

**STUDI PEMUNGUTAN ASAM TEREFTALAT (TA)
DARI LIMBAH CAIR INDUSTRI KAIN POLIESTER
DENGAN METODE KRISTALISASI**

DISERTASI



**Bekti Marlana
NIM 18/435505/STK/00708**

**PROGRAM STUDI DOKTOR TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNIK
UNIVERSITAS GADJAH MADA
YOGYAKARTA
2023**

**STUDI PEMUNGUTAN ASAM TEREFTALAT (TA)
DARI LIMBAH CAIR INDUSTRI KAIN POLIESTER
DENGAN METODE KRISTALISASI**

Disertasi untuk memperoleh gelar Doktor

**Bekti Marlana
NIM 18/435505/STK/00708**

PERSETUJUAN TIM PROMOTOR

Tim Promotor menyetujui naskah disertasi:

Nama : Bekti Marlana
NIM : 18/435505/STK/00708
Judul (Bahasa Indonesia) : Studi Pemungutan Asam Tereftalat (TA) dari Limbah Cair Industri Kain Poliester dengan Metode Kristalisasi
Judul (Bahasa Inggris) : The Study of Terephthalic Acid (TA) Recovery from Polyester Fabric Wastewater by Crystallization

Tim Promotor

Tanda tangan dan tanggal

Prof. Ir. Rochmadi, SU., Ph.D., IPU.
(Promotor)



28
07 2023

Prof. Ir. Hary Sulisty, SU., Ph.D., IPU.
(Ko-promotor)



28
07 2023

PERSETUJUAN TIM PENGUJI

Tim Penguji menyetujui naskah disertasi:

Nama : Bekti Marlana
NIM : 18/435505/STK/00708
Judul (Bahasa Indonesia) : Studi Pemungutan Asam Tereftalat (TA) dari Limbah Cair Industri Kain Poliester dengan Metode Kristalisasi
Judul (Bahasa Inggris) : The Study of Terephthalic Acid (TA) Recovery from Polyester Fabric Wastewater by Crystallization

Yang telah diperbaiki sesuai saran dari Tim Penguji Ujian Tertutup.

Tim Penguji

Tanda tangan dan tanggal

Ahmad Tawfiequrrahman Y. ST., MT., D.Eng. IPM.
Ketua Tim Penguji




Prof. Ir. Rochmadi, SU., Ph.D., IPU.
Anggota Tim Penguji



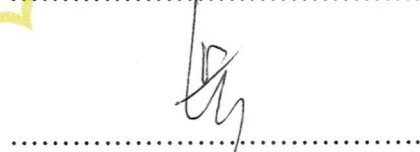
Prof. Ir. Hary Sulisty, SU., Ph.D., IPU.
Anggota Tim Penguji



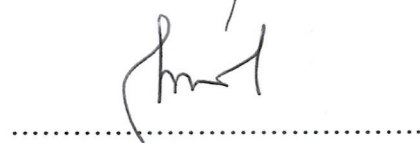
Prof. Dr. Ir. Sarto, M.Sc., IPU, ASEAN Eng.
Anggota Tim Penguji



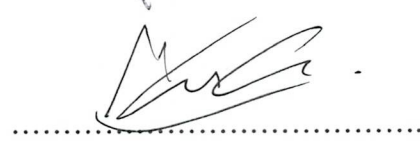
Ir. Rochim Bakti Cahyono, S.T., M.Sc., Ph.D. IPM
Anggota Tim Penguji



Dr. Dwi Ardiana Setyawardhani, ST., MT.
Anggota Tim Penguji



Maulana Gilar Nugraha, ST., M.Eng., Ph.D.
Anggota Tim Penguji



PERNYATAAN BEBAS PLAGIASI

Saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Bekti Marlana
NIM : 18/435505/STK/00708
Tahun terdaftar : 2018
Program Studi : Teknik Kimia
Fakultas : Teknik

Menyatakan bahwa dalam dokumen ilmiah Disertasi ini tidak terdapat bagian dari karya ilmiah lain yang telah diajukan untuk memperoleh gelar akademik di suatu lembaga Pendidikan Tinggi, dan juga tidak terdapat karya atau pendapat yang pernah ditulis atau diterbitkan oleh orang/lembaga lain, kecuali yang secara tertulis disitasi dalam dokumen ini dan disebutkan sumbernya secara lengkap dalam daftar pustaka.

Dengan demikian saya menyatakan bahwa dokumen ilmiah ini bebas dari unsur plagiasi dan apabila dokumen ilmiah Disertasi ini di kemudian hari terbukti merupakan plagiasi dari hasil karya penulis lain dan/atau dengan sengaja mengajukan karya atau pendapat yang merupakan hasil karya penulis lain, maka penulis bersedia menerima sanksi akademik dan/atau sanksi hukum yang berlaku.

Yogyakarta, 29 Mei 2023



Bekti Marlana
18/435505/STK/00708

PRAKATA

Segala puji bagi Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan naskah disertasi dengan judul “Studi Pemungutan Asam Tereftalat (TA) dari Limbah Cair Industri Kain Poliester dengan Metode Kristalisasi”. Disertasi ini disusun sebagai salah satu syarat untuk memperoleh derajat Doktor pada Program Studi Doktor Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada.

Dalam kesempatan ini, dengan segala hormat dan kerendahan hati, penulis ingin mengucapkan terimakasih kepada :

1. Bapak Prof. Ir. Rochmadi, S.U., Ph. D. selaku Promotor yang telah memberikan masukan, arahan dan bimbingan selama proses penelitian, publikasi serta penyusunan disertasi
2. Bapak Prof. Hary Sulisty, SU., Ph. D. selaku Co Promotor yang telah memberikan masukan, arahan dan bimbingan selama proses penelitian, publikasi serta penyusunan disertasi
3. Bapak Prof. Dr. Ir. Sarto, M.Sc. selaku Ketua Program Studi Doktor Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Gadjah Mada
4. Bapak Ir. Ahmad Tawfiequrrahman Yuliansyah, S.T., M.T., D.Eng., selaku Ketua Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Gadjah Mada
5. Bapak Sidik Herman selaku Kepala Balai Besar Standarisasi Jasa Pencegahan Pencemaran Industri yang telah memfasilitasi sarana laboratorium untuk penelitian.
6. Ibu Sudarni dan Bapak Sarni Martono yang telah mengasuh dan mendidik serta selalu mendoakan.
7. Bapak Nurkholis, suami serta Nizar dan Nadia, anak-anakku yang telah memberikan dukungan, doa dan kasih sayang.
8. Rekan-rekan program studi Doktor Teknik Kimia Angkatan 2018.
9. Seluruh staf Departemen Teknik Kimia Universitas Gadjah Mada
10. Rekan-rekan laboratorium litbang BBSJPPI atas semua bantuannya.
11. Semua pihak yang telah membantu

Penulis menyadari di dalam naskah disertasi ini masih terdapat banyak kekurangan. Oleh karena itu, penulis berharap adanya saran dan kritik yang bersifat konstruktif guna hasil yang lebih baik di masa yang akan datang. Semoga naskah disertasi ini dapat memberikan manfaat bagi para pembaca.

Yogyakarta, Mei 2023

Bekti Marlana
18/435505/STK/00708

DAFTAR ISI

COVER	i
JUDUL	ii
PERSETUJUAN TIM PROMOTOR	iii
PERSETUJUAN TIM PENGUJI	iv
PERNYATAAN BEBAS PLAGIASI	v
PRAKATA	vi
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR TABEL	x
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR LAMPIRAN	xiii
DAFTAR ARTI LAMBANG DAN SINGKATAN	xiv
INTISARI	xvi
ABSTRACT	xvii
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan dan Batasan Masalah	2
1.3 Keaslian Penelitian	3
1.4 Tujuan Penelitian	6
1.5 Manfaat Penelitian	6
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	7
2.1 Poli Etilen Tereftalat	7
2.2 Proses Hidrolisis Alkali Poliester	7
2.3 Limbah Cair Proses Hidrolisis Alkali Poliester	8
2.4 Pemungutan Kembali TA dari Limbah Cair dan Pemurnian TA	9
2.5 Asam Tereftalat (TA)	11
2.6 Kristalisasi	13
2.7 Sifat dan karakter kristal	15
2.8 Reaktivitas TA (Reaksi antara TA dengan DGEBA)	16
2.9 Landasan Teori	17
2.9.1 Reaksi Kimia	18
2.9.2 Kestimbangan Ion dalam Larutan	18
2.9.3 Kristalisasi	19
2.9.4 Reaksi TA & DGEBA	22

2.9.5	Kelarutan TA.....	25
2.10	Hipotesis	26
BAB III METODE PENELITIAN		27
3.1.	Bahan Penelitian.....	27
3.2.	Rangkaian Alat Penelitian.....	28
3.3.	Cara Kerja	29
3.3.1.	Penyiapan Bahan Baku	29
3.3.2.	Pemurnian dengan kristalisasi dengan reaksi kimia	29
3.3.3.	Pemurnian dengan kristalisasi pendinginan	30
3.3.4.	Karakterisasi TA hasil pemurnian	30
3.3.5.	Uji reaktivitas TA dengan DGEBA	31
3.4.	Pengamatan dan pengukuran	31
3.5.	Interpretasi Data	32
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN		33
4.1	Penyiapan TA Kasar	33
4.1.1	Karakteristik Limbah Cair	33
4.1.2	Pengendapan TA dari limbah cair	34
4.1.3	Karakteristik TA Kasar	35
4.2	Pemurnian TA dengan Kristalisasi Reaktif.....	36
4.2.1	Keseimbangan ion tereftalat.....	36
4.2.2	Hasil kristal TA yang terbentuk	38
4.2.3	Distribusi ukuran kristal TA	48
4.3	Pemurnian TA dengan kristalisasi pendinginan	56
4.4.1	Hasil kristal TA yang terbentuk	59
4.4.2	Distribusi Kristal TA	61
4.4	Reaktivitas TA	63
4.4.1	Model Reaksi TA dengan DGEBA	64
4.4.2	Reaktivitas TA.....	69
4.5	Karakteristik Hasil TA	74
4.5.1	Kelarutan	76
4.5.2	Titik Lebur.....	82
4.5.3	Morfologi dan komposisi kimia permukaan.....	83
4.5.4	Gugus Fungsional.....	85
4.5.5	Struktur kristal.....	86
4.5.6	Rapat curah	87
4.6	Karakteristik Fisik Oligomer TA dan DGEBA.....	88



BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....	91
5.1 KESIMPULAN.....	91
5.2 SARAN	91
REFERENSI.....	92
LAMPIRAN	100

DAFTAR TABEL

Tabel 1.1. Penelitian Pemungutan Kembali TA.....	4
Tabel 2.1 Pemungutan dan Pemurnian TA	10
Tabel 2.2. Struktur kristal TA.	11
Tabel 2.3 Syarat mutu asam tereftalat murni (SNI 06-2153-1991).....	12
Tabel 2.4. Distribusi ukuran.....	16
Tabel 4.1. Karakteristik limbah cair.....	33
Tabel 4.2. Pengaruh adsorpsi karbon terhadap TA.....	34
Tabel 4.3. Karakteristik TA Kasar.....	35
Tabel 4.4. Massa TA pada pH konstan dengan variasi pH 5, 4 dan 3.	39
Tabel 4.5. Massa TA pada variasi konsentrasi larutan sekunder.....	41
Tabel 4.6. Konsentrasi TA terlarut pada variasi konsentrasi larutan sekunder.....	42
Tabel 4.7. Massa TA pada variasi kecepatan volumetrik larutan sekunder.....	43
Tabel 4.8. Konsentrasi TA terlarut pada variasi kecepatan volumetrik larutan sekunder. ..	44
Tabel 4.9. Massa TA pada variasi suhu.....	45
Tabel 4.10. Konsentrasi TA terlarut dalam larutan pada variasi suhu.....	46
Tabel 4.11. Massa TA pada variasi kecepatan putaran pengaduk.....	47
Tabel 4.12. Konsentrasi TA terlarut variasi kecepatan putaran pengaduk.....	48
Tabel 4.13. Kelarutan TA sebagai fungsi suhu.....	59
Tabel 4.14. Massa kristal TA pada variasi suhu pendinginan.....	59
Tabel 4.15 Rendemen TA.....	60
Tabel 4.16 Nilai konstanta kecepatan reaksi model.....	71
Tabel 4.17. Analisis Multivariat.....	73
Tabel 4.18. Karakteristik TA hasil pemurnian dengan kristalisasi reaktif dan pendinginan.	75
Tabel 4.19. Nilai entalpi pelarutan TA dalam air.....	76
Tabel 4.20. Nilai kelarutan (fraksi mol) TA dalam pelarut DMAc.....	78
Tabel 4.21. Nilai parameter untuk model Apleblat dan λh	79
Tabel 4.22. Nilai parameter model λh kelarutan TA dalam DMAc.....	79
Tabel 4.23. Entalpi, entropi dan energi bebas Gibbs pelarutan TA fungsi suhu.....	80
Tabel 4.24. Entalpi TA perhitungan plot van't Hoff.....	81
Tabel 4.25. Titik lebur TA.....	82
Tabel 4.26. Komposisi kimia TA hasil analisis EDX.....	84
Tabel 4.27. Rapat curah TA.....	87
Tabel 4.28. Hasil analisis kuat tarik.....	89

DAFTAR GAMBAR

Gambar 1.1 Produsen serat poliester terbesar dunia tahun 2015	1
Gambar 2.1. Struktur kimia Poli Etilen Tereftalat.	7
Gambar 2.2. Model polimorph kristal TA.....	11
Gambar 2.3. Kurva kelarutan jenuh dan lewat jenuh.	13
Gambar 2.4. Pertumbuhan pada antar muka kristal-larutan.	15
Gambar 2.5. Skema reaksi antara di epoksi dengan asam di karboksilat.....	17
Gambar 2.6 Hubungan antara kondisi lewat jenuh dengan kecepatan nukleasi, kecepatan pertumbuhan dan ukuran kristal rata-rata.	20
Gambar 3.1. Tahapan Penelitian.	27
Gambar 3.2. Rangkaian alat kristalisasi <i>batch</i>	28
Gambar 3.3. Rangkaian alat polimerisasi.....	29
Gambar 4.1. Konsentrasi ionik spesies dalam larutan 1 M Na ₂ TP fungsi pH.	36
Gambar 4.2. Konsentrasi kesetimbangan TA berdasarkan model termodinamika.	37
Gambar 4.3. a) Massa kristal TA dan b) peningkatan massa TA pada variasi pH.....	40
Gambar 4.4 a) Massa endapan TA dan b) peningkatan massa TA variasi konsentrasi.	42
Gambar 4.5. a) Massa endapan TA dan b) peningkatan massa TA pada variasi kecepatan volumetrik larutan sekunder.	43
Gambar 4.6. (a) Massa endapan TA dan (b) peningkatan massa TA pada variasi suhu reaksi.	46
Gambar 4.7. a) Massa endapan TA dan b) peningkatan massa TA pada variasi kecepatan putaran pengaduk.	47
Gambar 4.8. Distribusi kristal pada pH 5, suhu 30°C dan konsentrasi larutan sekunder 0,5 M variasi waktu.	49
Gambar 4.9. Pengamatan fluktuasi pH pada a) pH 5, b) pH 4, c) pH 3.	50
Gambar 4.10 Pengaruh pH terhadap a) distribusi ukuran, b) ukuran rerata kristal dan c) ukuran rerata terpankang kristal	51
Gambar 4.11. a) Distribusi ukuran kristal dan b) ukuran rerata kristal variasi konsentrasi larutan sekunder.	53
Gambar 4.12. a) Distribusi ukuran kristal dan b) ukuran rerata kristal variasi kecepatan umpan larutan sekunder.	54
Gambar 4.13. a) Distribusi ukuran kristal dan b) ukuran rerata kristal variasi suhu reaksi.	54
Gambar 4.14 a) Distribusi ukuran kristal dan b) ukuran rerata kristal variasi kecepatan pengadukan.	55
Gambar 4.15. a) Distribusi ukuran kristal dan b) ukuran rerata kristal variasi waktu.	57
Gambar 4.16 Massa endapan TPA pada pendinginan dari 70 ke 35°C dengan variasi kecepatan pengadukan dan waktu.....	57
Gambar 4.17. Massa TA variasi waktu pengamatan.....	58
Gambar 4.18 Kristalisasi pendinginan bertahap.	58
Gambar 4.19. Distribusi ukuran kristal TA kasar pada kristalisasi pendinginan fungsi suhu.	61
Gambar 4.20. Distribusi ukuran kristal TA-Re pada kristalisasi pendinginan fungsi suhu.	61
Gambar 4.21. Distribusi ukuran kristal PTA pada kristalisasi pendinginan fungsi suhu....	62



Gambar 4.22. Ukuran kristal rerata TA fungsi suhu kristalisasi.....	62
Gambar 4.23. Pengaruh proses penurunan suhu dan suhu tetap terhadap super saturasi. ..	63
Gambar 4.24. Konsentrasi asam (mgek/g) pada reaksi TA kasar dengan DGEBA pada berbagai suhu dan model.	66
Gambar 4.25. Konsentrasi asam (mgek/gr) pada reaksi TA reaktif dengan DGEBA pada berbagai suhu dan model	67
Gambar 4.26. Konsentrasi asam (mgek/g) reaksi TA pendinginan dengan DGEBA pada berbagai suhu.	68
Gambar 4.27. Konsentrasi asam (mgek/g) pada reaksi PTA dengan DGEBA pada berbagai suhu dan model.	69
Gambar 4.28. a. log kelarutan TA pada berbagai suhu dan b. van't Hoff plot.	76
Gambar 4.29. Kelarutan TA dalam DMAc fungsi suhu.	77
Gambar 4.30. Kelarutan TA dalam DMAc dengan model Apelblat dan λh	80
Gambar 4.31. Plot vant Hoff kelarutan TA dalam DMAc.	81
Gambar 4.32. Termogram DSC TA.	82
Gambar 4.33. Morfologi TA kristalisasi reaktif (a) TA kasar perbesaran 3000, (b) TA kasar perbesaran 10.000, (c) TA-R perbesaran 3000, (d) TA-R perbesaran 10.000.	83
Gambar 4.34. Morfologi TA hasil kristalisasi pendinginan dari umpan (a) TA kasar, (b) TA-Re 1, (c) TA-Re 2, (d) PTA.	83
Gambar 4.35. Morfologi PTA (a) perbesaran 1.500, (b) perbesaran 3.000, (c) perbesaran 5.000, (d) perbesaran 10.000.	84
Gambar 4.36. Kurva FTIR TA.	85
Gambar 4.37. Kurva XRD TA.	86
Gambar 4.38. Perbandingan volume TA Kasar, TA-R, TA-C dan PTA.	87
Gambar 4.39. Sampel uji kuat tarik dan uji kekerasan.....	88
Gambar 4.40. Hasil analisis kekerasan.....	89
Gambar 4.41. Perbandingan nilai skala kekerasan pada plastik.....	90



UNIVERSITAS
GADJAH MADA

Studi Pemungutan Asam Tereftalat (TA) dari Limbah Cair Industri Kain Poliester dengan Metode Kristalisasi

Bekti Marlana, Prof. Ir. Rochmadi, SU., Ph.D., IPU.; Prof. Ir. Hary Sulisty, SU., Ph.D., IPU.

Universitas Gadjah Mada, 2023 | Diunduh dari <http://etd.repository.ugm.ac.id/>

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. Analisis TA	100
Lampiran 2. Perhitungan Termodinamika Kristalisasi Reaktif	112
Lampiran 3. Perhitungan Model Reaksi TA dengan DGEBA	114

DAFTAR ARTI LAMBANG DAN SINGKATAN

A	: luas permukaan (cm^2)
A_{hom}	: faktor frekuensi nukleasi homogen (jumlah nuclei $\text{cm}^{-3} \text{det}^{-1}$)
A_{het}	: faktor frekuensi nukleasi heterogen (jumlah nuclei $\text{cm}^{-3} \text{det}^{-1}$)
b	: order kinetik nukleasi
B	: kecepatan nukleasi (jumlah $\text{cm}^{-3} \text{det}^{-1}$)
B_{hom}°	: kecepatan nukleasi homogen
B_{het}°	: kecepatan nukleasi heterogen
B_0	: kecepatan nukleasi berdasarkan volume operasional total kristaliser
C_A	: konsentrasi monomer A (mol dm^{-3})
C_B	: konsentrasi monomer B (mol dm^{-3})
C_{A0}	: konsentrasi A awal (mol dm^{-3})
c	: konsentrasi saat tertentu (g cm^{-3})
c^*	: konsentrasi jenuh kesetimbangan (g cm^{-3})
c_i	: konsentrasi solute di larutan pada interface kristal-larutan
g	: order kinetik pertumbuhan
G	: kecepatan pertumbuhan kristal linear (cm det^{-1})
k	: konstanta kecepatan reaksi polimerisasi (det^{-1})
kd	: koefisien transfer massa difusi
kr	: konstanta laju reaksi permukaan (integrasi)
k_G	: koefisien pertumbuhan kristal
k_g	: konstanta kinetika pertumbuhan
k_N	: koefisien kecepatan nukleasi
k_n	: konstanta kinetika nukleasi
L	: ukuran kristal (cm)
m_T	: densitas suspensi kristal (g cm^{-3})
n	: populasi partikel pada ukuran tertentu per unit volume (jumlah cm^{-4})
n	: populasi partikel ukuran tertentu berdasarkan volume total (jumlah cm^{-1})
n_0	: populasi inti berdasarkan volume operasional total kristaliser (jumlah cm^{-1})
N	: jumlah total partikel (jumlah)
p	: konversi fraksional monomer
R_0	: kecepatan/laju perubahan konsentrasi monomer per satuan waktu per volum
R	: konstanta gas ($8,315 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
t	: waktu (det)
T	: suhu (K)
V	: volume suspensi (cm^3)
W	: massa kristal terbentuk (g)



Studi Pemungutan Asam Tereftalat (TA) dari Limbah Cair Industri Kain Poliester dengan Metode Kristalisasi

Bekti Marlana, Prof. Ir. Rochmadi, SU., Ph.D., IPU.; Prof. Ir. Hary Sulisty, SU., Ph.D., IPU.

Universitas Gadjah Mada, 2023 | Diunduh dari <http://etd.repository.ugm.ac.id/>

UNIVERSITAS
GADJAH MADA

- α : faktor bentuk volume kristal
- $f(\varphi)$: penurunan hambatan energi nukleasi karena adanya fase padatan asing
- γ : tegangan permukaan
- η : viskositas ($\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-1}$)
- σ : lewat jenuh relatif
- $\Delta\mu$: perubahan potensi kimia
- ρ_1 : densitas cairan (g cm^{-3})
- ρ_c : densitas kristal (g cm^{-3})

INTISARI

Pemungutan asam tereftalat (TA) dari limbah cair proses *finishing* kain poliester merupakan salah satu upaya pengelolaan dengan memanfaatkan kembali limbah menjadi bahan baku industri. Penelitian ini bertujuan untuk memungut dan memurnikan TA dari limbah cair proses pengurangan berat dengan cara kristalisasi serta karakterisasi kristal TA yang terbentuk dari kedua metode tersebut. Kristal TA juga diuji reaktivitasnya dengan resin epoksi berupa Di Glycidil Ether Bisphenol A (DGEBA).

TA kasar dipungut dengan menambahkan asam ke dalam limbah cair. TA kasar dimurnikan dengan dua metode yaitu kristalisasi reaktif dan kristalisasi pendinginan. Pada kristalisasi reaktif, TA kasar direaksikan dengan larutan NaOH menjadi larutan Na₂TP yang kemudian diasamkan dengan H₂SO₄ sampai mencapai pH target. Dilanjutkan dengan penambahan larutan H₂SO₄ dan larutan sekunder Na₂TP dengan konsentrasi yang sama pada pH tetap. Kristal TA yang terbentuk kemudian dipisahkan dan dikeringkan. Dipelajari pengaruh waktu, pH, konsentrasi larutan sekunder, kecepatan volume reaktan, suhu kristalisasi dan kecepatan pengadukan terhadap distribusi ukuran dan massa kristal TA.

Pemurnian dengan kristalisasi pendinginan dilakukan dengan melarutkan TA kasar dalam Dimethyl Acetamide (DMAc) pada suhu 90°C sampai jenuh, kemudian larutan jenuh difiltrasi pada suhu tetap. Filtrat jenuh kemudian diturunkan suhunya sampai 70°C dengan pendinginan alami, kemudian suhu dijaga tetap dengan menggunakan *waterbath* selama dua jam, selanjutnya difiltrasi. Kristal yang terbentuk dikeringkan, sedangkan filtrat kemudian diproses kembali seperti langkah sebelumnya yaitu diturunkan suhunya sebesar 10 °C kemudian suhu dijaga tetap konstan selama dua jam. Proses tersebut diulangi kembali sampai suhu pendinginan mencapai 30°C. Distribusi ukuran dan massa kristal TA digunakan untuk mengevaluasi pengaruh metode pendinginan dan kemurnian kristal pada proses ini.

Hasil percobaan menunjukkan bahwa kristalisasi reaktif terjadi sangat cepat. Variabel waktu, pH, kecepatan volume reaktan, suhu, dan laju pengadukan tidak berpengaruh nyata terhadap ukuran kristal rerata. Sementara itu, konsentrasi reaktan berpengaruh positif terhadap ukuran kristal TA. Rata-rata ukuran kristal pada pada konsentrasi 0,5, 0,3 dan 0,1 M masing-masing adalah 7,57, 3,24 dan 3,09 µm. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kristalisasi reaktif cenderung menghasilkan kristal dengan ukuran yang halus. Hal ini disebabkan oleh laju nukleasi yang tinggi dibandingkan dengan pertumbuhan. Hasil kristalisasi pendinginan menunjukkan bahwa ukuran kristal dipengaruhi oleh suhu pendinginan, dimana semakin tinggi suhu yang dijaga konstan maka ukuran kristal akan semakin besar. Kemurnian TA juga mempengaruhi rendemen TA, TA murni (PTA) menghasilkan nilai rendemen 80,26%, sedangkan TA rekristalisasi (TA-Re) dan TA mentah (CTA) menghasilkan nilai rendemen 70,30 dan 61,52 %. Ukuran kristal TA rata-rata dari PTA, TA-Re, dan CTA masing-masing adalah 22,55, 21,95, 21,13µm.

Kristal TA hasil kristalisasi reaktif dan pendinginan sebagian besar telah memenuhi syarat mutu SNI 06-2153-1991 tentang asam tereftalat murni (PTA), sedangkan metode kristalisasi reaktif masih melebihi syarat mutu untuk parameter kadar abu dan 4-Karboksi benzal-dehida (4-CBA). Metode pemurnian kristalisasi reaktif dan kristalisasi pendinginan memberikan perbedaan morfologi, ukuran kristal, titik lebur dan rapat curah. Di sisi lain, metode pemurnian tidak memberikan pengaruh yang signifikan terhadap reaktivitas terhadap resin epoksi berupa Di Glycidyl Ether Bisphenol A (DGEBA).

ABSTRACT

The recovery of terephthalic acid (TA) from polyester fabric finishing wastewater is one of the chemical treatments of wastewater as well as the utilization recovered TA into an industrial raw material. This study is aimed to recover and purify of TA by the crystallization methods (reactive and cooling crystallization) and the characterization of TA obtained from both methods. Reactivity of TA crystals were conducted by react TA with epoxy resin of Di Glycidyl Ether Bisphenol A (DGEBA).

The crude TA is recovered by adding acid to the wastewater. The TA purification was carried out by two methods i.e., the reactive crystallization and the cooling crystallization. In a reactive crystallization, the crude TA was reacted with sodium hydroxide solution to form a salt of disodium terephthalate solution, then acidified with sulfuric acid until it reaches the targeted pH solution. An equimolar secondary solutions of 0.5 M disodium terephthalate and 0.5 M sulfuric acid were then added continuously to the reactor. The TA crystal formed then separated and oven-dried at 70°C. In the reactive crystallization, the effect of time, pH, concentration and volumetric feeding rate of secondary solution, temperature and stirring speed on the size and mass distribution of TA crystals were studied. The cooling crystallization used in this experiment was an unseeded multi-stage cooling crystallization. The saturated TA in dimethyl acetamide (DMAc) at 90°C was cooled in multi-stages where each stage consisted of lowering the temperature (cooling) followed by holding the temperature constant for 2 hours. The crystals were then separated and dried in an oven at 100°C. Meanwhile, the mother liquor was cooled down as the same as the previous stage where at each stage the temperature was lowered 10°C followed by a constant cooling at a temperature of 60°C for 2 hours. The process was repeated until the cooling temperature reached 30°C. The effect of cooling temperature and purity of TA on the size and mass distribution of TA crystals were studied.

The experimental results showed that the reaction and crystallization of TA occurs very quickly. The time, solution pH, volumetric velocity of reactants, temperature, and stirring rate had no significant effect on crystal size. The concentration of reactants have a positive effect on the crystal size of TA. The mean size of crystals concentrations of 0.5, 0.3 and 0.1 M were 7.57, 3.24 and 3.09 μm respectively. The result showed that reactive crystallization tends to produce crystals with a fine size, which is caused by the high nucleation rate compared to growth. The results of cooling crystallization showed that the crystal size was affected by a cooling temperature, where the higher the isothermal temperature was, the larger the crystal size would be. The purity of TA affected the yield of TA, the purified TA (PTA) resulted in a yield value of 80.26%, while the recrystallized TA (TA-Re) and the crude TA (CTA) resulted in a yield value of 70.30 and 61.52%, respectively. The average TA crystal sizes from PTA, TA-Re, and CTA were 22.55, 21.95, 21,13 μm , respectively.

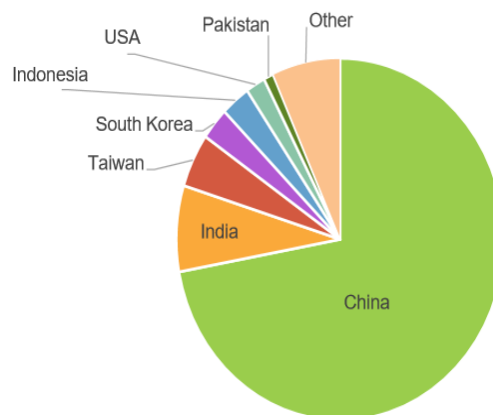
Most of the quality requirements of Indonesian Standard of PTA (SNI 06-2153-1991) have been fulfilled by purified TA by cooling and reactive crystallization, but the TA purified by reactive crystallization still exceed the quality requirements for the ash content, and 4-Carboxybenzaldehyde (4-CBA). The TA purified by reactive crystallization and cooling crystallization have differences in morphology, crystal size, melting points and bulk density. On the other hand, the purification methods did not have a significant effect on the reactivity of TA when reacted with epoxy resin in the form of DGEBA.

BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Serat poliester adalah serat sintesis yang paling banyak digunakan di dunia, karena biaya produksinya paling rendah di antara serat lainnya. Sebagian besar serat poliester berupa Poli Etilen Tereftalat (PET) yang diaplikasikan pada produksi kemasan, film maupun kain. Hampir 72% serat yang diproduksi dunia adalah serat sintesis, tahun 2015 produksinya 68,9 juta ton. Indonesia menduduki peringkat ke-5 dengan produksi mencapai 3% dari produksi dunia (Freitas et al., 2017).

Pada tahun 2020, produksi PET dunia mencapai 57 juta ton dimana 85% berbasis minyak bumi, 15% daur ulang dan 0,03% berbasis alam (Textile Exchange, 2021).



Sumber: World Polyester Fibre Report 2015 (YarnsandFibres.com) dalam Freitas et al. (2017)

Gambar 1.1 Produsen serat poliester terbesar dunia tahun 2015

PET memiliki sifat serat yang baik tetapi kurang nyaman dipakai karena daya serap kelembaban dan kemampuan menghilangkan noda yang rendah. Oleh karena itu, beberapa metode dikembangkan untuk memperbaiki sifat tersebut (Cao et al., 2019). Perlakuan basa kuat dengan poliester menyebabkan putus ikatan ester dan meningkatkan jumlah gugus fungsional alkohol dan asam karboksilat yang bersifat polar pada permukaan serat, bahkan menyebabkan hidrolisis ester menjadi monomernya (Gupta et al., 2015). Hidrolisis rantai PET dengan natrium hidroksida menghasilkan dinatrium tereftalat yang sangat larut dalam air. Proses alkali ini juga menyebabkan perubahan berat kain, kekuatan tarik, dan estetika (Hilal et al., 2020). Besarnya penurunan berat dalam proses hidrolisis ini dikenal dengan proses penurunan berat.

Air limbah dari proses ini memiliki karakteristik ekstrim seperti pH yang sangat basa (>12,8) dan konsentrasi organik yang tinggi yang berasal dari hasil hidrolisis PET berupa dinatrium tereftalat, etilen glikol, dan oligomer dengan nilai COD 20.000–100.000



mg/L (Wu et al., 2011; Yang et al., 2018b). Meskipun demikian, volume limbah cair ini hanya sedikit (5%) namun memiliki konsentrasi COD tinggi (mencapai 60%) dibandingkan dengan keseluruhan limbah cair proses *finishing* (Z. Wang et al., 2011).

Saat ini, sebagian industri mengolah limbah cair dari proses alkali hidrolisis dengan cara dicampur dengan limbah cair dari proses lainnya untuk diolah dalam IPAL dengan sistem fisika-kimia dan biologi. Namun demikian, pengolahannya kurang efektif yang ditandai dengan menurunnya konsistensi sistem IPAL.

Metode lainnya adalah pemisahan limbah cair tersebut kemudian ditambahkan asam sampai pH 2-3 untuk mengendapkan polutan yang ada. Endapan tersebut kemudian dikelola mengikuti pengelolaan limbah padat Bahan Berbahaya dan Beracun (B3), yang pengelolaannya dilakukan oleh pihak ketiga yang berijin. Namun demikian, pengelolaan limbah B3 ini membutuhkan biaya yang tinggi.

Beberapa metode yang digunakan untuk mengolah limbah cair dari proses hidrolisis alkali menurut pustaka diantaranya adalah dengan pengolahan kimia, fisika dan biologi. Pengolahan kimia diantaranya dengan penambahan asam (Chaonan & Jihua, 2007; Fan et al., 2007), penambahan koagulan ferri klorida (Wen et al., 2006), elektrokimia (Anand et al., 2014). Pengolahan secara fisika dengan nano filtrasi/membran (Choe et al., 2006), sedangkan pengolahan dengan sistem biologi diantaranya dengan sistem anaerobik (Yang et al., 2019, Yang et al., 2018).

Dari beberapa metode pengolahan limbah cair di atas, metode yang potensial untuk dikembangkan adalah pengolahan kimia dengan penambahan asam untuk memungut asam tereftalat (*Terephthalic Acid* disingkat TA) dari limbah cair. TA kasar hasil pemungutan dari limbah cair kemudian dimurnikan. Metode pemurnian yang digunakan diantaranya adalah rekristalisasi reaktif (Chaonan & Jihua, 2007; Chaonan & Weihong, 2011; Fan et al., 2007), pendinginan (Slapnik et al., 2019; Wu et al., 2011), dan antisolven (H. L. Lee et al., 2021). TA dengan kemurnian tinggi diharapkan dapat dimanfaatkan kembali sebagai bahan baku industri.

Namun demikian, pemanfaatan limbah B3 dalam hal ini limbah cair proses hidrolisis alkali harus memenuhi Peraturan Pemerintah No 101 tahun 2014 tentang Pengelolaan Limbah B3. Salah satu persyaratan yang harus dipenuhi adalah produk hasil pemanfaatan limbah B3 harus memenuhi Standar Nasional Indonesia, dalam hal ini, TA harus memenuhi persyaratan SNI 06-2153-1991 tentang asam tereftalat murni.

