

Prosiding Seminar Nasional Penelitian, Pendidikan, dan Penerapan MIPA
Fakultas MIPA, Universitas Negeri Yogyakarta, 16 Mei 2009

PENGUKURAN KONSENTRASI ETANOL PADA CAMPURAN ETANOL-AIR MENGUNAKAN LED NIR

Dorce M. Mogot, Retno Hariyani, Ferdy S. Rondonuwu

Program Studi Fisika, Fakultas Sains dan Matematika, Universitas Kristen Satya Wacana,
Jl. Diponegoro 52-60 Salatiga, 50711, Indonesia. E-mail: ferdy_sr@yahoo.com

Abstrak

Konsentrasi etanol dalam campuran air etanol dengan berbagai konsentrasi diukur menggunakan teknik serapan pada gelombang elektromagnetik di daerah NIR yaitu 1450 nm. LED dengan emisi maksimum pada 1450 nm dilewatkan pada sel sampel dengan panjang lintasan optik 10 mm. Cahaya yang diserap melalui sampel diukur dengan cara membandingkan tegangan keluaran fotodiode sebelum dan setelah sampel dimasukkan dalam sel. Konsentrasi etanol diatur secara sistematis yaitu 5, 10, 15, ..., 100%. Masing-masing nilai serapan pada 1450 nm diukur pada masing-masing konsentrasi untuk mendapatkan kurva kalibrasi. Selanjutnya, kurva kalibrasi digunakan untuk memprediksi konsentrasi etanol pada sampel yang lain. Hasil analisis kurva validasi menunjukkan bahwa konsentrasi nyata dan konsentrasi prediksi NIR adalah konsisten dan akurat. Metode ini berpotensi besar untuk dikembangkan sebagai alat ukur konsentrasi etanol pada skala besar dengan biaya yang sangat murah.

Kata kunci: Prediksi NIR, Konsentrasi etanol-air.

A. PENDAHULUAN

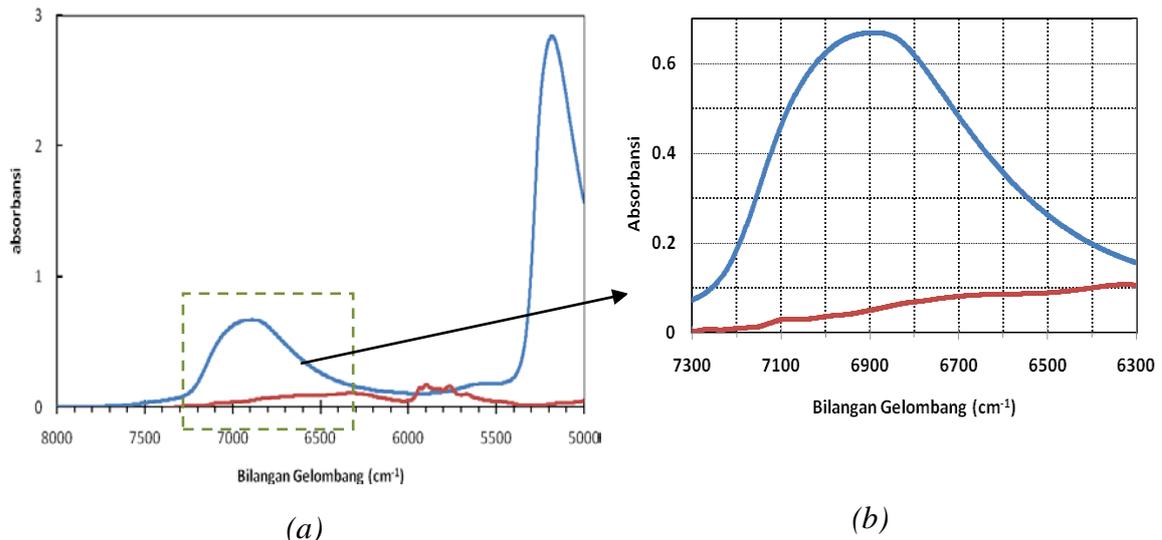
Pengukuran konsentrasi etanol dalam air penting dalam industri minuman, terutama dalam proses produksi. Namun demikian, pengukuran yang akurat dan cepat biasanya membutuhkan waktu relatif lama dibandingkan proses produksi tersebut. Misalnya, dalam industri minuman yang menggunakan teknik fermentasi, konsentrasi etanol perlu dimonitor sehingga, dapat menentukan laju formasi etanol. Disamping itu, penentuan konsentrasi etanol membantu dalam menentukan kapan proses fermentasi tersebut dapat dihentikan. Pada industri penyulingan bioetanol, sering kali konsentrasi bioetanol bervariasi dan tidak dapat diketahui secara cepat. Akibatnya, harga bioetanol yang dihasilkan memiliki mutu yang bervariasi dan berakibat pada rendahnya harga jual. Oleh sebab itu, alat ukur bioetanol yang sederhana dan akurat perlu dirancang.

