

SIMULASI DINAMIKA MOLEKUL PEMISAHAN LARUTAN AIR-ALKOHOL DENGAN CARBON NANOTUBES

Winarto^{1*}, Daisuke Takaiwa², Eiji Yamamoto³, dan Kenji Yasuoka²

¹ Jurusan Teknik Mesin, Fakultas Teknik, Universitas Brawijaya,
Jln. MT Haryono 167, Malang 65145, Indonesia

² Department of Mechanical Engineering, Keio University,
3-14-1 Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama 223-8522, Japan

³ Graduate School of Science and Technology, Keio University,
3-14-1 Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama 223-8522, Japan

(0341) 587710 ext. 6046

E-mail: winarto@ub.ac.id

Abstract

Alcohol such as biomethanol and bioethanol has been considered as an alternative energy resource for fuel of transportation vehicles. This biofuel is produced from biomass through fermentation processes. However, water-alcohol separation to produce anhydrous alcohol from the biomass is still an important issue. This study investigates separation of water-alcohol solutions with carbon nanotubes (CNTs) and an electric field. With the presence of an electric field, water molecules in the CNTs form ordered structures. Formation of the ordered structures strengthens the electrostatic interaction between the water molecules. As a result, water molecules fill the CNTs in preference to alcohol molecules. This produces a strong separation effect for water-alcohol solutions.

Keywords: simulasi dinamika molekul, carbon nanotubes, molekul air, molekul methanol, molekul ethanol, medan listrik

PENDAHULUAN

Biomethanol dan bioethanol merupakan sumber energi alternatif sebagai bahan bakar kendaraan untuk mengurangi penggunaan bahan bahan fossil [1,2]. Sebagai bahan bakar terbarukan (renewable), biomethanol dan bioethanol dapat dihasilkan dari berbagai macam tumbuh-tumbuhan melalui proses fermentasi [3-5]. Alkohol yang dihasilkan dari proses fermentasi masih bercampur dengan air sehingga diperlukan proses pemisahan. Metode yang sudah umum digunakan untuk memisahkan alkohol dengan air adalah distilasi. Akan tetapi proses distilasi ini memerlukan energi yang sangat besar, sehingga diperlukan metode alternatif yang lebih efisien [6]. Banyak metode lain yang telah dikembangkan dan diaplikasikan, misalnya pervaporation [7,8], dan adsorption dengan zeolites [9]. Namun demikian sampai sekarang metode pemisahan larutan air-alkohol masih menjadi topik penting dan dipelajari secara intensif.

Telah diketahui bahwa carbon nanotubes (CNTs) mempunyai sifat-sifat yang unggul meliputi sifat mekanik, elektronik, maupun

kemampuan untuk mentransfer panas. Sifat lain yang sangat menarik adalah kemampuan CNTs mentransfer fluida dengan sangat cepat. Air dapat mengalir melalui CNTs jauh lebih cepat dibandingkan melalui material lain dengan diameter yang sebanding [10,11]. Sifat ini sangat menarik dan menjadikan riset tentang nanofluidic di dalam CNTs sangat intensif dilakukan akhir-akhir ini. Kemampuan CNTs mentrasfer fluida juga sangat potensial untuk diaplikasikan sebagai peralatan berbasis nanofluidics, misalnya desalination membrane untuk pemurnian air laut [12], dan pompa nano [13]. Pemisahan larutan air-alkohol dengan menggunakan CNTs juga sudah mulai banyak dipelajari [14,15].

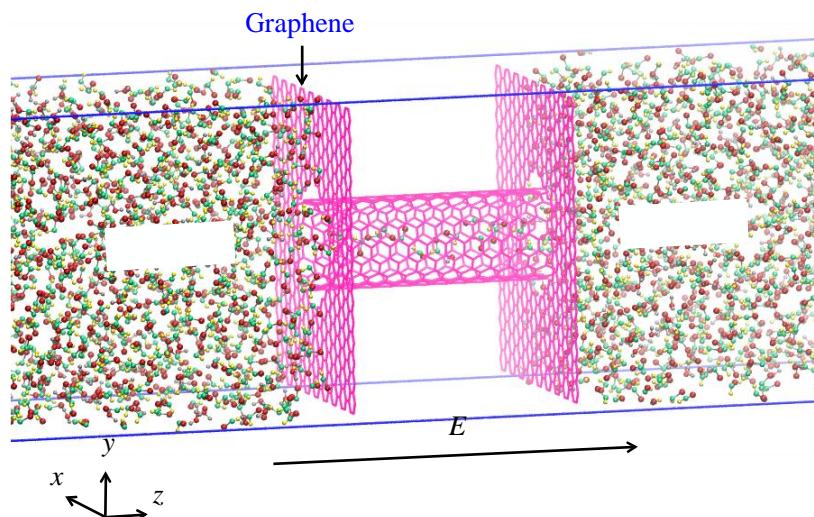
Penelitian ini mempelajari pemisahan larutan air-alkohol menggunakan CNTs dan medan listrik dengan metode simulasi dinamika molekul atau MD (molecular dynamic simulation). Dibawah pengaruh medan listrik, molekul-molekul air di dalam CNTs akan membentuk suatu struktur tertentu yang teratur dan menyebabkan interaksi elektrostatis antar molekul air menjadi lebih kuat. Energi interaksi

