan Parameter dan Koefisien Aktifitas Fase Sistem Biner dengan Permodelan**

Data-data percobaan yang telah diperoleh dan diuji konsistensinya selanjutnya dikorelasikan dengan permodelan UNIQUAC dan NRTL, sehingga diperoleh parameter optimal dari kedua permodelan tersebut. Persamaan UNIQUAC mengandung dua parameter, sedangkan persamaan NRTL mengandung tiga parameter. Berikut ini merupakan langkah perhitungan yang dilakukan pada masing-masing permodelan:

##### **Data yang diketahui:**

- Sistem biner pada etanol (1) + eugenol (2):

- $P = 100,9 \text{ kPa}$
- $T = 84,46 \text{ }^\circ\text{C}$
- $T_1^{\text{sat}} = 78,298 \text{ }^\circ\text{C}; T_2^{\text{sat}} = 234,031 \text{ }^\circ\text{C}$
- $x_1 = 0,902; x_2 = 0,098$
- $y_1 = 0,979$
- $P_1^{\text{sat}} = 128,662$

#### **I. Perhitungan NRTL**

##### **1. Korelasi Persamaan Koefisien Aktifitas dengan Model Persamaan NRTL**

- 1) Menghitung koefisien aktifitas ( $\gamma_1$ ) eksperimen dengan konstanta yang telah dihitung dengan persamaan

$$\gamma_i(\text{eksperimen}) = \frac{y_i P}{x_i P_i^{\text{sat}}}$$

$$\gamma_1(\text{eksperimen}) = \frac{(0,979)(100,9)}{(0,902)(128,662)} = 0,85$$

Dengan cara yang sama didapatkan:

$$\gamma_2(\text{eksperimen}) = 53.15$$

- 2) Mula-mula, mengasumsi nilai  $b_{12}$  dan  $b_{21}$  untuk suatu nilai sembarang, kemudian dicari nilai parameter  $b_{12}$  dan  $b_{21}$  yang memiliki nilai *error* yang paling minimum terhadap *objective function* (OF) serta  $\alpha = 0.3$ .
- 3) Menghitung nilai  $\tau_{12}$  sebagai berikut:

Dengan,  $b_{12} = 100$  cal/mol dan  $b_{21} = -100$  cal/mol.

$$\tau_{12} = \frac{b_{13}}{RT}$$

$$\tau_{12} = \frac{100}{1.987 \left( \frac{\text{cal}}{\text{mol.K}} \right) \cdot 357,502 \text{ K}} = 0.1407$$

Dengan cara yang sama, diperoleh juga:

$$\tau_{21} = -0.1407$$

- 4) Menghitung  $G_{12}$  dan  $G_{21}$ , dengan  $\alpha = 0.4$ :

$$G_{ij} = \exp(-\alpha \tau_{ij})$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha \tau_{12})$$

$$G_{12} = \exp(-0.4 \times 0.1407)$$

$$G_{12} = 0.9453$$

Dengan cara yang sama didapatkan  $G_{21} = 1.059$

- 5) Parameter binerpersamaan NRTL dalam menghitung koefisien aktifitas ( $\gamma$ ):

$$\gamma_1(\text{calc}) = \exp \left( x_2^2 \left[ \tau_{21} \left( \frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \left( \frac{G_{12} \tau_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right) \right] \right)$$

$$\gamma_1(cal)$$

$$= \exp \left( 0,902^2 \left[ -0,1407 \left( \frac{1,059}{0,902 + (0,098)(1,059)} \right)^2 + \left( \frac{(0,9453)(0,1407)}{(0,098 + (0,902)(0,9453)^2} \right) \right] \right)$$

$$\gamma_1 = 0,9999$$

Dengan cara yang sama maka di peroleh  $\gamma_2$

$$\gamma_2(calc) = \exp \left( x_1^2 \left[ \tau_{12} \left( \frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \left( \frac{G_{21} \tau_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right) \right] \right)$$

$$\gamma_3 = 0.9935$$

- 6) Setelah diperoleh nilai  $\gamma_1$  dan  $\gamma_2$  eksperimen maupun secara perhitungan untuk masing-masing komposisi  $x_1$ , maka langkah selanjutnya adalah menghitung *Objective Function* (OF) dengan persamaan:

$$OF = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^2 \left[ \left( \frac{\gamma_j^{exp} - \gamma_j^{calc}}{\gamma_j^{exp}} \right) \right]^2$$

$$OF = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\gamma_1^{eksperimen} - \gamma_1^{calc}}{\gamma_1^{eksperimen}} \right)^2 + \left( \frac{\gamma_2^{eksperimen} - \gamma_2^{calc}}{\gamma_2^{eksperimen}} \right)^2$$