Paper ini melaporkan desain sederhana alat ukur konsentrasi etanol yang diujicobakan pada campuran etanol-air dengan berbagai konsentrasi. Fokus pada laporan ini adalah bagaimana memanfaatkan gelombang elektromagnetik pada daerah Inframerah dekat (*Near Infrared*, NIR) menggunakan LED (*light emitting diode*) dan fotodiode yang bersesuaian. Teknik yang digunakan adalah dengan melakukan perbandingan intensitas cahaya pada 1450 nm sebelum dan setelah melewati sampel.

B. SPEKTRUM SERAP AIR DAN ETANOL

Vibrasi dan kombinasi vibrasi O-H pada molekul air secara dominan muncul pada daerah infra merah yaitu pada panjang gelombang 2899 nm atau bersesuaian dengan 3450 cm^{-1} [ref.1]. Namun demikian, serapan IR pada panjang gelombang tersebut sangat dominan, sehingga secara praktis hampir tidak ada gelombang elektromagnetik yang dapat lolos pada lapisan air dengan ketebalan 1 mm sekalipun. Dilain pihak overtone dan kombinasi overtone dari vibrasi ini muncul pada daerah NIR ($4000\text{-}10000\text{ cm}^{-1}$) pada panjang gelombang 5155 cm^{-1} (1940 nm) dan 6944 cm^{-1} (1440 nm) dengan tingkat serapan yang sangat memadai untuk analisis air dan konsentrasinya pada campuran tertentu. Overtone ikatan hidrogen O-H terlihat jelas pada daerah *near infrared* $14000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Overtone pertama dan kedua dari ikatan hidrogen O-H pada etanol berada pada panjang

gelombang 7143 dan 10000 cm^{-1} (1400 dan 1000 nm), serta kombinasinya pada 5000 cm^{-1} (2000 nm). Gambar 1 menunjukkan spektrum absorptansi air (garis biru) dan etanol (garis merah) pada bentangan 5000 cm^{-1} (2500 nm) sampai dengan 8000 cm^{-1} (1250 nm). Pita serapan air yang memiliki puncak pada 1450 nm (6897 cm^{-1}) ini bersesuaian dengan kombinasi overtone vibrasi O-H [ref.2]. Garis putus-putus pada gambar yang sama menunjukkan spektrum serap etanol yang mana serapannya sangat lemah atau relatif datar pada bentangan panjang gelombang yang sama. Pada panjang gelombang 6900 cm^{-1} (1449,3 \approx 1450 nm), dapat dilihat perbedaan yang signifikan antara spektrum serap etanol dan air. Dengan demikian, konsentrasi air-etanol dapat terbedakan dengan memonitor tinggi relatif serapan air pada daerah 1450 nm.



Gambar 1. (a) Spektrum serap etanol dan air. Warna biru menunjukkan spektrum serap air dan warna merah menunjukkan spektrum serap etanol. Garis hijau menunjukkan daerah spektrum serap etanol yang lemah jika dibandingkan dengan air. (b) Perbesaran spektrum serap etanol dan air pada daerah sasaran.

Instrumen untuk serapan relatif pada 1450 nm dapat disubstitusikan dengan menggunakan teknik spektroskopi serap gelombang tunggal. Sumber cahayanya dapat menggunakan LED NIR yang bekerja 1450 nm yang dikombinasikan dengan fotodiode NIR yang berfungsi sebagai detektor. Cahaya dari LED mula-mula dilewatkan pada sel sampel, sehingga sebagian cahaya tersebut akan diserap. Selanjutnya, sisa cahaya yang lolos melalui sampel sel dijatuhkan pada fotodiode, sehingga cahaya tersebut membangkitkan arus listrik yang kemudian diubah menjadi tegangan listrik melalui sirkuit tertentu. Besar tegangan yang dibangkitkan bersesuaian dengan jumlah cahaya yang lolos melalui sampel sel. Dengan cara ini besar serapan dapat dianalisis menggunakan hukum Lambert Beer [ref.3]. Dengan menggunakan Hukum Lambert Beer untuk ketebalan sampel yang tetap serta panjang gelombang operasional tunggal, maka nilai absorptansi (A) dapat dituliskan sebagai:

$$A = \log \frac{V}{V_0} \quad (1)$$

Disini V menyatakan tegangan keluaran fotodiode yang dibangkitkan oleh cahaya yang melewati sel sampel yang hanya berisi air murni (tegangan acuan), sedangkan V_0 adalah tegangan keluaran fotodiode yang dibangkitkan oleh cahaya melewati sel sampel yang berisi campuran air-etanol.