elektrostatik ini yang menyebabkan molekul air lebih mudah masuk ke dalam CNTs dibandingkan molekul methanol maupun ethanol. Ini berarti menghasilkan efek pemisahan air dengan alkohol. Yang lebih menarik bahwa efek pemisahan ini lebih kuat dibandingkan tanpa menggunakan medan listrik.

METODOLOGI PENELITIAN

Simulasi dilakukan terhadap sistem yang terdiri dari sebuah CNT, dua graphene, dan reservoir di kedua sisi CNT seperti terlihat pada Gambar 1 [16]. Diameter CNT bervariasi dari 0,81 nm sampai 4,07 nm dan reservoir diisi campuran molekul air dan molekul methanol (atau ethanol) [17,18]. Medan listrik (E) diaplikasi dengan sumbu

Model untuk molekul air adalah SPC, dan untuk molekul methanol serta molekul ethanol menggunakan OPLS-UA model. Semua komponen tersebut dimasukkan ke dalam kotak simulasi. Simulasi dilakukan dengan mengaplikasikan *periodic boundary conditions* ke arah x , y , z dan menggunakan software Gromacs 4.5.5. Simulasi dilakukan pada $NL_x L_y P_z T$ dimana temperatur (T) dijaga pada 300 K dengan metode Nooŕe–Hoover, dan tekanan dalam arah z dijaga pada 0,1 MPa dengan metode Parrinello–Rahman. Interaksi elektrostatik dihitung dengan metode particle mesh Ewald.



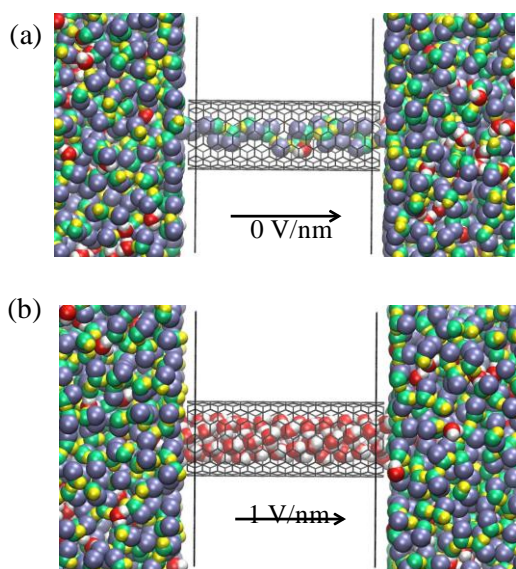
Gambar 1. Sistem simulasi terdiri dari sebuah CNT, dua graphene, dan dua reservoir. Reservoir diisi campuran molekul air dan molekul alkohol (methanol atau ethanol) dan medan listrik (E) searah sumbu z .

HASIL DAN PEMBAHASAN

Gambar 2 menunjukkan hasil simulasi tanpa pengaruh medan listrik (2a) dan dengan medan listrik 1 V/nm (2b) sedangkan reservoir diisi larutan air–methanol. Fraksi molekul air di dalam reservoir 0,19. Tanpa pengaruh medan listrik jumlah molekul methanol di dalam CNT lebih dominan dibandingkan molekul air. Hasil yang sama ditunjukkan apabila reservoir diisi dengan larutan air–ethanol dimana untuk $E = 0$ V/nm jumlah molekul ethanol di dalam CNT lebih dominan dibandingkan

molekul air. Hasil tersebut menunjukkan bahwa dengan 0 V/nm, molekul methanol atau ethanol lebih mudah masuk CNT dibandingkan molekul air. Kondisi ini berarti menghasilkan efek pemisahan larutan air–methanol atau air–ethanol, akan tetapi efek pemisahan tanpa pengaruh medan listrik menjadi lemah apabila diameter CNT bertambah besar. Methanol atau ethanol lebih mudah masuk ke dalam CNT karena interaksi van der Waals antara molekul methanol atau ethanol dengan dinding CNT [18]. Dengan medan listrik 1 V/nm, didapat-