1.2 Rumusan dan Batasan Masalah

Limbah cair proses hidrolisis alkali pada proses finishing kain PET masih menjadi masalah pada industri poliester. Limbah cair tersebut jika dicampur dan diolah di IPAL sering menurunkan konsistensi sistem IPAL, sedangkan jika dikelola sebagai limbah B3 oleh pihak ketiga (pengelola limbah B3 yang berijin) membutuhkan biaya yang sangat tinggi.

Pengolahan limbah cair tersebut dengan memungut kembali TA serta memurnikannya agar dapat dimanfaatkan kembali sebagai bahan baku industri merupakan solusi yang menjanjikan. Tentu saja TA harus memenuhi persyaratan SNI 06-2153-1991 tentang asam tereftalat murni sesuai peraturan pemanfaatan Limbah B3.

Oleh karena itu, penelitian ini mencoba untuk mengolah limbah cair proses hidrolisis alkali PET dengan memungut kembali TA serta memurnikannya agar dapat dimanfaatkan sebagai substitusi bahan baku industri.

Penelitian ini dilaksanakan dengan dua batasan yaitu pemurnian TA dengan metode kristalisasi, dan karakterisasi TA hasil pemurnian. Metode kristalisasi yang digunakan adalah kristalisasi reaktif dan pendinginan. Adapun karakterisasi kristal TA meliputi standar mutu TA sesuai SNI 06-2153-1991 tentang asam tereftalat murni dan sifat lainnya meliputi kelarutan, titik lebur, morfologi, gugus fungsional, serta rapat curah, termasuk reaktivitasnya terhadap resin epoksi khususnya Di Glycidyl Ether Bisphenol A (DGEBA).

1.3 Keaslian Penelitian

Proses alkali pada *finishing* kain PET mirip dengan *recycle* kimia PET dimana terjadi hidrolisa PET menjadi komponennya yaitu TA, dan etilen glikol (EG). *Recycle* PET dengan proses depolimerisasi merupakan salah satu metode kimia yang umum digunakan untuk mendaur ulang. Depolimerisasi PET dapat dilakukan dengan metode hidrolisa dengan menggunakan asam (Bakhtiar & Atmajaya, 2014), basa (Kosmidis et al., 2001; Spaseska & Civkaroska, 2010).

Penelitian mengenai pemungutan sekaligus pemurnian TA dari limbah cair proses pengurangan berat telah dilakukan oleh beberapa peneliti, diantaranya dengan penambahan PAC (Chaonan & Weihong, 2011), penambahan karbon aktif untuk mengadsorpsi pengotor (Chaonan et al., 2010), penambahan $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ dan karbon aktif untuk mengendapkan pengotor (Chaonan & Jihua, 2007; Fan et al., 2007).

Pemurnian hasil pemungutan TA dilakukan oleh Slapnik et al. (2019) dengan menggabungkan pemurnian TA dengan penambahan karbon aktif dilanjutkan dengan rekristalisasi dengan Di Methyl Acetamide (DMAc). Cheng et al. (2011) melarutkan TA *recovery* dalam solven DMAc untuk direkristalisasi. Fan et al., (2007) memurnikan dengan melarutkan TA kembali dalam larutan NaOH diikuti dengan flokulasi menggunakan $Al_2(SO_4)_3$ dilanjutkan dengan adsorpsi karbon aktif.

Lee et al. (2002) menggunakan panas untuk memurnikan TA, pemanasan pada suhu $280^\circ C$ bertujuan untuk mengoksidasi bahan organik menjadi bahan yang mudah menguap dan mengoksidasi pengotor anorganik menjadi oksida. Setelah pemanasan dilanjutkan dengan penambahan ammonia dan adsorpsi kotoran dengan karbon aktif dilanjutkan dengan penyaringan dan pengendapan kembali menggunakan asam. Penelitian-penelitian tersebut antara lain dapat dilihat dalam Tabel 1.1 berikut.

Tabel 1.1. Penelitian Pemungutan Kembali TA.

No	Peneliti, Topik Penelitian	Hasil
1	2	3
1.	Slapnik et al. (2019) Penelitian pemurnian TA kasar dari limbah hidrolisis alkali dengan melarutkan rTA dalam larutan NaOH, penambahan arang aktif, pengendapan dan rekristalisasi dalam DMAc.	Hasil penelitian menunjukkan setelah pemurnian, kepadatan optik pada 340 nm (OD340) larutan TA menurun dari 17,764 menjadi 0,170.
2.	Bakhtiar, R., Atmajaya (2014) Depolimerisasi limbah PET dengan metode hidrolisis pada rentang suhu 60-100°C menggunakan pelarut sekaligus katalisator asam nitrat 13,5 M	Hasil maksimal rendemen sebesar 87,5% (pada suhu 100°C). Monomer yang diduga TA kemudian dianalisa dengan FTIR, TGA dan DSC.
3.	Chaonan (2011) Pada penelitian ini proses pemisahan TA dari limbah dengan proses pemurnian metode koagulasi-sedimentasi menggunakan PAC (Poly Aluminium Chloride) dilanjutkan dengan pengasaman untuk mengendapkan TA	Pada pH air limbah 7-8 penambahan 200-250 mg/L PAC akan meningkatkan transmittance dari 67,3 menjadi 85,2%, menurunkan kadar abu dari 2170 ppm menjadi 510 ppm, meningkatkan kemurnian dari 90,9% menjadi 96,7%
4.	Cheng et al. (2011) Penelitian tentang pengendapan TA dari air limbah dengan penambahan asam. TA yang terbentuk kemudian dimurnikan dengan dilarutkan solven DMAc untuk direkristalisasi.	Kemurnian TA hasil pengendapan < 80%. Pemurnian dengan kristalisasi pendinginan dengan DMAc akan meningkatkan kemurnian 99,91%. Kristal yang seragam dan di atas 100 µm diperoleh dengan mengatur kecepatan pendinginan < 1,18 K/men.
5.	Chaonan et al. (2010) Mempelajari tentang proses pemungutan kembali TA dari air limbah <i>weight reduction</i> . Metode yang digunakan adalah memurnikan air limbah dengan absorpsi karbon.	Hasil penelitian menunjukkan bahwa TA hasil recovery dengan konsentrasi karbon aktif optimum adalah 4 g/L yang mencapai 91,8% transmittance dibandingkan dengan tanpa penambahan karbon aktif yang hanya 71,3%.

1	2	3
6.	Spaseska and Civkaroska (2010) PET dari botol bekas direcycle dengan hidrolisis basa dan katalis Trioctyl Methyl Ammonium Bromide dilanjutkan dengan netralisasi dan presipitasi menggunakan asam. Variabel yang diteliti meliputi suhu, konsentrasi katalis dan waktu reaksi.	Hasil penelitian menunjukkan bahwa suhu dan konsentrasi katalis mempengaruhi yield TA. Kondisi optimum diperoleh pada suhu 120 °C dan katalis 0,02 mol/mol PET
7.	Chaonan and Jihua, (2007) Mempelajari tentang proses recovery TA dari air limbah <i>weight reduction</i> . Metode yang digunakan adalah koagulasi-sedimentasi, absorpsi karbon, dan kombinasi keduanya.	Hasil penelitian menunjukkan bahwa perlakuan koagulasi-sedimentasi, karbon aktif dan kombinasi keduanya akan meningkatkan kemurnian TA dari 90,0% menjadi 96,2%, 98,5% dan 99,3%.
8.	Fan et al. (2007) Pada penelitian ini proses pemisahan TA dari limbah cair dengan proses pemurnian dan pengasaman. Pemurnian meliputi pelarutan dalam larutan NaOH 0,1 M, kemudian flokulasi dengan Al ₂ (SO ₄) ₃ 50 mg/L dilanjutkan dengan adsorpsi karbon aktif 2g/L	Hasil penelitian menunjukkan bahwa kemurnian TA setelah pemurnian sederhana meningkat sebesar 14,3% menjadi 91,8–99,0%, dan recovery TA mencapai 87,6-93,7%.
9.	Lee et al (2002) Penelitian ini menitik beratkan pada pemurnian TA recovery air limbah <i>weight reduction</i> . Metode pemurnian pemanasan 280°C dilanjutkan dengan penambahan ammonia dan adsorpsi kotoran dengan karbon aktif dilanjutkan dengan penyaringan dan pengendapan kembali menggunakan asam.	Hasil penelitian TA menunjukkan kadar abu 15 ppm, alkali transmittance pada 340 nm sebesar 83% dan 400 nm sebesar 98%. Sedangkan TA komersial menunjukkan nilai berturut-turut 25 ppm, 84,1% dan 96,4%
10.	Kosmidis et al. (2001) PET dihidrolisis dengan NaOH dan katalis TOMAB. Parameter kinetika reaksi meliputi suhu (70-95°C), konsentrasi NaOH (5-15% massa), ukuran partikel PET. Disodium terephthalat yang terbentuk direaksikan dengan asam sulfat dan TA	Hasil penelitian menunjukkan bahwa kenaikan suhu, konsentrasi NaOH, ukuran partikel yang semakin kecil meningkatkan <i>yield</i> TA. Spektrum ¹ H NMR dari TA menunjukkan sekitar 2% campuran iso phthalic acid dengan TA 98%.



dipisahkan.

Penelitian terdahulu mengenai *recovery* TA dari air limbah hidrolisis alkali yang telah dilakukan oleh (Chaonan et al., 2010; Chaonan & Jihua, 2007; Chaonan & Weihong, 2011; Fan et al., 2007; Wu et al., 2011) hanya mengenai pengendapan dan pemurnian TA dengan beberapa metode dikaitkan dengan kemurnian hasilnya namun belum menjelaskan mengenai proses yang terjadi pada kristalisasi TA dan pengaruhnya terhadap distribusi kristal TA. Pada penelitian kali ini lebih menitikberatkan pada pemungutan dan pemurnian TA dari limbah cair proses hidrolisis alkali dengan metode kristalisasi terhadap karakter serta reaktivitas TA hasil pemurnian.

1.4 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk memungut dan memurnikan TA dari limbah cair proses pengurangan berat dengan cara kristalisasi serta karakterisasi kristal TA yang terbentuk.

Adapun tujuan khusus dari penelitian ini adalah:

1. Mempelajari proses kristalisasi reaktif, dengan mengamati pengaruh waktu, pH, konsentrasi reaktan, kecepatan volumetrik reaktan, suhu dan kecepatan pengadukan terhadap karakteristik kristal TA.
2. Mempelajari proses kristalisasi pendinginan, dengan mengamati pengaruh suhu pendinginan terhadap karakteristik kristal TA.
3. Mempelajari reaktivitas kristal TA hasil pemurnian dalam reaksi dengan resin epoksi (DGEBA).

1.5 Manfaat Penelitian

Keberhasilan penelitian ini diharapkan dapat memberikan beberapa manfaat yaitu:

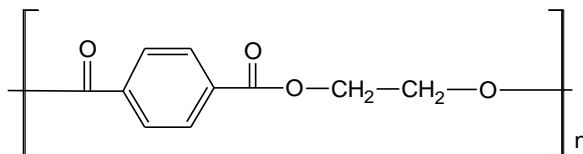
1. Memberikan informasi tentang proses pemurnian dengan metode kristalisasi reaktif dan pendinginan dari TA kasar hasil pengendapan air limbah proses pengurangan berat secara *batch* terhadap kristal TA.
2. Memberikan informasi mengenai karakter dan reaktivitas TA hasil pemurnian jika dibandingkan dengan TA kemurnian tinggi komersial (*Purified Terephthalic Acid/PTA*).

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Poli Etilen Tereftalat

Poli Etilen Tereftalat biasanya disingkat PET, adalah resin polimer termoplastik paling umum dari keluarga poliester yang digunakan sebagai serat untuk pakaian, wadah untuk cairan dan makanan, dan dalam kombinasi dengan serat gelas untuk resin rekayasa.

Berdasarkan pada struktur kristal dan ukuran partikelnya, PET ada yang *amorf* (tampak transparan) maupun polimer semi-kristal tampak transparan (ukuran partikel kurang dari 500 nm) atau buram dan putih (ukuran partikel hingga beberapa mikrometer). Massa molekul unit PET adalah 192 dan struktur kimia PET adalah sebagai berikut:



Gambar 2.1. Struktur kimia Poli Etilen Tereftalat.

PET disintesis dari TA dan EG dengan reaksi esterifikasi menghasilkan air sebagai produk samping, atau dengan reaksi transesterifikasi antara EG dan Di Metil Tereftalat (DMT) dengan metanol sebagai produk samping. Scheirs (1998) menyatakan bahwa PET tidak berbahaya langsung terhadap lingkungan, tetapi karena jumlahnya yang besar dalam aliran limbah dan daya tahannya yang tinggi terhadap agen atmosfer dan biologis, PET dipandang sebagai bahan berbahaya (*noxious*).

PET dapat didaur ulang dengan cara daur ulang primer, mekanis, kimia dan energi (Kosmidis et al., 2001). Daur ulang primer mengacu pada daur ulang di dalam pabrik, dimana PET yang belum terkontaminasi langsung dicampur dengan bahan baru dengan kualitas tertentu. Daur ulang mekanis adalah daur ulang dengan cara memisahkan kontaminan dan diproses kembali menjadi bijih plastik PET berbentuk pelet. Daur ulang PET secara kimia dapat dilakukan dengan beberapa cara yaitu glycolysis, methanolisis, hidrolisis dan ammonolisis.

Daur ulang dengan metode hidrolisis PET dilakukan dengan mereaksikan PET dan air dalam suasana asam maupun basa menghasilkan monomernya yaitu TA dan EG (Karayannidis and Achilias, 2007). Salah satu proses hidrolisis PET dalam industri tekstil adalah proses *finishing* kain poliester dimana kain dilewatkan pada larutan alkali.

2.2 Proses Hidrolisis Alkali Poliester

Poliester PET adalah serat sintesis yang paling banyak digunakan karena biaya produksinya yang rendah dan sifat serat yang baik, namun demikian PET kurang nyaman saat dipakai karena tidak menyerap air dan kemampuan menghilangkan noda yang rendah. Oleh karena itu, beberapa metode dikembangkan untuk meningkatkan kecenderungan kain



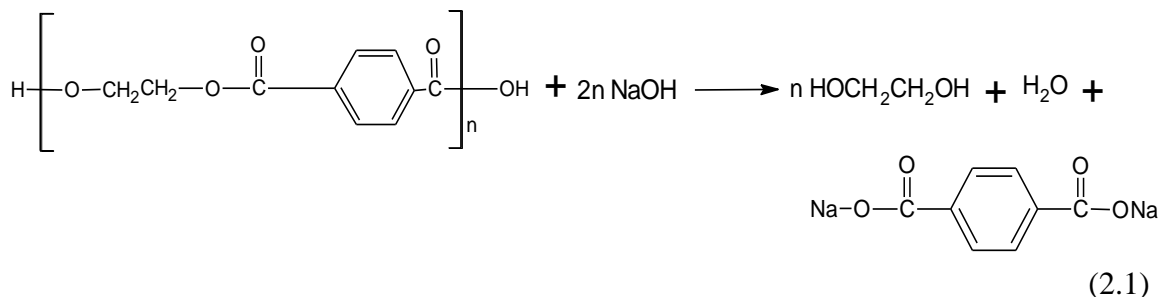
poliester menyerap air (Cao et al., 2019). Perlakuan dengan melewati kain poliester pada larutan basa kuat akan menyebabkan putusnya ikatan ester sehingga meningkatkan jumlah gugus fungsional polar berupa alkohol dan asam karboksilat pada permukaan serat (Gupta et al., 2015). Di sisi lain, perlakuan alkali menyebabkan hidrolisis rantai polietilen tereftalat (PET) dengan natrium hidroksida menghasilkan dinatrium tereftalat yang sangat larut dalam air. Proses alkali ini juga menyebabkan perubahan berat, kekuatan, kemampuan menyerap air dan warna serta kelembutan kain (Hilal et al., 2020; Shahidi et al., 2013). Adanya penurunan berat kain yang besar dalam proses hidrolisis ini, maka proses ini dikenal dengan proses penurunan berat.

Tingkatan hidrolisis yang ditandai dengan pengurangan berat kain PET akan mempengaruhi sifat kain. Latta, (1984) menguraikan bahwa tingkat hidrolisis paling rendah yang ditandai dengan penurunan berat 0,5-2% akan meningkatkan kemampuan penyerapan air, mudah melepaskan kotoran, namun efek kekuatan, kilau dan kelembutan kain masih minimal. Tingkat hidrolisis sedang (2-7% penurunan berat) meningkatkan kekuatan dan kelembutan kain. Tingkat hidrolisis lanjut (7-20%) memberikan perubahan signifikan pada kekuatan, kilau, dan kelembutan kain yang menyerupai sutra. Hidrolisis lebih lanjut dengan penurunan berat lebih dari 20%, menghasilkan kain yang kering, dan lembut seperti kapas.

2.3 Limbah Cair Proses Hidrolisis Alkali Poliester

Karakteristik limbah cair ini tergantung dari jenis kain dan prosesnya. Pada umumnya limbah cair tersebut bersifat alkali, dengan konsentrasi COD_{cr} tinggi (Bai et al., 2019; W. Li et al., 2019; Yang et al., 2018b). Penelitian Chaonan and Jihua (2007) menyebutkan limbah cair tersebut mengandung COD_{cr} 10.000-100.000 mg/L, NaOH 1-25%, Na₂TP 1-20%, Ethylen Glycol (EG), oligomers dan bahan tambahan lainnya.

Spaseska and Civkaroska (2010) dan Hilal dkk.,(2020), menjelaskan bahwa hidrolisis serat PET dengan NaOH akan membentuk dinatrium terephthalat (Na₂TP) yang sangat larut dalam air. Mekanisme reaksi hidrolisis PET dengan NaOH sebagai berikut :



Fasa hasil hidrolisis tersebut terlarut sempurna karena semua senyawa yang dihasilkan mempunyai polaritas yang sejenis.

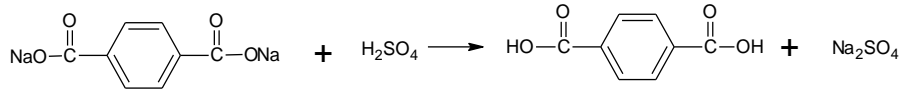
Menurut Wang et al. (2011) volume limbah cair dari proses ini hanya 5% dari total limbah cair namun konsentrasi COD mencapai lebih 60% dari limbah proses pewarnaan. Namun demikian, karena memiliki sifat yang ekstrem yaitu pH tinggi (sangat basa) dan kandungan COD yang juga tinggi dengan sifat yang sulit didegradasi secara biologi.



2.4 Pemungutan Kembali TA dari Limbah Cair dan Pemurnian TA

Limbah cair proses finishing kain poliester sebagian besar berisi hasil hidrolisa PET diantaranya TA terlarut dalam bentuk garam dinatrium tereftalat (Na_2TP), etilen glikol, dan oligomer, serta aditif (Hilal et al., 2020).

Penambahan asam sulfat akan menyebabkan dinatrium tereftalat (Na_2TP) menjadi asam tereftalat (TA) yang tidak larut menurut Persamaan 2.2.



(2.2)

Endapan TA yang terbentuk dipisahkan dan dimurnikan agar diperoleh TA dengan kemurnian yang tinggi. Pemurnian TA kasar dapat dilakukan dengan metode kristalisasi baik itu kristalisasi reaktif, pendinginan maupun antisolven.

Proses paling sederhana untuk memungut TA dari limbah cair adalah dengan kristalisasi reaktif atau pengendapan. Sebelum diendapkan, pengotor dalam limbah cair dikurangi dengan perlakuan awal yang meliputi pengendapan atau adsorpsi dengan penambahan bahan kimia diantaranya adalah dengan penambahan PAC (Chaonan & Weihong, 2011), penambahan karbon aktif (Chaonan et al., 2010), penambahan $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ dan karbon aktif (Chaonan and Jihua, 2007). Dari ketiga proses di atas, proses terbaik menghilangkan pengotor adalah proses dengan penambahan $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ dan karbon aktif yang mampu memungut kembali TA sampai kemurnian 99,3%.

Lee et al. (2002) menggunakan gabungan panas dan kimia sebelum pemurnian kembali dengan kristalisasi reaktif. Pemurnian TA kasar dengan metode pendinginan dengan solven Di Methyl Acetamide (DMAc) dilakukan oleh Slapnik et al. (2019) dari suhu $165^\circ - 5^\circ\text{C}$, sedangkan Cheng et al. (2011) dari suhu $27^\circ - 85^\circ\text{C}$ dengan variasi laju pendinginan tetap. Sedangkan, H. L. Lee et al., (2021) melakukan pemurnian TA kasar dengan kristalisasi antisolven menggunakan pelarut Di Methyl Sulfoxide (DMSO).

Penelitian mengenai pemurnian TA kasar selain yang berasal dari pemungutan limbah cair proses hidrolisis alkali poliester juga dari sumber lain yang lebih potensial yaitu depolimerisasi PET (Agostini et al., 2022; Kosmidis et al., 2001; Spaseska & Civkaroska, 2010). Kristalisasi reaktif efektif untuk memungut kembali TA dari limbah cair hidrolisis poliester dan juga hasil depolimerisasi PET. Kristal TA yang dihasilkan dari proses ini biasanya memiliki distribusi ukuran kristal halus dengan kadar air tinggi (H. L. Lee et al., 2021). Hal tersebut menyebabkan kendala pada proses selanjutnya karena sulit difiltrasi/dipisahkan dan dikeringkan sehingga membutuhkan energi yang cukup besar. Beberapa penelitian mengenai pemungutan dan pemurnian TA dirangkum dalam Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Pemungutan dan Pemurnian TA

Bahan baku	C_{TAawal} (%)	Perlakuan awal	Kristalisasi	Rendemen Kemurnian	Referensi
Limbah cair	2,5	Al ₂ SO ₄ dan karbon aktif	Reaktif	Rr = 91,5-99,9% P=99,3-90,9% (TGA)	(Chaonan & Jihua, 2007)
Limbah cair	2,1	Karbon aktif	Reaktif	Rr = 88,6-99,9% P=92,5-71,3 % (OD)	(Chaonan et al., 2010)
Limbah cair	2,5	Adsorpsi (PAC)	Reaktif	Rr = 93,6-99,9% P=96,7-90,9% (TGA)	Chaonan & Weihong, (2011)
Limbah cair	1-5	Al ₂ SO ₄ dan karbon aktif	Reaktif	Rr = 93,7-97,8%	(Fan et al., 2007)
Limbah cair	0,5-1,5	Pemanasan 280°C, amonia adsorpsi karbon aktif	Reaktif	-	Lee et al. (2002)
TA kasar	11,7	Adsorpsi karbon aktif	Reaktif dan Pendinginan (DMAc)	Rr = 58% Rc = 70%	Slapnik et al. (2019)
Limbah cair	-	Adsorpsi karbon aktif	Reaktif dan Pendinginan (DMAc)	Rr = 90% Rc = 86%. Kristal TA 100 µm	(Wu et al., 2011)
TA kasar (hidrolisis PET)	10,3 - 15	-	Reaktif & antisolven (DMSO)	Ra = 72-92%	(H. L. Lee et al., 2021)

Keterangan :
 P = kemurnian
 Ra = Rendemen kristalisasi antisolven
 Rc = Rendemen kristalisasi pendinginan
 Rr = Rendemen kristalisasi reaktif

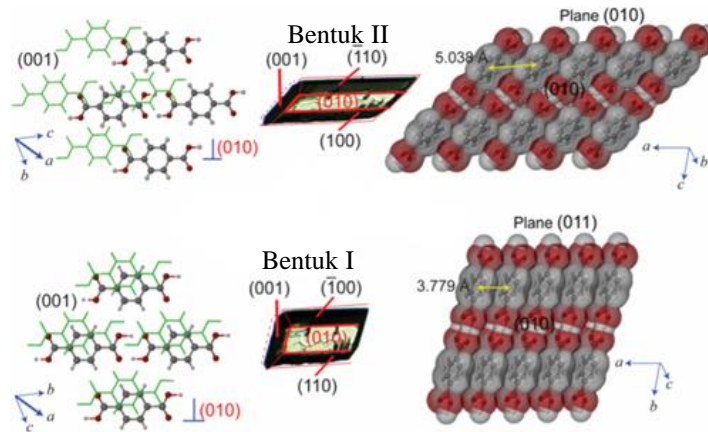
Sifat kristal TA tersebut dapat diperbaiki dengan mengontrol distribusi ukuran kristal selama proses kristalisasi reaktif berlangsung. Diantaranya dengan mengontrol kondisi supersaturasi agar diperoleh kecepatan pembentukan inti minimal dan kecepatan pertumbuhan kristal maksimal sehingga dapat dihasilkan distribusi ukuran kristal yang besar. Penggunaan metode rekristalisasi lainnya seperti metode kristalisasi pendinginan dengan mengatur laju kecepatan pendinginan kurang dari 1,18 K/men mampu menghasilkan kristal TA dengan ukuran yang besar yaitu mencapai 100 µm (Wu et al., 2011) atau dengan menggunakan modifikasi kristalisasi reaktif dan antisolvent dapat menghasilkan kristal mencapai 25 µm (H. L. Lee et al., 2021).



2.5 Asam Tereftalat (TA)

Kristal TA memiliki dua bentuk polimorph yang mirip dengan dimensi unit sel triklinik (Bailey & Brown, 1967). Kedua struktur kristal tersebut adalah bentuk I (jarum dan piring) dan bentuk II (jajaran genjang) dimana bentuk I lebih stabil pada suhu kamar daripada bentuk II karena memiliki kepadatan yang lebih tinggi.

Kedua bentuk polimorph kristal TA divisualisasikan oleh Karothu et al. (2016) dengan lebih detail pada Gambar 2.2.



Sumber: Karothu et al. (2016)

Gambar 2.2. Model polimorph kristal TA bola dan tongkat (kiri) serta model ruang dan isi (kanan).

Perbedaan antara bentuk I dan II secara garis besar ditabulasikan pada Tabel 2.2.

Tabel 2.2. Struktur kristal TA.

No	Keterangan	Bentuk I (390 K)	Bentuk II (290 K)
1.	Setiap dua molekul berdekatan dalam pita terikat oleh dua ikatan hidrogen pendek serupa		
	O ... O	2.626 Å	2.625 Å
	O ... H	1.379 Å	1.495 Å
2.	Pita molekuler dihubungkan oleh interaksi C - H ... O		
	C ... O	3.566 Å	3.491 Å
3.	Pita dari lapisan yang berdekatan berinteraksi satu sama lain melalui interaksi $\pi - \pi$.		
4.	Jarak antara pusat cincin	3.779 Å	5.038 Å
5.	Posisi pita pada lapisan	Pita selaras sepanjang arah {100}, dan lembaran sejajar dengan bidang (011), yang membawa gugus-gugus karboksil terikat hidrogen dari satu lapisan kira-kira di atas mereka dari molekul yang berdekatan rantai	Pita berikatan hidrogen berorientasi sepanjang arah {101}, dan lembaran-lembarannya sejajar dengan bidang (010). Dimer gugus karboksil dari satu lapisan diposisikan kira-kira di atas cincin fenil dari lapisan yang berdekatan

Penelitian terbaru oleh Ahmed et al. (2019) menyatakan bahwa kedua bentuk kristal sangat kuat dan dapat dikonversi menjadi satu sama lain dengan memanaskan atau mendinginkannya tanpa terlihat adanya kerusakan. Adapun penelitian Saska and Myerson (1987) yang mengamati sampel TA komersial dengan XRD menunjukkan struktur kristal TA komersial termasuk dalam *polymorph I*.

Standar produk TA di Indonesia mengacu pada SNI 06-2153-1991 tentang Asam tereftalat murni (PTA) (SNI 06-2153-1991, 1991) dengan syarat mutu seperti pada Tabel 2.3.

Tabel 2.3 Syarat mutu asam tereftalat murni (SNI 06-2153-1991)

No	Parameter	Unit	Standar
1.	Kenampakan	-	Serbuk putih bebas benda asing
2	Bilangan asam	mg KOH/g TA	675 ± 2
3	Warna DMF (APHA)	-	maks 10
4	Kadar abu	ppm (w/w)	max 25
5	Logam-logam		
	Co	ppm	maks. 1
	Mo	ppm	maks. 1
	Cr	ppm	maks. 1
	Mn	ppm	maks. 1
	Mg	ppm	maks. 1
	Ni	ppm	maks. 1
	Al	ppm	maks. 2
	Ca	ppm	maks. 2
	Na	ppm	maks. 2
	K	ppm	maks. 2
	Fe	ppm	maks. 2
	Ti	ppm	maks. 1
6	Total logam massa (Mn, Cr, Ni, Co, Ti, Mg, Fe)	ppm	maks. 10
7	4-Karboksi benzal-dehida (4-CBA)	ppm	maks. 15
8	Kadar zat yang menguap	% massa	maks. 0,1
9	Asam p-toluat	ppm	maks 150

TA yang digunakan untuk bahan baku PET mempunyai spesifikasi kemurnian 99,95%, kadar air <0,1 %, kadar abu <10 ppm, logam total <10 ppm, kandungan 4-CBA < 25 ppm, kandungan asam para toluat <150, warna APHA <10 HU, nilai b <2,5 (Hashmi & Al-Luhaidan, 2010; Wiley-VCH, 2016). Beberapa industri juga mensyaratkan ukuran partikel median 100±20 µm, transparansi basa (*optical density*) pada 400 nm >97%.



2.6 Kristalisasi

Kristalisasi terdiri dari dua proses utama yaitu proses pembentukan inti dan pertumbuhan kristal yang dipengaruhi oleh derajat lewat jenuh (Jones, 2002).

1. Supersaturasi/lewat jenuh

Dasar termodinamika serta tenaga pendorong proses kristalisasi adalah perubahan potensi kimia antara kondisi saat tertentu dan kesetimbangan. Perubahan potensi kimia dapat dinyatakan dengan perubahan konsentrasi melalui penaksiran sebagai berikut:

$$\Delta\mu = \ln\left(\frac{c}{c^*}\right) \cong \frac{c}{c^*} - 1 = \frac{\Delta c}{c^*} = S - 1 = \sigma \quad (2.3)$$

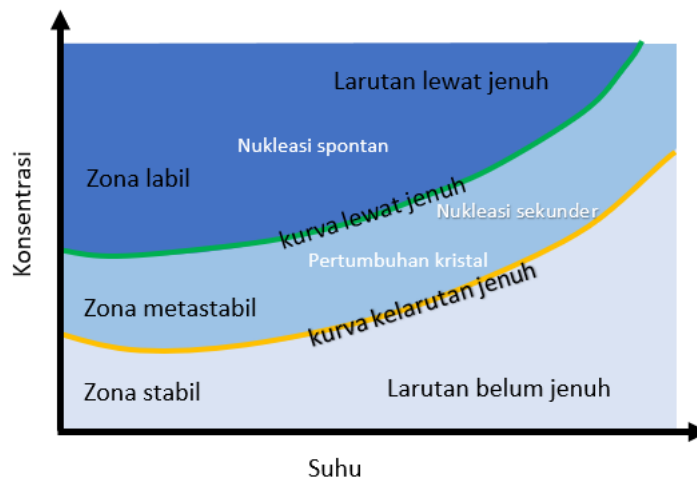
Keterangan : $\Delta\mu$ = perubahan potensi kimia, c = konsentrasi saat tertentu, c^* = konsentrasi jenuh kesetimbangan, S = rasio lewat jenuh, σ = relative supersaturasi/lewat jenuh.

Untuk penggunaan yang praktis, kondisi lewat jenuh biasanya diekspresikan dengan

$$\Delta c = c - c^* \quad (2.4)$$

Keterangan : Δc = kondisi lewat jenuh.

Larutan dikatakan jenuh jika zat padat terlarut dan larutannya berada pada kesetimbangan. Kurva kelarutan jenuh menunjukkan keseimbangan dinamis, di mana jumlah kristal yang terbentuk dalam satuan waktu sama dengan jumlah kristal yang terlarut. Diantara kurva kelarutan jenuh dan kurva kelarutan lewat jenuh adalah zona/daerah metastabil dimana terjadi pertumbuhan kristal apabila terdapat inti pada larutan. Pembentukan inti secara spontan terjadi pada zona labil. Kondisi tersebut dapat dipresentasikan pada Gambar 2.3.



Sumber : (Jones, 2002; Karpiński & Bałdyga, 2019)

Gambar 2.3. Kurva kelarutan jenuh dan lewat jenuh.

2. Nukleasi

Nukleus/inti kristal adalah embrio yang pertama kali terbentuk, ukurannya hanya beberapa nanometer, yang selanjutnya tumbuh untuk menghasilkan kristal. Nukleasi dengan demikian merupakan pembentukan pertama fase padat.



Nukleasi dibagi dalam 2 tipe yaitu nukleasi primer (nukleasi tanpa penambahan kristal) yang terdiri dari nukleasi homogen dan heterogen serta nukleasi sekunder (diinduksi oleh kristal yang telah ada).

Nukleasi primer adalah bentuk nukleasi klasik yang terjadi karena kondisi lewat jenuh yang tinggi dan kristalisasi paling umum tanpa penambahan bibit kristal. Nukleasi homogen ditentukan oleh pembentukan inti stabil dalam larutan lewat jenuh.

Perubahan energy bebas selama nukleasi homogen sesuai dengan teori nukleasi klasik dan hubungan Gibbs-Thompson, yang dinyatakan dengan:

$$B_{hom}^{\circ} = A_{hom} \exp \left[-\frac{16\pi\gamma^3 v^2}{3k^3 T^3 (\ln S)^2} \right] \quad (2.5)$$

dimana B adalah kecepatan nukleasi (jumlah/cm³.detik), S adalah rasio supersaturasi (c/c^*), c adalah konsentrasi larutan dan c^* adalah konsentrasi kesetimbangan jenuh, A_{hom} adalah faktor frekuensi, γ adalah tegangan permukaan.

Nukleasi heterogen diinduksi oleh inti atau permukaan asing yang ada dalam larutan dan menjadi signifikan pada tingkat supersaturasi lebih rendah. Sangat sulit untuk membedakan nukleasi homogen dan heterogen.

$$B_{het}^{\circ} = A_{het} \exp \left[-\frac{16\pi\gamma^3 v^2 f(\varphi)}{3k^3 T^3 (\ln S)^2} \right] \quad (2.6)$$

faktor $f(\varphi)$ mewakili penurunan hambatan energi nukleasi karena adanya fase padatan asing.

Kedua persamaan nukleasi primer menunjukkan variabel utama yang menentukan kecepatan nukleasi homogen yaitu T (suhu), degree of supersaturation (S), dan tegangan antar muka.

3. Pertumbuhan

Pertumbuhan kristal dari larutan meliputi dua proses:

- a. Transfer massa dari larutan ke permukaan secara difusi, konveksi, atau kombinasi keduanya
- b. Penggabungan solute menjadi kisi kristal melalui integrasi permukaan.

Ada beberapa model yang menjelaskan pertumbuhan kristal, salah satunya adalah model difusi-reaksi dimana pertumbuhan kristal terbagi dalam dua tahapan yaitu difusi dari bulk/larutan ke antar muka dan penggabungan material ke dalam kisi kristal melalui integrasi permukaan juga digambarkan sebagai proses reaksi permukaan.