Nilai OF yang diperoleh adalah 1.7573

- 7) Menghitung nilai *Excess Gibbs* perhitungan dan eksperimen:

$$\left( \frac{G^E}{RT} \right)_{calc} = (x_1 \ln(\gamma_1 calc)) + (x_2 \ln(\gamma_2 calc))$$

$$\left( \frac{G^E}{RT} \right)_{calc} = (0,902 \ln (0,9999)) + (0,098 \ln(0,9935))$$

$$\left( \frac{G^E}{RT} \right)_{calc} = -0.0506$$

Dengan cara yang sama untuk eksperimen, didapatkan:

$$\left( \frac{G^E}{RT} \right)_{eksperimen} = 0,2448$$

- 8) Menghitung deviasi *Excess Gibbs* dengan menggunakan RMSD:

$$RMSD \left( \frac{G^E}{RT} \right) = \sqrt{\frac{\left[ \sum_{i=1}^n \left\{ \left( \frac{G^E}{RT} \right)_{eksp} - \left( \frac{G^E}{RT} \right)_{calc} \right\}^2 \right]}{n}}$$

- 9) Selanjutnya mengiterasi nilai OF tersebut terhadap  $b_{12}$  dan  $b_{21}$  dari asumsi awal, sehingga didapatkan nilai sekecil mungkin. Dengan menggunakan fasilitas *Solver* yang ada pada MicrosoftExcel, sehingga diperoleh:

$$OF = 8,219$$

$$RMSD \frac{G^E}{RT} = 0,7372$$

$$\alpha = 0,3$$

$$b_{12} = -993.8163 \text{ cal/mol}$$

$$b_{21} = 728.3005 \text{ cal/mol}$$

## 2. Perhitungan Prediksi T-x-y BUBLE T untuk Kesetimbangan Uap-Cair

Dari parameter biner yang diperoleh dari perhitungan diatas akan diprediksi kurva T-x-y. Langkah-langkah perhitungan BUBLE T adalah sebagai berikut:

- 1) Menghitung nilai awal T untuk *trial* dengan persamaan:

$$T = \sum x_i T_i^{sat}$$

$$T = x_1 T_1^{sat} + x_2 T_2^{sat}$$

$$T = (0.902)(78.298 \text{ } ^\circ C) + (0.098)(243,0309 \text{ } ^\circ C)$$

$$T = 94.376 \text{ } ^\circ C$$

- 2) Menghitung  $P_1^{sat}$  dan  $P_2^{sat}$  dengan menggunakan nilai T yang baru, dengan menggunakan persamaan *Antoine* diperoleh:

$$P_1^{sat} \text{ calc} = 112,211 \text{ kPa}$$

$$P_2^{sat} \text{ calc} = 0,323 \text{ kPa}$$

- 3) Menghitung  $\gamma_i$  untuk masing-masing komponen dengan menggunakan NRTL dengan parameter biner yang didapat:

$$\gamma_1 = 0,9968$$

$$\gamma_2 = 0,6084$$

Menghitung nilai  $P_j^{sat}$  dengan persamaan, dimana komponen  $j$  adalah komponen kunci. Ditetapkan komponen 2 sebagai komponen kunci, sebagai berikut:

$$P_j^{sat} = \frac{P}{\sum x_i \gamma_i (P_i^{sat} / P_j^{sat})}$$

$$P_j^{sat} = 112,21 \text{ kPa}$$

- 4) Menghitung nilai  $T_{baru}$  yang baru dari parameter kunci:

$$T_i^{sat} = \frac{B_i}{A_i - \ln P} - C_i$$

$$T_{baru} = 80,905 \text{ } ^\circ\text{C}$$

- 5) Jika  $T_{awal} - T_{baru} < error$  yang ditetapkan, maka  $T_{baru}$  adalah  $T$  yang dicari, dan lanjut ke langkah 7 (selanjutnya), jika  $T_{awal} - T_{baru} > error$ , maka ulangi perhitungan dari langkah 1, dengan menjadikan  $T_{baru}$  sebagai  $T$  untuk perhitungan dengan perhitungan RMSD  $T$ :