C. EKSPERIMENTAL

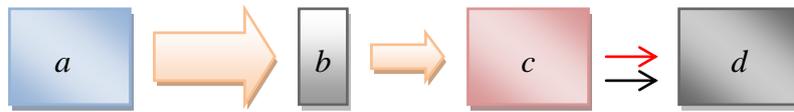
Preparasi sampel

Dua puluh satu sampel campuran air-etanol dengan konsentrasi v/v: 100/0, 95/5, 90/10, ...,0/100 masing-masing dengan volume campuran 100 ml. Sampel dibiarkan pada suhu ruang dengan kondisi tertutup untuk menghindari perubahan konsentrasi akibat penguapan. Dalam percobaan ini digunakan aquades, sedangkan etanol menggunakan etanol dengan tingkat

kemurnian 96 % *spectral grade*. Sebelum dilakukan pengukuran, sampel terlebih dahulu dikocok secara perlahan untuk memastikan bahwa campuran air-etanol adalah merata dan tanpa menimbulkan gelembung-gelembung udara di dalamnya.

Instrumentasi

LED NIR (Thorlabs Ultra Bright NIR LED 1450E) yang beroperasi pada panjang gelombang 1450 ± 50 nm digunakan sebagai sumber cahaya. Suplai tegangan yang dipakai adalah tegangan 5 volt (TTL). Tingkat kecerahan yang dihasilkan pada tegangan operasional ini sebetulnya tidak kritikal mengingat dalam teknik serapan relatif, efek kecerahan sumber akan tereliminasi. Seperti yang ditunjukkan pada skema gambar 2, cahaya dilewatkan pada sebuah kuvet yang memiliki panjang lintasan optis 10 mm. Sebuah fotodioda NIR (Thorlabs, FGA10 InGaAs Photodiode) dengan *spectrum respons* 700 – 1800 nm diletakkan di belakang sel sampel, yang bertujuan untuk menangkap cahaya yang lolos melewati sistem sampel-sel. Fotodioda ini kemudian dirakitkan dengan rangkaian sederhana yang mengkonversi arus menjadi tegangan keluaran yang besar tegangan keluarannya dapat dibaca langsung oleh voltmeter.



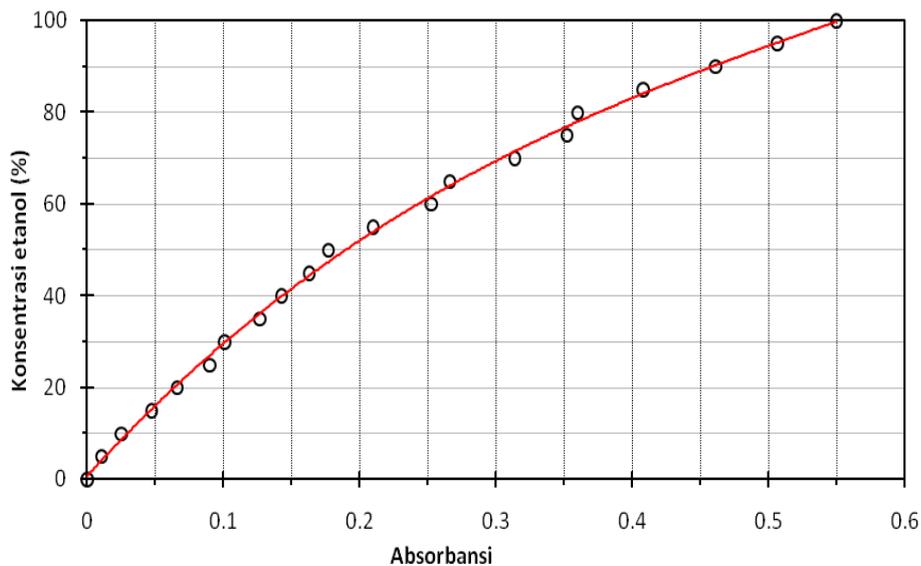
Gambar 2. Skema eksperimen, (a) LED NIR, (b) Sampel etanol, (c) Fotodioda NIR, (d) Multimeter

D. HASIL DAN PEMBAHASAN

Gambar 3 menunjukkan data serapan versus konsentrasi nyata air-etanol yang dihitung menggunakan Persamaan 1 (simbol lingkaran). Dari gambar tersebut, ada hubungan sistematis dengan kecenderungan yang dapat diprediksi. Hubungan antara konsentrasi dan serapan tersebut difit menggunakan fungsi polinomial derajat 3, sehingga diperoleh persamaan