Proses difusi dimana molekul solut diangkut/berjalan dari fase cair ke permukaan solid/padat, diikuti dengan “pengendapan” orde satu saat molekul solut mengatur dirinya menjadi kisi kristal (Mullin, 2001). Kedua tahapan terjadi digerakkan oleh perbedaan konsentrasi, yang dapat diwakili oleh Persamaan 2.7 – 2.9.

$$\frac{dm}{dt} = k_d A (c - c_i) \quad (\text{difusi}) \quad (2.7)$$

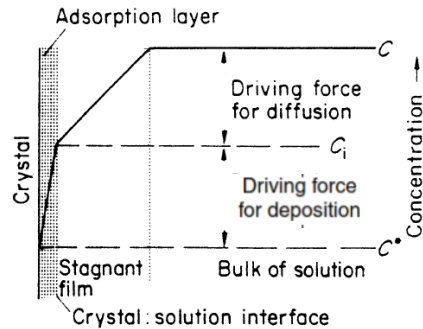
$$\frac{dm}{dt} = k_r A (c_i - c^*)^r \quad (\text{pengendapan}) \quad (2.8)$$

Eliminasi konsentrasi antar muka (c_i), menjadi

$$\frac{dm}{dt} = k_G A (c - c^*)^g \quad (2.9)$$

Keterangan : kd = koefisien transfer massa difusi, kr = koefisien transfer massa pengendapan atau reaksi permukaan, k_G = koefisien pertumbuhan kristal total, c_i = konsentrasi solute di larutan pada interface kristal-larutan, c = konsentrasi larutan, c^* = konsentrasi kristal

Gambar 2.4 menunjukkan tahapan pertumbuhan kristal pada permukaannya.



Sumber: Jones (2002)

Gambar 2.4. Pertumbuhan pada antar muka kristal-larutan.

2.7 Sifat dan karakter kristal

Sifat dan kualitas suatu produk kristal ditentukan oleh distribusi ukuran kristal yang sempit, kemurnian kristal tinggi, rendemen tinggi, dan morfologi kristal yang sesuai (A. Y. Lee et al., 2019; Mersmann et al., 2001; Nagy et al., 2019). Produk dengan ukuran rata-rata yang sangat kecil mudah dilarutkan kembali, namun memiliki kecenderungan untuk membentuk debu maupun mengadsorpsi pengotor pada permukaannya, sedangkan produk dengan rentang ukuran yang besar lebih mudah dipisahkan dari larutan induk, pengangkutannya lebih mudah dan bebas debu namun akan menyebabkan waktu pelarutan lebih lama.

Pada aplikasi tertentu seperti obat-obatan, bentuk kristal sangat penting karena permukaan kristal mempengaruhi laju pelarutan. Bentuk kristal yang berbeda mempengaruhi ketersediaan hayati/ *bioavailability*.

Sifat kristal (*crystal habit*) mengacu kepada penampilan eksternal kristal yang ditentukan oleh bidang permukaannya sebagai hasil interaksi antara struktur dalam kristal dengan lingkungan saat pembentukannya. Hal ini akan berpengaruh terhadap sifat rheologi suspensi, efisiensi pemisahan (filtrasi atau sentrifugasi), densitas *bulk* padat, serta sifat aliran padatan. Oleh karena itu kontrol terhadap bentuk, sifat dan distribusi ukuran kristal sangat penting dalam industri (Myerson et al., 2002).

Kontrol proses kristalisasi penting untuk memperoleh produk dengan sifat yang diinginkan secara massal. Sifat produk yang buruk dapat menyebabkan langkah pemrosesan ekstra yang akan meningkatkan biaya produksi, serta memakan waktu (Pitt et



al., 2018). Memperoleh ukuran partikel yang diinginkan seringkali menjadi tantangan karena adanya interaksi antara berbagai parameter proses.

Cara paling sederhana untuk menggambarkan distribusi ukuran kristal adalah melalui massa parsial M_i dari suatu interval ukuran butir. Penjumlahan seluruh massa parsial adalah massa total M . Jumlah kristal parsial N_i pada ukuran L dengan interval ΔL dapat dipilih sebagai ganti massa parsial M_i . Apabila jumlah kristal spesifik dibagi dengan interval L akan diperoleh densitas populasi N yang sesuai untuk karakterisasi sistem kristal. Densitas populasi partikel didefinisikan sbb:

$$n = \frac{d(N/V)}{dL} = \frac{1}{V} \frac{dN}{dL} \tag{2.10}$$

Formulasi kesetimbangan jumlah kristal berdasarkan densitas distribusi $n(L)$, diperoleh dari jumlah kristal N per unit volume dalam interval ukuran kristal ΔL .

Distribusi ukuran kristal dapat ditampilkan dalam distribusi densitas atau distribusi kumulatif. Tabel 2.4. menunjukkan distribusi ukuran densitas dan kumulatif berbasis jumlah, volume, atau massa kristal.

Tabel 2.4. Distribusi ukuran.

Distribusi Densitas	Simbol	Satuan	Distribusi Kumulatif	Simbol	Satuan
Densitas populasi	n	#/m ³ slurry. M	Jumlah	N	#/m ³ slurry
Densitas volume	V	m ³ kristal/ m ³ slurry. M	Volume	V	m ³ kristal/ m ³ slurry
Densitas massa	m	kg kristal/m ³ slurry. m	Massa	M	kg kristal/ m ³ slurry

Sumber : Kramer & Chianese, (2012)

Distribusi ukuran kristal dapat direpresentasikan dengan cara yang berbeda sesuai dengan pembobotan tiap kristal, dimana ukuran partikel dalam μm dapat diplot pada sumbu X dan frekuensi dapat diplot pada sumbu Y dengan basis jumlah partikel, luas permukaan, ataupun massa. Mekanisme pembobotan akan tergantung pada prinsip pengukuran yang digunakan (Rhodes, 2008). Metode pengukuran mikroskopi memberikan distribusi berbasis jumlah, ayakan memberikan distribusi basis massa, difraksi laser memberikan distribusi basis volume. Oleh karena itu perlu dipilih metode pengukuran yang secara langsung memberikan ukuran kristal yang relevan dengan situasi atau proses yang diinginkan.

2.8 Reaktivitas TA (Reaksi antara TA dengan DGEBA)

TA hasil pemungutan dengan kemurnian tinggi dapat dimanfaatkan kembali sebagai bahan baku pembuatan PET sehingga dapat mengurangi penggunaan TA yang berbahan baku hidrokarbon (minyak bumi). Untuk mengetahui efek pemurnian terhadap reaktivitas TA, maka pada penelitian ini dipelajari reaksi TA dengan DGEBA dengan bantuan katalis BTEACH.

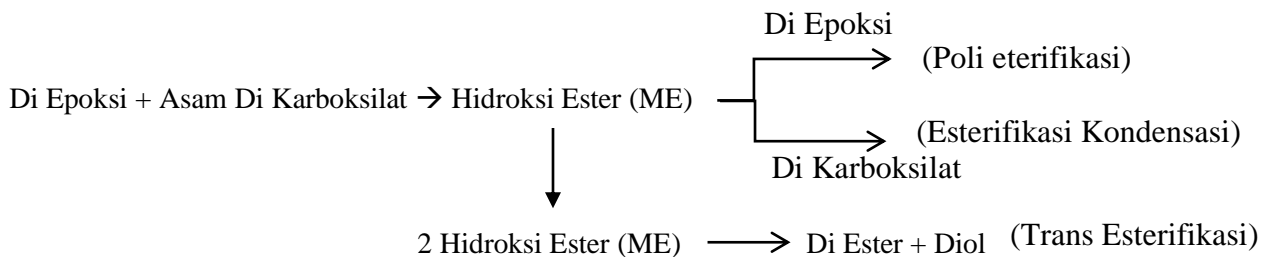
DGEBA merupakan salah satu jenis resin epoksi yang memiliki sifat psiko kimia, perlindungan dan dielektrik yang bagus. Sifat tersebut sering dimanfaatkan sebagai bahan dasar pembuatan anti karat, pelapis, dan lem. Namun demikian resin epoksi memiliki



kelemahan yaitu bersifat keras dan ulet, daya lekat ke permukaan logam yang lemah serta harganya mahal. Modifikasi epoksi dengan asam dibasik dari tipe alifatik dan aromatik akan menghasilkan produk dengan epoksi dan kelompok karboksilat bebas. Kehadiran gugus karboksi dalam struktur resin epoksi meningkatkan stabilitas kimia dan termal, kekerasan, elastisitas, adhesi, kekuatan tarik dan kekuatan tumbukan (Bashta et al., 2014).

Mekanisme reaksi antara DGEBA dengan asam adipat dipelajari lebih lanjut oleh Bratychak et al. (2019). Reaksi esterifikasi antara epoksi dan asam karboksilat adalah esterifikasi addisi. Selain itu terdapat reaksi lanjut yang mengikuti, diantaranya eterifikasi, esterifikasi kondensasi serta transesterifikasi (Altuna et al., 2018; Dušek & Matejka, 1984; Matějka et al., 1982). Reaksi asam epoksi-karboksilat pada berbagai rasio menunjukkan bahwa reaksi utama terjadi hingga konversi yang hampir sempurna. Setelah reaksi ini selesai, reaksi eterifikasi terjadi bila terdapat kelebihan epoksi dan reaksi esterifikasi kondensasi dengan adanya kelebihan asam karboksilat. Namun, kecepatan kedua reaksi ini sangat kecil dibandingkan dengan reaksi utama.

Konsentrasi hasil reaksi utama yaitu hidroksi ester (monoester (ME)) tidak konstan tetapi menurun setelah beberapa jam pada suhu reaksi tetap. Hal tersebut nampaknya terjadi karena adanya reaksi konversi parsial monoester menjadi glikol (G) dan diester (DE) melalui reaksi transesterifikasi sampai kesetimbangan tercapai (Altuna et al., 2018) Skema reaksi yang terjadi tersaji pada Gambar 2.5.



Gambar 2.5. Skema reaksi antara di epoksi dengan asam di karboksilat.

Karakterisasi polimer dilakukan untuk mengetahui sifat polimer diantaranya massa molekul, sifat mekanis seperti kuat tarik, kuat tekan, dan kekerasan, kestabilan terhadap panas. Bratychak et al. (2019) melakukan uji viskoelastis terhadap hasil modifikasi epoksi dan karboksi yang digunakan sebagai binder.

2.9 Landasan Teori

Limbah cair yang mengandung dinatrium ftalat ditambahkan asam sampai terbentuk endapan TA. Endapan tersebut kemudian dimurnikan dengan metode kristalisasi. Dua metode kristalisasi yang digunakan yaitu: kristalisasi dengan reaksi kimia dan kristalisasi pendinginan. Pada kristalisasi dengan reaksi kimia, endapan TA dilarutkan kembali dalam larutan NaOH kemudian dilanjutkan dengan penambahan asam untuk



pengendapan TA kembali, sedangkan kristalisasi pendinginan menggunakan pelarut DMAc untuk melarutkan TA sampai jenuh pada suhu tinggi kemudian suhu larutan diturunkan sehingga TA akan mengkristal.

2.9.1 Reaksi Kimia

Pengendapan asam tereftalat (TA) dari disodium tereftalat (Na_2TP) yang direaksikan dengan asam sulfat mengikuti persamaan reaksi sebagai berikut:

1. Reaksi kimia pada fasa cair



2. Transfer massa asam tereftalat dari cairan ke permukaan kristal



Reaksi kimia antara Na_2TP dengan H_2SO_4 berlangsung sangat cepat, sehingga hambatan pada langkah 1 dapat diabaikan dan proses transfer massa kemungkinan mengontrol.

Dalam sistem ini, kondisi lewat jenuh dihasilkan setelah reaktan dicampurkan. Level lewat jenuh seperti itu bisa sangat tinggi, terutama jika reaktan bersifat relatif larut sementara produk tidak larut.

2.9.2 Kestimbangan Ion dalam Larutan

TA bersifat asam lemah diprotik yang di dalam air akan terdisosiasi, menurut reaksi sebagai berikut:



Konstanta disosiasi TA mempunyai nilai pK_{a1} dan pK_{a2} adalah 3,54 (25 °C) dan 4,46 (25 °C) (Park & Sheehan, 2000; Rezazadeh et al., 2021).

Konsentrasi masing-masing ion ftalat serta asam ftalat bebas dapat dihitung dengan asumsi bahwa larutan bersifat ideal, dimana tidak ada pengaruh kekuatan ion dan ion ftalat serta asam bebasnya terlarut sempurna. Konsentrasi masing-masing komponen pada saat kesetimbangan dapat dihitung dengan metode fraksi atau alpha yaitu dengan membandingkan konsentrasinya dengan konsentrasi total ion ftalat pada pH tertentu dengan bantuan konstanta disosiasinya (Christian et al., 2013).

Neraca massa TP total

$$C_{TP \text{ total}} = ([TP^{2-}] + [HTP^-] + [H_2TP]) \quad (2.15)$$

$$\text{dimana } \alpha_0 = \frac{[H_2TP]}{C_{TP \text{ total}}}, \alpha_1 = \frac{[HTP^-]}{C_{TP \text{ total}}}, \alpha_2 = \frac{[TP^{2-}]}{C_{Na_2TP}}, \alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1 \quad (2.16)$$

maka perhitungan konsentrasi tiap-tiap ion ftalat mengikuti persamaan 2.17-2.19.

$$[H_2TP] = C_{TP \text{ total}} \alpha_0 = C_{TP \text{ total}} \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + k_1[H^+] + k_1 \cdot k_2} \quad (2.17)$$

$$[HTP^-] = C_{TP \text{ total}} \alpha_1 = C_{TP \text{ total}} \frac{k_1[H^+]}{[H^+]^2 + k_1[H^+] + k_1 \cdot k_2} \quad (2.18)$$



$$[TP^{2-}] = C_{TP\ total}\alpha_2 = C_{TP\ total} \frac{k_1.k_2}{[H^+]^2 + k_1[H^+] + k_1.k_2} \quad (2.19)$$

Penambahan asam sulfat akan menyebabkan perubahan konsentrasi $[H^+]$ dan penurunan pH larutan. Pada percobaan ini digunakan asam sulfat yang merupakan asam kuat yang dalam air juga mengalami disosiasi sesuai dengan persamaan reaksi sebagai berikut:



Larutan juga terdapat air, yang akan terautoprotolisis menghasilkan ion $[H^+]$ dan $[OH^-]$



Neraca massa ion keseluruhan adalah

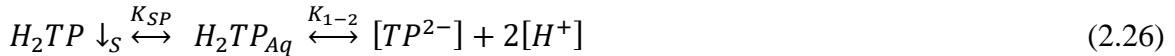
$$[Na^+] + [H^+] = 2[TP^{2-}] + [HTP^-] + [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}] + [OH^-] \quad (2.23)$$

Sedangkan, neraca massa keseluruhan

$$2[Na^+] = [TP_{TOTAL}] = [TP^{2-}] + [HTP^-] + [H_2TP] \quad (2.24)$$

$$[H^+] = [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}] + [OH^-] - 2[H_2TP] - [HTP^-] \quad (2.25)$$

Hasil kali kelarutan (K_{SP}) TA diperoleh dari konstanta kesetimbangan reaksi disosiasi saat kelarutan TA adalah 10^{-4} M



$$K_{1-2} = k_1 k_2 = \frac{a(H^+)^2 a(TP^{2-})}{a(H_2TP(aq))} \rightarrow a(H^+)^2 a(TP^{2-}) K_{1-2} \cdot a(H_2TP(aq)) = K_{SP} \quad (2.27)$$

$$K_{SP} = 10^{-8} \cdot (1,02 \cdot 10^{-4}) = 1,02 \cdot 10^{-12}$$

dengan K_{1-2} adalah disosiasi pertama dan kedua Na_2TP , dan $(H_2TP(aq))$ adalah kelarutan TA.

Penambahan asam sulfat akan menyebabkan terbentuknya TA, dimana apabila telah melebihi K_{SP} maka TA akan mulai mengendap. Hal tersebut dapat digunakan untuk menghitung TA yang mengendap, sesuai persamaan

$$K_{SP} = \left(\frac{2(C_{SO_4} \cdot Q_{SO_4} \cdot t) - 2P}{(V_0 + Qt)} \right)^2 \left(\frac{C_{TP} V_0 - P}{(V_0 + Qt)} \right) \quad (2.28)$$

dengan P adalah mol TA yang mengendap, K_{SP} adalah hasil kali kelarutan TA pada kelarutan 10^{-4} M, C_{SO_4} adalah konsentrasi asam sulfat, Q_{SO_4} adalah kecepatan volumetrik asam sulfat yang ditambahkan, t adalah waktu penambahan, C_{TP} adalah konsentrasi Na_2TP awal, V_0 adalah volume Na_2TP awal.

Setelah diketahui konsentrasi TA yang mengendap, dengan menggunakan persamaan 2.13-2.25 secara simultan, maka akan diperoleh konsentrasi masing-masing komponen dalam larutan.

2.9.3 Kristalisasi

Kristalisasi terdiri dari dua proses utama yaitu proses pembentukan inti dan pertumbuhan kristal. Kedua proses tergantung pada derajat lewat jenuh, tetapi biasanya

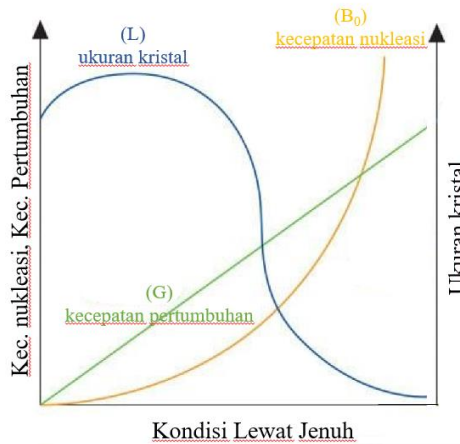


pada orde yang berbeda, dimana pembentukan inti membutuhkan energi bebas yang lebih tinggi (Jones, 2002).

Pembentukan inti kristal pada proses pengendapan TA termasuk dalam nukleasi homogen, sehingga kecepatan pembentukan inti dapat didekati dengan persamaan (2.5). persamaan tersebut berbentuk eksponensial sehingga mempunyai sifat jika $(c-c^*)$ kecil maka kecepatan pembentukan inti akan lambat, sebaliknya jika $(c-c^*)$ besar maka kecepatan pembentukan inti akan tinggi.

Pertumbuhan kristal dapat didekati dengan persamaan (2.9) yang berbentuk linear dimana jika $(c-c^*)$ kecil maka kecepatan pertumbuhan akan tinggi, sebaliknya jika $(c-c^*)$ besar maka kecepatan pertumbuhan kristal akan lambat (Wiratni and Sediawan, 1998).

Pengaruh kondisi lewat jenuh terhadap kecepatan pertumbuhan inti dan kecepatan pertumbuhan kristal, serta ukuran kristal dapat diilustrasikan pada Gambar 2.7.



Sumber : (Celikbilek et al., 2012)

Gambar 2.6 Hubungan antara kondisi lewat jenuh dengan kecepatan nukleasi, kecepatan pertumbuhan dan ukuran kristal rata-rata.

Pada tingkat lewat jenuh yang rendah, kristal tumbuh lebih cepat daripada nukleasi yang menghasilkan distribusi ukuran kristal yang besar. Pada tingkat lewat jenuh tinggi, nukleasi mendominasi pertumbuhan kristal, menghasilkan kristal yang lebih kecil (Celikbilek et al., 2012; Pascoe et al., 2017). Oleh karena itu, pengaturan kondisi lewat jenuh akan menghasilkan kristal dengan ukuran, bentuk, dan kemurnian yang diinginkan secara ekonomis.

Distribusi ukuran kristal (*Crystal Size Distribution* atau CSD) yang dihasilkan dari proses kristalisasi dapat diprediksi dengan persamaan kesetimbangan populasi (*Population Balance Equation* atau disingkat PBE). PBE adalah suatu persamaan yang mewakili neraca jumlah partikel pada keadaan tertentu (Ramkrishna, 2000).

Untuk kristaliser *batch* atau *semi batch* tanpa penambahan inti kristal, dengan asumsi tidak ada aliran kristal masuk atau keluar, kristal terbentuk pada ukuran nol, serta tidak ada pemecahan dan aglomerasi kristal, kesetimbangan populasi dapat ditulis sebagai berikut:

$$\frac{\partial(V.n)}{\partial t} + \frac{\partial(G.n.V)}{\partial L} = 0 \tag{2.29}$$

Keterangan: n merupakan populasi partikel pada ukuran tertentu per unit volume suspensi, V adalah total volume suspensi, G adalah kecepatan linear pertumbuhan, L adalah ukuran kristal serta t adalah waktu. Model distribusi ukuran kristal (*Crystal Size Distribution* atau CSD) pada sistem *batch* akan menghasilkan persamaan diferensial parsial, dimana CSD tergantung terhadap waktu dan ukuran.

Kecepatan nukleasi primer dinyatakan dengan

$$\tilde{B}_0 = k_N \Delta c^b \quad (2.30)$$

dengan k_N adalah koefisien kecepatan nukleasi yang tergantung pada suhu dan pengadukan, b adalah order kinetik nukleasi.

Untuk kecepatan pertumbuhan dinyatakan dengan persamaan sebagai berikut:

$$G = k_G \Delta c^g \quad (2.31)$$

keterangan: Δc merupakan supersaturasi yang sebanding dengan beda antara konsentrasi bulk (c) dan konsentrasi kesetimbangan solute (c^*), g adalah order kinetik pertumbuhan, k_G adalah konstanta kecepatan pertumbuhan.

Neraca massa sistem *batch* dapat diformulasikan sebagai berikut

$$\frac{d(Vc)}{dt} + \frac{dW}{dt} = 0 \quad (2.32)$$

dengan c adalah konsentrasi solute dalam larutan dan W adalah massa kristal dalam suspensi. Bagian pertama persamaan (2.32) yaitu bagian konsentrasi masuknya solute disesuaikan dengan sistem kristalisasi. Untuk sistem kristalisasi penguapan, bagian pertama persamaan menjadi $c.dV/dt$, dan untuk sistem pendinginan menjadi $V dc/dt$, dengan kelarutan linear dc/dt menjadi $k dT/dt$ dimana T adalah suhu kristalisasi (Randolph & Larson, 1988)

Kondisi lewat jenuh pada kristalisasi dapat dicapai dengan beberapa metode diantaranya dengan reaksi kimia, pendinginan, penguapan, penambahan solven dengan kelarutan yang lebih kecil (antisolvent). Pada penelitian ini, metode pemurnian TA yang digunakan adalah kristalisasi reaktif dan kristalisasi pendinginan.

2.9.3.1. Kristalisasi reaktif

Pada kristalisasi reaktif, kondisi lewat jenuh dihasilkan dari reaksi kimia antara dua atau lebih reaktan terlarut dicampur untuk membentuk produk yang sedikit larut. Kondisi lewat jenuh tinggi tersebut mendorong nukleasi dan pertumbuhan kristal TA.

Proses ini ditandai dengan terbentuknya awan putih di sekitar titik bertemunya umpan. Dengan bantuan pengadukan, awan putih tersebut akan menghilang dan larutan (*bulk solution*) menjadi bening selama beberapa saat, namun menjadi semakin keruh ketika jumlah kristal meningkat seiring waktu (Caro et al., 2014).

Laju penambahan reaktan, konsentrasi reaktan dan pengadukan sangat berpengaruh terhadap ukuran distribusi produk pada kristalisasi reaktif sistem semi batch. Adapun, kelarutan produk sangat dipengaruhi oleh suhu, pH, tekanan dan komposisi larutan. (McDonald et al., 2021).



2.9.3.2. Kristalisasi pendinginan

Sedangkan pada kristalisasi pendinginan, kondisi supersaturasi dihasilkan dari perbedaan konsentrasi jenuh zat terlarut atau kelarutan fungsi suhu. Pada kristalisasi pendinginan *batch*, larutan yang mengandung zat terlarut jenuh didinginkan, menyebabkan turunnya konsentrasi kesetimbangan larutan sehingga sebagian zat terlarut akan berpindah dari larutan ke fase padat kristal. Larutan jernih berubah menjadi keruh yang terdiri dari larutan dan kristal. Konsentrasi zat terlarut di larutan menurun sedangkan jumlah kristal meningkat.

Dalam kristalisasi pendinginan variabel utama yang dimanipulasi adalah suhu. Metode pendinginan adalah kunci untuk mencapai kristal dengan ukuran produk akhir yang diinginkan. Sudah diketahui dengan baik bahwa laju pendinginan secara langsung memengaruhi nukleasi dan kinetika pertumbuhan dan dengan demikian akhirnya CSD. Misalnya, laju pendinginan yang cepat menghasilkan pembentukan supersaturasi ke tingkat yang memiliki preferensi nukleasi daripada pertumbuhan, akibatnya mengarah ke populasi besar kristal berukuran kecil. Di sisi lain, laju pendinginan yang terkontrol dapat menggunakan kekuatan pendorong supersaturasi untuk menumbuhkan kristal berinti daripada menghasilkan inti baru, menghasilkan kristal berukuran besar dari populasi kecil. (Abbas & Romagnoli, 2007)

Perhitungan hasil rendemen untuk kasus kristalisasi dengan pendinginan cukup mudah jika konsentrasi awal dan kelarutan zat pada suhu yang lebih rendah diketahui (Mullin, 2001). Perhitungan dapat sedikit rumit jika sebagian pelarut hilang selama proses kristalisasi, atau jika zat itu sendiri mengandung air kristalisasi. Semua kemungkinan ini diperhitungkan dalam persamaan berikut, yang dapat digunakan untuk menghitung hasil maksimum kristal murni dalam berbagai kondisi.

Rendemen (%) kristalisasi dihitung dari perbandingan massa produk dibandingkan dengan massa zat yang terlarut teoritis, dengan persamaan 2.29.

$$\text{Rendemen (\%)} = \frac{W_{\text{produk}}}{W_{\text{teoritis}}} \quad (2.33)$$

dengan W_{produk} adalah massa produk TA hasil percobaan dan W_{teoritis} adalah massa TA teoritis dengan memperhitungkan solven yang berkurang, dengan asumsi tidak mengandung air kristal/anhidrat (Mullin, 2001).

$$\text{Solven tetap} \quad : \quad W_{\text{teoritis}} = W_{\text{solven}} \cdot (c_1 - c_2) \quad (2.34)$$

$$\text{Sebagian solven berkurang} \quad : \quad W_{\text{teoritis}} = W_{\text{solven}} \cdot [(c_1 - c_2)(1 - V)] \quad (2.35)$$

$$\text{Seluruh solven hilang} \quad : \quad W_{\text{teoritis}} = W_{\text{solven}} \cdot c_1 \quad (2.36)$$

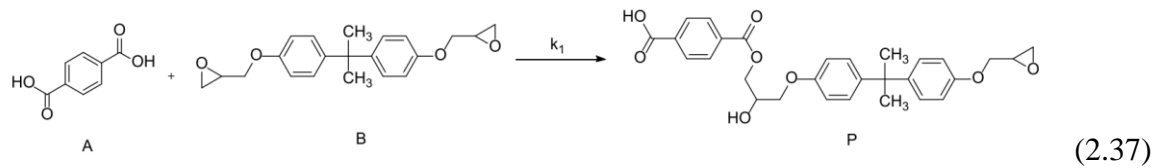
Dengan W adalah massa solven awal (g), V adalah solven yang berkurang (g), c_1 adalah konsentrasi awal, c_2 adalah konsentrasi akhir.

2.9.4 Reaksi TA & DGEBA

Reaksi antara TA & DGEBA mengikuti persamaan reaksi orde II yaitu reaksi antara resin epoksi dan asam karboksilat dibasik baik alifatik maupun aromatik (Bashta et

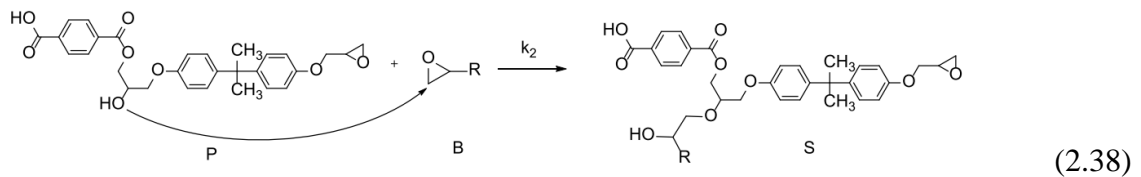


al., 2014; Bratychak et al., 2012). Persamaan reaksi TA dan DGEBA dengan bantuan katalis benzyl triethylammonium chloride (BTEACH) adalah sebagai berikut:

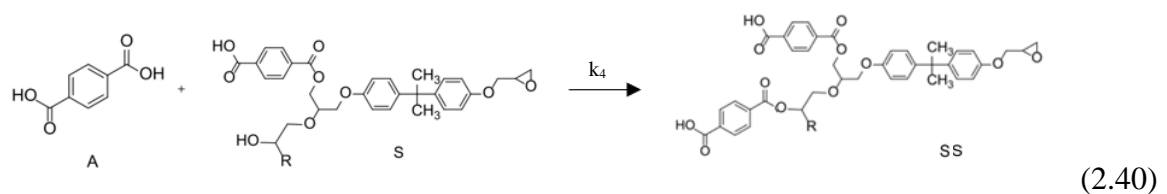
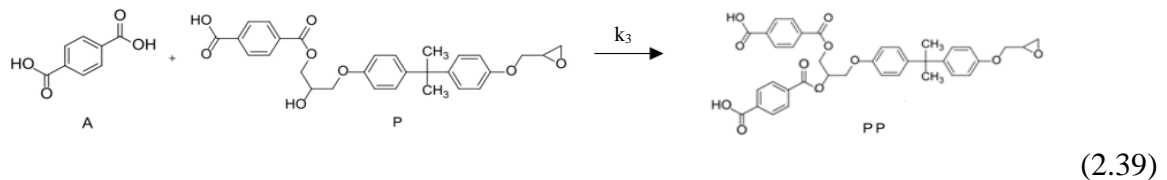


Reaksi pembukaan cincin gugus epoksi (DGEBA) dengan gugus karboksil (TA) menghasilkan Ester yang memiliki gugus hidroksil primer.

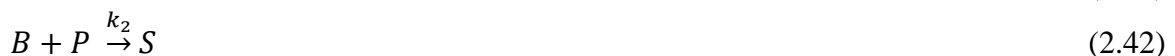
Reaksi lanjut antara ester yang memiliki gugus hidroksil primer (P) dengan gugus epoksi (DGEBA) akan membentuk eter yang memiliki gugus hidroksil sekunder (S), dengan mekanisme sebagai berikut: (Romadhona et al., 2022)



Pembentukan gugus eter hanya akan berlangsung dengan adanya kelebihan gugus epoksi. Menurut (Blank et al., 2001), gugus karboksil dapat bereaksi lanjut dengan gugus hidroksil primer pada ester (P) dengan gugus hidroksil sekunder pada eter (S) dengan mekanisme sebagai berikut:



Reaksi TA dengan DGEBA sesuai persamaan 2.33-2.36 dapat disederhanakan menjadi





dimana A mewakili gugus asam karboksilat dibasik yaitu TA, B mewakili gugus epoksi yaitu DGEBA, P merupakan produk yang berupa ester dengan gugus hidroksil primer, S adalah produk eterifikasi dengan gugus hidroksil sekunder, PP adalah produk hasil reaksi hidroksi primer ester dengan karboksil dari TA, SS adalah produk hasil reaksi hidroksi primer eter dengan karboksil dari TA.

Kinetika reaksi antara TA dan DGEBA dipelajari dengan beberapa model berdasarkan keempat reaksi di atas dengan membandingkan konsentrasi TA model dengan percobaan. Pada kesempatan ini dicoba 3 model yaitu dengan satu reaksi utama antara TA dengan DGEBA menjadi monoester (model 1), dengan dua reaksi yaitu reaksi utama dan sekunder (model 2) serta dengan keempat reaksi (model 3). Perhitungan perubahan konsentrasi reaktan dan produk tiap model sebagai berikut :

- Model 1

Model 1 menggunakan asumsi hanya terjadi satu reaksi utama pembentukan hidroksil ester, dimana laju reaksi TA sesuai dengan persamaan 2.41.

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A C_B \quad (2.45)$$

keterangan: r_A merupakan kecepatan perubahan konsentrasi gugus karboksilat per satuan waktu per volum, dan k_1 adalah konstanta kecepatan reaksi pertama.

- Model 2

Model 2 memperhitungkan dua reaksi yaitu reaksi utama esterifikasi dan reaksi sekunder eterifikasi. Persamaan perubahan konsentrasi TA (A) adalah sesuai dengan persamaan 2.41, sedangkan perubahan konsentrasi epoksi (B), produk primer (P) dan produk sekunder (S) adalah sebagai berikut:

$$r_B = \frac{dC_B}{dt} = -k_1 C_A C_B - k_2 C_B C_P \quad (2.46)$$

$$r_P = \frac{dC_P}{dt} = k_1 C_A C_B - k_2 C_B C_P \quad (2.47)$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_B C_P \quad (2.48)$$

Dimana r_B merupakan kecepatan perubahan konsentrasi gugus epoksi per satuan waktu per volum, r_P merupakan kecepatan perubahan konsentrasi produk primer per satuan waktu per volum, k_1 adalah konstanta kecepatan reaksi pertama, k_2 adalah konstanta kecepatan reaksi kedua, C_A adalah konsentrasi TA, C_B adalah konsentrasi DGEBA, C_P adalah konsentrasi produk primer dan C_S adalah konsentrasi produk sekunder.

- Model 3

Model 3 menggunakan keempat persamaan reaksi antara TA dan DGEBA. Persamaan perubahan konsentrasi TA (A), epoksi (B), produk primer (P) dan produk sekunder (S) adalah sebagai berikut

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A C_B - k_3 C_A C_S - k_4 C_A C_P \quad (2.49)$$

$$r_B = \frac{dC_B}{dt} = -k_1 C_A C_B - k_2 C_B C_P \quad (2.50)$$

$$r_P = \frac{dC_P}{dt} = k_1 C_A C_B - k_2 C_B C_P - k_4 C_A C_P \quad (2.51)$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_B C_P - k_3 C_A C_S \quad (2.52)$$

Untuk membandingkan reaktivitas kimia beberapa jenis TA (TA kasar, TA hasil pemurnian kristalisasi reaktif dan pendinginan serta PTA) dari nilai kecepatan reaksinya pada kondisi yang sama. Kondisi percobaan yang persis sama meliputi parameter suhu reaksi, konsentrasi awal, dan katalis yang digunakan, dengan hanya satu rangkaian produk reaksi yang terbentuk (Adkins, 1932).

2.9.5 Kelarutan TA

Kelarutan adalah komposisi analitis suatu campuran atau larutan yang dijenuhkan dengan salah satu komponen campuran atau larutan tersebut, dinyatakan dalam proporsi komponen yang ditunjuk dalam campuran atau larutan yang ditunjuk (Hefter & Tomkins, 2003).

TA memiliki sifat sedikit larut dalam air, namun larut dalam alkali dan pelarut organik. Beberapa pelarut yang dapat melarutkan TA cukup tinggi adalah N,N-di methylsulphoxide (DMSO), N,N-di methylformamide (DMF), N-N Di Methyl Acetamide (DMAc) dan N-methyl-2-ketopyrrolidine (NMP). Hasil penelitian (Mingming & Peisheng, 2003) kesetimbangan padatan-cairan TA pada solven DMSO, DMF, NMP dan DMAc menunjukkan bahwa DMSO dan DMF memiliki kecenderungan peningkatan kelarutan yang mendarat apabila suhunya dinaikkan, sedangkan NMP dan DMAc memiliki kelebihan peningkatan kelarutan yang tinggi apabila suhunya dinaikkan. Namun, kelarutan TA di DMAc pada suhu ruangan hanya sepersepuluh kelarutan di NMP. Oleh karena itu DMAc sangat cocok untuk digunakan dalam pemurnian TA.