Syarat: toleransi nilai *error*  $\Delta T < 0.001$

Dari percobaan ini didapatkan nilai  $T$  *konvergen* pada:

$$T_{awal} = 94,376 \text{ } ^\circ\text{C}, \text{ maka}$$

$$T_{calc} = 83,0307 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$RMSD T = \left\{ \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (T_{eksp} - T_{calc})^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$RMSD T = 5.969$$

- 6) Menghitung RMSD  $y$  dari nilai  $y_1$  dan  $y_2$  dengan persamaan:

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P}$$

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P} = \frac{(0.902)(0.997)(112,21 \text{ kPa})}{(100,9 \text{ kPa})}$$

$$y_1 = 0.9998 ; y_3 = 0.0002$$

$$RMSD y = \left\{ \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (y(1)_{eksp} - y(1)_{calc})^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$RMSD y = 0.017$$

- 7) Dengan menggunakan langkah yang sama untuk data percobaan tekanan yang lain.

## II. Perhitungan UNIQUAC

### 1. Korelasi Persamaan Koefisien Aktifitas dengan Model Persamaan UNIQUAC

- 1) Menghitung koefisien aktifitas ( $\gamma_1$ ) eksperimen dengan konstanta yang telah dihitung dengan persamaan :

$$(\text{eksperimen}) = \frac{y_i P}{x_i P_i^{\text{sat}}}$$

$$\gamma_1(\text{eksperimen}) = \frac{(0,097)(100,9)}{(0,902)(128,662)} = 0,8517$$

Dengan cara yang sama didapatkan:

$$\gamma_2(\text{eksperimen}) = 53,15$$

- 2) Mula-mula, mengasumsi nilai  $A_{12}$  dan  $A_{21}$  untuk suatu nilai sembarang, kemudian dicari nilai parameter  $A_{12}$  dan  $A_{21}$  yang memiliki nilai *error* yang paling minimum terhadap *objective function* (OF) serta  $z$  sebesar 10.

- 3) Parameter struktural  $r$  dan  $q$  sebagai berikut:

**Tabel A.3.** Data Parameter Struktural  $r$  dan  $q$  (Prausnitz, 1999)

Komponen	R	q	l
Etanol (1)	2.576	2.588	-1.638
Eugenol	6.3843	4.924	1.9172

\*Dimana  $r$  = parameter volume komponen,  $q$  = parameter luasan komponen.

- 4) Menghitung nilai  $\varphi_1$  sebagai berikut:

Dengan,  $A_{12} = 100$  cal/mol dan  $A_{21} = 50$  cal/mol.

$$\varphi_i = \frac{x_i r_i}{x_1 r_1 + x_2 r_2}$$

$$\varphi_1 = \frac{x_1 r_1}{x_1 r_1 + x_2 r_2}$$

$$= \frac{(0,902)(2,576)}{(0,902)(2,576) + (0,097)(6,3843)}$$

$$\varphi_1 = 0.783$$

Dengan cara yang sama, didapatkan  $\varphi_2 = 0.216$

5) Menghitung nilai  $\theta_1$  sebagai berikut:

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{x_1 q_1 + x_2 q_2}$$

$$\theta_1 = \frac{x_1 q_1}{x_1 q_1 + x_2 q_2} = \frac{(0,902)(2,588)}{(0,902)(2,588) + (0,097)(1,968)}$$

$$\theta_1 = 0,8396$$

Dengan cara yang sama, didapatkan  $\theta_3 = 0,1603$

6) Menghitung nilai  $I_1$  sebagai berikut:

$$I_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1)$$

$$I_1 = \frac{z}{2}(r_1 - q_1) - (r_1 - 1)$$

$$= \frac{10}{2}(2,576 - 2,588) - (2,576 - 1)$$

$$I_1 = -1,638$$

Dengan cara yang sama, didapatkan:

$$I_2 = 1,9172;$$

7) Menghitung nilai  $\tau_{13}$  sebagai berikut:

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{A_{ij}}{RT}\right)$$

$$\tau_{12} = \exp\left(-\frac{A_{13}}{RT}\right)$$

$$\tau_{12} = \exp\left(-\frac{100}{(1,986 \frac{\text{cal}}{\text{mol.K}})(353,15 \text{ K})}\right) = 0,868$$

Dengan cara yang sama, didapatkan  $\tau_{21} = 0,932$

8) Parameter binerpersamaanUNIQUAC menghitung koefisien aktifitas ( $\gamma$ ):

$$\begin{aligned}\ln \gamma_1 \text{ calc} &= \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\varphi_1} + \varphi_3 \left( I_1 - \frac{r_1}{r_2} I_2 \right) \\ &\quad - q_1^l \ln(\theta_1^l + \theta_2^l \tau_{21}) \\ &\quad + \theta_2^l q_1^l \left( \frac{\tau_{21}}{\theta_1^l + \theta_2^l \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2^l + \theta_1^l \tau_{12}} \right) \\ \gamma_1 \text{ calc} &= \exp \left( \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\varphi_1} + \varphi_2 \left( I_1 - \frac{r_1}{r_2} I_2 \right) - q_1^l \ln(\theta_1^l + \theta_2^l \tau_{21}) \right. \\ &\quad \left. + \theta_2^l q_1^l \left( \frac{\tau_{31}}{\theta_1^l + \theta_2^l \tau_{21}} - \frac{\tau_{13}}{\theta_3^l + \theta_1^l \tau_{12}} \right) \right)\end{aligned}$$

$$\gamma_1 \text{ calc} = 1,039$$

$$\begin{aligned}\ln \gamma_2 \text{ calc} &= \ln \frac{\varphi_2}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\varphi_2} + \varphi_1 \left( I_2 - \frac{r_2}{r_1} I_1 \right) \\ &\quad - q_2^l \ln(\theta_2^l + \theta_1^l \tau_{12}) \\ &\quad + \theta_1^l q_2^l \left( \frac{\tau_{12}}{\theta_2^l + \theta_1^l \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta_1^l + \theta_2^l \tau_{21}} \right) \\ \gamma_3 \text{ calc} &= \exp \left( \ln \frac{\varphi_2}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\varphi_2} + \varphi_1 \left( I_2 - \frac{r_2}{r_1} I_1 \right) \right. \\ &\quad - q_2^l \ln(\theta_2^l + \theta_1^l \tau_{12}) \\ &\quad \left. + \theta_1^l q_2^l \left( \frac{\tau_{13}}{\theta_2^l + \theta_1^l \tau_{12}} - \frac{\tau_{31}}{\theta_1^l + \theta_2^l \tau_{21}} \right) \right)\end{aligned}$$

$$\gamma_3 \text{ calc} = 4,6138$$

9) Setelah diperoleh nilai  $\gamma_1$  dan  $\gamma_2$  eksperimen maupun secara perhitungan untuk masing-masing komposisi  $x_1$ , maka langkah selanjutnya adalah menghitung OF dengan persamaan:

$$\begin{aligned}OF &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^2 \left[ \left( \frac{\gamma_j^{\text{exp}} - \gamma_j^{\text{calc}}}{\gamma_j^{\text{exp}}} \right) \right]^2 \\ OF &= \sum_{i=1}^N \left( \frac{\gamma_1^{\text{eksperimen}} - \gamma_1^{\text{calc}}}{\gamma_1^{\text{eksperimen}}} \right)^2 + \left( \frac{\gamma_3^{\text{eksperimen}} - \gamma_3^{\text{calc}}}{\gamma_3^{\text{eksperimen}}} \right)^2\end{aligned}$$

Nilai OF yang diperoleh adalah 3,97.