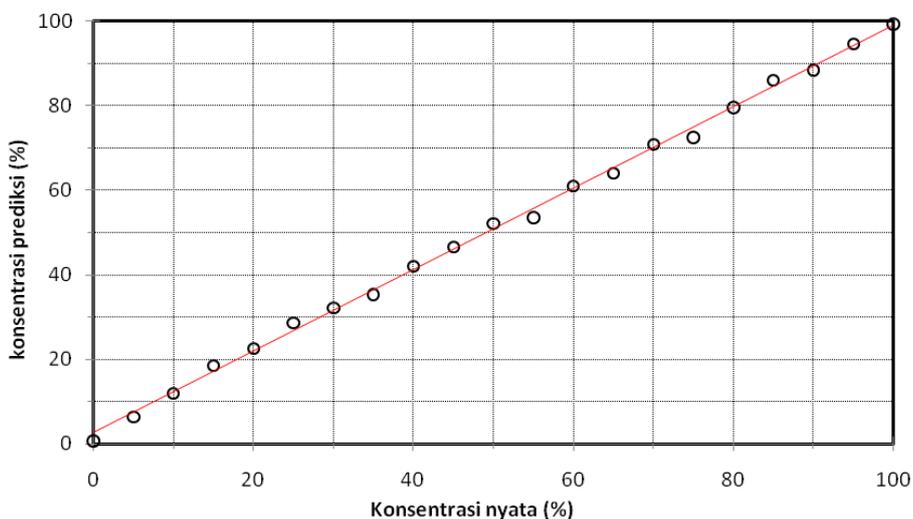
$$K(A) = a_0 + a_1A + a_2A^2 + a_3A^3 \quad (2)$$

dimana A adalah serapan, sedangkan $K(A)$ adalah konsentrasi nyata. Disini konstanta-konstanta optimasi diperoleh $a_0 = 0.753$, $a_1 = 326.1$, $a_2 = -393.6$, $a_3 = 233.2$. Pemilihan fungsi polinom derajat 3 seperti pada Persamaan (2) adalah arbitari dan tidak perlu memiliki arti fisis tertentu. Namun demikian, fungsi ini secara empiris layak untuk menyatakan hubungan sistematis antara serapan versus konsentrasi nyata air-etanol. Persamaan (2) selanjutnya akan digunakan sebagai fungsi prediksi NIR untuk menentukan konsentrasi air-etanol.



Gambar 3. Grafik kalibrasi konsentrasi etanol, lingkaran terbuka merupakan nilai absorbansi air dari masing-masing konsentrasi etanol, garis merah adalah trendline dari nilai.

Untuk menguji validitas fungsi prediksi NIR (Persaman 2), maka dilakukan pengukuran validasi menggunakan 21 sampel dimana konsentrasinya telah diketahui. Nilai serapan (A) dari 21 sampel tersebut mula-mula diukur. Selanjutnya, nilai tersebut dimasukkan pada Persamaan (2) untuk mendapatkan nilai prediksi konsentrasi (K). Nilai konsentrasi melalui prediksi NIR versus nilai konsentrasi nyata ditunjukkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Grafik validasi konsentrasi etanol.

Data uji validasi seperti ditunjukkan pada Gambar (4) difit dengan fungsi linear dan diperoleh persamaan empiris $K_{nyata} = 0.964K_{NIR} + 2.645$. K_{nyata} dan K_{NIR} dinyatakan dalam %. Fungsi ini memiliki nilai kecondongan 0,964 yang menyatakan bahwa prediksi NIR akurat dengan konsistensi tinggi. Nilai *baseline* sebesar 2,6% merupakan kesalahan sistematis dimana konsentrasi etanol murni dalam percobaan berkisar 95–99%.

KESIMPULAN

Konsentrasi air-etanol dilakukan dengan metode serapan menggunakan LED NIR panjang gelombang tunggal yang beroperasi pada 1450 nm yang bersesuaian dengan puncak serapan kombinasi overton vibrasi O–H. Kurva kalibrasi menunjukkan hubungan yang sistematis antara besarnya serapan versus konsentrasi nyata campuran air-etanol. Kurva validasi menunjukkan keterandalan dan konsistensi tinggi antara konsentrasi prediksi NIR dengan konsentrasi nyata. Dengan demikian, penggunaan LED NIR dalam alat ukur konsentrasi air-etanol secara cepat, handal, dan akurat dapat dilakukan.

DAFTAR PUSATAKA

- [1] Bokobza, L. 2002. Origin of Near Infrared Absorption Bands. *Near Infrared Spectroscopy–Principles, Instrumentations, Applications*. H. W. Siesler, Y. Ozaki, S. Kawata, H. M. Heise eds. Weinheim, Germany: John Wiley-VCH. p. 34.
- [2] Ozaki, Y. 2002. Applications in Chemistry, in: *Near Infrared Spectroscopy–Principles, Instrumentations, Applications*. Siesler, H. W., dkk eds. Weinheim, Germany: John Wiley-VCH. p. 180-181.
- [3] Atkins, P. W. 1992. *Molecular Spectroscopy*, chapter 11 in *The Elements of Physical Chemistry*. p. 428-430. UK: Oxford University Press.