Kelarutan zat terlarut (x_2) pada pelarut dengan asumsi bahwa zat terlarut murni dan suhu tripel point yang digantikan dengan titik leleh, maka kelarutan ideal zat terlarut dalam pelarut dapat dihitung dengan persamaan

$$-\ln x_2^i = \frac{\Delta H_{fus}(T_m - T)}{RT_m T} + \left(\frac{\Delta C_p}{R}\right) \left[\frac{(T_{fus} - T)}{T} + \ln\left(\frac{T}{T_{fus}}\right)\right] \quad (2.53)$$

dimana x_2^i adalah kelarutan ideal zat terlarut dalam pelarut dalam fraksi mol, ΔH_{fus} adalah entalpi peleburan, T_m dan T adalah titik lebur dan suhu pelarutan dalam K, ΔC_p adalah perbedaan kapasitas panas molar zat terlarut dalam bentuk kristal dan bentuk cairan. Persamaan 2.54 disederhanakan dengan anggapan bahwa delta C_p dapat diabaikan menjadi

$$-\ln x_2^i = \frac{\Delta H_{fus}(T_m - T)}{RT_m T} \quad (2.54)$$

Beberapa persamaan yang dapat digunakan untuk menghubungkan kelarutan sebagai fungsi suhu diantaranya persamaan Apelblat dan λh (Bhola et al., 2022), (Jin et al., 2019), alpeblat, Wilson and NRTL (Che et al., 2009), λh (Mingming & Peisheng, 2003)

1. Persamaan Alpeblat

$$\ln x = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln T \quad (2.55)$$



dengan A , B dan C adalah parameter model. Persamaan alpeblat dapat digunakan untuk menghitung perubahan fungsi termodinamika (ΔS dan ΔH) yang menunjukkan ketergantungan temperatur terhadap kelarutan (Clarke & Glew, 1965; Hefter & Tomkins, 2003).

Persamaan λh yang diajukan oleh Buchowski & Khat, (1986)

$$\ln \left[1 + \frac{\lambda(1-x)}{x} \right] = \lambda h \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{fus}} \right) \quad (2.56)$$

dengan x adalah fraksi mol kelarutan TA, λ dan h adalah parameter yang disetiasi dengan model dari sistem pada suhu T dan T_{fus} adalah suhu lebur normal dalam K.

Proses pelarutan TA di DMAc dapat dijelaskan secara termodinamika dengan dua metode yaitu:

1. Metode perhitungan dengan turunan persamaan van't Hoff dan Alpeblat

Persamaan dasar yang menghubungkan perubahan termodinamika yang terkait dengan kelarutan dan merupakan konstanta kesetimbangan adalah

$$\Delta G = -RT \cdot \ln x \quad (2.57)$$

Substitusi persamaan $\ln x$ sebagai fungsi suhu (persamaan alpeblat) memberikan perubahan terhadap termodinamika yaitu

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \left(A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln T \right) \text{ (Hefter & Tomkins, 2003; Jin et al., 2019)} \quad (2.58)$$

$$\Delta H = R \cdot T \cdot \left(C - \frac{B}{T} \right) \text{ (Huang et al., 2018; Jin et al., 2019)} \quad (2.59)$$

Berdasarkan hubungan termodinamika antara entalpi, entropi dan energi bebas Gibbs, diperoleh persamaan untuk mencari entropi, yaitu

$$\Delta S = R \cdot (A + C + C \ln T) \text{ (Jin et al., 2019)} \quad (2.60)$$

2 Metode grafik dengan persamaan Gibbs dan Van't Hoff

Persamaan Gibbs dan Van't Hoff menggambarkan hubungan antara log normal dari fraksi mol zat terlarut dan suhu

$$\ln x = -\frac{\Delta H_{sln}}{RT} + \frac{\Delta S_{sln}}{R} \quad (2.61)$$

dengan x adalah fraksi mol kelarutan TA, ΔH_{sln} dan ΔS_{sln} adalah entalpi dan entropi zat terlarut dalam pelarut, T adalah suhu absolut dan R adalah konstanta gas.

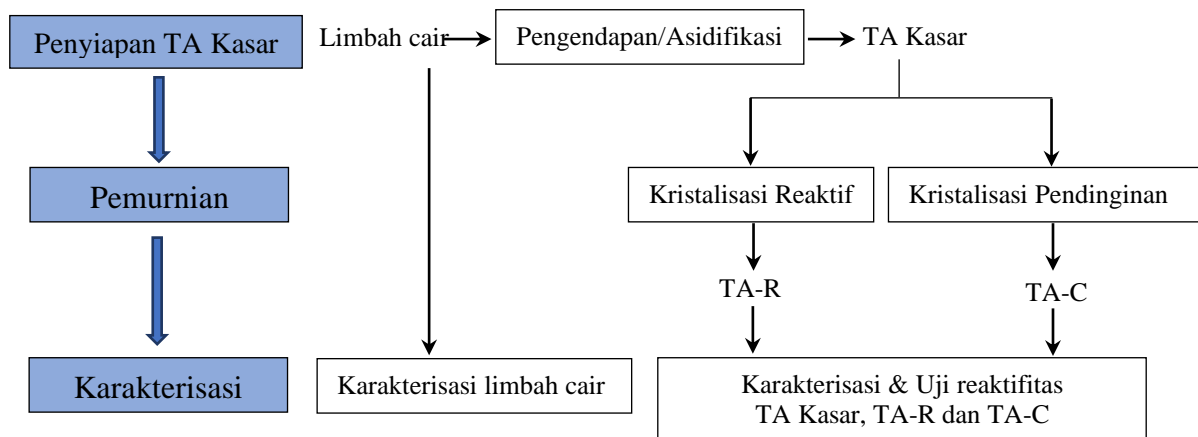
Plotting $\ln x$ versus $1/T$ menghasilkan garis lurus dengan kemiringan $\Delta H/R$ dan perpotongan $\Delta S/R$, dengan asumsi bahwa nilai entalpi dan entropi pada rentang suhu tersebut konstan.

2.10 Hipotesis

1. Pada proses kristalisasi reaktif, karakter kristal dipengaruhi oleh waktu, pH, konsentrasi reaktan, kecepatan volumetrik reaktan, suhu dan kecepatan pengadukan.
2. Karakter kristal hasil proses kristalisasi pendinginan dipengaruhi oleh suhu larutan.
3. Reaktivitas TA terhadap DGEBA tidak dipengaruhi oleh metode pemurnian (kristalisasi reaktif dan pendinginan).

BAB III METODE PENELITIAN

Penelitian ini meliputi tiga tahap, dimulai dari penyiapan TA kasar dari pemungutan kembali TA dari limbah cair, pengendapan dan pemurnian TA, dilanjutkan dengan karakterisasi TA hasil pemurnian termasuk uji reaktivitas TA. Tahapan penelitian ditampilkan dalam Gambar 3.1.



Gambar 3.1. Tahapan Penelitian.

3.1. Bahan Penelitian

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah

1. Limbah cair dari proses pengurangan berat yang diperoleh dari industri tekstil poliester di Kabupaten Semarang yaitu PT Damatex.
2. Asam Tereftalat (TA) yang digunakan pada penelitian ini terdiri dari beberapa jenis, yaitu TA kasar adalah TA hasil pengendapan dari limbah cair, TA-R adalah TA hasil pemurnian dengan kristalisasi reaktif, TA-C adalah TA hasil pemurnian dengan kristalisasi pendinginan dan TA-Re adalah TA-C yang akan dimurnikan kembali dengan kristalisasi pendinginan.
3. Purified Terephthalic Acid (PTA) adalah TA murni produksi Aldrich dengan kemurnian 98% sebagai standar pembanding
4. NaOH produksi Merck dengan kemurnian $\geq 97\%$.
5. H₂SO₄ produksi Merck dengan kemurnian $\geq 98\%$.
6. Di Methyl Acetamide (DMAc) produksi Sigma Aldrich dengan kemurnian $\geq 99\%$.
7. Di Glycidyl Ether Bisphenol A (DGEBA), resin epoksi komersial dengan merk Eposchon dengan kandungan epoksi 189 ± 5 g/eq.
8. Katalis Benzyltriethyl Ammonium Chloride (BTEACH) produksi Aldrich dengan kemurnian 99%
9. Pyridine produksi Merck dengan kemurnian $\geq 99,5\%$.
10. Methanol, produksi Merck dengan kemurnian $\geq 99,9\%$.

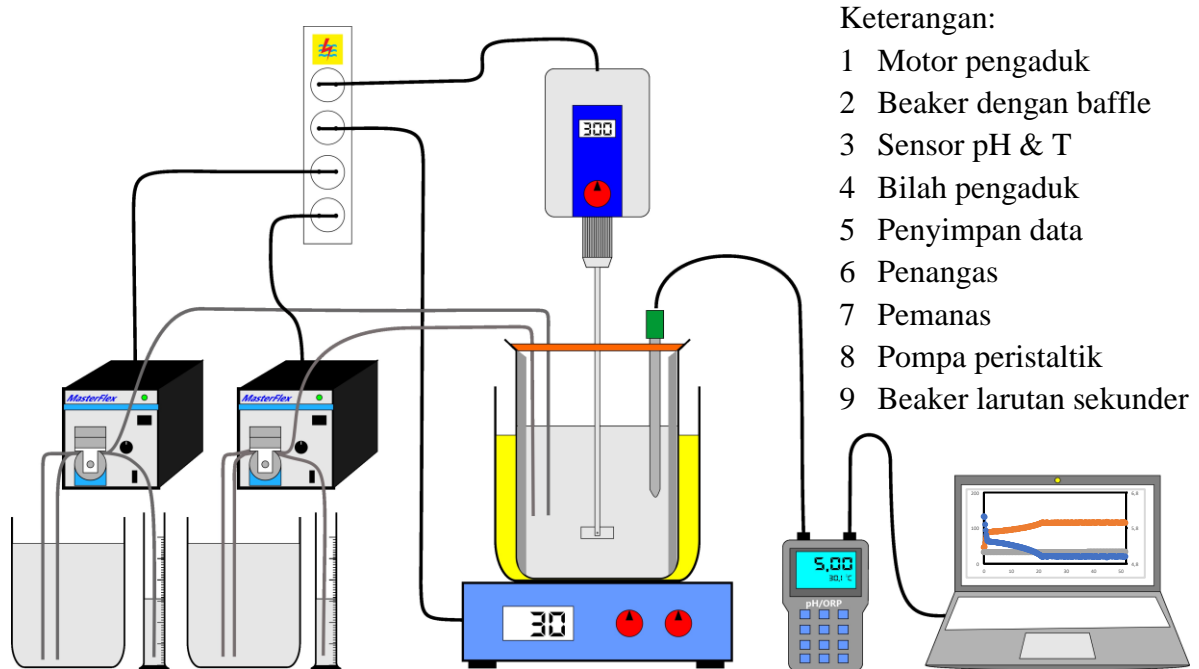


3.2. Rangkaian Alat Penelitian

Rangkaian alat penelitian terdiri dari rangkaian alat kristalisasi dan rangkaian alat reaksi polimerisasi.

3.2.1. Rangkaian Alat Kristalisasi

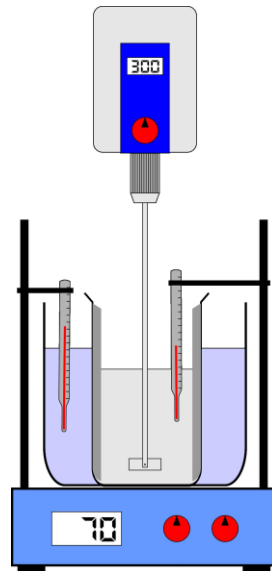
Rangkaian alat kristalisasi terdiri dari pengaduk, beaker, pHmeter, thermometer, pompa peristaltik, pemanas dan penangas yang dirangkai seperti pada Gambar 3.2.



Gambar 3.2. Rangkaian alat kristalisasi *batch*.

3.2.2. Rangkaian Alat Reaksi Polimerisasi

Rangkaian alat reaksi polimerisasi terdiri dari pengaduk, beaker, thermometer, pemanas dan penangas yang dirangkai seperti pada Gambar 3.3.



Keterangan:

- 1 Pemanas
- 2 Penangas
- 3 Beaker Glass
- 4 Pengaduk
- 5 Thermometer
- 6 Motor Pengaduk

Gambar 3.3. Rangkaian alat polimerisasi.

3.3. Cara Kerja

3.3.1. Penyiapan Bahan Baku

Pada tahap ini sampel limbah cair yang berasal dari salah satu industri tekstil poliester dikarakterisasi diantaranya pH, COD, TDS. Proses pengendapan TA diawali dengan menambahkan karbon aktif dengan konsentrasi 0,5% pada limbah cair dan diaduk kemudian disaring. Filtrat ditambahkan asam (H_2SO_4) sampai pH 2. Suspensi yang terbentuk kemudian disaring. Endapan yang terbentuk kemudian dicuci dengan air kemudian dikeringkan. Endapan ini disebut TA kasar yang digunakan sebagai bahan baku pemurnian.

3.3.2. Pemurnian dengan kristalisasi dengan reaksi kimia

1. Larutan NaOH dengan konsentrasi 1 M dibuat, diukur kadar keasamannya (pH).
2. Sejumlah tertentu TA kasar dilarutkan ke dalam beaker yang berisi larutan NaOH, diaduk sampai larut.
3. Larutan kemudian disaring, kotoran yang tertahan di filter di keringkan dan ditimbang untuk menghitung TA yang terlarut. Larutan Na_2TA disimpan sebagai larutan stok.
4. Larutan H_2SO_4 dengan konsentrasi yang sama dengan konsentrasi larutan Na_2TP stok dibuat dengan melarutkan H_2SO_4 p.a. dengan aquadest.
5. 50 mL larutan Na_2TP stok diencerkan menjadi volume 400 mL, kemudian di dimasukkan ke dalam beaker berpenangas.
6. Larutan H_2SO_4 dimasukkan ke beaker secara perlahan lahan dengan mengatur pompa peristaltik, pengadukan diatur pada kecepatan tertentu.

7. Larutan H_2SO_4 ditambahkan sampai pH sesuai dengan yang ditentukan (pemberian asam dihentikan), dilakukan pengambilan sampel awal ($t = 0$), penghitungan waktu dimulai.
8. Larutan H_2SO_4 dan larutan Na_2TP dengan konsentrasi ekuimolar dimasukkan ke dalam beaker dengan menggunakan pompa peristaltik. Kondisi pH dijaga tetap dengan mengatur penambahan larutan sekunder (Larutan H_2SO_4 dan Larutan Na_2TP)
9. Pengambilan sampel kembali dilakukan pada interval waktu yang telah ditentukan (5, 10, 15, 20 menit) dengan kondisi operasi dipertahankan sama seperti pengambilan sampel awal.
10. Sampel dianalisis massa, densitas dan distribusi partikel. Hasil analisis dan pengamatan laboratorium didokumentasikan.

3.3.3. Pemurnian dengan kristalisasi pendinginan

1. Sejumlah tertentu TA (± 20 g) ditimbang dan dilarutkan ke dalam beaker yang berisi DMAc, pelarutan dibantu dengan pengadukan dan pemanasan (suhu $90^\circ C$), kemudian dipertahankan sampai 2 jam.
2. Larutan TA disaring dengan menggunakan *buchner funnel* berpemanas sesuai suhu pelarutan. Sisa TA dan impuritas yang tertahan di filter dikeringkan dan ditimbang, filtratnya diambil 2 mL untuk analisis konsentrasi TA jenuh.
3. Filtrat kemudian dimasukkan ke dalam beaker berpenangas kemudian didinginkan secara perlahan sampai suhu $70^\circ C$, selama proses pendinginan, juga dilakukan pengadukan pada kecepatan tertentu.
4. Setelah mencapai suhu $70^\circ C$, dipertahankan suhu dan pengadukan selama 2 jam. Kemudian TA disaring dengan menggunakan *buchner funnel* berpemanas sesuai suhu kristalisasi. Kristal TA yang tertahan di filter dikeringkan dan ditimbang, filtratnya diambil 2 mL untuk analisis konsentrasi TA jenuh.
5. Ulangi langkah 3-4 untuk suhu 60, 50, 40 dan $30^\circ C$.
6. Sampel dianalisis massa, densitas dan distribusi partikel. Hasil analisis dan pengamatan laboratorium didokumentasikan.

3.3.4. Karakterisasi TA hasil pemurnian

TA hasil pemurnian agar dapat dipakai sebagai bahan baku industri harus memenuhi syarat mutu TA murni sesuai SNI 06-2153-1991 tentang asam tereftalat murni. Selain itu juga dilakukan karakterisasi TA lainnya diantaranya kelarutan, titik lebur, morfologi dan komposisi kimia permukaan kristal TA, struktur kristal TA, konfirmasi gugus fungsi, serta *rapat curah* dengan gravimetri serta reaktivitasnya.

3.3.5. Uji reaktivitas TA dengan DGEBA

TA direaksikan dengan DGEBA sesuai dengan prosedur (Bratychak et al., 2012) dan (Bashta et al., 2014).

1. Rangkai alat sesuai dengan Gambar 3.3 yang terdiri dari beaker glass, pengaduk, thermometer dan penangas air.
2. DGEBA dan TA dicampur
3. Campuran dipanaskan sampai mencapai suhu target (60, 70 dan 80°C) dengan kecepatan pengadukan konstan.
4. Sampel sejumlah $\pm 0,5$ g diambil untuk mengetahui kandungan gugus karboksilat awal.
5. Katalis BTEACH dimasukkan ke dalam reaktor.
6. Sampel sejumlah $\pm 0,5$ g diambil tiap 15 menit untuk dilakukan analisis kandungan gugus karboksilat yang tersisa dengan metode titrasi.

3.4. Pengamatan dan pengukuran

Kondisi operasi kristalisasi reaktif dipantau pH dan suhu dengan menggunakan pHmeter Hanna Hi 98190 yang tersambung ke komputer. Sampel yang diambil pada proses kristalisasi TA, dianalisis konsentrasi TA terlarut dengan metode titrimetri dan massa produk kristal dengan metode gravimetri, jumlah dan ukuran kristal (distribusi partikel) dianalisis menggunakan *Particle Size Analyzer* (PSA) dengan metode difraksi laser dengan metode basah menggunakan aquadest sebagai pensuspensi. Massa kristal TA digunakan untuk menghitung pemungutan kembali TA.

Kristal TA dari proses pemurnian dianalisis sesuai standar produk TA di Indonesia yaitu SNI 06-2153-1991 tentang asam tereftalat murni. Selain itu juga dilakukan karakterisasi TA lainnya diantaranya titik lebur dengan *Differential Scanning Calorimetry* (DSC), morfologi dan komposisi kimia permukaan kristal TA dengan SEM EDS, struktur kristal TA dengan *X-Ray Powder Defraction*, konfirmasi gugus fungsi dengan *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR), serta rapat curah dengan gravimetri.

Kondisi operasi untuk uji reaktivitas TA (TA kasar, TA hasil pemurnian reaktif dan pendinginan serta sebagai pembanding digunakan PTA) dipantau dengan thermometer pada suhu 60, 70 dan 80°C. Sampel yang diambil pada saat reaksi, dianalisis konsentrasi asam karboksilat tersisa dengan metode titrimetri.

Hasil reaksi TA dengan DGEBA dianalisis karakteristiknya dengan pengujian mekanik yang berupa uji kuat tarik dan kekerasan. Uji kuat tarik pada sampel dengan Lloyd instruments LR 5K sedangkan untuk uji kekerasan dengan Durometer shore D tecklok.



3.5. Interpretasi Data

Data hasil percobaan berupa distribusi ukuran kristal TA digunakan untuk mengevaluasi faktor-faktor yang berpengaruh terhadap ukuran dan distribusi kristal TA, sedangkan massa kristal TA digunakan untuk mengevaluasi tingkat pemungutan kembali TA (%). Sedangkan data penelitian yang berupa hasil analisis kemurnian TA dan struktur kristal digunakan sebagai data pendukung untuk karakterisasi hasil. Reaktivitas TA hasil pemurnian dan PTA dibandingkan dengan membandingkan kecepatannya terhadap DGEBA.

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian pemungutan dan pemurnian TA dari limbah cair industri poliester (proses alkali hidrolisis) dilakukan dalam tiga tahapan yaitu pemungutan TA dari limbah cair, pemurnian dan karakterisasi TA. Sebagai langkah awal dilakukan penyiapan bahan utama penelitian berupa TA kasar. Tahap kedua merupakan tahap pemurnian TA kasar dengan menggunakan dua metode kristalisasi yaitu kristalisasi dengan reaksi kimia serta kristalisasi pendinginan. Tahap terakhir adalah karakterisasi TA kasar serta TA hasil pemurnian serta uji reaktivitas TA terhadap resin epoksi DGEBA.

4.1 Penyiapan TA Kasar

Penyiapan TA kasar terdiri dari tiga proses yaitu karakterisasi limbah cair, pemungutan kembali TA dari limbah cair dengan metode pengendapan dan karakterisasi TA kasar.

4.1.1 Karakteristik Limbah Cair

Limbah cair yang digunakan pada penelitian ini merupakan limbah cair yang khusus dihasilkan dari proses alkali hidrolisis poliester pada industri tekstil poliester. Limbah cair berasal dari salah satu industri tekstil di Kabupaten Semarang. Karakteristik limbah cair tersebut tersaji pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1. Karakteristik limbah cair.

Parameter	Satuan	Hasil	Metode Analisa
Wujud	-	Larutan suspensi putih susu	Visual
pH	-	14	Potensiometri
COD	ppm	88.324	Spektrofotometri
TDS	ppm	135.152	Gravimetri
TSS	ppm	336	Gravimetri
TA	g/L	115,81	Titration

Limbah cair yang digunakan bersifat sangat basa dengan nilai pH 14, konsentrasi COD 88.324 ppm dan konsentrasi *Total Dissolved Solid* (TDS) 135.152 ppm. Nilai TDS jauh lebih tinggi dibandingkan dengan *Total Suspended Solid* (TSS) menandakan bahwa kandungan zat terlarutnya lebih tinggi dibandingkan dengan yang tersuspensi. Limbah tersebut memiliki karakteristik spesifik limbah cair proses pengurangan berat yang memiliki nilai pH larutan sangat basa, konsentrasi COD yang tinggi di atas 60.000 ppm yang terdiri dari disodium tereftalat, etilen glikol, dan oligomer poliester (Bai et al., 2019; Yang et al., 2018, 2019).

4.1.2 Pengendapan TA dari limbah cair

Pengendapan TA dilakukan dengan penambahan asam pada limbah cair. Sebelum diendapkan, limbah cair ditambah adsorben, diantaranya karbon aktif (Chaonan et al., 2010), dan PAC (Chaonan & Weihong, 2011). Adsorben berperan untuk meningkatkan kualitas TA dengan menjerap impuritas dan warna. Menurut Chaonan & Weihong, (2011), konsentrasi karbon aktif optimum sebesar 4 g/L akan meningkatkan alkali *transmittance* TA dari 340 nm awal 71,3% menjadi 91,8%. Pengukuran *transmittance* sangat sensitive terhadap warna ataupun kekeruhan. Sehingga TA dengan alkali *transmittance* 340 nm dibawah 93-97% akan menghasilkan PET dengan warna yang kurang bagus untuk pembuatan kain.

Adsorben berfungsi meningkatkan kualitas TA, namun dikhawatirkan TA juga akan ikut terjerap sehingga akan mempengaruhi massa TA yang dapat dipungut kembali. Untuk mempelajari pengaruh tersebut, maka dilakukan uji coba dengan membandingkan massa TA yang dapat dipungut kembali dari air limbah yang telah ditambahkan karbon aktif dan yang tidak. Uji coba dilakukan triplo dengan konsentrasi karbon aktif 5 g/L dan volume air limbah 100 ml dan asam sulfat 40 % sebanyak 10 mL. Hasil ujicoba berupa massa karbon aktif dan TA yang dapat dipungut tersaji pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2. Pengaruh adsorpsi karbon terhadap TA.

Keterangan	Massa (g)			
	Karbon Awal	Karbon akhir	TA basah	TA kering
100 mL limbah	-	-	74,428	9,293
+10 mL asam	-	-	74,895	8,998
40%	-	-	79,416	9,289
100 mL limbah +	0,554	0,593	76,469	9,868
karbon (saring) +	0,540	1,005	77,065	9,516
10 mL asam 40%	0,531	0,808	74,495	9,093

Massa karbon aktif mengalami peningkatan sebesar 7 – 85 %, namun massa TA yang dapat dipungut kembali setelah penambahan karbon aktif juga meningkat sebesar 3,15% dibandingkan tanpa penambahan karbon aktif. Hal tersebut menunjukkan karbon aktif tidak secara signifikan menjerap TA, bahkan meningkatkan pemungutan TA meskipun kecil.

Kandungan TA pada air limbah sebesar 115,81 g/L, hasil pengasaman 1 L limbah cair diperoleh TA kasar kering rerata sebesar 93,43 g atau diperoleh nilai pemungutan kembali TA dari limbah cair sebesar 80,7%. Hasil penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa pemungutan kembali TA dari limbah cair dengan kandungan 2-5% TA mencapai 88,6-99,9% (Chaonan et al., 2010; Chaonan & Jihua, 2007; Chaonan & Weihong, 2011; Fan et al., 2007; D. K. Lee et al., 2002a), sedangkan pada konsentrasi TA yang lebih tinggi yaitu 11,7% pemungutan kembali TA rerata hanya sebesar 58% (Slapnik et al., 2019).



Tingkat pemungutan kembali TA pada percobaan ini cukup bagus yaitu sebesar 80,7%, berada pada rentang hasil penelitian dengan kandungan TA awal 2-12%.

Hasil uji coba pada Tabel 4.2 juga menunjukkan bahwa endapan TA basah memiliki kandungan air yang cukup tinggi yaitu mencapai 7 kali massa TA kering. Hal tersebut sesuai dengan penelitian Lee et al., (2021) yang menjelaskan bahwa endapan TA hasil reaksi spontan menghasilkan kristal berbentuk jarum halus dengan kadar air tinggi. Selain itu, ukuran kristal yang halus menyebabkan proses filtrasi sulit karena daya tarik kapiler akan menahan cairan di antara kristal (Braatz & Hasebe, 2001).

4.1.3 Karakteristik TA Kasar

TA kasar hasil pengendapan limbah cair dikarakterisasi terlebih dahulu sebelum dimurnikan lebih lanjut dengan metode kristalisasi. Hasil karakterisasi tersaji pada Tabel 4.3 berikut.

Tabel 4.3. Karakteristik TA Kasar.

No	Parameter	Hasil	Unit	Metode Analisa
1	Bilangan asam	572,5 ± 7,5	mg KOH/g TA	Titrasi
2	Kadar abu	229,90 ± 5,200	ppm (w/w)	Gravimetri
3	Kadar air	6,16 ± 0,22	% (w/w)	Gravimetri
4	Warna DMF	51,65	-	Spektrofotometri
5	Alkali <i>transparency</i> T-400	73,35	%	Spektrofotometri
6	Ukuran partikel median	21,33 ± 0,065	µm	Difraksi laser
7	Total logam		ppm (w/w)	Spektroskopi Serapan Atom
	Mn	2,890 ± 0,119		
	Ni	0,279 ± 0,219		
	Co	0,0203 ± 0,0004		
	Cr	1,219 ± 0,462		
8	Fe	17.56 ± 4.239	ppm (w/w)	Spektroskopi Serapan Atom

TA kasar masih mengandung pengotor, terutama kadar abu yang mencapai 22.990 ppm. Kadar abu yang tinggi menunjukkan bahwa TA kasar mengandung zat pengotor baik itu anorganik (logam) dan organik (turunan asam maupun keton) (D. K. Lee et al., 2002). Pengotor lainnya berupa logam besi sebesar 17 ppm, begitu pula dengan mangan sebesar 2,89 ppm dan krom sebesar 1,22 ppm. Pengotor logam yang tinggi akan meracuni katalis antimon pada reaksi polimerisasi PET (Hashmi & Al-Luhaidan, 2010).

Nilai warna masih di atas 50, dan nilai alkali transparansi juga masih 73%. Kedua parameter ini merepresentasikan pengotor warna, yang nantinya pada proses polimerisasi akan menyebabkan warna dan menurunkan titik leleh PET. Pengotor yang merupakan prekursor pembentuk warna diantaranya adalah 4-CBA dan asam p toluat.

Untuk meningkatkan kemurniannya supaya sesuai dengan spesifikasi industri, maka TA kasar perlu dimurnikan. Salah satu metode pemurnian yang dipilih adalah rekristalisasi



reaktif dan kristalisasi dengan pendinginan. Pemurnian dengan kristalisasi reaktif dilakukan dengan sistem semi *batch* dengan dua umpan pada kondisi operasi suhu dan pH tetap. Sedangkan kristalisasi pendingin dilakukan secara *batch* dengan metode penurunan suhu diikuti dengan kontrol suhu konstan selama 2 jam. Pembahasan mengenai kristalisasi reaktif dan pendinginan disajikan terpisah pada sub bab berikut.

4.2 Pemurnian TA dengan Kristalisasi Reaktif

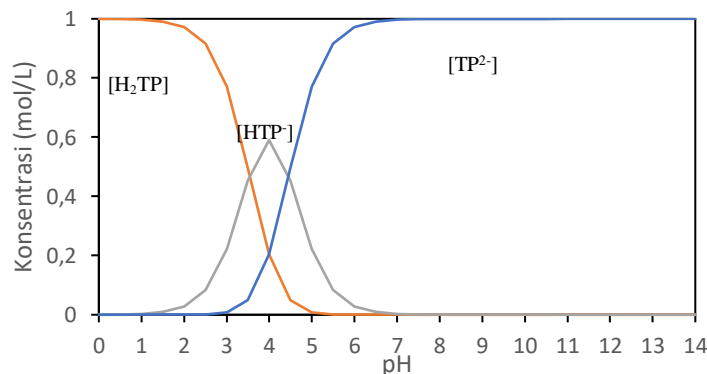
Pemurnian TA dengan metode kristalisasi reaktif dilakukan dengan melarutkan TA kasar dalam larutan alkali (NaOH) menjadi garam Na_2TP , dilanjutkan dengan mereaksikannya dengan asam sulfat menjadi TA sesuai dengan persamaan reaksi 2.10. Penambahan asam sulfat akan meningkatkan konsentrasi TA, dimana saat larutan telah lewat jenuh, TA akan mengkristal.

Pada penelitian ini, dipelajari mengenai kesetimbangan ion tereftalat dalam larutan, serta pengaruh kondisi operasi diantaranya pH, konsentrasi larutan sekunder dan kecepatan volumetrik umpan larutan sekunder, suhu, dan kecepatan pengadukan terhadap massa kristal TA dan distribusi ukuran kristal pada proses kristalisasi reaktif.

4.2.1 Kesetimbangan ion tereftalat

TA merupakan asam lemah yang dalam air akan terdisosiasi menjadi H_2TP , HTP^- dan TP^{2-} masing-masing menunjukkan bentuk asam tereftalat yang netral, terdisosiasi, dan dua kali terdisosiasi. Bentuk netral H_2TP atau TA disebut juga asam bebas. Konsentrasi masing-masing ion ftalat serta asam ftalat bebas dapat dihitung dengan asumsi bahwa larutan bersifat ideal, dimana tidak ada pengaruh kekuatan ion dan ion ftalat serta asam bebasnya terlarut sempurna. Jumlah relatif dari ketiga spesies tergantung pada pH.

Konsentrasi masing-masing spesies pada kesetimbangan dapat dihitung dengan fraksi atau alfa (α) sesuai persamaan 2.13 – 2.19. Kesetimbangan seluruh ion tereftalat baik yang bermuatan netral H_2TP , maupun negatif HTP^- dan TP^{2-} yang terdapat dalam larutan garam 1 M Na_2TP fungsi pH tersaji pada Gambar 4.1.



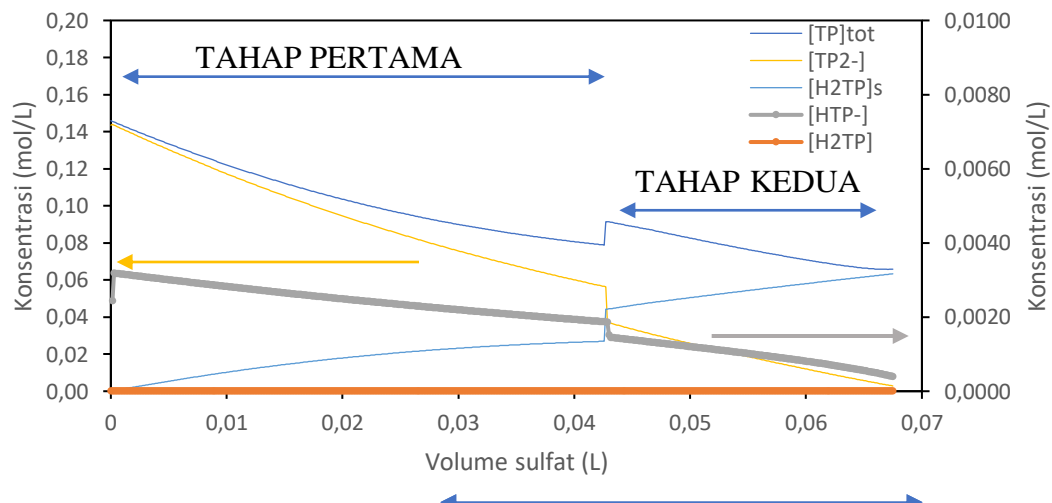
Gambar 4.1. Konsentrasi ionik spesies dalam larutan 1 M Na_2TP fungsi pH.

Gambar 4.1 menunjukkan konsentrasi masing-masing spesies dalam larutan sebagai fungsi pH dengan asumsi larutan ideal dan pada kesetimbangan homogen. Nampak bahwa garam Na_2TP akan terdisosiasi/ terionisasi menjadi $[\text{TP}^{2-}]$ pada pH di atas 6,5, sedangkan pada pH 4 terdapat kesetimbangan antara konsentrasi $[\text{TP}^{2-}]$ dan $[\text{H}_2\text{TP}]$ dengan $[\text{HTP}^-]$. Konsentrasi $[\text{H}_2\text{TP}]$ sebesar 0,2 M pada pH 4 akan mengalami peningkatan konsentrasi seiring menurunnya nilai pH larutan. Konsentrasi asam bebas meningkat mencapai 0,97 M pada pH larutan 2.

Penambahan asam sulfat akan menyebabkan perubahan konsentrasi $[\text{H}^+]$ yang ditandai dengan penurunan pH larutan. Pada percobaan ini digunakan asam sulfat yang merupakan asam kuat, yang dalam air juga mengalami disosiasi sesuai dengan persamaan reaksi 2.20-2.21.

Penambahan asam sulfat akan merubah kesetimbangan ion dalam larutan. Apabila konsentrasi TA melebihi nilai kelarutannya yaitu 10^{-4} M, maka TA berada dalam kondisi supersaturasi dimana konsentrasi TA terlarut lebih besar daripada kesetimbangannya. Kondisi metastabil ini merupakan pendorong terbentuknya inti kristal diikuti dengan pertumbuhan kristal TA. Nukleasi dan pertumbuhan kristal mengkonsumsi konsentrasi TA menuju kesetimbangannya (saturasi). Proses terbentuknya kristal TA termasuk dalam kesetimbangan heterogen, yang tidak terjadi secara instan, namun untuk memudahkan proses perhitungan, maka diasumsikan kesetimbangan terjadi segera setelah terbentuknya kristal TA.

Larutan Na_2TP dengan konsentrasi 0,0583 mol/L dengan volume 0,4 L ditambahkan H_2SO_4 dengan konsentrasi 0,4577 mol/L dan kecepatan volumetrik 0,0081 L/men. Profil perubahan konsentrasi ion ($[\text{TP}]_{\text{tot}}$, $[\text{TP}^{2-}]$, $[\text{HTP}^-]$ dan $[\text{H}_2\text{TP}]$) serta TA yang mengendap ($[\text{H}_2\text{TP}]_s$) yang dihitung tanpa memperhitungkan aktivitas ion tersaji pada Gambar 4.2.