10) Menghitung nilai *Excess Gibbs* perhitungan dan eksperimen:

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right)_{calc} = (x_1 \ln(\gamma_1 calc)) + (x_2 \ln(\gamma_2 calc))$$

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right)_{calc} = (0,902 \ln(1,069)) + (0,092 \ln(4,6138))$$

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right)_{calc} = 0,184$$

Dengan cara yang sama untuk eksperimen, didapatkan:

$$\left(\frac{G^E}{RT}\right)_{eksperimen} = 0,2340$$

11) Menghitung deviasi *Excess Gibbs* dengan menggunakan RMSD:

$$RMSD \left(\frac{G^E}{RT}\right) = \sqrt{\frac{\left[\sum_{i=1}^n \left\{\left(\frac{G^E}{RT}\right)_{eksp} - \left(\frac{G^E}{RT}\right)_{calc}\right\}^2\right]}{n}}$$

$$RMSD \left(\frac{G^E}{RT}\right) = 0,4943$$

12) Selanjutnya mengiterasi nilai OF tersebut terhadap  $A_{12}$  dan  $A_{21}$  dari asumsi awal, sehingga didapatkan nilai sekecil mungkin. Dengan menggunakan fasilitas *Solver* yang ada pada MicrosoftExcel, sehingga diperoleh:

$$OF = 0,7757$$

$$RMSD G^E/RT = 0,7592$$

$$A_{12} = -480,5483 \text{ K}$$

$$A_{21} = 270,342 \text{ K}$$

## 2. Perhitungan Prediksi T-x-y BUBLE T untuk Kesetimbangan Uap-Cair

Dari parameter biner yang diperoleh dari perhitungan diatas akan diprediksi kurva T-x-y. Langkah-langkah perhitungan BUBLE T adalah sebagai berikut:

- Menghitung nilai awal T untuk *trial* dengan persamaan:

$$T = \sum x_i T_i^{sat}$$

$$T = x_1 T_1^{sat} + x_2 T_2^{sat}$$

$$T = (0,902)(78,298 \text{ } ^\circ\text{C}) + (0,097)(243,03 \text{ } ^\circ\text{C})$$

$$T = 94,37 \text{ } ^\circ\text{C}$$

- Menghitung  $P_1^{\text{sat}}$  dan  $P_2^{\text{sat}}$  dengan menggunakan nilai T yang baru, dengan menggunakan persamaan *Antoine* diperoleh:

$$P_1^{\text{sat}} \text{ calc} = 185,09 \text{ kPa}$$

$$P_2^{\text{sat}} \text{ calc} = 0,654 \text{ kPa}$$

- Menghitung  $\gamma_i$  untuk masing-masing komponen dengan menggunakan UNIQUAC dengan parameter biner yang didapat:

$$\gamma_1 = 1,005$$

$$\gamma_2 = 0,574$$

- Menghitung nilai  $P_j^{\text{sat}}$  dengan persamaan, dimana komponen  $j$  adalah komponen kunci. Ditetapkan komponen 2 sebagai komponen kunci, sebagai berikut:

$$P_j^{\text{sat}} = \frac{P}{\sum x_i \gamma_i (P_i^{\text{sat}} / P_j^{\text{sat}})}$$

$$P_j^{\text{sat}} = 111,24 \text{ kPa}$$

- Menghitung nilai  $T_{\text{baru}}$  yang baru dari parameter kunci:

$$T_i^{\text{sat}} = \frac{B_i}{A_i - \ln P} - C_i$$

$$T_{\text{baru}} = 80,68 \text{ } ^\circ\text{C}$$

- Jika  $T_{\text{awal}} - T_{\text{baru}} < \text{error}$  yang ditetapkan, maka  $T_{\text{baru}}$  adalah T yang dicari, dan lanjut ke langkah 7 (selanjutnya), jika  $T_{\text{awal}} - T_{\text{baru}} > \text{error}$ , maka ulangi perhitungan dari langkah 1, dengan menjadikan  $T_{\text{baru}}$  sebagai T untuk perhitungan dengan perhitungan RMSD T:

Syarat: toleransi nilai *error*  $\Delta T < 0.001$

Dari percobaan ini didapatkan nilai T *konvergen* pada:

$$T_{\text{awal}} = 94,37 \text{ } ^\circ\text{C}, \text{ maka}$$

$$T_{\text{calc}} = 80,69 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$RMSD T = \left\{ \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (T_{\text{eksp}} - T_{\text{calc}})^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$RMSD T = 6,736$$

- Menghitung RMSD  $y$  dari nilai  $y_1$  dan  $y_2$  dengan persamaan:

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{sat}}{P}$$

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{sat}}{P} = \frac{(0.902)(1.0042)(111.31 \text{ kPa})}{(100,9 \text{ kPa})}$$

$$y_1 = 0.9998; y_2 = 0.0002$$

$$RMSD y = \left\{ \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (y(1)_{eksp} - y(1)_{calc})^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$RMSD y = 0.9668$$

Dengan menggunakan langkah yang sama untuk data percobaan tekanan yang lain.

### III. Perhitungan Wilson

#### 1. Korelasi Persamaan Koefisien Aktifitas dengan Model Persamaan Wilson

- Menghitung koefisien aktifitas ( $\gamma_1$ ) eksperimen dengan konstanta yang telah dihitung dengan persamaan

$$\gamma_i(\text{eksperimen}) = \frac{y_i P}{x_i P_i^{sat}}$$

$$\gamma_1(\text{eksperimen}) = \frac{(0,979)(100,9)}{(0,902)(128,662)} = 0,85$$

Dengan cara yang sama didapatkan:

$$\gamma_2(\text{eksperimen}) = 53.153.$$

- Mula-mula mengasumsikan harga parameter  $\lambda_{12}$  dan  $\lambda_{21}$  untuk suatu harga sembarang. Di dalam perhitungan ini ditetapkan masing-masing sebesar:

$$\lambda_{12} = 100 \text{ cal/mol}$$

$$\lambda_{21} = 100 \text{ cal/mol}$$

- Menghitung volume molar,  $V$ , untuk *saturated liquid* dari komponen murni pada suhu dan tekanan percobaan dengan persamaan :

$$V = V_c \times Z_c^{(1-Tr)^{0.2857}}$$

Dimana  $V_c$  dan  $Z_c$  ditabelkan sebagai berikut :

Tabel A.4 Nilai  $V_c$  dan  $Z_c$

<i>Critical data</i>	<b>Etanol</b>	<b>Eugenol</b>
T <sub>c</sub> (K)	489.283	778.528
V <sub>c</sub> (cm <sup>3</sup> /mol)	160.95	498.65
Z <sub>c</sub>	9.201	10.965

Untuk Etanol ( $V_i$ ):

$$V_i = V_c \times Z_c^{(1-Tr)^{0.2857}}$$

$$V_i = 160.95 \times 09.2011^{(1-0,691)^{0.2857}}$$

$$V_i = 746.89$$

Dengan cara yang sama diperoleh  $V_j = 3731.99$

- Menghitung  $\Lambda_{12}$  dan  $\Lambda_{21}$  dengan persamaan  $\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp\left(\frac{-a_{ij}}{RT}\right)$ , sehingga diperoleh  $\Lambda_{12} = 4.30284$  dan  $\Lambda_{21} = 0.1664$ .
- Menghitung koefisien aktifitas perhitungan ( $\gamma_1$  dan  $\gamma_2$ ) menggunakan persamaan berikut:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) + x_2 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right)$$

$$\gamma_1 = \exp\left(-\ln(0,902 + 0,0976 \times 4.303) + 0,0976 \times \left(\frac{4.303}{0,902 + 0,0976 \times 4.30284} - \frac{0.1664}{0,9158 + 0,902 \times 0.1664}\right)\right)$$

$$\gamma_{1 \text{ perhitungan}} = -0.9503$$

Dari persamaan di atas diperoleh harga  $\gamma_2$  perhitungan 0.3866 Dengan menggunakan cara yang sama diperoleh nilai ( $\gamma_1$ ) perhitungan dan ( $\gamma_2$ ) perhitungan untuk masing-masing komponen  $x_i$ .