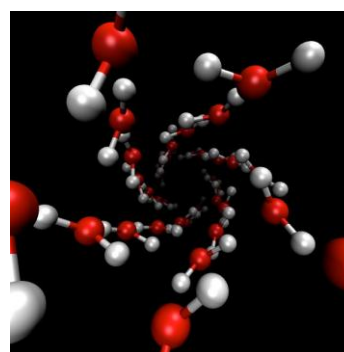
kan hasil yang sangat berbeda yaitu hanya molekul air yang masuk ke dalam CNT meskipun fraksi molekul air di dalam reservoir sangat kecil yaitu hanya 0,19 (Gambar 2b). Hal yang sama juga berlaku bila reservoir diisi dengan larutan air-ethanol dimana hanya molekul air yang masuk CNT apabila diberi medan listrik. Ini menghasilkan efek pemisahan yang kuat dan yang lebih menarik bahwa efek pemisahan dengan medan listrik tidak tergantung terhadap diameter CNT [17,18].



Gambar 2. (a) Simulasi dengan tanpa medan listrik ($E = 0$ V/nm). Molekul air diwakili dengan warna merah untuk atom O dan putih untuk atom H. Sedangkan molekul methanol dengan warna hijau, kuning, dan biru secara berurutan untuk atom O, H, dan methyl. (b) Dengan medan listrik 1 V/nm, hanya molekul air yang masuk ke dalam CNT meskipun konsentrasi air di reservoir sangat kecil. Reprinted from [17] - Published by The Royal Society of Chemistry.

Seperti yang dijelaskan di atas bahwa dengan medan listrik, hanya molekul air yang masuk ke dalam CNT. Gambar 3 menunjukkan struktur molekul air tersebut di dalam CNT (8,8) pada $E = 1$ V/nm. Molekul air membentuk suatu struktur yang sangat teratur yaitu berupa *helical*. Dari studi sebelumnya diketahui bahwa medan listrik merubah struktur air di dalam CNTs

dari struktur yang tidak teratur (*liquid-like structure*) menjadi struktur yang teratur (*solid-like structure*) [16]. Pembentukan struktur teratur yang membuat air lebih mudah masuk ke dalam CNT. Dengan terbentuknya struktur teratur maka interaksi elektrostatik antar molekul air menjadi lebih kuat dan energi interaksi ini yang memfasilitasi air masuk CNT seperti dijelaskan pada paragraf berikut.



Gambar 3. Struktur molekul air di dalam CNT (8,8) dibawah pengaruh medan listrik 1 V/nm. Warna merah menandakan atom oksigen dan putih untuk atom hidrogen. Reprinted from [17] - Published by The Royal Society of Chemistry.

Untuk mengetahui energi interaksi antar molekul air di dalam CNT, dilakukan simulasi dengan mengisi reservoir hanya dengan molekul air. Tabel 1 menunjukkan rata-rata energi potensial Coulomb per molekul air di dalam reservoir dan CNT (8,8). Dengan medan listrik 1 V/nm, rata-rata energi potensial Coulomb per molekul air di dalam CNT lebih rendah dibandingkan tanpa medan listrik ($E = 0$ V/nm). Misalnya dengan model molekul air SPC rata-rata energi potensial Coulomb di dalam CNT turun dari -85.07 kJ/mol pada $E = 0$ V/nm menjadi -115.71 kJ/mol bila diberi medan listrik 1 V/nm. Demikian juga untuk model molekul air TIP3P dan TIP4P, rata-rata energi potensial Coulomb di dalam CNT akan turun apabila diberi medan listrik. Ini mengindikasikan bahwa gaya tarik-menarik elektrostatik antar molekul air lebih kuat dengan adanya medan listrik. ΔU pada kolom kelima Table 1 adalah selisih antara energi di CNT dan di reservoir. Nilai ΔU semakin kecil dan menjadi negatif dengan

adanya medan listrik 1 V/nm. Ini berarti energi potensial Coulomb di dalam CNT lebih kecil dibandingkan di dalam reservoir. Hal tersebut mengindikasikan bahwa energi interaksi elektrostatis antar molekul air berperan sebagai *driving energy* yang memfasilitasi molekul air di dalam reservoir masuk ke dalam CNT. Energi interaksi elektrostatis antar molekul lebih tergantung terhadap struktur molekul daripada diameter CNT. Ini yang menyebabkan efek pemisahan larutan alkohol-air dengan medan listrik tidak tergantung pada diameter CNT. Efek pemisahan akan tetap didapatkan meskipun diameter CNT bertambah besar. Tidak ada perbedaan nilai ΔU yang signifikan untuk model molekul air SPC, TIP3P, dan TIP4P. Ini menandakan bahwa efek pemisahan dengan medan listrik tidak secara signifikan tergantung dari pemilihan model molekul air.