Gambar 4.2. Konsentrasi kesetimbangan TA berdasarkan model termodinamika.

Gambar 4.2 menunjukkan kedua tahapan proses kristalisasi reaksi, dengan urutan tahap pertama adalah tahapan penambahan asam (H_2SO_4), sedangkan tahapan kedua



merupakan penambahan H_2SO_4 dan Na_2TA . Konsentrasi $[TP]_{tot}$, $[TP^{2-}]$, dan $[H_2TP]_s$ konsentrasinya cukup tinggi sehingga berada pada axis primer, sedangkan konsentrasi $[H_2TP]$ dan $[HTP^-]$ berada pada axis sekunder. Pada tahap pertama, konsentrasi TA yang mengendap meningkat seiring meningkatnya asam yang ditambahkan. Saat kedua reaktan ditambahkan, maka juga terjadi lonjakan peningkatan TA yang mengendap.

4.2.2 Hasil kristal TA yang terbentuk

Endapan TA yang terbentuk pada metode kristalisasi reaktif dikeringkan dengan oven pada suhu $70^\circ C$ selama semalam (± 15 jam) kemudian ditimbang, kemudian dikeringkan kembali sampai diperoleh massa yang konstan. Uji coba dilakukan melalui dua tahapan proses yaitu tahap pertama adalah penambahan H_2SO_4 sampai pH target tercapai, dilanjutkan dengan penambahan larutan H_2SO_4 dan Na_2TP ekuimolar pada pH tetap. Konsentrasi TA meningkat seiring dengan penambahan volume H_2SO_4 , begitu pula saat penambahan larutan sekunder (H_2SO_4 dan Na_2TP) pada pH tetap.

Setelah pH target tercapai, penambahan kedua reaktan (H_2SO_4 dan Na_2TP) pada pH yang dijaga konstan diasumsikan bereaksi menghasilkan TA yang mengendap. Reaktan yang ditambahkan dianggap ekuimolar sehingga TA yang mengendap sebanding dengan mol reaktan yang ditambahkan yaitu perkalian antara konsentrasi dengan volume reaktan (hasil kali kecepatan volumetrik dan waktu penambahan reaktan). Adapun waktu penambahan reaktan yang digunakan untuk perhitungan dimulai pada saat larutan mencapai pH target.

Massa TA awal berasal dari hasil analisis gravimetri sampel TA percobaan pada saat larutan telah mencapai pH target yaitu saat t dianggap 0 menit. Perubahan massa TA percobaan merupakan selisih antara massa TA pada waktu tertentu dikurangi massa TA awal (pada $t=0$).

Kecepatan pengendapan TA atau perubahan massa TA yang mengendap tiap satuan waktu dapat digambarkan dalam suatu garis kecenderungan antara waktu dengan massa TA yang mengendap. Adapun rendemen TA dihitung dari massa TA mengendap dibandingkan dengan TA teoritis seperti persamaan (2.33).

4.2.2.1 Pengaruh pH

Penambahan reaktan (H_2SO_4 dan Na_2TP) ekuimolar pada pH konstan selama 30 menit dilakukan pada variasi pH larutan 3, 4, dan 5. Massa TA yang mengendap hasil percobaan dan perhitungan teoritis massa TA dari penambahan reaktan, serta rendemen pada variasi pH 5, 4 dan 3 tersaji pada Tabel 4.4.

Tabel 4.4. Massa TA pada pH konstan dengan variasi pH 5, 4 dan 3.

Variasi	Waktu (menit)	Percobaan		Perhitungan	Δ TA percobaan & perhitungan (g)	Rendemen (%)
		TA (analisis gravimetri) (g)	Peningkatan TA dr t=0 (g)	Peningkatan TA dr penambahan lar sekunder (g)		
pH 5 (lar. sekunder: C = 0,4699M, Q = 0,7333 mL/men, dm/dt=0,0569)	0	7,272	0,000	0,000	0,000	33,376
	5	7,700	0,428	0,664	0,236	32,950
	10	8,204	0,932	1,384	0,451	32,713
	20	9,120	1,848	2,828	0,979	33,579
	30	10,088	2,816	4,336	1,520	34,391
pH 4 (lar. sekunder: C = 0,4699M, Q = 0,7667 mL/men, dm/dt=0,0595)	0	8,126	0,000	0,000	0,000	39,194
	5	8,412	0,285	0,684	0,399	39,082
	10	9,144	1,017	1,424	0,407	38,690
	20	10,064	1,938	2,912	0,974	39,221
	30	11,340	3,213	4,468	1,255	40,096
pH 3 (lar. sekunder: C = 0,4699M, Q = 0,7000 mL/men, dm/dt=0,0543)	0	8,352	0,000	0,000	0,000	39,234
	5	8,924	0,572	0,620	0,048	39,862
	10	9,472	0,548	1,289	0,741	38,826
	20	10,408	0,936	2,633	1,698	39,280
	30	11,556	1,148	4,036	2,888	40,404

Tabel 4.4 menunjukkan bahwa massa TA yang mengendap mengalami peningkatan dari pH 5 ke pH 3. Perbedaan massa TA pada waktu awal sebanding dengan jumlah asam yang ditambahkan dimana pengendapan yang terjadi pada pH 5 ke pH 4 membutuhkan asam 7 ml sedangkan pengendapan dari pH 4 ke pH 3 membutuhkan asam 2-3 mL.

Massa TA yang mengendap meningkat seiring dengan peningkatan waktu penambahan reaktan, begitu pula dengan peningkatan massa TA seiring peningkatan konsentrasi $[H^+]$ atau pH larutan yaitu dari pH 5 ke pH 3. Penambahan reaktan ekuimolar pada pH tetap secara teoritis nilainya lebih besar daripada TA yang mengendap, hal tersebut karena belum memperhitungkan faktor pengenceran yang berasal dari penambahan volume kedua reaktan.

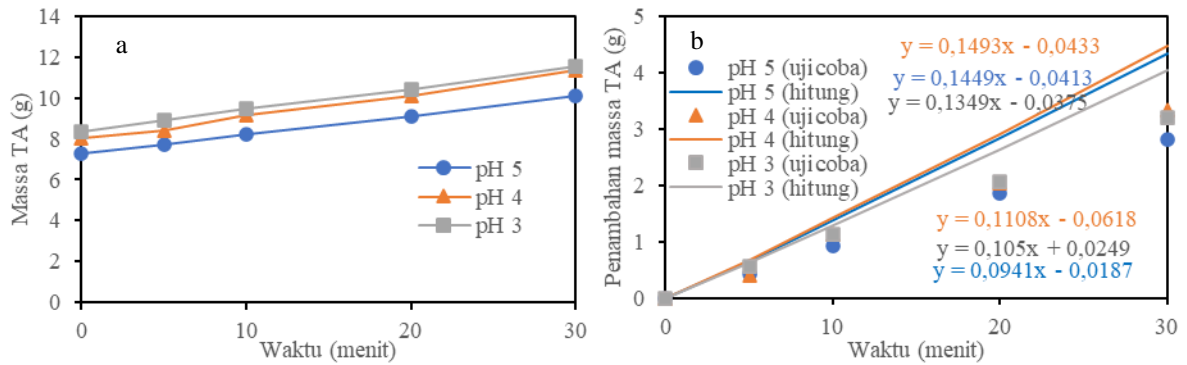
Konsentrasi TA teoritis dalam larutan merupakan pembagian antara mol TA yang terbentuk dari hasil reaksi dibagi dengan volume total larutan. Sedangkan TA yang mengendap diperoleh dari selisih antara konsentrasi TA dengan konsentrasi jenuh TA (kelarutan TA) seperti ditunjukkan pada persamaan (2.4).

Massa TA yang dapat dipungut kembali pada pH 5 sebesar 33,38 %, pada pH larutan 4 sebesar 39,19% sedangkan pada pH 3 sebesar 39,23%. Peningkatan rendemen TA terjadi pada pH larutan asam, hal tersebut dikarenakan semakin besar penambahan asam yaitu H_2SO_4 yang bereaksi dengan Na_2TP awal menghasilkan TA. Penambahan reaktan



(H_2SO_4 dan Na_2TP ekuimolar) pada pH konstan memberikan pengaruh sedikit pada rendemen yaitu sekitar 1%. Peningkatan massa TA yang mengendap berasal dari penambahan reaktan Na_2TP umpan.

Massa TA yang mengendap hasil analisis gravimetri dibandingkan dengan perhitungan penambahan reaktan pada target pH 3, 4 dan 5 ditunjukkan pada Gambar 4.3.



Gambar 4.3. a) Massa kristal TA dan b) peningkatan massa TA pada variasi pH.

Perubahan massa TA yang mengendap terhadap waktu dan pH larutan ditunjukkan pada Gambar 4.3 a), sedangkan perubahan massa TA dari percobaan dan perhitungan reaktan yang masuk setelah larutan mencapai pH 5, 4 dan 3 ditunjukkan pada Gambar 4.3.b).

Nilai kecepatan pengendapan (angka arah/*slope*) hasil percobaan dan perhitungan pada Gambar 4.3 b) diperoleh dari persamaan linear menggunakan *trendline*. Kecepatan pengendapan percobaan pada larutan yang dijaga konstan pada ketiga pH menunjukkan nilai yang lebih kecil daripada nilai perhitungan. Selisih antara kecepatan pengendapan percobaan dan perhitungan pada pH 5, 4 dan 3 berturut-turut adalah 35, 26 dan 22%.

4.2.2.2 Pengaruh konsentrasi larutan sekunder.

Massa TA pada penambahan reaktan (H_2SO_4 dan Na_2TP) dengan konsentrasi 0,5, 0,3 dan 0,1 M pada larutan pH 5 yang dijaga konstan selama 30 menit hasil percobaan dan perhitungan teoritis ditunjukkan pada Tabel 4.5.

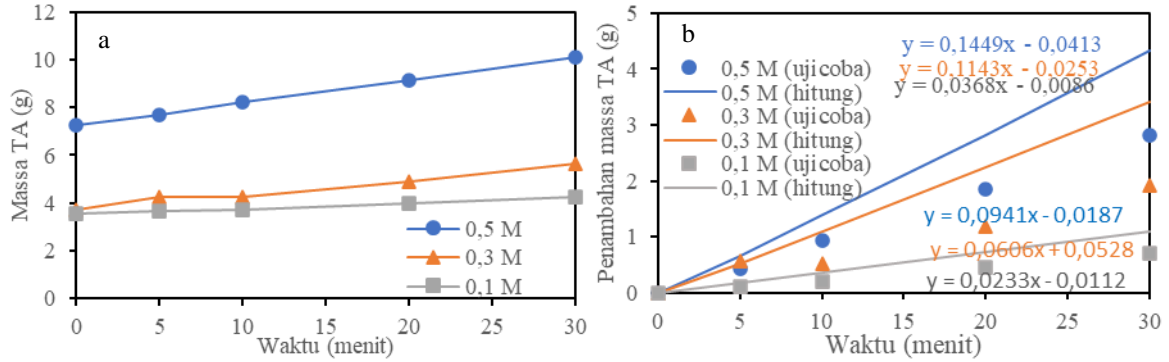
Tabel 4.5. Massa TA pada variasi konsentrasi larutan sekunder.

Variasi	Waktu (menit)	Percobaan		Perhitungan	Δ TA percobaan & perhitungan (g)	Rendemen (%)
		TA gravimetri (g)	Peningkatan TA dr t=0 (g)	Peningkatan TA dr larutan sekunder (g)		
0,5 M (lar. sekunder: C = 0,4699M, Q = 0,7333 mL/men, dm/dt=0,0569)	0	7,272	0,000	0,000	0,000	33,376
	5	7,700	0,428	0,664	0,236	32,950
	10	8,204	0,932	1,384	0,451	32,713
	20	9,120	1,848	2,828	0,979	33,579
	30	10,088	2,816	4,336	1,520	34,391
0,3 M (lar. sekunder: C = 0,3165 M, Q = 0,8667 mL/men, dm/dt=0,0456)	0	3,712	0,000	0,000	0,000	16,998
	5	4,272	0,560	0,532	0,028	18,431
	10	4,232	0,520	1,105	0,585	17,189
	20	4,900	1,188	2,245	1,056	18,740
	30	5,644	1,932	3,420	1,488	20,358
0,1 M (lar sekunder: C = 0,13M, Q = 0,7000 mL/men, dm/dt=0,0163)	0	3,536	0,000	0,000	0,000	15,961
	5	3,652	0,116	0,171	0,055	16,167
	10	3,728	0,192	0,354	0,162	17,253
	20	3,988	0,452	0,721	0,269	17,721
	30	4,232	0,696	1,100	0,404	18,060

Tabel 4.5. menunjukkan bahwa massa TA yang mengendap meningkat dari konsentrasi larutan sekunder 0,1 M ke 0,5 M, meskipun pada konsentrasi 0,1 M dan 0,3 M menunjukkan nilai yang cukup dekat. Pada tahap pertama, konsentrasi H_2SO_4 yang ditambahkan mempengaruhi TA yang terendapkan, semakin tinggi konsentrasi H_2SO_4 maka volume yang dibutuhkan lebih kecil sehingga volume total larutan lebih kecil dengan demikian efek pengenceran juga kecil. Sebaliknya jika asam yang digunakan konsentrasinya rendah, maka volume asam yang ditambahkan juga besar yang akan mempengaruhi volume larutan total. Jika volume larutan besar, maka TA jenuh yang terlarut juga nilainya lebih besar, sehingga TA yang terendapkan berkurang. Hal tersebut terlihat dari nilai rendemen TA pada waktu awal (t=0) yang lebih besar pada konsentrasi reaktan yang lebih tinggi (0,5 M) dibandingkan dengan konsentrasi yang lebih rendah (0,3 dan 0,1 M).

Penambahan reaktan (H_2SO_4 dan Na_2TP ekuimolar) pada pH konstan juga meningkatkan massa TA yang mengendap. Semakin besar konsentrasi reaktan yang ditambahkan seiring waktu, maka semakin besar pula TA yang diendapkan. Namun demikian, penambahan kedua reaktan yang dianggap ekuimolar bereaksi menjadi TA tidak seluruhnya mengendap, pengaruh pH larutan, volume total larutan, suhu akan mempengaruhi proses pengendapan.

Massa TA yang mengendap dan laju pengendapan variasi konsentrasi reaktan ditampilkan pada Gambar 4.4.



Gambar 4.4 a) Massa endapan TA dan b) peningkatan massa TA variasi konsentrasi.

Gambar 4.4 b) menunjukkan peningkatan massa TA tiap satuan waktu hasil percobaan dan perhitungan. Peningkatan massa TA percobaan menunjukkan kecenderungan yang sama yaitu lebih kecil daripada nilai perhitungan, dengan selisih pada konsentrasi 0,5, 0,3 dan 0,1 M adalah 35, 47 dan 37%.

Filtrat dari sampel dianalisis konsentrasi TA jenuh secara titrimetri menggunakan indikator Phenol Pthalein. Hasil analisis konsentrasi TA jenuh tersaji pada Tabel 4.6 berikut.

Tabel 4.6. Konsentrasi TA terlarut pada variasi konsentrasi larutan sekunder.

Waktu (menit)	Konsentrasi TA (g/L) x 10 ⁻⁴					
	C sekunder = 0,5 M		C sekunder = 0,2796 M		C sekunder = 0,1398 M	
0	-*	-*	2,51	2,37	2,20	2,15
5	-*	-*	2,43	2,34	2,23	2,09
10	-*	-*	2,32	2,34	2,20	2,09
20	-*	-*	2,40	2,37	2,23	2,07
30	-*	-*	2,46	2,37	2,23	2,15
Rerata	-	-	2,39		2,17	

* Pada saat uji coba belum dilakukan

Konsentrasi TA jenuh rerata pada pH 5 dan suhu 30°C pada konsentrasi reaktan 0,3 M dan 0,1 M adalah $2,39 \cdot 10^{-4}$ g/L dan $2,17 \cdot 10^{-4}$ g/L.

4.2.2.3 Pengaruh kecepatan volumetrik larutan sekunder

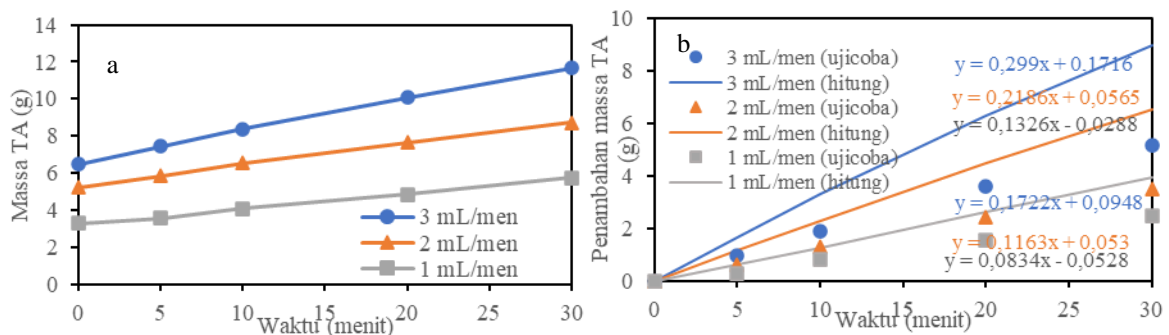
Penambahan reaktan (H₂SO₄ dan Na₂TP) ekuimolar pada pH 5 selama 30 menit dilakukan pada variasi kecepatan volumetrik larutan sekunder 1, 2 dan 3 mL/men. Massa TA yang mengendap hasil percobaan dan perhitungan teoritis massa TA dari penambahan reaktan, serta rendemen pada variasi kecepatan volumetrik reaktan 1, 2 dan 3 mL/men tersaji pada Tabel 4.7.

Tabel 4.7. Massa TA pada variasi kecepatan volumetrik larutan sekunder.

Variasi	Waktu (menit)	Pengukuran uji coba		Perhitungan	Δ TA uji coba & perhitungan (g)	Rendemen (%)
		TA gravimetri (g)	Peningkatan TA dr t=0 (g)	Peningkatan TA dr lar sek (g)		
3 mL/men (lar. sekunder: C = 0,3165 M, Q = 3 mL/men, dm/dt=0,1577)	0	6,472	0,000	0,000	0,000	37,500
	5	7,448	0,976	1,671	0,694	39,798
	10	8,372	1,900	3,334	1,434	41,519
	20	10,076	3,604	6,308	2,704	46,023
	30	11,656	5,184	8,977	3,793	49,715
2 mL/men (lar. sekunder: C = 0,3165 M, Q = 2 mL/men, dm/dt=0,0946)	0	5,236	0,000	0,000	0,000	37,945
	5	5,844	0,608	1,139	0,531	38,999
	10	6,544	1,308	2,309	1,001	40,390
	20	7,656	2,420	4,489	2,069	43,168
	30	8,724	3,488	6,552	3,064	45,472
1 mL/men (lar. sekunder: C = 0,3165M, Q = 1 mL/men, dm/dt=0,0457)	0	3,276	0,000	0,000	0,000	21,979
	5	3,564	0,071	0,618	0,330	22,279
	10	4,096	0,234	1,283	0,463	23,853
	20	4,848	0,512	2,605	1,033	26,086
	30	5,756	0,843	3,968	1,488	28,720

Hasil uji coba menunjukkan terjadi peningkatan massa endapan TA seiring dengan peningkatan waktu begitu pula terjadi peningkatan massa TA seiring meningkatnya kecepatan volumetrik larutan sekunder dari 1 ke 3 mL/men. Terdapat perbedaan volume penambahan asam untuk mencapai pH 5 pada kecepatan asam 1, 2 dan 3 mL/men yaitu 62, 68 dan 70 mL. Hal tersebut menyebabkan rendemen awal pada kondisi kecepatan volumetrik rendah (1 mL/men) lebih kecil dibandingkan kecepatan volumetrik yang lebih tinggi (2 dan 3 mL/men). Sedangkan peningkatan kecepatan volumetrik larutan sekunder (H_2SO_4 dan Na_2TP) akan meningkatkan jumlah reaktan yang bereaksi yang pada akhirnya akan meningkatkan TA yang mengendap.

Peningkatan massa TA yang mengendap pada uji coba dan perhitungan pada target pH 5 dengan kecepatan larutan sekunder 1 mL/menit, 2 mL/menit dan 3 mL/menit tersaji pada Gambar 4.5 berikut.



Gambar 4.5. a) Massa endapan TA dan b) peningkatan massa TA pada variasi kecepatan volumetrik larutan sekunder.

Gambar 4.5 menunjukkan bahwa peningkatan kecepatan volumetrik reaktan berdampak pada peningkatan laju pengendapan. Namun, semakin cepat penambahan reaktan menyebabkan selisih antara kecepatan pengendapan TA hasil percobaan dengan perhitungan semakin besar. Selisih kecepatan pengendapan 3, 2 dan 1 mL/men mencapai 42, 40 dan 37 %. Meskipun massa TA hasil reaksi kedua reaktan meningkat, namun selisih kecepatan pengendapan juga meningkat. Hal tersebut dikarenakan peningkatan volume total akibat penambahan volume reaktan.

Konsentrasi TA jenuh di filtrat yang dianalisis dengan titrasi tersaji pada Tabel 4.8.

Tabel 4.8. Konsentrasi TA terlarut pada variasi kecepatan volumetrik larutan sekunder.

Waktu (menit)	Konsentrasi TA (g/L) x 10 ⁴					
	Q = 1 mL/men		Q = 2 mL/men		Q = 3 mL/men	
0	2,51	2,37	2,23	2,40	2,29	2,15
5	2,43	2,34	2,27	2,46	2,23	2,09
10	2,32	2,34	2,20	2,40	2,20	2,09
20	2,40	2,37	2,22	2,43	2,23	2,07
30	2,46	2,37	2,26	2,46	2,34	2,15
Rerata	2,39		2,33		2,18	

Konsentrasi jenuh TA pada pH 5 dan suhu 30°C pada variasi kecepatan larutan sekunder, 1, 2 dan 3 mL/men menunjukkan nilai yang hampir sama yaitu berturut-turut adalah 2,39, 2,33, dan 2,18. 10⁻⁴ g/L.

4.2.2.4 Pengaruh suhu

Kristalisasi reaktif yang dilaksanakan pada suhu 30 dan 50°C tidak menunjukkan perbedaan yang cukup signifikan dibandingkan kristalisasi pada suhu 70°C. Pada awal kristalisasi reaktif yang dilakukan pada suhu 70°C menunjukkan perubahan pH yang cukup cepat terhadap asam yang ditambahkan, namun demikian TA yang terbentuk pada larutan yang ditandai dengan kekeruhan (*turbidity*) tidak sepekat pada suhu dibawahnya. Massa TA yang mengendap serta perbedaan antara hasil uji coba dan perhitungan pada variasi suhu kristalisasi 30, 50 dan 70°C tersaji pada Tabel 4.9.

Tabel 4.9. Massa TA pada variasi suhu.

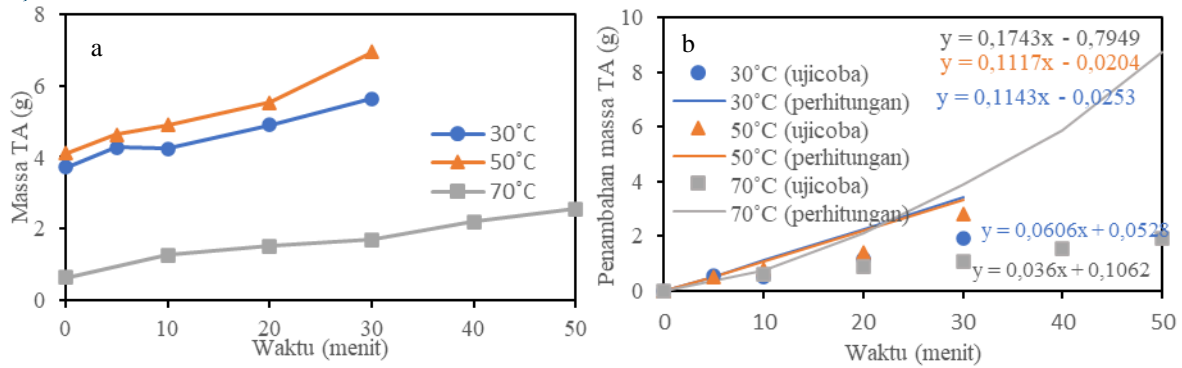
Variasi	Waktu (menit)	Pengukuran uji coba		Perhitungan	Δ TA uji coba & perhitungan (g)	Rendemen (%)
		TA dr gravimetri (g)	Peningkatan TA dr t=0 (g)	Peningkatan TA dr lar sekunder (g)		
30 °C (lar. sekunder: C = 0,3165 M, Q = 0.8667 mL/men, dm/dt=0,0456)	0	3,712	0,000	0,000	0,000	24,601
	5	4,272	0,560	0,532	0,028	26,398
	10	4,232	0,520	1,105	0,585	24,377
	20	4,900	1,188	2,245	1,056	26,100
	30	5,644	1,932	3,420	1,488	27,896
50 °C (lar. sekunder: C = 0,3165 M, Q = 0.9667 mL/men, dm/dt=0,0508)	0	4,120	0,000	0,000	0,000	28,141
	5	4,632	0,512	0,525	0,013	29,371
	10	4,908	0,788	1,088	0,300	28,901
	20	5,520	1,400	2,202	0,802	29,844
	30	6,940	2,820	3,343	0,523	34,618
70 °C (lar. sekunder: C = 0,3165M, Q = 0.94 mL/men, dm/dt=0,0494)	0	0,642	0,000	0,000	0,000	8,861
	10	1,266	0,624	1,352	0,728	9,145
	20	1,514	0,872	2,977	2,105	10,445
	30	1,698	1,056	4,965	3,909	14,643
	40	2,204	1,562	7,454	5,892	20,954
50	2,560	1,918	10,660	8,742	26,085	

Massa TA awal pada variasi suhu operasi menunjukkan bahwa pada suhu 50 °C nilainya lebih tinggi yang disebabkan karena volume asam yang ditambahkan lebih besar (49 mL) dibandingkan pada suhu lainnya (pada 30°C sebesar 41 ml dan 70°C sebesar 15 mL). Namun demikian, pada penambahan kedua reaktan untuk menjaga pH konstan selama 30 menit dibutuhkan lebih banyak volume reaktan pada suhu 70°C dibandingkan suhu 50 dan 30°C yang total volume kedua reaktannya adalah sebesar 100, 60 dan 56 mL.

Selain jumlah reaktan, konsentrasi jenuh TA fungsi suhu juga sangat mempengaruhi endapan TA yang terbentuk. Hal tersebut ditunjukkan oleh nilai rendemen TA pada suhu 50 °C lebih tinggi dibandingkan pada suhu 30° dan 70°C. Rendemen TA pada suhu 70°C memiliki nilai yang kecil, disebabkan salah satunya oleh peningkatan kelarutan TA.

Sedangkan nilai rendemen TA tertinggi kristalisasi pada suhu 50°C dan yang terendah pada suhu 70°C. Hal tersebut kemungkinan disebabkan oleh pengaruh jumlah asam yang ditambahkan pada tahap awal, dan pengaruh meningkatnya kelarutan TA oleh peningkatan suhu larutan.

Peningkatan massa TA yang mengendap uji coba dan perhitungan pada target pH 5 dan variasi suhu reaksi pada 30, 50 dan 70 °C tersaji pada Gambar 4.6.



Gambar 4.6. (a) Massa endapan TA dan (b) peningkatan massa TA pada variasi suhu reaksi.

Mol TA yang mengendap lebih kecil dibandingkan dengan jumlah reaktan yang dimasukkan. Pada pH 5 dan konsentrasi 0,3 M, selisih antara reaktan yang direaksikan dengan TA yang mengendap berkisar antara 35 - 46%, namun pada suhu 70 °C mencapai 70%.

Kelarutan TA dalam air mengalami peningkatan terhadap suhu. Konsentrasi TA jenuh di filtrat pada variasi suhu 30, 50 dan 70°C tersaji pada Tabel 4.10.

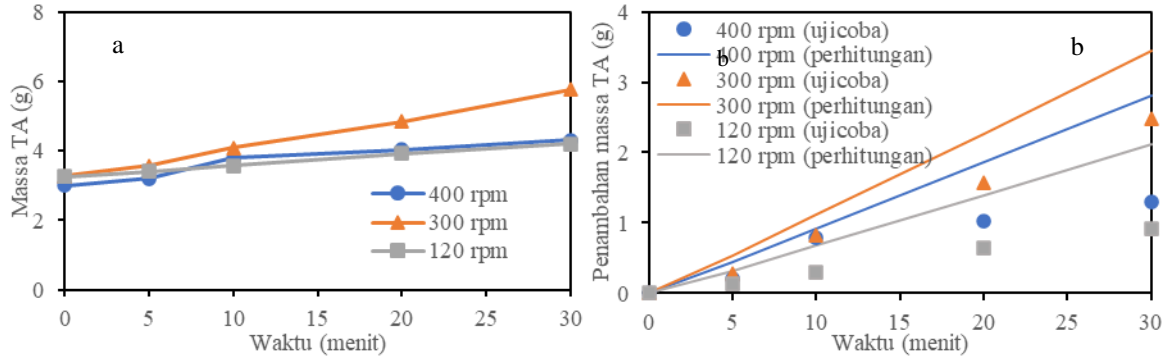
Tabel 4.10. Konsentrasi TA terlarut dalam larutan pada variasi suhu.

Waktu (menit)	Konsentrasi TA (g/L) x 10 ⁻⁴						
	T = 30 ° C		T = 50 ° C		T = 70 ° C		
0	2,51	2,37	3,68	3,48	7,84	6,76	6,49
5	2,43	2,34	3,63	3,57	8,62	6,85	7,16
10	2,32	2,34	3,71	3,62	8,88	7,25	7,92
20	2,40	2,37	3,94	3,77	9,04	7,31	7,32
30	2,46	2,37	4,13	3,85	9,46	7,48	7,48
Rerata	2,39		3,74		7,72		

Tabel 4.10 menunjukkan peningkatan kelarutan TA fungsi suhu. Pada suhu 30°C, kelarutan rerata TA sebesar 2,39.10⁻⁴ g/L, pada suhu 50°C meningkat 1,5 kali menjadi 3,74.10⁻⁴ g/L, dan pada suhu 70°C meningkat menjadi 7,72.10⁻⁴ g/L. Peningkatan kelarutan TA ini tentunya akan mempengaruhi jumlah TA yang terendapkan. Kelarutan TA fungsi suhu akan diuraikan pada sub bab 4.5.1.1. Kelarutan TA dalam air.

4.2.2.5 Pengaruh kecepatan pengadukan

Variasi kecepatan pengadukan pada 120, 300 dan 400 rpm dipelajari terhadap massa TA yang mengendap dengan menggunakan reaktan 0,3 M dan pada larutan dengan pH 5 yang tersaji pada Gambar 4.7.



Gambar 4.7. a) Massa endapan TA dan b) peningkatan massa TA pada variasi kecepatan putaran pengaduk.

Hasil uji coba menunjukkan massa TA tertinggi dicapai pada kecepatan putaran pengaduk 300 rpm, diikuti 400 rpm dan terakhir 120 rpm. Hal tersebut disebabkan karena volume asam awal yang ditambahkan untuk mencapai pH larutan 5 lebih besar (45 mL) daripada pada kecepatan 400 (40 mL) dan 120 rpm (42 mL).

Tabel 4.11. Massa TA pada variasi kecepatan putaran pengaduk.

Variasi	Waktu (menit)	Pengukuran uji coba		Perhitungan Peningkatan TA dr lar sekunder (g)	Δ TA uji coba & perhitungan (g)	Rendemen (%)
		TA dr gravimetri (g)	Peningkatan TA dr t=0 (g)			
400 rpm (lar. sekunder: $C = 0,3165$ M, $Q = 0.7667$ mL/men, $dm/dt=0,0403$)	0	3,010	0,000	0,000	0,000	21,882
	5	3,214	0,204	0,444	0,240	21,239
	10	3,800	0,790	0,917	0,127	22,887
	20	4,032	1,022	1,854	0,832	21,538
	30	4,316	1,306	2,812	1,506	20,666
300 rpm (lar. sekunder: $C = 0,3165$ M, $Q = 0.8667$ mL/men, $dm/dt=0,0456$)	0	3,712	0,000	0,000	0,000	24,601
	5	4,272	0,560	0,532	0,028	26,398
	10	4,232	0,520	1,105	0,585	24,377
	20	4,900	1,188	2,245	1,056	26,100
	30	5,644	1,932	3,420	1,488	27,896
120 rpm (lar. sekunder: $C = 0,3165$ M, $Q = 0.5667$ mL/men, $dm/dt=0,0298$)	0	3,268	0,000	0,000	0,000	23,961
	5	3,410	0,142	0,327	0,185	22,485
	10	3,570	0,302	0,679	0,377	21,236
	20	3,928	0,660	1,386	0,726	20,328
	30	4,192	0,924	2,123	1,200	19,104

Tabel 4.11 menunjukkan bahwa nilai rendemen TA pada variasi kecepatan putaran pengaduk cukup berdekatan yaitu di kisaran 21-27%. Pada kecepatan pengaduk 300 dan 400 rpm, rendemen mengalami kecenderungan meningkat seiring meningkatnya penambahan reaktan terhadap waktu. Hal sebaliknya terjadi pada kecepatan pengadukan 120 rpm, yang nilai rendemen TA cenderung menurun seiring waktu pengadukan. Hal



tersebut kemungkinan disebabkan karena pengadukan yang kurang merata sehingga sebagian kristal TA yang terbentuk mengendap di bagian bawah sehingga tidak terikut pada saat pengambilan sampel.

Tabel 4.12 menunjukkan terjadinya peningkatan konsentrasi jenuh TA seiring meningkatnya kecepatan putaran pengaduk, dari $2,30 \cdot 10^{-4}$ g/L pada 120 rpm, meningkat menjadi $2,39 \cdot 10^{-4}$ g/L pada 300 rpm dan $3,02 \cdot 10^{-4}$ g/L pada 400 rpm. Namun demikian, konsentrasi jenuh TA pada putaran pengaduk 400 rpm yaitu $3,02 \cdot 10^{-4}$ g/L nilainya cukup jauh berbeda dibandingkan dengan konsentrasi jenuh TA lainnya pada suhu 30°C , sehingga tidak dipergunakan dalam perhitungan.

Tabel 4.12. Konsentrasi TA terlarut variasi kecepatan putaran pengaduk.

Waktu (menit)	Konsentrasi TA (g/L) x 10^{-4}			
	120 rpm	300 rpm		400 rpm
0	2,62	2,51	2,37	3,30
5	2,45	2,43	2,34	2,92
10	2,17	2,32	2,34	2,89
20	2,11	2,40	2,37	2,96
30	2,19	2,46	2,37	3,02
Rerata	2,30	2,39		3,02

Secara umum nilai TA total dari ujicoba lebih kecil dibandingkan dengan perhitungan penambahan TA dari hasil reaksi larutan sekunder yang ditambahkan. Hal tersebut, kemungkinan disebabkan oleh pengaruh dari pH larutan, volume total larutan, maupun suhu pada proses pengendapan TA. Nilai rendemen TA sangat dipengaruhi oleh pH, konsentrasi reaktan, kecepatan volumetrik reaktan dan suhu. Variabel pH larutan, konsentrasi reaktan, dan kecepatan volumetrik reaktan memberikan pengaruh positif yaitu pada peningkatan variabel memberikan peningkatan rendemen TA. Namun, untuk suhu proses memberikan pengaruh negatif yaitu pada suhu proses tinggi akan memberikan nilai rendemen TA yang kecil.