- Setelah diperoleh nilai  $\gamma_1$  dan  $\gamma_2$  eksperimen maupun secara perhitungan untuk masing-masing komposisi  $x_1$ , maka langkah selanjutnya adalah menghitung OF dengan persamaan:

$$OF = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^2 \left[ \left( \frac{\gamma_j^{exp} - \gamma_j^{calc}}{\gamma_j^{exp}} \right) \right]^2$$

$$OF = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\gamma_1^{eksperimen} - \gamma_1^{calc}}{\gamma_1^{eksperimen}} \right)^2 + \left( \frac{\gamma_3^{eksperimen} - \gamma_3^{calc}}{\gamma_3^{eksperimen}} \right)^2$$

Nilai OF yang diperoleh adalah 5.466.

- Menghitung nilai *Excess Gibbs* perhitungan dan eksperimen:

$$\left( \frac{G^E}{RT} \right)_{calc} = (x_1 \ln(\gamma_1^{calc})) + (x_2 \ln(\gamma_2^{calc}))$$

$$\left( \frac{G^E}{RT} \right)_{calc} = (0,902 \ln(1,069)) + (0,092 \ln(4,6138))$$

$$\left( \frac{G^E}{RT} \right)_{calc} = 0,184$$

Dengan cara yang sama untuk eksperimen, didapatkan:

$$\left( \frac{G^E}{RT} \right)_{eksperimen} = 0,2340$$

- Menghitung deviasi *Excess Gibbs* dengan menggunakan RMSD:

$$RMSD \left( \frac{G^E}{RT} \right) = \sqrt{\frac{\left[ \sum_{i=1}^n \left\{ \left( \frac{G^E}{RT} \right)_{eksp} - \left( \frac{G^E}{RT} \right)_{calc} \right\}^2 \right]}{n}}$$

$$RMSD \left( \frac{G^E}{RT} \right) = 0,4943$$

- mengiterasi nilai OF tersebut terhadap  $A_{12}$  dan  $A_{21}$  dari asumsi awal, sehingga didapatkan nilai sekecil mungkin. Dengan menggunakan fasilitas *Solver* yang ada pada MicrosoftExcel, sehingga diperoleh:

$$OF = 5.466$$

$$RMSD \quad G^E/RT = 0.7592$$

$$A_{12} = 1898.662 \text{ K}$$

$$A_{21} = -1454.904 \text{ K}$$

## 2. Perhitungan Prediksi T-x-y BUBBLE T untuk Kesetimbangan Uap-Cair

Dari parameter biner yang diperoleh dari perhitungan diatas akan diprediksi kurva T-x-y. Langkah-langkah perhitungan BUBBLE T adalah sebagai berikut:

- Menghitung nilai awal T untuk *trial* dengan persamaan:

$$T = \sum x_i T_i^{sat}$$

$$T = x_1 T_1^{sat} + x_2 T_2^{sat}$$

$$T = (0,902)(78.298 \text{ } ^\circ C) + (0,097)(243,03 \text{ } ^\circ C)$$

$$T = 94,37 \text{ } ^\circ C$$

- Menghitung  $P_1^{sat}$  dan  $P_2^{sat}$  dengan menggunakan nilai T yang baru, dengan menggunakan persamaan *Antoine* diperoleh:

$$P_1^{sat} \text{ calc} = 185,09 \text{ kPa}$$

$$P_2^{sat} \text{ calc} = 0,654 \text{ kPa}$$

- Menghitung  $\gamma_i$  untuk masing-masing komponen dengan menggunakan UNIQUAC dengan parameter biner yang didapat:

$$\gamma_1 = 1,005$$

$$\gamma_2 = 0,574$$

- Menghitung nilai  $P_j^{sat}$  dengan persamaan, dimana komponen *j* adalah komponen kunci. Ditetapkan komponen 2 sebagai komponen kunci, sebagai berikut:

$$P_j^{sat} = \frac{P}{\sum x_i \gamma_i (P_i^{sat} / P_j^{sat})}$$

$$P_j^{sat} = 111,24 \text{ kPa}$$

- Menghitung nilai  $T_{baru}$  yang baru dari parameter kunci:

$$T_i^{sat} = \frac{B_i}{A_i - \ln P} - C_i$$

$$T_{baru} = 80,68 \text{ } ^\circ C$$

- Jika  $T_{awal} - T_{baru} < error$  yang ditetapkan, maka  $T_{baru}$  adalah T yang dicari, dan lanjut ke langkah 7 (selanjutnya), jika  $T_{awal} - T_{baru} > error$ , maka ulangi perhitungan dari langkah 1, dengan menjadikan  $T_{baru}$  sebagai T untuk perhitungan dengan perhitungan RMSD T:

Syarat: toleransi nilai *error*  $\Delta T < 0.001$

Dari percobaan ini didapatkan nilai T konvergen pada:

$$T_{\text{awal}} = 94,37 \text{ }^{\circ}\text{C}, \text{ maka}$$

$$T_{\text{calc}} = 80,69 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$RMSD T = \left\{ \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (T_{\text{eksp}} - T_{\text{calc}})^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$RMSD T = 4,962$$

- Menghitung RMSD y dari nilai  $y_1$  dan  $y_2$  dengan persamaan:

$$y_i = \frac{x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}}}{P}$$

$$y_1 = \frac{x_1 \gamma_1 P_1^{\text{sat}}}{P} = \frac{(0.902)(1.0042)(111.31 \text{ kPa})}{(100,9 \text{ kPa})}$$

$$y_1 = 0.9998; y_2 = 0.0002$$

$$RMSD y = \left\{ \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N (y(1)_{\text{eksp}} - y(1)_{\text{calc}})^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

$$RMSD y = 0.017$$

Dengan menggunakan langkah yang sama untuk data percobaan tekanan yang lain.

**(HALAMAN INI SENGAJA DI KOSONGKAN)**





## BIODATA PENULIS



Irwan Hidayatulloh. Dilahirkan di Gresik , 09 Mei 1993 memulai pendidikan formal di TK Muslimat NU Ihyaul Islam Gresik (1997-1999), pendidikan dasar di MI Ihyaul Islam Gresik (1999 – 2005), pendidikan tingkan menengah di MTs Ihyaul Islam Gresik (2005 – 2008) dan melanjutkan pendidikan tingkat menengah atas di SMAN 1 Sidayu Gresik (2008-2011). Selanjutnya penulis menempuh jenjang sarjana di Teknik Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya. Penulis fokus dalam bidang Termodinamika, selama kuliah penulis aktif dalam berbagai kegiatan organisasi dan kegiatan social. Selain itu juga aktif menjadi asisten praktikum di Laboratorium. Penulis juga pernah melakukan kerja praktik di PT Badak Natural Gas Liquefaction, Bontang. Selain itu, penulis memilih “Dimetil eter (DME) dari Gas Alam” sebagai tugas akhir Pra Desain Pabrik. Tugas akhir skripsi penulis yaitu “Keseimbangan Cair-Cair Sistem Quaterner Eugenol (1) +  $\beta$ -caryophyllene (2) + 1-Propanol (3) + Air (4) pada Temperatur 303.15, 313.15, dan 323.15K”. Selanjutnya Pada tahun 2016-2018 penulis diberi kesempatan untuk melanjutkan pendidikan pascasarjana di Teknik Kimia FTI-ITS dan memperoleh beasiswa *freshgraduate* ITS. Penulis telah menyelesaikan tesis yang berjudul PENGUKURAN KESETIMBANGAN UAP-CAIR (VLE) SISTEM BINER ETANOL DAN EUGENOL PADA TEKANAN 400 dan 760 mmHg. Bagian dari tesis ini telah di publikasikan di seminar internasioanal yakni “4th International Seminar on Science and Technology (ISST 2018)”. Penulis menerima saran dan masukan untuk berdiskusi : irhidayatulloh@gmail.com

*“Tidak ada kata usai dalam belajar”*

“감사합니다”

**(HALAMAN INI SENGAJA DI KOSONGKAN)**