Tabel 1. Rata-rata energi potensial Coulomb per molekul air di dalam reservoir (Res.) dan di dalam CNT. ΔU merupakan selisih dari energi di CNT dan di reservoir, $\Delta U = U_{\text{CNT}} - U_{\text{res}}$. Simulasi dilakukan dengan mengisi reservoir hanya dengan molekul air, dengan model SPC, TIP3P, dan TIP4P.

E [V/nm]	Molekul	Res. [kJ/mol]	CNT [kJ/mol]	ΔU [kJ/mol]
0	SPC	-97.20	-85.07	12.13
	TIP3P	-91.95	-81.02	10.93
	TIP4P	-97.43	-93.47	3.96
1	SPC	-97.30	-115.71	-18.41
	TIP3P	-92.20	-112.44	-20.24
	TIP4P	-97.51	-113.88	-16.37

KESIMPULAN

Dengan medan listrik, molekul air lebih mudah masuk ke dalam CNT dibandingkan molekul methanol atau molekul ethanol. Ini berarti menghasilkan efek pemisahan untuk larutan air-alkohol. Dengan adanya medan listrik, molekul air akan membentuk struktur teratur (*solid-like structure*) di dalam CNT. Terbentuknya struktur ini akan memperkuat interaksi elektrostatis antar molekul air. Energi karena interaksi elektrostatis antar

molekul ini yang berperan menghasilkan efek pemisahan untuk larutan alkohol-air.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] M. Barinaga, 1987, California introduces methanol for cars in pollution fight, *Nature*, vol. 327, pp. 361
- [2] W. Yanju, L. Shenghua, L. Hongsong, Y. Rui, L. Jie and W. Ying, 2008, Effects of methanol/gasoline blends on a spark ignition engine performance and emissions, *Energy and Fuels*, vol. 22, pp. 1254-1259
- [3] L. R. Lynd, J. H. Cushman, R. J. Nichols and C. E. Wyman, 1991, Fuel ethanol from cellulosic biomass, *Science*, vol. 251, pp. 1318-1323
- [4] M. Wang, X. Pan, X. Xia, B. Xi and L. Wang, 2015, Environmental sustainability of bioethanol produced from sweet sorghum stem on saline-alkali land, *Bioresour Technol*, vol. 187, pp. 113-119
- [5] H. Chen, D. Zhou, G. Luo, S. Zhang and J. Chen, 2015, Macroalgae for biofuels production: Progress and perspectives, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 47, pp. 427-437
- [6] S. Kumar, N. Singh and R. Prasad, 2010 Anhydrous ethanol: A renewable source of energy, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 14, pp. 1830-1844
- [7] L. M. Vane, 2005, A review of pervaporation for product recovery from biomass fermentation processes, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 80, pp. 603-629
- [8] X. Feng and R. Y. M. Huang, 1997, Liquid separation by membrane pervaporation: a review, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 36, pp. 1048-1066
- [9] J. Z. Yang, Q. L. Liu and H. T. Wang, 2007, Analyzing adsorption and diffusion behaviors of ethanol/water through silicalite membranes by molecular simulation, *Journal of Membrane Science*, vol. 291, pp. 1-9

- [10] G. Hummer, J. C. Rasaiah, and J. P. Noworyta, 2001, Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube, *Nature*, vol. 414, pp. 188-190
- [11] M. Majumder, N. Chopra, R. Andrew, and B. J. Hinds, 2005, Enhanced flow in carbon nanotubes, *Nature*, vol. 438, pp. 44
- [12] M. E. Suk and N. R. Aluru, 2009, Effect of induced electric field on single-file reverse osmosis, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 11, pp. 8614-8619
- [13] K. F. Rinne, S. Gekle, D. J. Bonthuis, and R. R. Netz, 2012, Nanoscale pumping of water by AC electric fields, *Nano Letters*, vol. 12, pp. 1780-1783
- [14] J. Zheng, E. M. Lennon, H.-K. Tsao, Y.-J. Sheng and S. Jiang, 2005, Transport of a liquid water and methanol mixture through carbon nanotubes under a chemical potential gradient, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 122, pp. 214702
- [15] W.-H. Zhao, B. Shang, S.-P. Du, L.-F. Yuan, J. Yang and X. C. Zeng, 2012, Highly selective adsorption of methanol in carbon nanotubes immersed in methanol-water solution, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 137, pp. 034501
- [16] Winarto, D. Takaiwa, E. Yamamoto and K. Yasuoka, 2015, Structures of water molecules in carbon nanotubes under electric fields, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 142, pp. 124701
- [17] Winarto, D. Takaiwa, E. Yamamoto and K. Yasuoka, 2015, Water-methanol separation with carbon nanotubes and electric fields, *Nanoscale*, vol. 7, pp. 12659
- [18] Winarto, D. Takaiwa, E. Yamamoto, and K. Yasuoka, 2016, Separation of water-ethanol solutions with carbon nanotubes and electric fields, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, pp. 33310.