Hasil pengukuran kadar TA jenuh di filtrat secara titrimetri untuk pengaruh konsentrasi reaktan, kecepatan volumetrik reaktan, dan kecepatan putaran pengaduk menunjukkan nilai yang sangat berdekatan yaitu antara $2,17 \cdot 10^{-4}$ – $2,39 \cdot 10^{-4}$ g/L. Konsentrasi TA jenuh sangat dipengaruhi oleh suhu, untuk suhu 30°C , 50°C dan 70°C kelarutannya adalah $\pm 0,0002$ g/L, $\pm 0,0004$ g/L dan $\pm 0,0008$ g/L.

4.2.3 Distribusi ukuran kristal TA

Kristal TA yang terbentuk dari kristalisasi TA dengan reaksi kimia disaring kemudian dicuci dengan aquadest. Proses selanjutnya adalah pengeringan dengan oven. Kristal TA kering kemudian dianalisis distribusi ukuran kristal dengan menggunakan alat *Particle Size Analyzer* (PSA).

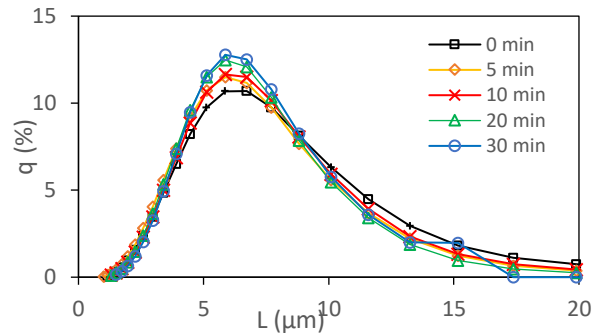
Rentang pengukuran alat PSA dari $0,01$ – 3000 μm untuk mengakomodasi ukuran kristal dari yang sangat halus sampai dengan kasar. Untuk ujicoba ini, ukuran kristal yang



terbaca antara $0,1 - 20 \mu\text{m}$, namun pada sampel variasi pH memiliki range ukuran kristal cukup besar yaitu $0,1 - 300 \mu\text{m}$ dikarenakan terdapat dua puncak (*bimodal*) pada dua ukuran kristal yang berbeda.

4.2.3.1 Pengaruh waktu

Profil distribusi kristal TA fungsi waktu pada pH 5, konsentrasi larutan sekunder 0,5 M, kecepatan volumetrik larutan sekunder 1 mL/men, suhu kristalisasi 30°C , serta kecepatan putaran pengaduk 300 rpm ditunjukkan pada Gambar 4.8 berikut.



Gambar 4.8. Distribusi kristal pada pH 5, suhu 30°C dan konsentrasi larutan sekunder 0,5 M variasi waktu.

Gambar 4.8 menunjukkan bahwa distribusi kristal TA menunjukkan peningkatan puncak distribusi terhadap waktu kristalisasi pada pH 5. Peningkatan puncak menandakan terjadi peningkatan jumlah kristal yang terbentuk. Hasil tersebut menunjukkan bahwa waktu pengamatan tidak berpengaruh terhadap distribusi kristal TA. Pola serupa ditunjukkan pada distribusi ukuran TA pada variasi suhu seperti ditunjukkan pada Gambar 4.13 a). Pergeseran puncak distribusi ke arah kanan terhadap waktu kristalisasi menunjukkan peningkatan ukuran kristal. Pola ini terlihat pada distribusi ukuran kristal variasi waktu terhadap konsentrasi larutan sekunder (Gambar 4.11.a)), variasi kecepatan volumetrik larutan sekunder (Gambar 4.12 a).) dan variasi kecepatan pengadukan (Gambar 4.14. a)). Namun demikian, peningkatan ukuran kristal rerata fungsi waktu relatif kecil ($\pm 10\%$) dibandingkan dengan ukuran kristal rerata pada awal kristalisasi. Dapat disimpulkan bahwa distribusi ukuran baik yang menunjukkan peningkatan puncak distribusi maupun pergeseran puncak distribusi ke kanan fungsi waktu kristalisasi menunjukkan nilai yang tidak signifikan.

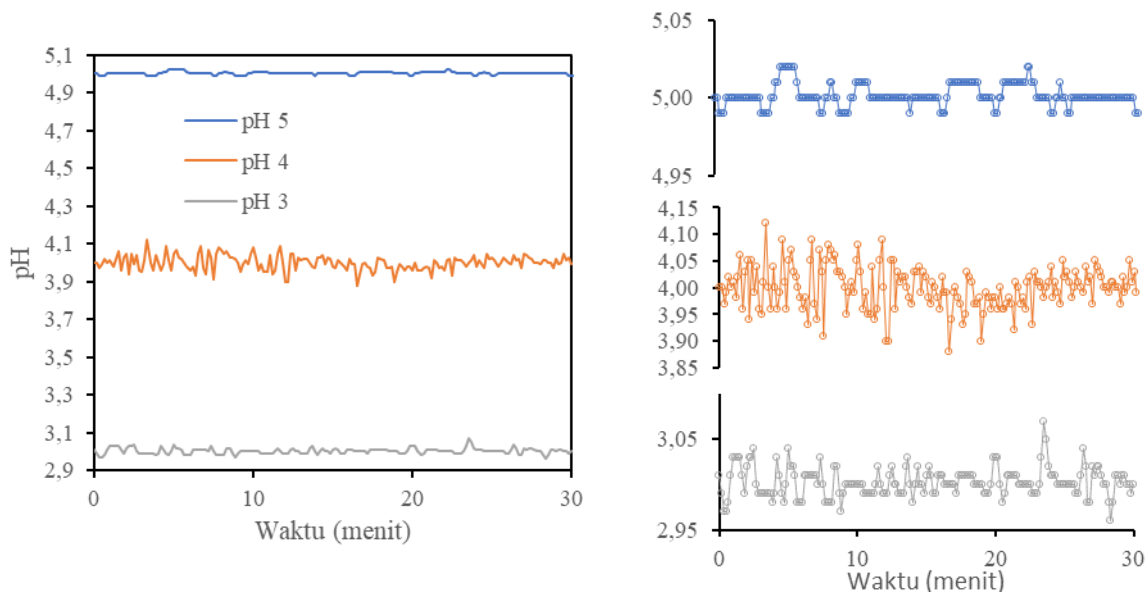
Hasil percobaan menunjukkan bahwa penambahan larutan sekunder pada pH konstan ternyata tidak meningkatkan laju pertumbuhan kristal seperti asumsi awal. Adanya keterbatasan peralatan dan hasil analisis distribusi kristal yang menunjukkan bahwa proses kristalisasi terjadi sangat cepat (dalam pengamatan order menit tidak terlihat perubahan) menyebabkan laju kristalisasi tidak dapat diamati. Distribusi ukuran kristal yang cukup berdekatan tidak memungkinkan untuk memodelkan secara kuantitatif, sehingga perbandingan dilakukan secara kualitatif maupun dengan referensi yang ada.

Reaksi antara Na_2TP dan H_2SO_4 terjadi sangat cepat, diikuti dengan proses kristalisasi (nukleasi dan pertumbuhan) yang juga sangat cepat. Menurut McDonald et al., (2021), kinetika reaksi pengasaman asam organik oleh asam mineral kuat sangat cepat yaitu mencapai 10^{10} mol/det. Dibandingkan dengan waktu pengamatan yang dilakukan dalam order menit, maka dikhawatirkan proses kristalisasi sudah berakhir atau pada kondisi setimbang. Hal tersebut tentunya juga mempengaruhi hasil analisis, sehingga tidak bisa menangkap fenomena proses yang berlangsung pada saat kristalisasi.

4.2.3.2 Pengaruh pH

Variasi pH yang dipilih adalah pH 3, 4 dan 5, dengan pertimbangan di bawah pH 3 tidak akan menghasilkan TA tambahan (Mancini et al., 2010). Volume H_2SO_4 yang ditambahkan untuk mencapai target pH 5, 4 dan 3 berturut-turut adalah 45, 52 dan 54 ml. Selisih untuk menurunkan pH 5 ke 4 membutuhkan asam 7 ml sedangkan untuk menurunkan pH 4 ke 3 hanya 2 ml saja. Hal tersebut juga nampak dari Gambar 4.1 dimana pH 4 dan 3 berada pada kondisi transisi sebelum menuju ke pH rendah yang lebih stabil.

Fluktuasi ukuran kristal kemungkinan juga dipengaruhi kontrol pH yang cukup fluktuatif pada pH 4 dan pH 3 dibandingkan pada pH 5, seperti terlihat pada Gambar 4.9.



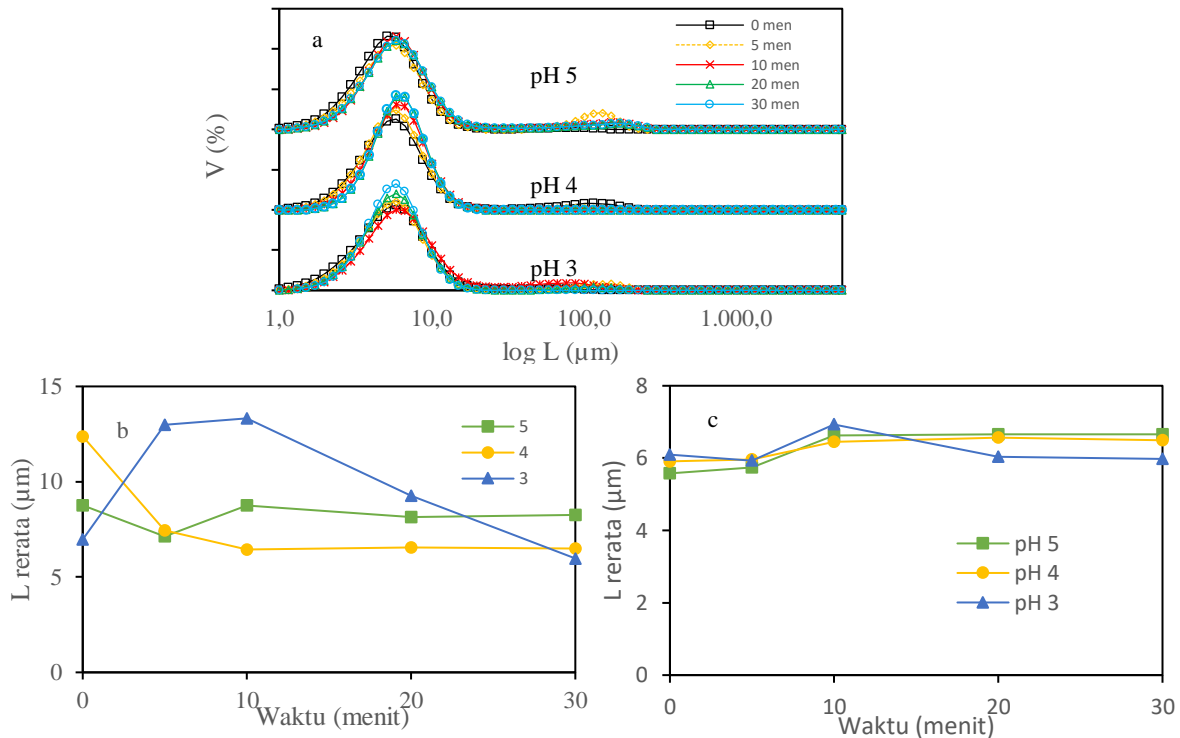
Gambar 4.9. Pengamatan fluktuasi pH pada a) pH 5, b) pH 4, c) pH 3.

Fluktuasi konsentrasi ion H^+ pada pH 5, 4 dan 3 berturut-turut adalah sebagai berikut $(5.02-4.99) \times 0.00001 = 3.10^{-7}$ (g-ion/L), $(4.12-3.88) \times 0.0001 = 2.4.10^{-5}$ (g-ion/L) dan $(3.05-2.96) \times 0.001 = 9.10^{-5}$ (g-ion/L). Meskipun fluktuasi pengukuran pH terbesar pada pH 4, namun fluktuasi konsentrasi asam terbesar terjadi pada pH 3 yaitu sebesar 9.10^{-5} (g-ion/L).

Hasil uji coba variasi pH memiliki kecenderungan distribusi kristal yang tidak seragam dibandingkan dengan variasi lainnya. Hal tersebut ditandai dengan adanya dua



puncak (*bimodal*) pada dua ukuran kristal yang berbeda pada menit awal ujicoba. Distribusi kristal dengan ukuran yang lebih kecil ($10\ \mu\text{m}$) mendominasi sedangkan pada ukuran yang lebih besar ($130\ \mu\text{m}$) relatif sedikit. Seiring berjalannya waktu, puncak pada ukuran kristal yang lebih besar akan menghilang menuju peningkatan volume pada ukuran kristal yang lebih kecil. Distribusi kristal dan ukuran kristal rerata pada variasi pH 5, 4 dan 3 ditampilkan pada Gambar 4.10.



Gambar 4.10 Pengaruh pH terhadap a) distribusi ukuran, b) ukuran rerata kristal dan c) ukuran rerata terpankaskristal

Gambar 4.10 menunjukkan bahwa kondisi *bimodal* (adanya dua puncak distribusi) akan berpengaruh terhadap hasil perhitungan ukuran rerata kristal, seperti tampak pada Gambar 4.10 b), pada pH 4 terjadi kecenderungan penurunan ukuran kristal TA sedangkan pH 3 terjadi peningkatan ukuran sampai waktu 10 menit kemudian akan terjadi penurunan. Namun, apabila puncak kedua yang nilainya jauh lebih sedikit/tidak signifikan dibandingkan puncak pertama dikecualikan dari perhitungan rerata, maka diperoleh ukuran rerata terpankask (*trimmed mean*). Ukuran rerata terpankask dari ketiga variasi pH nilainya cukup berimpitan seperti pada Gambar 4.10 c).

Ukuran rerata (Gambar 4.10 b) menunjukkan nilai yang cukup fluktuatif sedangkan ukuran rerata terpankask (Gambar 4.10 c) menunjukkan nilai yang relatif berimpitan. Tampak bahwa pH asam mempengaruhi agglomerasi kristal namun hanya sedikit pengaruhnya terhadap peningkatan ukuran kristal.

Kelarutan dan pengendapan TA di larutan dipengaruhi oleh pH, dimana pada pH asam ($\text{pH} < 5$), konsentrasi TA bebas akan meningkat dengan signifikan seperti nampak pada Gambar 4.1. Hal tersebut menyebabkan peningkatan kondisi supersaturasi yang berdampak pada tingginya kecepatan nukleasi sehingga akan menghasilkan kristal halus. Penurunan pH larutan juga meningkatkan aglomerasi kristal halus (Amari et al., 2022; Sato et al., 2019).

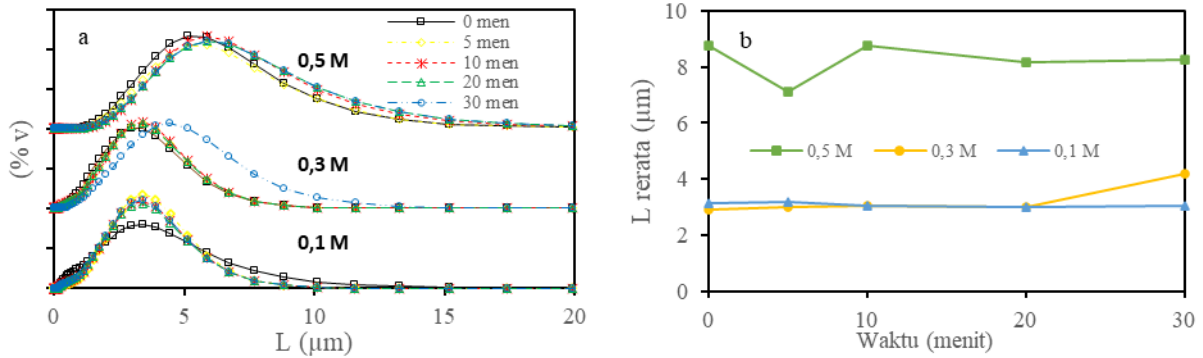
Terjadinya kristal berukuran besar pada pH asam kemungkinan berasal dari aglomerasi asam tereftalat. Penambahan larutan sekunder pada pH konstan dapat mengurangi aglomerasi menuju distribusi kristal yang lebih seragam. Hal ini ditunjukkan dengan hilangnya puncak sekunder (yang pada dasarnya kecil), yang menyebabkan bertambahnya ketinggian puncak primer. Studi serupa dengan menggunakan dua umpan reaktan pada pH konstan menunjukkan bahwa perubahan distribusi kristal menunjukkan terjadinya aglomerasi (Tai & Chen, 1995)

Kristalisasi reaktif dengan mengubah pH larutan (*pH swing*) banyak diterapkan untuk menghasilkan asam atau basa yang kurang larut dari suatu garam (Nagy et al., 2019), biasanya diterapkan untuk kristalisasi reaktif *semi-batch* dengan umpan tunggal (H. Alatalo et al., 2008; H. M. Alatalo et al., 2010; Amari et al., 2022; Borissova et al., 2005). Secara umum, larutan asam menghasilkan kristal halus karena nukleasi yang cepat dan peningkatan aglomerasi. Sementara itu, kristalisasi *semi-batch* dengan umpan ganda pada pH konstan menunjukkan bahwa variasi pH berkontribusi pada aglomerasi (Tai & Chen, 1995) dan morfologi (Chen et al., 2001).

4.2.3.3 Pengaruh konsentrasi larutan sekunder

Konsentrasi larutan sekunder (Na_2TP dan H_2SO_4) yang ditambahkan adalah 0,1, 0,3 dan 0,5 M, dengan larutan dijaga pada pH 5. Profil distribusi kristal dan ukuran rerata kristal TA tersaji pada Gambar 4.11.

Gambar 4.11 menunjukkan bahwa ukuran rerata kristal pada konsentrasi 0,5 M lebih besar daripada konsentrasi larutan sekunder 0,3 dan 0,1 M yang berimpit. Hal tersebut juga ditunjukkan pada Gambar 4.11 a.) yang menunjukkan bahwa pada konsentrasi 0,5 M terjadi pergeseran distribusi ukuran kristal ke arah kanan yang menandakan ada peningkatan ukuran rerata kristal dibandingkan pada konsentrasi yang lebih rendah (0,3 dan 0,1 M).



Gambar 4.11. a) Distribusi ukuran kristal dan b) ukuran rerata kristal variasi konsentrasi larutan sekunder.

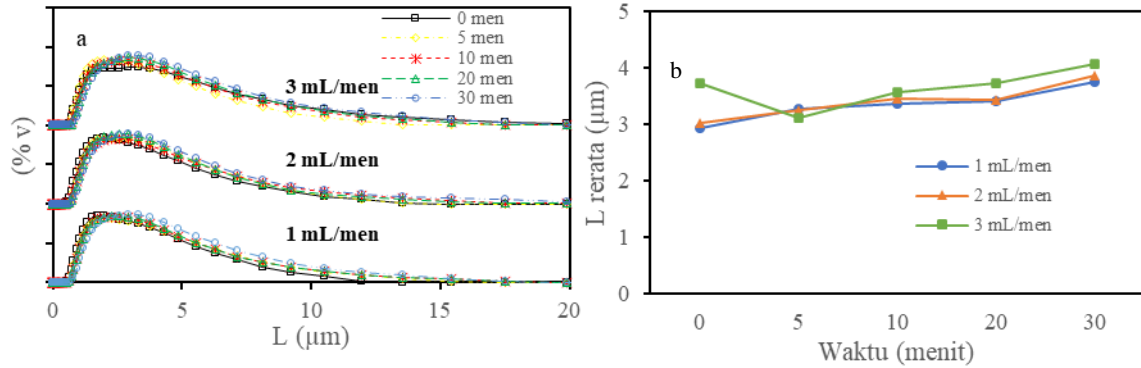
Pada konsentrasi reaktan yang tinggi akan menghasilkan kondisi supersaturasi TA yang cukup tinggi. Hal tersebut memicu nukleasi diikuti dengan pertumbuhan secara konsekuatif dan cepat. Setelah terjadi nukleasi yang diikuti pertumbuhan maka konsentrasi larutan segera menjadi jenuh sehingga laju pertumbuhan akan berhenti. Hasil serupa didapat oleh Chen et al., (2001) yang menyatakan bahwa pada kondisi supersaturasi yang tinggi akan meningkatkan ukuran kristal karena laju pertumbuhannya tinggi.

Hasil ujicoba tersebut berbeda dengan hasil penelitian yang dilakukan oleh Rewatkar et al., (2018), dan Zauner & Jones, (2000) mengenai pengendapan kalsium oksalat, serta Caro et al., (2014) mengenai pengendapan asam salisilat, yang menunjukkan bahwa konsentrasi reaktan yang tinggi akan menghasilkan kristal dengan ukuran yang lebih halus. Kristal yang lebih halus disebabkan karena hanya satu reaktan yang ditambahkan pada kristalizer serta tidak dilakukan kontrol pH. Dengan adanya perubahan pH menuju asam, menyebabkan kondisi supersaturasi yang sangat tinggi sehingga didominasi dengan proses nukleasi.

Sedangkan untuk mendapatkan kristal dengan ukuran besar pada konsentrasi reaktan yang tinggi dapat dilakukan dengan menambahkan dua reaktan sebagai umpan serta beroperasi pada pH tetap yang bukan pH asamnya. Kondisi tersebut mempengaruhi laju nukleasi yang tidak terlalu tinggi, sehingga kondisi supersaturasi dapat dipakai untuk pertumbuhan kristal. Hal tersebut diperkuat dengan hasil studi Utomo et al., (2010) yang membandingkan kristalisasi reaktif dengan umpan tunggal dan umpan ganda, menunjukkan bahwa sistem umpan tunggal menghasilkan distribusi ukuran kristal yang lebih kecil dan lebih lebar daripada sistem umpan ganda.

4.2.3.4 Pengaruh kecepatan volumetrik larutan sekunder

Variasi kecepatan volumetrik larutan sekunder yang digunakan adalah 1, 2 dan 3 mL/men, dengan konsentrasi larutan sekunder yang digunakan adalah 0,3 M pada target pH 5.



Gambar 4.12. a) Distribusi ukuran kristal dan b) ukuran rerata kristal variasi kecepatan umpan larutan sekunder.

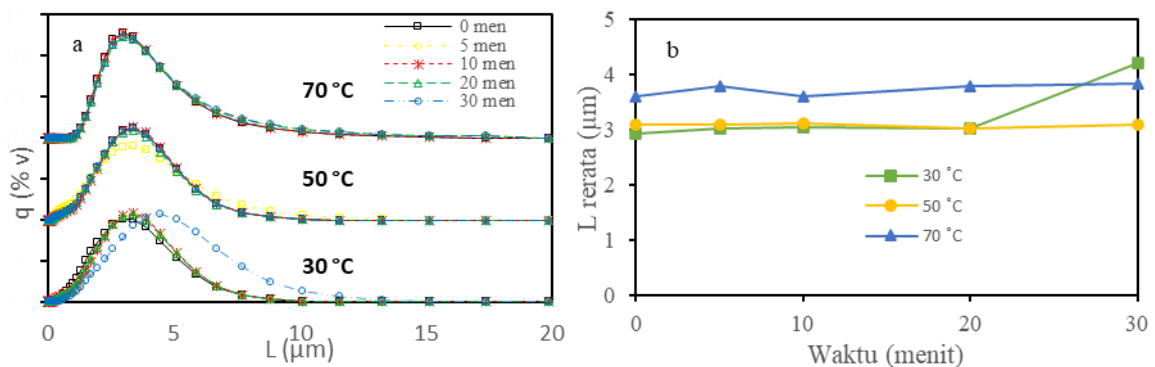
Secara umum kecenderungan distribusi partikel terhadap waktu bergeser ke arah kanan yang menandakan ukuran kristal meningkat terhadap waktu. Namun demikian peningkatan ukuran kristal rerata tidak signifikan terhadap waktu, begitu pula terhadap variasi kecepatan volumetrik larutan sekunder.

Peningkatan kecepatan umpan akan menurunkan ukuran kristal seperti penelitian yang dilakukan oleh Rewatkar et al., (2018) mengenai pengendapan kalsium oksalat, Caro et al., (2014) mengenai pengendapan asam salisilat, Chen et al., (2001) mengenai pengendapan barium karbonat.

Chen et al., (2001) menyatakan bahwa kecepatan umpan yang naik akan meningkatkan supersaturasi serta meningkatkan nukleasi, namun apabila supersaturasi tinggi maka efek kecepatan umpan ini cukup kecil sehingga tidak signifikan untuk dianalisis lebih jauh.

4.2.3.5 Pengaruh suhu

Variasi suhu reaksi pada 30, 50 dan 70 °C dengan konsentrasi larutan sekunder yang digunakan adalah 0,3 M pada target pH 5 serta kecepatan larutan volumetrik sekunder adalah 1 ml/menit menghasilkan distribusi kristal TA seperti pada Gambar 4.13.



Gambar 4.13. a) Distribusi ukuran kristal dan b) ukuran rerata kristal variasi suhu reaksi.

Gambar 4.13 menunjukkan ukuran rerata kristal TA pada suhu 30°C dan 50°C cenderung berimpit sedangkan pada suhu 70°C sedikit meningkat. Pada suhu 70 °C terjadi peningkatan ukuran kristal rerata TA sebesar 0,5 µm atau naik sebesar 17% dari ukuran rerata 3,2 µm pada suhu 30 dan 50°C. Sedangkan, kecenderungan distribusi partikel terhadap waktu menghasilkan kristal dengan ukuran rerata yang hampir sama.

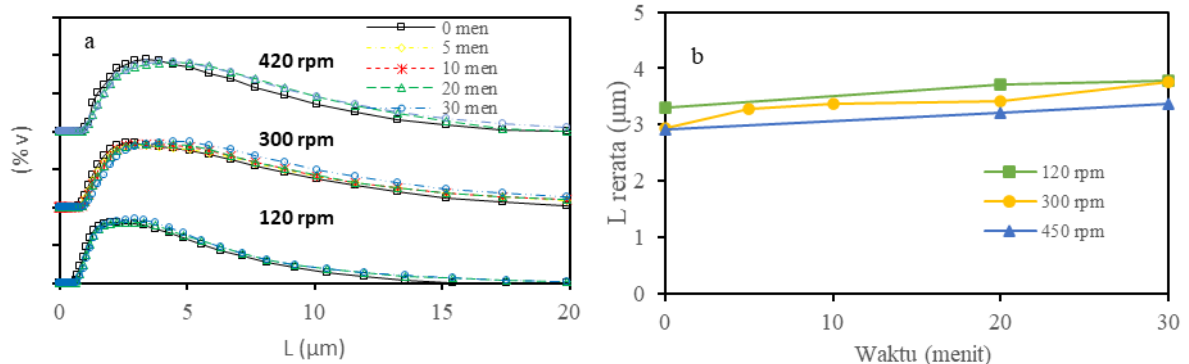
Suhu mempengaruhi kecepatan reaksi, sehingga konsentrasi TA meningkat begitu pula dengan supersaturasi. Meningkatnya suhu dan derajat supersaturasi menyebabkan laju nukleasi juga meningkat, sesuai dengan Persamaan (2.5). Di sisi lain, pada suhu yang tinggi kelarutan TA meningkat yang menyebabkan kondisi supersaturasi menurun sehingga akan menghasilkan kristal dengan ukuran yang lebih besar.

Hasil percobaan menunjukkan bahwa peningkatan suhu meningkatkan ukuran kristal TA meskipun nilainya tidak cukup signifikan. Nampaknya pengaruh peningkatan laju reaksi dan peningkatan kelarutan pada sistem kristalisasi TA relatif kecil. Menurut McDonald et al., (2021), kompetisi antara peningkatan laju reaksi dan peningkatan kelarutan yang disebabkan oleh peningkatan suhu kristalisasi bersifat spesifik untuk tiap sistem.

4.2.3.6 Pengaruh kecepatan pengadukan

Dari beberapa variasi uji coba yang telah dilakukan, hasil distribusi kristal menunjukkan kecenderungan peningkatan puncak distribusi dan sedikit pergeseran puncak ke kanan yang menandakan pertumbuhan kristal TA. Pertumbuhan kristal sangat dipengaruhi oleh transfer massa. Salah satu faktor yang mempengaruhi kecepatan transfer massa adalah kecepatan pengadukan.

Pada uji coba ini diatur kecepatan pengadukan pada 120, 300 dan 420 rpm dengan konsentrasi larutan sekunder yang digunakan adalah 0,3 M pada target pH 5, kecepatan larutan volumetrik sekunder 1 ml/menit, suhu operasi 30°C.



Gambar 4.14 a) Distribusi ukuran kristal dan b) ukuran rerata kristal variasi kecepatan pengadukan.

Terdapat pergeseran puncak distribusi kristal ke kanan terhadap waktu, juga terdapat penurunan ukuran kristal rerata terhadap peningkatan kecepatan pengadukan dari 120 rpm ke 420 rpm, meskipun tidak terlalu signifikan. Ukuran rerata kristal TA pada



kecepatan putaran pengadukan 120, 300 dan 420 rpm berturut-turut adalah 3,60, 3,35 dan 3,17 μm . Pada kecepatan putaran pengaduk 300 rpm, penurunan ukuran kristal rerata sebesar 6,9 % dibandingkan ukuran kristal rerata pada putaran pengaduk 120 rpm, sedangkan penurunan ukuran kristal rerata sebesar 12 % pada kecepatan pengadukan 420 rpm dibandingkan pada 120 rpm. Hasil tersebut menunjukkan kecepatan putaran pengaduk mempengaruhi distribusi ukuran kristal, dimana kecepatan pengaduk rendah menghasilkan distribusi ukuran kristal yang lebih besar, meskipun nilainya tidak terlalu signifikan.

Hasil penelitian Aoun et al., (1999) pada kristalisasi reaktif barium sulfat menunjukkan bahwa kecepatan putaran pengaduk 150-450 rpm tidak memberikan efek signifikan terhadap kondisi supersaturasi, ukuran kristal rerata maupun morfologinya. Namun demikian, hasil penelitian Caro et al., (2014) menunjukkan bahwa peningkatan ukuran kristal terjadi pada putaran pengaduk 100 - 400 rpm dan akan menurun pada peningkatan putaran pengaduk 800 -1600 rpm.

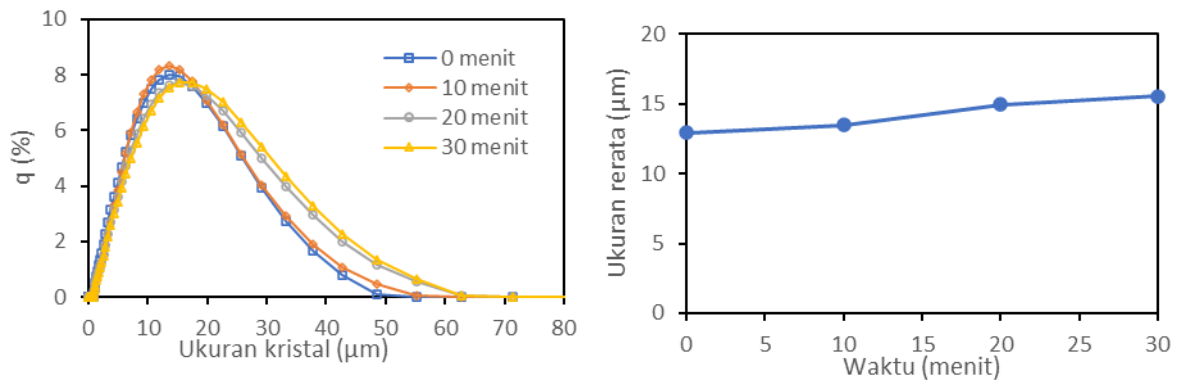
4.3 Pemurnian TA dengan kristalisasi pendinginan

Pemurnian TA dengan metode kristalisasi pendinginan dengan pelarut DMAc direncanakan dilakukan pada suhu tetap/isothermal dengan menggunakan variasi waktu untuk melihat pertumbuhan kristal. Distribusi kristal pada kristalisasi pendinginan dipengaruhi oleh beberapa faktor diantaranya laju pendinginan, penambahan inti, kecepatan pengadukan dan waktu.

Pengaruh variasi waktu terhadap ukuran kristal dilakukan pada percobaan pendahuluan. Pada ujicoba ini laju pendinginan yang digunakan adalah alami atau tidak dikontrol, namun pada suhu akhir target dibuat konstan dan diambil sampel pada selang interval waktu 10, 20 dan 30 menit. Percobaan dilakukan dengan melarutkan TA kasar ke pelarut DMAc pada suhu 70 °C sampai lewat jenuh. kemudian disaring dengan menggunakan *buchner funnel* berpemanas dan penampung filtrat berpenangas dengan suhu diatas 3-5 °C di atas suhu pelarutan. Filtrat kemudian diturunkan suhunya dari suhu 70 ke 35°C dengan pendinginan alami (penangas air dengan suhu 30°C), kemudian suhu larutan dijaga tetap pada 35°C selama 30 menit.

Pengambilan sampel dilakukan dengan pipet yang ditepatkan volumenya dengan labu takar, kemudian disaring dengan menggunakan vacuum filter yang dilengkapi pemanas untuk mengontrol suhunya tetap. Pengambilan sampel dilakukan dengan jeda waktu 10 menit. Sampel yang diambil disaring dengan *buchner funnel* berpemanas. Kristal yang tertahan dikeringkan untuk dievaluasi berat endapannya, sedangkan filtrat dianalisis TPA jenuhnya dengan metode titrasi. TPA yang tertahan di kertas saring sebelum dikeringkan akan menghasilkan kristal yang berkilau, oleh karena itu metode pengeringan dicoba dengan menggunakan pemanasan menggunakan oven pada suhu 70°C selama semalam.

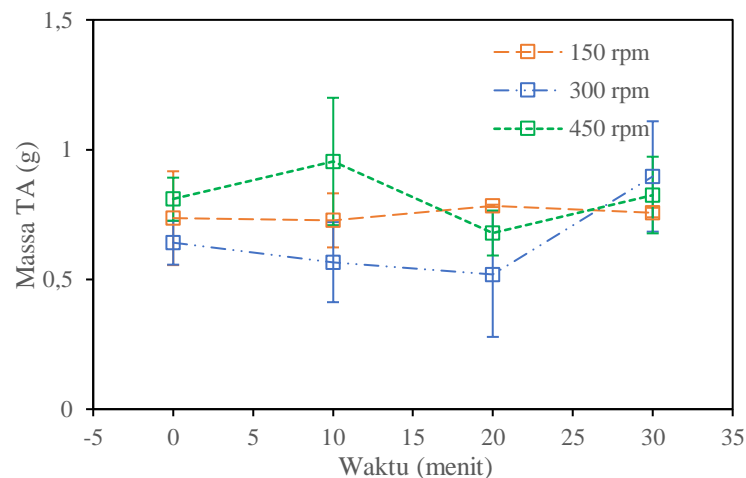
Distribusi ukuran kristal dan massa kristal TA pada kristalisasi pendinginan dari suhu 70 ke 35°C ditampilkan pada Gambar 4.15.



Gambar 4.15. a) Distribusi ukuran kristal dan b) ukuran rerata kristal variasi waktu.

Distribusi ukuran TA terhadap waktu ditunjukkan pada Gambar 4.15 a), nampak sedikit pergeseran puncak distribusi ke kanan terhadap waktu pendinginan. Hal tersebut menunjukkan peningkatan ukuran kristal rerata TA terhadap waktu, meskipun nilainya tidak memberikan pengaruh signifikan terhadap ukuran kristal.

Pengaruh pengadukan terhadap kristalisasi pendinginan dilakukan dengan metode yang sama dengan mengubah kecepatan putaran pengaduk 150, 300 dan 450 rpm. Massa TA yang mengendap pada berbagai variasi waktu dan kecepatan putaran pengaduk tersaji pada Gambar 4.16.



Gambar 4.16 Massa endapan TPA pada pendinginan dari 70 ke 35°C dengan variasi kecepatan pengadukan dan waktu.

TA yang mengendap pada variasi waktu dan kecepatan pengadukan cukup fluktuatif, hasil tersebut belum menunjukkan kecenderungan pengaruh waktu terhadap massa endapan. Percobaan dilanjutkan dengan metode yang sama, namun setelah larutan mencapai suhu 35°C kemudian suhu dipertahankan konstan lebih lama. Massa TA yang mengendap terhadap waktu pengamatan ditampilkan pada Gambar 4.17.

Pemurnian TA dengan metode kristalisasi pendinginan diawali dengan membuat larutan jenuh TA dalam DMAc pada suhu 90°C. Larutan jenuh tersebut kemudian diturunkan suhunya secara bertahap, yaitu pada suhu 70°, 60°, 50°, 40°, dan 30°C. Pada tiap tahap pendinginan suhu dipertahankan konstan selama 2 jam agar terjadi kesetimbangan. Kristal TA yang terbentuk dipisahkan, kemudian larutan didinginkan kembali. Proses kristalisasi pendinginan bertahap dapat dilihat pada Gambar 4.18.

4.4.1 Hasil kristal TA yang terbentuk

Kristal TA yang mengendap pada metode pendinginan secara bertahap dengan jeda suhu konstan selama 2 jam dianalisis berat dan distribusi ukuran kristalnya. Pada ujicoba ini, kecepatan pendinginan tidak diatur konstan karena pendinginan dilakukan dalam penangas air. Laju kecepatan pendinginan bergantung pada selisih antara suhu larutan dengan penangas air, namun apabila suhu target telah tercapai maka suhu larutan dipertahankan konstan selama 2 jam. Kecepatan pendinginan tertinggi terjadi pada tahap awal dimana perbedaan suhu antara larutan jenuh dengan penangas air besar begitu pula dengan transfer panas antara larutan dengan penangas air. Sebaliknya kecepatan pendinginan dari 40°-30°C paling lambat karena suhu larutan mendekati suhu lingkungan sehingga transfer panas kecil.

Hasil analisis kelarutan TA jenuh fungsi suhu pendinginan tersaji pada Tabel 4.13, sedangkan massa kristal yang terbentuk tiap tahap pendinginan tersaji pada Tabel 4.14.

Tabel 4.13. Kelarutan TA sebagai fungsi suhu.

Jenis TA	Kelarutan (g TA/100 ml DMAc)					
	90°C	70°C	60°C	50°C	40°C	30°C
TA kasar	17,931	12,436	7,299	5,357	3,976	2,815
TA-Re	17,555	10,393	7,723	5,378	4,136	3,065
PTA	16,295	12,334	8,187	5,584	4,230	3,232

Tabel 4.13 menunjukkan bahwa nilai kelarutan semua jenis TA dalam DMAc meningkat dengan kenaikan suhu. Pada suhu 30 – 50°C, kelarutan PTA, TA-Re dan CTA meningkat perlahan dengan meningkatnya suhu. Di atas suhu 50°C, kelarutan TA meningkat secara signifikan dengan peningkatan suhu. Pada temperatur tersebut nilai kelarutan ketiga jenis TA lebih menyebar. Kelarutan TA dalam DMAc fungsi suhu hasil percobaan dan beberapa referensi lebih lanjut dibahas dalam sub bab 4.5.1.2 tentang kelarutan TA dalam DMAc.

Tabel 4.14. Massa kristal TA pada variasi suhu pendinginan.

Jenis TA	Kristal (g TA/100 ml DMAc)					Total Massa
	70 °C	60 °C	50 °C	40 °C	30 °C	
TA kasar	5,308	2,289	1,819	0,976	0,639	11,031
TA rekristal	6,033	3,426	1,645	0,540	0,698	12,342
PTA	6,668	2,416	2,284	1,153	0,556	13,078

Tabel 4.14 menunjukkan massa TA yang mengkristal dengan kecenderungan penurunan massa kristal TA terhadap penurunan suhu. Kemurnian TA juga berpengaruh terhadap kristalisasi, TA dengan kemurnian tinggi yaitu PTA menghasilkan massa kristal yang mengkristal paling tinggi dibandingkan dengan massa TA rekristal dan TA kasar.

Massa kristal TA teoritis pada kristalisasi pendinginan sederhana dapat diperkirakan dari kelarutannya (Mullin, 2001). Meskipun selama kristalisasi sistem tidak berada dalam kesetimbangan termodinamika, kebanyakan konsentrasinya tidak jauh berbeda dari kurva kelarutannya (Lewis et al., 2015). Pada penelitian ini, konsentrasi TA awal (suhu yang lebih tinggi) dan akhir (suhu yang lebih rendah) dalam larutan dibuat jenuh, sehingga konsentrasi TA diasumsikan sebanding dengan nilai kelarutannya. Oleh karena itu, massa TA yang mengendap secara teoritis dapat dihitung berdasarkan selisih nilai kelarutannya.

Rendemen TA yang mengkristal dari larutan jenuh TA dalam DMAc pada suhu awal 90°C tersaji pada Tabel 4.15 di bawah ini.

Tabel 4.15 Rendemen TA.

Jenis TA	Rendemen (%)				
	70 °C	60 °C	50 °C	40 °C	30 °C
TA kasar	29,60	42,37	52,51	57,96	61,51
TA rekristal	34,36	53,88	63,25	66,32	70,30
PTA	40,92	55,75	69,77	76,85	80,26

Hasil kristal TA tertinggi (80,26 %) dicapai pada suhu awal 90°C hingga 30°C dari PTA. Rendemen TA dari percobaan menunjukkan bahwa semakin murni TA maka rendemen juga akan meningkat. Penurunan rendemen disebabkan adanya pengotor yang mempengaruhi kelarutan TA (Peng et al., 2019). Rendemen TA kasar yang rendah kemungkinan disebabkan oleh tingginya kandungan pengotor jika dibandingkan dengan kandungan pengotor TA-Re dan PTA. Tingginya pengotor yang terkandung dalam TA kasar ditunjukkan dengan tingginya kadar abu yang mencapai 229,9 ppm.

Pengaruh zat pengotor terhadap rendemen juga disampaikan oleh Urwin et al., (2021) pada kristalisasi paracetamol yang menunjukkan bahwa adanya zat pengotor acetanilide dan metacetamol pada umpan akan menurunkan rendemen sampai 15%.

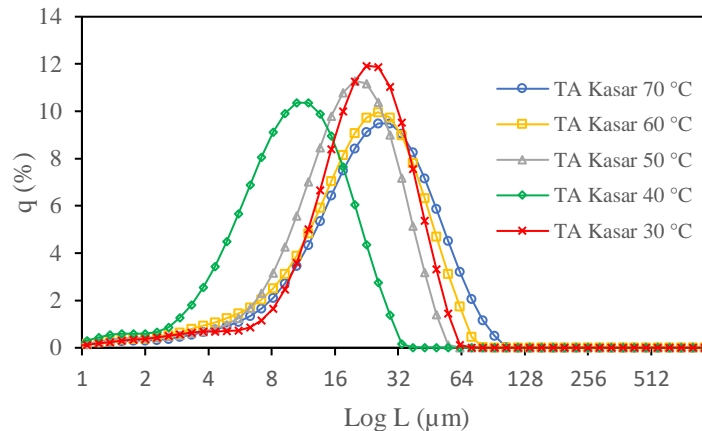
Penelitian Wu et al., (2011) yang melakukan pemurnian dengan dua kali kristalisasi pendinginan TA kasar, menghasilkan rendemen 86 %. Nilai tersebut jauh lebih besar jika dibandingkan dengan penelitian sejenis yang dilakukan oleh Slapnik et al., (2019) yang melakukan kristalisasi pendinginan TA kasar dari titik didih DMAc (165°C) – 5°C dengan hasil rendemen rerata 70%. Pada penelitian ini, rendemen TA kasar dan TA-Re sebesar 61% dan 70%, cukup baik meskipun lebih rendah. Rendahnya nilai percobaan kemungkinan disebabkan karena pada ujicoba ini dilakukan kristalisasi secara bertahap (5 tahap) yang pada tiap tahapan pendinginan kemungkinan terdapat TA yang tercecer saat proses filtrasi dan pengeringan. Akumulasi TA yang hilang tentu saja akan menurunkan nilai rendemen yang diperoleh.



4.4.2 Distribusi Kristal TA

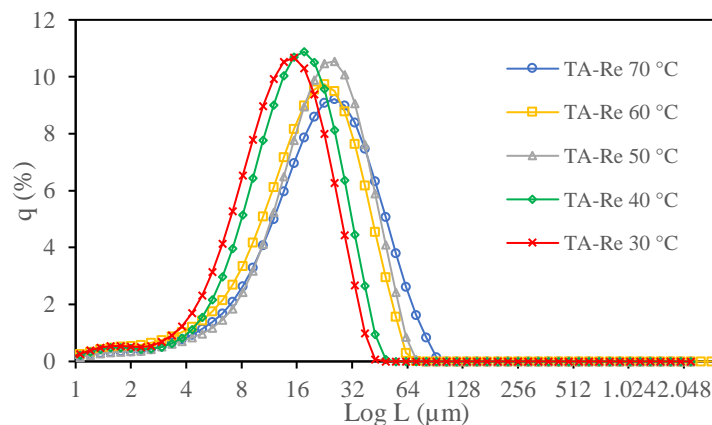
Distribusi kristal TA fungsi waktu yang telah dilakukan pada percobaan pendahuluan menunjukkan bahwa waktu tidak berpengaruh terhadap distribusi dan ukuran rerata kristal. Oleh karena itu, kinetika nukleasi dan pertumbuhan kristal tidak dibahas lebih jauh karena kedua proses tersebut tidak bisa teramati dengan baik.

Kristalisasi pendinginan secara bertahap dengan jeda isothermal dilakukan terhadap tiga jenis TA yaitu PTA, TA rekristal dan TA kasar. Profil distribusi kristal TA fungsi suhu pendinginan pada ketiga jenis TA tersaji pada Gambar 4.19-4.21 berikut.



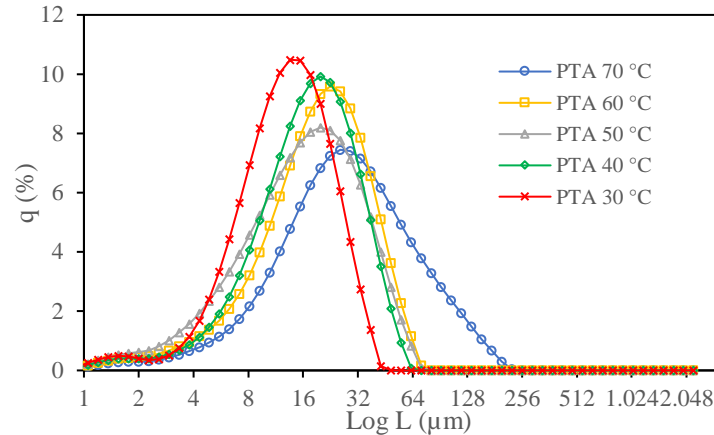
Gambar 4.19. Distribusi ukuran kristal TA kasar pada kristalisasi pendinginan fungsi suhu.

Distribusi kristal TA kasar secara umum menunjukkan pergeseran puncak kearah kiri atau penurunan ukuran kristal terhadap suhu pendinginan kristal, meskipun distribusi kristal pada suhu 40°C menyimpang. Pergeseran puncak menandakan terjadi perubahan ukuran rerata kristal.



Gambar 4.20. Distribusi ukuran kristal TA-Re pada kristalisasi pendinginan fungsi suhu.

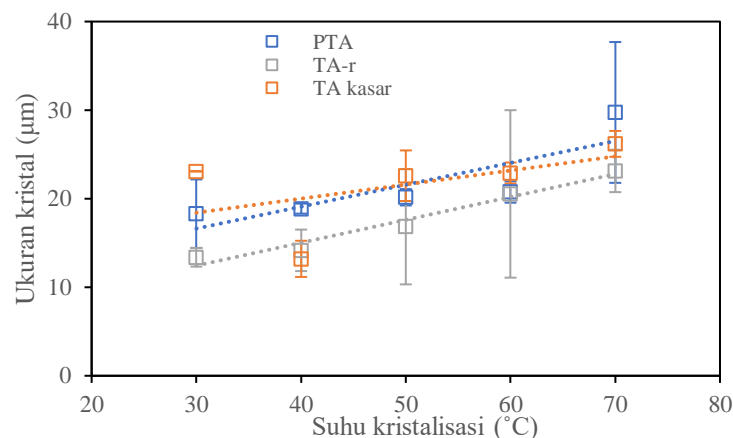
Distribusi ukuran kristal TA-Re juga menunjukkan kecenderungan yang sama, dimana semakin rendah suhu kristalisasi akan menghasilkan kristal dengan ukuran yang lebih kecil.



Gambar 4.21. Distribusi ukuran kristal PTA pada kristalisasi pendinginan fungsi suhu.

Selain terjadi pergeseran puncak ke arah kiri, juga terjadi peningkatan tinggi puncak. Hal tersebut menandakan bahwa pada PTA, suhu kristalisasi berpengaruh terhadap distribusi kristal.

Pengukuran distribusi ukuran kristal yang dilakukan secara duplo, menghasilkan distribusi ukuran kristal dengan kecenderungan peningkatan ukuran kristal terhadap suhu.



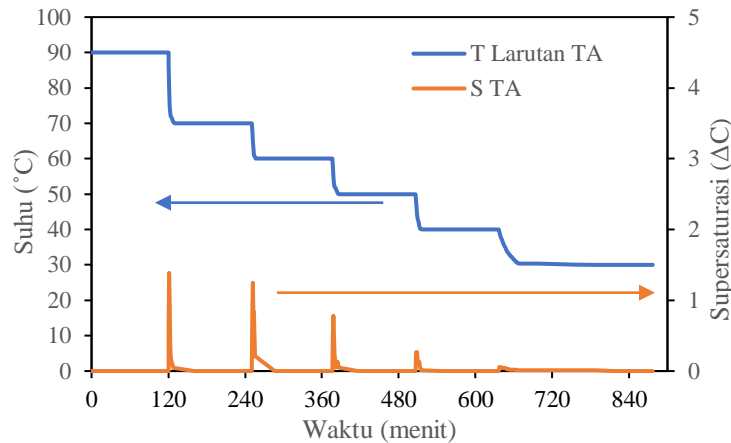
Gambar 4.22. Ukuran kristal rerata TA fungsi suhu kristalisasi.

Ketiga jenis TA menunjukkan kecenderungan yang serupa yaitu pada pendinginan yang diikuti dengan pengkondisian isothermal pada suhu tinggi menghasilkan ukuran kristal rerata yang lebih besar dibandingkan dengan suhu isothermal yang lebih rendah.

Pada proses pendinginan, penurunan suhu larutan akan menyebabkan kelarutan TA dalam DMAc juga turun. Hal tersebut menyebabkan konsentrasi TA dalam larutan menjadi lebih besar sehingga terjadi supersaturasi tinggi. Pada kondisi ini terjadi nukleasi tinggi yang akan menurunkan kondisi supersaturasi (Bhoi et al., 2017). Pada proses isothermal, suhu larutan dipertahankan konstan selama dua jam. Pada kondisi ini, supersaturasi cukup rendah sehingga proses nukleasi primer terhenti digantikan dengan dominasi pertumbuhan kristal. Pertumbuhan kristal berinti akan menghabiskan supersaturasi dan membatasi



nukleasi lebih lanjut (King et al., 2015). Kondisi supersaturasi tinggi yang disebabkan oleh penurunan suhu dan kondisi supersaturasi rendah pada saat isothermal dapat diilustrasikan pada Gambar 4.23.



Gambar 4.23. Pengaruh proses penurunan suhu dan suhu tetap terhadap super saturasi.

Pada pengkondisian isothermal, kondisi lewat jenuh digunakan untuk pertumbuhan inti kristal. Jika pengkondisian isothermal pada suhu tinggi yang konsentrasi kelarutan jenuhnya masih tinggi, maka pertumbuhan kristal lebih besar dibandingkan jika pengkondisian isothermal pada suhu rendah yang konsentrasi jenuh TA lebih kecil. Hal tersebut selaras dengan hasil penelitian kristalisasi dihydroxystearic acid dengan variasi suhu isothermal yang menghasilkan kristal dengan ukuran yang lebih besar pada suhu isothermal yang tinggi (Abidin et al., 2009). Hasil yang sama juga diperoleh pada kristalisasi paracetamol dengan variasi suhu isothermal dan supersaturasi berturut-turut adalah $40^{\circ}\text{C} - 1,4$, $44^{\circ}\text{C} - 1,3$, dan $46^{\circ}\text{C} - 1,2$ (H. Li et al., 2017).

Hasil yang berbeda ditunjukkan pada kristalisasi pendinginan dengan metode pengaturan laju pendinginan tetap. Pada laju pendinginan tetap, perubahan suhu larutan yang berlangsung selama proses menyebabkan kondisi supersaturasi sepanjang proses akibat perbedaan suhu. Laju pendinginan yang cepat menghasilkan kondisi supersaturasi ke tingkat yang memiliki kecenderungan nukleasi daripada pertumbuhan, sehingga menghasilkan populasi besar kristal berukuran kecil. Di sisi lain, laju pendinginan lambat menghasilkan supersaturasi yang cenderung menumbuhkan kristal berinti daripada menghasilkan inti baru, menghasilkan kristal berukuran besar dari populasi kecil. (Abbas & Romagnoli, 2007). Penelitian kristalisasi pendinginan TA oleh Wu et al., (2011) yang dilakukan dengan mengatur laju pendinginan menunjukkan bahwa laju pendinginan yang tinggi akan menghasilkan kristal dengan ukuran rerata yang lebih kecil dibandingkan dengan kristal dengan laju pendinginan rendah.

4.4 Reaktivitas TA

TA hasil pemungutan limbah cair yang telah dimurnikan baik dengan kristalisasi reaktif maupun pendinginan diharapkan dapat digunakan kembali sebagai bahan baku



pembuatan PET. Namun demikian, reaksi polimerisasi PET sulit dilakukan dalam skala laboratorium. Oleh karena itu, sebagai alternatif untuk mempelajari reaktivitas TA maka TA direaksikan dengan resin epoksi berupa DGEBA (Diglycidyl Ether Bisphenol A).

Reaktivitas dipelajari dengan membandingkan kinetika reaksi antara TA dan DGEBA terhadap variasi jenis TA yang digunakan. Kinetika reaksi antara TA dan DGEBA didekati dengan 3 model, yang akan diuraikan lebih lanjut pada sub bab berikut.

4.4.1 Model Reaksi TA dengan DGEBA

Reaksi utama antara DGEBA dan TA merupakan reaksi *addition esterification* dimana terjadi pembentukan ikatan di antara gugus-gugus fungsional yang terdapat dalam kedua reaktan melalui bantuan katalis benzyl triethylammonium chloride (BTEACH) menjadi hidroksi ester. Reaksi lanjut atau sekunder adalah reaksi antara hidroksi ester dengan epoksi membentuk eter atau disebut reaksi eterifikasi. Reaksi ketiga dan keempat adalah reaksi antara TA dengan gugus hidroksil primer pada hidroksi ester dan reaksi antara TA dengan gugus hidroksil sekunder pada eter.

Digunakan 3 model, dimana pada model 1 diasumsikan hanya terjadi satu reaksi utama antara TA dengan DGEBA menjadi monoester, sedangkan pada model 2 diasumsikan dua reaksi yaitu reaksi utama esterifikasi dan reaksi sekunder eterifikasi, serta model 3 dengan asumsi keempat reaksi terjadi.

Reaksi antara TA dan DGEBA dilakukan dengan rasio mol 1:1 serta suhu reaksi 60° , 70° dan 80°C . TA yang digunakan adalah TA kasar, TA hasil pemurnian reaktif (kode TA-R) dan pendinginan (kode TA-C) serta sebagai pembanding digunakan PTA. Reaksi antara TA dengan DGEBA berlangsung tanpa penambahan solven dengan pertimbangan tidak perlu pemisahan solven dari produknya. Namun demikian, hal tersebut menyebabkan perubahan fasa reaktan dari yang semula berupa cairan kental menjadi fasa semi solid.

Konsentrasi TA ($C_{A \text{ awal}}$) dan DGEBA ($C_{B \text{ awal}}$) teoritis awal diperoleh dari perhitungan berat reaktan yang digunakan, sedangkan konsentrasi sisa asam pada saat penambahan katalis diperoleh dari hasil analisis sisa asam dengan metode titrasi. Konsentrasi asam pada $t=0$ atau sebelum penambahan katalis $C_{A \text{ t=0}} < C_A$. Dengan asumsi sebelum penambahan katalis, sebagian TA (A) bereaksi ekuimolar dengan DGEBA (B) yang menyebabkan penurunan nilai C_A . Reaksi TA (A) dengan DGEBA (B) membentuk hidroksi ester (P) sebanding dengan delta C_A , dan C_P pada $t=0$ sebanding dengan delta C_A .

Mula-mula TA dan DGEBA dicampur kemudian dipanaskan sampai suhu reaksi tercapai. Saat suhu reaksi tercapai dilakukan pengambilan sampel untuk mengetahui konsentrasi TA awal. Penambahan katalis BTEACH dilakukan setelah suhu reaksi tercapai serta pengambilan sampel awal. Reaksi dilanjutkan pada suhu reaksi tetap selama 120 menit atau sampai campuran mengeras.

Konsentrasi TA hasil percobaan tersebut kemudian dibandingkan dengan ketiga model. Dari ketiga model tersebut, ternyata pada model yang melibatkan reaksi utama esterifikasi dan reaksi sekunder eterifikasi akan dihasilkan nilai konstanta reaksi utama eterifikasi sama dan atau lebih kecil daripada reaksi sekunder eterifikasi. Model A



diperoleh bila nilai konstanta kecepatan reaksi utama sama dengan reaksi sekunder serta model B jika nilai kecepatan reaksi sekunder lebih besar daripada reaksi utama. Oleh karena itu pada model 2 terdapat dua model yaitu model 2A dengan nilai konstanta kecepatan reaksi esterifikasi sama dengan reaksi esterifikasi serta model 2B dengan konstanta kecepatan reaksi esterifikasi lebih besar daripada esterifikasi. Begitu pula pada model 3, juga terdapat model 3A yang nilai konstanta kecepatan reaksi esterifikasi sama dengan reaksi esterifikasi serta model 3B yang konstanta kecepatan reaksi esterifikasi lebih besar daripada esterifikasi.

Perbandingan konsentrasi sisa asam hasil percobaan tiap jenis TA dengan kelima model yang dipakai untuk menjelaskan kinetika reaksi TA dan DGEBA diuraikan sebagai berikut.

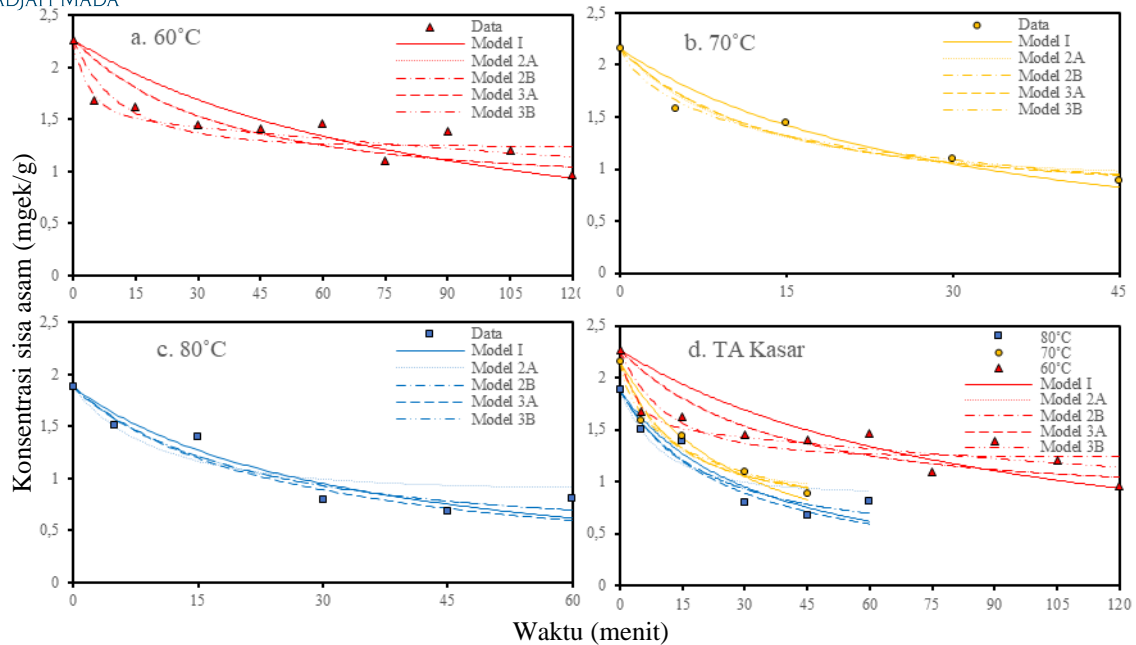
4.4.1.1 TA Kasar

TA kasar direaksikan dengan DGEBA dengan perbandingan mol 1:1 pada suhu 60°, 70° dan 80°C. TA kasar memiliki *rapat curah* yang rendah dibandingkan dengan TA lainnya. Oleh karena itu pada penimbangan dengan massa yang sama, TA kasar akan memiliki volume yang paling besar dari jenis TA lainnya. Hal tersebut menyebabkan campuran antara TA kasar dengan DGEBA yang berupa cairan kental akan menghasilkan campuran yang sangat viscous dibandingkan dengan campuran lainnya.

Hasil analisis sisa asam pada awal reaksi menunjukkan terjadi penurunan konsentrasi TA dari perhitungan teoritis konsentrasi TA awal yaitu $3,35 \pm 0,01$ mgek/g. Konsentrasi TA awal (sebelum katalis dimasukkan) pada suhu reaksi 60°, 70° dan 80°C adalah 2,268, 2,156 dan 1,878 mgek/g dengan penurunan TA. Terjadi penurunan konsentrasi TA awal terhadap peningkatan suhu reaksi. Hal tersebut menunjukkan bahwa reaksi antara TA dan DGEBA telah berlangsung meskipun belum ada penambahan katalis.

Untuk memudahkan perhitungan, maka konsentrasi DGEBA awal juga diasumsikan berkurang setara dengan pengurangan TA. Konsentrasi sisa asam terhadap waktu pada reaksi TA kasar dengan DGEBA tersaji pada Gambar 4.24.

Setelah katalis dimasukkan, semakin tinggi suhu reaksi, maka semakin tinggi TA kasar yang bereaksi. Pada suhu 80°C, konsentrasi asam mengalami penurunan TA paling tinggi mencapai 63% dengan konsentrasi TA kasar 0,68 mgek/g setelah 45 menit reaksi, meskipun mengalami sedikit peningkatan konsentrasi asam menjadi 0,81 mgek/g pada analisis menit ke-60. Sedangkan pada suhu 70°C, konsentrasi TA terendah mencapai 0,87 mgek/g (59% konversi TA) pada waktu 45 menit. Pada suhu reaksi yang lebih rendah yaitu 60°C, penurunan konsentrasi asam cenderung melandai dengan konsentrasi terendah adalah 0,96 mgek/g (57% konversi TA) pada akhir pengamatan (120 menit).



Gambar 4.24. Konsentrasi asam (mgek/g) pada reaksi TA kasar dengan DGEBA pada berbagai suhu dan model.

Gambar 4.24 a) menunjukkan konsentrasi TA fungsi waktu pada suhu reaksi 60°C, dengan penurunan konsentrasi asam yang curam pada menit awal kemudian cenderung melandai dengan fluktuasi konsentrasi TA. Model 1, 2A dan 3A belum menggambarkan penurunan curam konsentrasi TA pada awal reaksi, sedangkan model 2B dan 3B sudah lebih menggambarkan penurunan konsentrasi TA yang curam pada awal reaksi disusul dengan penurunan yang melandai. Sedangkan reaksi TA dan DGEBA pada suhu 70° dan 80°C (Gambar 4.24 b) dan c)) cenderung menunjukkan penurunan TA yang curam sampai 45 menit pengamatan (pengamatan dihentikan karena campuran mengeras). Kelima model cukup berdekatan menggambarkan penurunan konsentrasi TA pada suhu yang tinggi (70° dan 80°C) dibandingkan pada suhu yang lebih rendah (60°C).

4.4.1.2 TA purifikasi reaktif

TA hasil purifikasi reaktif (TA-R) direaksikan dengan DGEBA dengan perbandingan mol 1:1 pada suhu 60°, 70° dan 80°C. Konsentrasi TA-R teoritis adalah $3,34 \pm 0,01$ mgek/g sedangkan konsentrasi TA-R awal (sebelum katalis dimasukkan), pada suhu reaksi 60°, 70° dan 80°C adalah 2,6835, 2,7812 dan 2,6427 mgek/g. Konsentrasi TA-R awal relatif fluktuatif, berbeda dengan kecenderungan TA kasar.

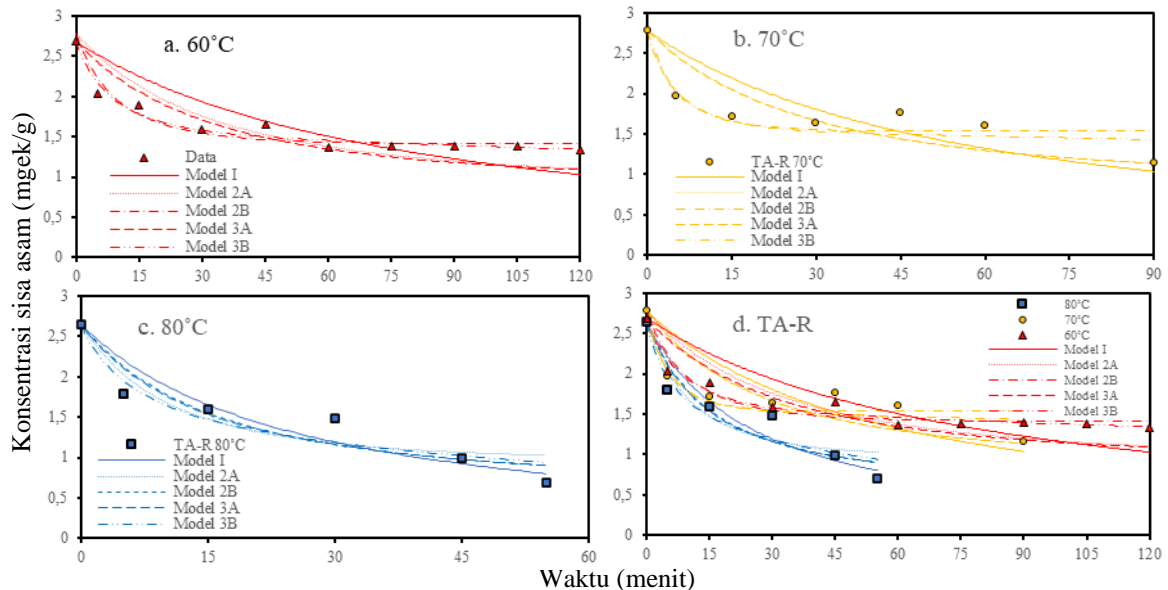
Terdapat kecenderungan unik pada hasil pengukuran konsentrasi TA yang tersisa. Reaktan umumnya akan mengalami penurunan kemudian melandai apabila konsentrasi reaktan telah habis atau setimbang, namun pada percobaan ini terdapat kecenderungan dua kali penurunan konsentrasi TA seperti terlihat pada Gambar 4.25. Konsentrasi TA



mengalami penurunan signifikan pada awal reaksi sampai suatu waktu namun kemudian mengalami peningkatan disusul penurunan kembali konsentrasi TA.

Suhu reaksi mempengaruhi konversi TA-R dan lamanya waktu reaksi sampai terbentuk campuran semi solid. Pada suhu 60°, 70° dan 80°C, konversi TA pada akhir pengamatan berturut-turut adalah 52, 59 dan 74% dengan waktu reaksi 120, 90 dan 55 menit. Pada suhu reaksi yang tinggi (80°C), konversi TA mencapai 74% dengan waktu reaksi 55 menit saat produk sudah berubah menjadi semi solid. Sedangkan pada suhu reaksi yang lebih rendah (60°C), konversi TA hanya 52 % sampai dengan akhir pengamatan (120 menit), pada suhu reaksi (70°C) penurunan konsentrasi TA meningkat menjadi 59% pada akhir pengamatan (90 menit).

Gambar 4.25 menunjukkan kecenderungan penurunan TA yang curam pada awal reaksi kemudian pada suatu saat meningkat dan menurun kembali. Penurunan konsentrasi TA ini nampaknya menggambarkan reaksi yang cukup kompleks, nampak dari kurva model 1 yang hanya mempertimbangkan reaksi esterifikasi belum cocok dengan hasil percobaan. Model 2B dan 3B mendekati nilai konsentrasi TA hasil percobaan pada ketiga suhu reaksi (60°, 70° dan 80°C), mulai dari penurunan tajam konsentrasi pada awal reaksi sampai dengan perubahan konsentrasi yang melandai menuju akhir waktu pengamatan.



Gambar 4.25. Konsentrasi asam (mgek/gr) pada reaksi TA reaktif dengan DGEBA pada berbagai suhu dan model

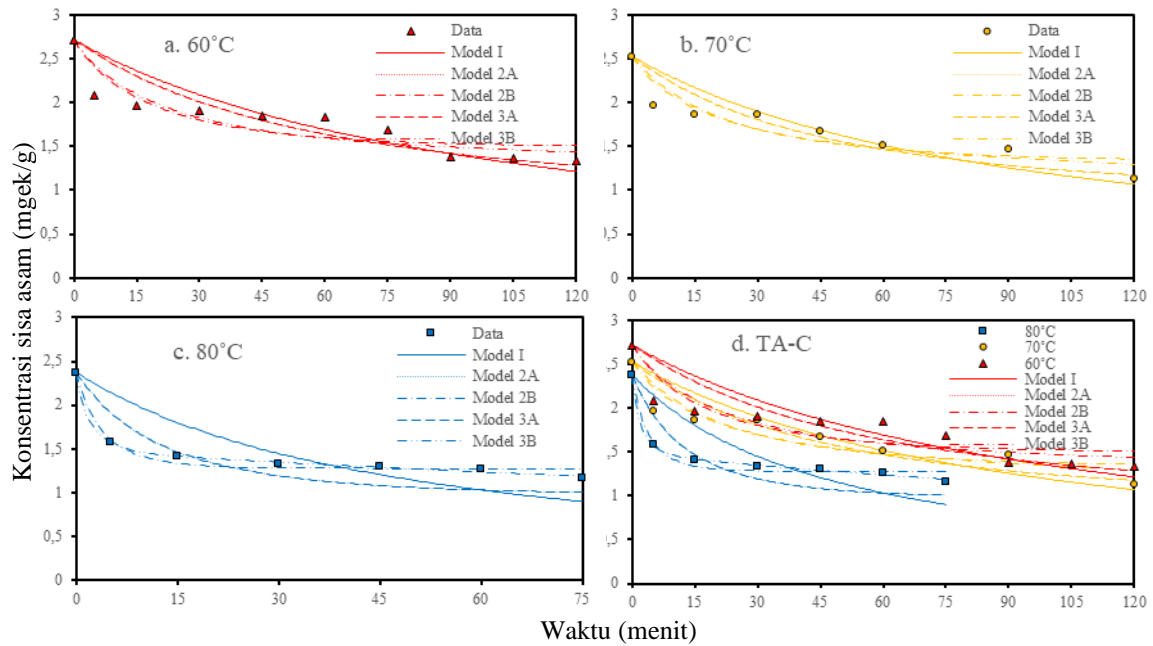
4.4.1.3 TA purifikasi pendinginan

TA hasil pemurnian kristalisasi pendinginan (TA-C) juga direaksikan dengan DGEBA dengan perbandingan mol 1:1 pada suhu 60°, 70° dan 80°C. Konsentrasi TA-C awal (sebelum katalis dimasukkan), pada suhu reaksi 60°, 70° dan 80°C adalah 2,72, 2,53 dan 2,37 mgek/g. Konsentrasi TA-C awal cenderung menurun seiring dengan



meningkatnya suhu reaksi. Konsentrasi sisa asam fungsi waktu reaksi TA kasar dengan DGEBA tersaji pada Gambar 4.26.

Reaksi antara TA dengan DGEBA sampai menjadi semi solid pada suhu reaksi 80°C berlangsung selama 75 menit, saat konversi TA mencapai 51% dengan konsentrasi TA akhir 1,16 mgek/g. Pada suhu yang lebih rendah yaitu 70° dan 60°C , konversi TA sampai akhir reaksi adalah 50 dan 55% dengan konsentrasi akhir TA tersisa 1,33 dan 1,13 mgek/g.



Gambar 4.26. Konsentrasi asam (mgek/g) reaksi TA pendinginan dengan DGEBA pada berbagai suhu.

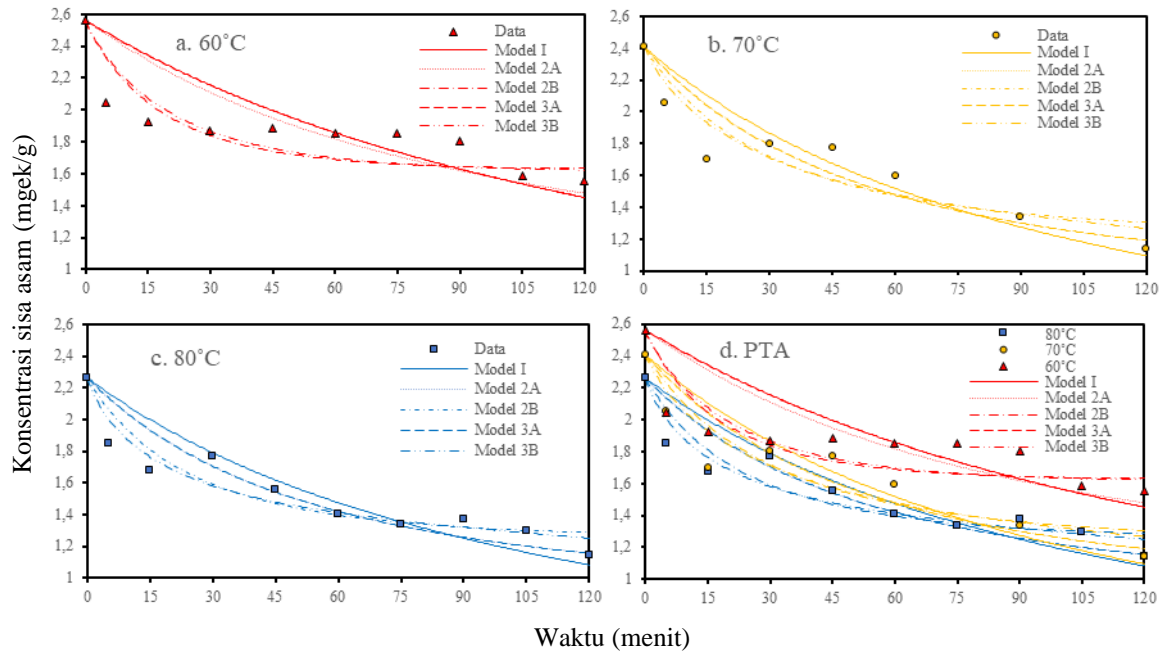
Penurunan konsentrasi TA pada suhu reaksi 60° dan 70° hampir berimpit, namun pada suhu 60°C pada pengamatan menit ke-45, 60 dan 75 konsentrasi TA lebih tinggi untuk kemudian berimpit kembali sampai akhir pengamatan. Sedangkan pada suhu reaksi 80°C , penurunan konsentrasi TA tajam pada 3 menit awal untuk kemudian melandai sampai akhir pengamatan. Kurva kelima model pada TA-C yang ditunjukkan Gambar 4.26 a) dan b) belum cocok dengan penurunan TA, meskipun model 2B dan 3B sudah lebih menggambarkan penurunan konsentrasi TA curam pada awal reaksi, namun belum menggambarkan fluktuasi konsentrasi TA saat landai. Sedangkan pada suhu 80°C , kurva model 3B sudah lebih berimpit dengan kurva penurunan konsentrasi TA.

4.4.1.4 PTA

PTA direaksikan dengan DGEBA pada suhu 60° , 70° dan 80°C dan perbandingan mol 1:1. Konsentrasi PTA awal pada suhu reaksi 60° , 70° dan 80°C (sebelum katalis dimasukkan) adalah 2,5642, 2,4089 dan 2,2618 mgek/g. Konsentrasi PTA awal cenderung



menurun seiring dengan meningkatnya suhu reaksi. Konsentrasi sisa asam terhadap waktu pada reaksi PTA dengan DGEBA tersaji pada Gambar 4.27.



Gambar 4.27. Konsentrasi asam (mgek/g) pada reaksi PTA dengan DGEBA pada berbagai suhu dan model.

Reaksi PTA dengan DGEBA pada suhu reaksi 60°, 70° dan 80°C dilakukan selama 120 menit. Peningkatan suhu reaksi akan meningkatkan konversi TA, yang pada akhir pengamatan konversi TA pada suhu reaksi 60°, 70° dan 80°C adalah 39%, 53% dan 49% dengan konsentrasi akhir TA adalah 1,55, 1,14 dan 1.14 mgek/g.

Gambar 4.27. menunjukkan penurunan konsentrasi PTA cenderung menurun namun mengalami lonjakan untuk kemudian menurun kembali. Adanya fluktuasi konsentrasi TA berupa penurunan, lonjakan dan penurunan kembali konsentrasi TA pada ketiga suhu reaksi menyebabkan kelima model yang digunakan belum cocok dengan konsentrasi TA hasil percobaan.

Hal yang cukup membedakan dengan TA lainnya adalah hasil reaksi PTA dengan DGEBA pada semua suhu reaksi (60°, 70° dan 80°C) tidak menghasilkan produk akhir yang keras melainkan masih *viscous* dan lengket dengan warna putih kehijauan.

4.4.2 Reaktivitas TA

Reaktivitas TA dipelajari dengan membandingkan kinetika reaksi antara TA dan DGEBA terhadap variasi jenis TA yang digunakan. Kelima model yang dipilih digunakan untuk membandingkan konsentrasi sisa asam model dengan hasil percobaan secara grafik. Selain dengan menggunakan metode grafik, juga dapat dilakukan dengan membandingkan nilai ralat dari tiap model.

Model 1 yang menggunakan asumsi terjadi reaksi esterifikasi antara TA dan DGEBA menghasilkan kurva yang berada di antara nilai konsentrasi sisa asam hasil ujicoba, namun masih kasar dan belum berimpit dengan hasil percobaan.

Model 2 dimana terjadi dua reaksi yaitu reaksi esterifikasi antara TA dan DGEBA (esterifikasi) serta reaksi sekunder yaitu reaksi lanjut monoester dengan DGEBA. Pada model 2A konstanta laju reaksi esterifikasi dan eterifikasi memiliki nilai yang sama, menghasilkan kurva yang belum berimpit dengan nilai konsentrasi hasil ujicoba.

Model 2B menunjukkan kecenderungan nilai konstanta kecepatan reaksi eterifikasi jauh lebih besar dibandingkan dengan reaksi esterifikasi. Hal tersebut menunjukkan bahwa reaksi eterifikasi lebih mendominasi dibandingkan reaksi pertama atau dengan kata lain reaksi pertama merupakan intermediate dari pada produk Sekunder. Nilai konstanta kecepatan reaksi esterifikasi satu order lebih rendah daripada reaksi eterifikasi sehingga kecepatan reaksi eterifikasi antara monoester dengan DGEBA menjadi produk Sekunder lebih tinggi dibandingkan pembentukan monoester. Kurva model 2B sedikit mendekati nilai konsentrasi sisa asam, namun pada saat akhir cenderung melandai.

Pada model 3A nilai konstanta reaksi esterifikasi sama dengan reaksi eterifikasi sedangkan konstanta kecepatan reaksi ketiga dan keempat nilainya jauh di bawah konstanta reaksi esterifikasi, menghasilkan kurva model yang cenderung berimpitan dengan model 2A. Pada model 3B yang nilai konstanta reaksi kedua lebih besar daripada reaksi pertama menghasilkan kurva model yang cenderung berdekatan dengan kurva 2B. Hal tersebut menunjukkan bahwa reaksi ketiga dan keempat sangat kecil.

Konstanta kecepatan reaksi ditentukan dengan pencocokan kurva (*curve fitting*) antara konsentrasi sisa asam hasil percobaan dengan hasil simulasi matematis menggunakan persamaan model reaksi yang dipakai. Nilai konstanta kecepatan reaksi memenuhi jika deviasi /nilai jumlah kuadrat beda atau SSE (*sum square errors*) antara konsentrasi sisa asam fungsi waktu hasil simulasi matematis dan hasil percobaan mempunyai nilai minimum.

Hasil perhitungan nilai konstanta reaksi dengan variasi jenis TA yang digunakan (TA kasar, TA-R, TA-C dan PTA) serta suhu reaksi (60° , 70° dan 80°C) tersaji pada Tabel 4.16.

Tabel 4.16 Nilai konstanta kecepatan reaksi model

JENIS TA	T (°C)	Model 1		Model 2A ($k_1=k_2$)		Model 2B ($k_1<k_2$)			Model 3A ($k_1=k_2$)			Model 3B ($k_1<k_2$)			
		k_1 ($\times 10^3$)	Ralat (%)	$k_1 = k_2$ ($\times 10^3$)	Ralat (%)	k_1 ($\times 10^3$)	k_2 ($\times 10^2$)	Ralat (%)	$k_1=k_2$ ($\times 10^3$)	k_3	Ralat (%)	k_1 ($\times 10^3$)	k_2 ($\times 10^1$)	k_3	Ralat (%)
PTA	60	2,3	10,09	2,7	9,47	11,4	89,54	7,26	2,32	$1,00 \cdot 10^{-6}$	10,08	9,9	3,338	$1,00 \cdot 10^{-6}$	7,04
	70	3,7	8,30	4,7	7,83	6,5	1,62	9,15	4,74	$1,00 \cdot 10^{-9}$	7,83	9,3	1,497	$1,05 \cdot 10^{-3}$	7,95
	80	3,5	8,01	4,8	5,99	8,0	2,29	5,94	4,76	$8,73 \cdot 10^{-6}$	5,39	14,3	2,535	$1,04 \cdot 10^{-3}$	5,05
TA Kasar	60	4,6	14,19	7,4	11,59	17,0	4,51	11,24	7,36	$1,00 \cdot 10^{-10}$	11,59	61,2	12,610	$1,61 \cdot 10^{-3}$	8,07
	70	13,8	7,36	22,0	7,73	20,5	1,69	7,27	20,07	$6,05 \cdot 10^{-4}$	6,93	38,4	5,103	$6,58 \cdot 10^{-3}$	4,89
	80	14,9	14,09	25,8	18,32	18,3	0,52	12,76	15,67	$3,81 \cdot 10^{-3}$	12,37	18,3	0,052	$9,32 \cdot 10^{-19}$	12,76
TA-R	60	4,4	14,74	7,1	12,27	18,1	9,11	5,31	7,20	$2,24 \cdot 10^{-8}$	12,01	22,6	7,547	$7,47 \cdot 10^{-4}$	3,81
	70	5,9	17,98	8,2	14,14	35,6	73,92	10,48	8,19	$2,24 \cdot 10^{-8}$	14,14	37,7	23,006	$5,55 \cdot 10^{-4}$	10,38
	80	13,6	13,71	21,7	19,36	17,2	0,79	12,61	17,51	$1,45 \cdot 10^{-3}$	14,99	34,8	8,988	$6,48 \cdot 10^{-3}$	14,96
TA-C	60	3,4	9,76	4,2	7,79	9,8	9,38	9,15	4,19	0,00	8,65	9,5	1,940	$4,01 \cdot 10^{-4}$	9,06
	70	4,0	8,69	5,3	8,39	8,4	0,53	8,39	5,25	$4,66 \cdot 10^{-8}$	8,39	11,5	2,044	$9,07 \cdot 10^{-4}$	8,17
	80	8,3	20,08	19,2	14,19	48,5	12,79	4,13	19,20	0,00	14,19	79,5	4,945	$1,64 \cdot 10^{-3}$	1,12

Model yang memiliki ralat paling kecil dari kelima model yang dicoba adalah model 3B. Model 3B ini memiliki 4 nilai konstanta kecepatan reaksi dimana $k_3=k_4 < k_1 < k_2$. Model 3B ini memiliki nilai ralat yang hampir sama dengan model 2B yang hanya terdiri dari 2 reaksi utama dengan nilai konstanta kecepatan reaksi $k_1 < k_2$.

Model 1 memberikan rentang nilai ralat 7-20%, sedangkan model 2A dan 3A yang memiliki nilai $k_1=k_2$ mempunyai rentang nilai ralat 5-19 dan 5-15%, dengan kurva yang berimpit. Model 2B dan 3B memiliki rentang ralat 4-13% dan 4-15% juga memiliki kurva yang juga berdekatan.

Model 1 yaitu reaksi addisi esterifikasi antara TA dan DGEBA, menunjukkan nilai konstanta kecepatan reaksi pada rentang $2 \cdot 10^{-3}$ sampai $1,5 \cdot 10^{-2}$ g/mgek.men, sedangkan hasil penelitian yang dilakukan Bashta et al., (2014) dengan menggunakan pelarut Iso Propyl Alkohol memberikan rentang nilai $0,6 \cdot 10^{-4}$ sampai $7 \cdot 10^{-4}$ /mol.det.

Nilai konstanta kecepatan reaksi model I menunjukkan bahwa TA kasar > TA-R > TA-C > PTA. Hal tersebut menunjukkan bahwa zat pengotor mempengaruhi laju reaksi adisi esterifikasi. Zat pengotor meskipun jumlahnya sangat kecil sehingga tidak memiliki efek yang berarti pada konsentrasi, namun dapat sangat mempengaruhi laju reaksi (Adkins, 1932).

Pada model 2 dengan asumsi terjadi dua reaksi yaitu reaksi eseterifikasi dan eterifikasi. Model 2A menggunakan asumsi konstanta laju reaksi pertama dan kedua memiliki nilai yang sama. Nilai konstanta kecepatan reaksi model 2A juga menunjukkan bahwa TA kasar > TA-R > TA-C > PTA. Laju kecepatan reaksi meningkat seiring dengan meningkatnya suhu reaksi.

Konstanta kecepatan reaksi model 2B menunjukkan bahwa nilai konstanta kecepatan reaksi esterifikasi satu order lebih rendah daripada reaksi eterifikasi. Namun demikian, nilai konstanta kecepatan reaksi berbagai jenis TA pada model ini tidak dipengaruhi oleh suhu reaksi.

Hasil berbeda ditunjukkan oleh penelitian (Romadhona et al., 2022) yang nilai konstanta kecepatan reaksi esterifikasi lebih besar dibandingkan dengan reaksi eterifikasi. Hal yang sama juga disampaikan oleh Doszlop et al., (1978) yang mereaksikan asam benzoat dengan epoksi (Cardura E) menunjukkan bahwa reaksi sekunder hanya sepersepuluh dari reaksi utamanya.

Perbedaan antara hasil percobaan dengan referensi kemungkinan disebabkan oleh perbedaan metode perhitungan, dimana pada percobaan ini, penurunan konsentrasi TA sebelum ditambahkan katalis dianggap sebanding dengan penurunan konsentrasi DGEBA dan pembentukan monoester. Pada perhitungan awal yaitu saat $t=0$, konsentrasi monoester nilainya bukan 0 tetapi nilainya setara dengan penurunan konsentrasi TA yang cukup besar yaitu berkisar 15-25%. Hal tersebut menyebabkan nilai konstanta kecepatan reaksi eseterifikasi lebih kecil dibandingkan reaksi eterifikasi.

Konstanta kecepatan reaksi model 3A memiliki nilai konstanta reaksi esterifikasi sama dengan reaksi eterifikasi sedangkan konstanta reaksi ketiga dan keempat nilainya jauh



di bawah konstanta kecepatan reaksi esterifikasi. Konstanta kecepatan reaksi esterifikasi dan esterifikasi model 3A nilainya hampir sama dengan model 2A.

Secara umum, kelima model menunjukkan nilai konstanta reaksi esterifikasi berada pada order yang sama. Sedangkan reaksi esterifikasi pada model A memiliki order yang sama dengan reaksi esterifikasi, namun pada model B, reaksi esterifikasi memiliki order yang lebih tinggi dibandingkan esterifikasi.

Penentuan jenis TA yang memberi pengaruh terhadap nilai konstanta kecepatan reaksi dari kelima model dilakukan dengan analisis statistik. Nilai konstanta kecepatan reaksi antara TA dan DGEBA dianalisis dengan statistik multi varians. Hipotesis yang digunakan adalah jenis TA tidak berpengaruh terhadap nilai konstanta kecepatan reaksi (model 1, model 2A, model 2B, model 3A dan model 4B). Jika nilai signifikansi (Sig) > 0,05 maka hipotesis diterima atau tidak ada pengaruh variabel terkait terhadap konstanta kecepatan reaksi.

Hasil analisis statistik multivariat terhadap konstanta kecepatan reaksi kelima model tersaji pada Tabel 4.17.

Tabel 4.17. Analisis Multivariat.

Efek		Nilai	F	Hipotesis df	Error df	Sig	Partial eta squared	Noncent Parameter	Observed power
TA	Pillai's Trace	2,552	2,138	24,000	9,000	0,118	0,851	51,306	0,605
	Wilks' Lambda	0,000	2,178	24,000	3,502	0,259	0,931	47,378	0,241
	Hotelling's Trace			24,000					
	Roy's Largest Root	76,075	28,528	8,000	3,000	0,009	0,987	228,225	0,978

Tabel 4.17 menunjukkan bahwa analisis multivariat terhadap nilai k dari kelima model menghasilkan nilai "sig" 0,259 yang berarti nilainya > 0,05. Nilai sig > 0,05 menunjukkan bahwa nilai konstanta kecepatan reaksi tidak berbeda nyata terhadap jenis TA yang direaksikan. Dengan kata lain tidak ada perbedaan yang signifikan secara statistik terhadap nilai konstanta kecepatan reaksi kelima model terhadap jenis TA yang direaksikan. Dapat disimpulkan bahwa metode pemurnian terhadap TA kasar dengan kristalisasi reaktif (menghasilkan TA-R) dan kristalisasi pendinginan (menghasilkan TA-C) maupun dengan TA komersial (PTA) tidak menunjukkan perbedaan reaktivitas jika direaksikan dengan DGEBA.

Namun demikian, reaksi antara DGEBA dengan TA dengan hanya membandingkan penurunan konsentrasi asam (TA) ujicoba saja belum bisa menggambarkan secara tepat mengenai mekanisme yang terjadi sesungguhnya. Tabel 4.17 menunjukkan bahwa nilai konstanta kecepatan reaksi yang diperoleh merupakan nilai konstanta kecepatan reaksi total, yang dapat dilihat dari kurva penurunan konsentrasi asam yang belum tepat dengan data percobaan serta nilai ralat yang cenderung berdekatan, yaitu nilai ralat rerata kelima model adalah 10 %.

Untuk memperoleh gambaran mekanisme yang lebih detail, pengamatan penurunan konsentrasi epoksi serta peningkatan konsentrasi produk berupa monoester, diester dan eter



juga perlu dilakukan (Matějka et al., 1982), meskipun dibutuhkan metode pengujian yang lebih rumit dan canggih.

Di sisi lain, faktor akurasi data dimana matriks percobaan yang semi solid karena tidak menggunakan tambahan solven menyebabkan keseragaman komposisi di tiap bagian tidak merata, terutama saat matriks sudah mulai memadat. Hal tersebut ditunjukkan dengan kecenderungan konsentrasi TA yang fluktuatif menjelang akhir ujicoba.

Selain itu, asumsi bahwa telah terjadi reaksi antara TA dan DGEBA (menghasilkan monoester) sebelum penambahan katalis yang nilainya sebanding dengan penurunan konsentrasi TA teoritis dengan TA percobaan pada waktu awal ($t=0$ menit), dimana nilainya sangat tinggi dibandingkan penurunan TA setelah penambahan katalis.

4.5 Karakteristik Hasil TA

TA hasil pemurnian dengan kristalisasi reaktif dan pendinginan harus memenuhi persyaratan mutu TA sesuai SNI 06-2153-1991 agar bisa dimanfaatkan kembali sebagai bahan baku industri. PTA komersial yang digunakan sebagai pembanding diasumsikan telah memenuhi persyaratan mutu, sehingga nilainya mengacu pada nilai standar.

Hasil analisis TA hasil pemurnian dengan metode kristalisasi reaktif (TA-R) dan kristalisasi pendinginan (TA-C) tersaji pada Tabel 4.18.



Tabel 4.18. Karakteristik TA hasil pemurnian dengan kristalisasi reaktif dan pendinginan.

No	Parameter	TA-R	TA-C	Unit	Standar	Metode analisis
1.	Kenampakan	Serbuk putih	Serbuk putih	-	Serbuk putih	Visual
2	Bilangan asam	675,34 ± 1,5	676 ± 1,83	mg KOH/ g TA	675 ± 2	Titration
3	Warna DMF (APHA)	8,58	8,20	-	maks 10	
4	Kadar abu	33,47 ± 1,31	22,38 ± 2,37	ppm (w/w)	maks 25	Gravimetri
5	Logam-logam					
	Co	0,012 ± 0,002	0,025 ± 0,020	ppm	maks. 1	SSA
	Mo	-	-	ppm	maks. 1	EDX**)
	Cr	0,0501 ± 0,001	0,014 ± 0,005	ppm	maks. 1	SSA
	Mn	0,200 ± 0,027	0,069 ± 0,001	ppm	maks. 1	SSA
	Mg	-	-	ppm	maks. 1	EDX**)
	Ni	0,375 ± 0,072	0,159 ± 0,029	ppm	maks. 1	SSA
	Al	-	-	ppm	maks. 2	EDX**)
	Ca	-	-	ppm	maks. 2	EDX**)
	Na	-	0,02	ppm	maks. 2	EDX**)
	K	-	-	ppm	maks. 2	EDX**)
	Fe	0,472 ± 0,029	0,171 ± 0,041	ppm	maks. 2	SSA
	Ti	-	-	ppm	maks. 1	EDX**)
6	Total logam berat (Mn, Cr, Ni, Co, Ti, Mg, Fe)	1,1158	0,4391	ppm	maks. 10	SSA
7	4 Karboksibenzaldehid	73	1	ppm	maks. 15	Kromatografi
8	Zat yang menguap	0,276 ± 0,05	0,120 ± 0,03	% massa	maks. 0,1	Gravimetri
9	Asam p-Toluat	112	10	ppm	maks 150	Kromatografi
10	Alkali transparency T-400*)	97,6 ± 0,1	97,0 ± 0,2	%	> 97	Spektro fotometri
11	Ukuran partikel median *)	6,71 ± 3,62	14,22 ± 1,3	µm	105 ± 20	Difraksi laser

Keterangan :

*) parameter tambahan untuk syarat mutu industri PET

***) menggunakan metoda analisis EDX sedangkan SNI menggunakan metode SSA

Tabel 4.18 menunjukkan bahwa TA hasil pemurnian dengan kristalisasi pendinginan memiliki beberapa kelebihan diantaranya menghasilkan kristal dengan kandungan pencemar organik utama yaitu 4-CBA, asam p-toluat dan kandungan logam yang lebih kecil serta ukuran partikel TA lebih besar bila dibandingkan dengan TA hasil pemurnian reaktif.

Pengotor 4-CBA dan asam p-toluat akan memberikan warna pada TA (Nageswar et al., 2021). Terlebih lagi, gugus aldehida pada 4-karboksi benzaldehida tidak dapat bereaksi kondensasi dengan etilen glikol pada proses polimerisasi akan membatasi rantai poliester sehingga berat molekulnya menjadi rendah (Azarpour et al., 2020; Cincotti et al., 1999; Nageswar et al., 2021).

TA hasil pemurnian reaktif masih mengandung 4-CBA yang tinggi, di atas persyaratan mutu SNI 06-2153-1991. Hal tersebut kemungkinan disebabkan oleh sifat 4-



CBA yang sedikit larut dalam air, namun larut dalam pelarut organik Pada proses kristalisasi pendinginan, pengotor tersebut terlarut dalam solven DMAc (Youwei et al., 2011).

Hasil penelitian menunjukkan bahwa pemurnian pendinginan dengan menggunakan pelarut DMAc menghasilkan TA dengan pengotor yang lebih kecil dibandingkan dengan pemurnian reaktif. Pemurnian reaktif secara bertingkat diharapkan dapat menghasilkan TA sesuai persyaratan mutu SNI 06-2153-1991.

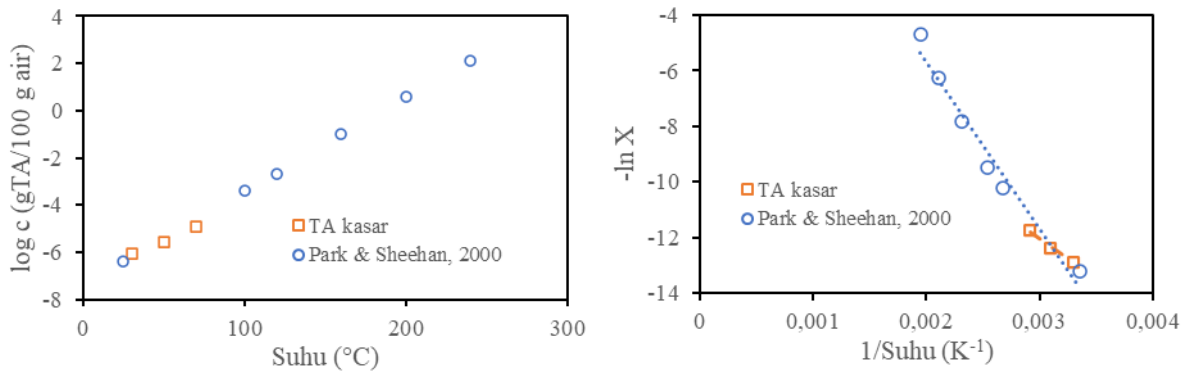
Selain parameter yang masuk dalam persyaratan wajib sesuai standar mutu SNI 06-2153-1991, beberapa karakteristik TA lainnya yang penting diantaranya adalah kelarutan, titik lebur, morfologi, struktur kristal, gugus fungsi dan rapat curah.

4.5.1 Kelarutan

Kelarutan merupakan salah satu sifat fisik yang mengacu pada kemampuannya untuk larut dalam suatu pelarut. Kelarutan dapat digunakan dalam pemurnian, pemisahan produk dan kristalisasi. TA memiliki sifat yang sedikit larut dalam pelarut air, namun sangat larut dalam alkali dan pelarut polar seperti DMAc, DMSO, DMF.

4.5.1.1 Kelarutan TA dalam Air

Kelarutan TA dalam air diukur dengan menggunakan metode titrasi pada suhu 30°, 50° dan 70°C. Hasil percobaan menunjukkan kelarutan TA pada suhu 30°, 50° dan 70°C sebesar 0,00227, 0,00374 dan 0,00772 g/L. Kelarutan TA dalam air pada berbagai suhu dibandingkan dengan referensi (Park & Sheehan, 2000) tersaji pada Gambar 4.28.



Gambar 4.28. a. log kelarutan TA pada berbagai suhu dan b. van't Hoff plot.

Gambar 4.28 b., menunjukkan plot van't Hoff antara log TA versus 1/T berupa garis linier dengan kemiringan negatif. Dari persamaan garis tersebut dapat dihitung nilai panas larutan TA.

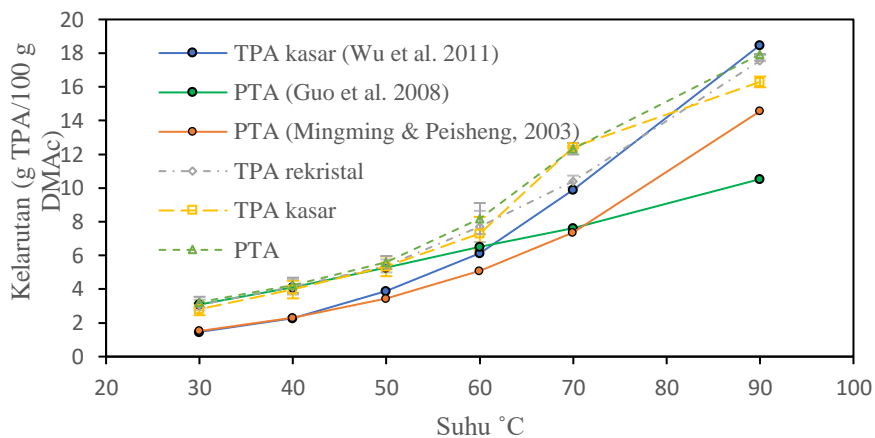
Tabel 4.19. Nilai entalpi pelarutan TA dalam air.

Kelarutan TA dalam air	Persamaan van't Hoff	ΔH_{sol} (KJ/mol)
Park & Sheehan, 2000	$\ln TA = -5963,7(1/T) + 6,2484$	49,584
TA kasar (ujicoba)	$\ln TA = -2920,7(1/T) - 3,2758$	24,284

Hasil entalpi leleh TA menunjukkan nilai positif menunjukkan bahwa pelarutan merupakan proses endotermik. Nilai perhitungan entalpi pelarutan TA kasar dalam air fungsi suhu menunjukkan nilai 24,28 kJ/mol, sedangkan hasil perhitungan dari data kelarutan Park & Sheehan, (2000) nilainya 49,58 kJ/mol. Nilai entalpi pelarutan tersebut selisihnya cukup besar, namun masih masuk dalam kisaran nilai entalpi pelelehan. Nilai entalpi pelelehan TA dari beberapa referensi yaitu Peisheng & Qing, (2001) berdasarkan perhitungan dengan model UNIFAc dimana merupakan fungsi suhu dan data sifat kimia TA (*1,4-Benzenedicarboxylic Acid*, 2022) nilainya berturut-turut adalah 40,42 kJ/mol dan 21,50 kJ/mol.

4.5.1.2 Kelarutan TA dalam DMAc

Kelarutan TA pada pelarut DMAc diukur pada rentang suhu 30°-90°C. Untuk mengetahui pengaruh jenis TA, maka pada proses kristalisasi pendinginan digunakan tiga jenis TA yaitu TA kasar, TA hasil rekristalisasi dengan DMAc (TA-Re) dan PTA standar. Hasil analisis kelarutan TA dalam DMAc dan data dari referensi tersaji pada Gambar 4.29.



Gambar 4.29. Kelarutan TA dalam DMAc fungsi suhu.

Kelarutan TA meningkat seiring meningkatnya suhu pelarutan. Pada suhu 30 – 50°C, kelarutan PTA, TA-Re dan TA kasar meningkat perlahan seiring meningkatnya suhu. Nilai kelarutan ketiga jenis TA juga berimpit. Di atas suhu 50°C, peningkatan kelarutan sangat besar terhadap peningkatan suhu, nampak pula kelarutan tiap jenis TA lebih menyebar, dengan nilai kelarutan PTA lebih besar daripada kelarutan TA-Re maupun TA Kasar.

Hasil percobaan menunjukkan nilai kelarutan TA pada 30-90°C masih berada pada kisaran nilai kelarutan PTA hasil penelitian oleh Guo et al., (2008) dan Mingming & Peisheng, (2003) serta kelarutan TA kasar oleh Wu et al., (2011).

Terdapat perbedaan yang cukup signifikan pada pembuatan larutan jenuh TA kasar. Perbedaan tersebut disebabkan oleh *rapat curah* TA kasar, TA-Re dan PTA berturut-turut 0,623; 0,834 dan 1,085 g/mL (Tabel 4.28). Hal tersebut menyebabkan volume TA kasar



yang dilarutkan paling besar sehingga larutan TA lewat jenuh memiliki kekentalan yang tinggi, namun setelah disaring, larutan TA jenuh memiliki kenampakan yang hampir sama.

Kelarutan TA dalam DMAc sebagai fungsi suhu didekati dengan dua model yaitu apelblat dan λh dengan menggunakan persamaan 2.56-2.57. Hasil perhitungan antara fraksi mol kelarutan uji coba dengan model tersaji pada Tabel 4.20.

Tabel 4.20. Nilai kelarutan (fraksi mol) TA dalam pelarut DMAc.

T (K)	x exp	Apelblat			λh		
		x model	SSE	(%) RD	x model	SSE	(%) RD
TA Kasar							
303,15	0,0155	0,0170	$2,30 \cdot 10^{-6}$	9,78	0,0171	$2,50 \cdot 10^{-6}$	10,19
313,15	0,0218	0,0234	$2,65 \cdot 10^{-6}$	7,48	0,0236	$3,22 \cdot 10^{-6}$	8,24
323,15	0,0291	0,0315	$5,76 \cdot 10^{-6}$	8,25	0,0318	$7,16 \cdot 10^{-6}$	9,19
333,15	0,0392	0,0416	$5,83 \cdot 10^{-6}$	6,15	0,0420	$7,65 \cdot 10^{-6}$	7,05
343,15	0,0651	0,0542	$1,18 \cdot 10^{-4}$	16,73	0,0545	$1,11 \cdot 10^{-4}$	16,23
363,15	0,0836	0,0877	$1,68 \cdot 10^{-5}$	4,91	0,0871	$1,25 \cdot 10^{-5}$	4,23
			$1,52 \cdot 10^{-4}$	53,30		$1,45 \cdot 10^{-4}$	55,13
TA-Re							
303,15	0,0169	0,0162	$3,84 \cdot 10^{-7}$	3,67	0,0159	$9,30 \cdot 10^{-7}$	5,72
313,15	0,0226	0,0226	$2,05 \cdot 10^{-12}$	0,01	0,0224	$6,63 \cdot 10^{-8}$	1,14
323,15	0,0292	0,0309	$2,71 \cdot 10^{-6}$	5,63	0,0307	$2,31 \cdot 10^{-8}$	5,20
333,15	0,0414	0,0413	$1,31 \cdot 10^{-8}$	0,28	0,0413	$7,28 \cdot 10^{-9}$	0,21
343,15	0,0550	0,0543	$3,63 \cdot 10^{-7}$	1,09	0,0545	$2,23 \cdot 10^{-7}$	0,86
363,15	0,0895	0,0899	$2,03 \cdot 10^{-7}$	0,50	0,0895	$1,50 \cdot 10^{-9}$	0,04
			$3,67 \cdot 10^{-6}$	11,18		$3,54 \cdot 10^{-6}$	13,17
PTA							
303,15	0,0178	0,0176	$1,17 \cdot 10^{-8}$	0,61	0,0177	$1,47 \cdot 10^{-9}$	0,22
313,15	0,0231	0,0246	$2,29 \cdot 10^{-6}$	6,54	0,0246	$2,24 \cdot 10^{-6}$	6,48
323,15	0,0303	0,0335	$1,04 \cdot 10^{-5}$	10,62	0,0334	$9,82 \cdot 10^{-6}$	10,34
333,15	0,0438	0,0446	$5,98 \cdot 10^{-7}$	1,76	0,0445	$4,42 \cdot 10^{-7}$	1,52
343,15	0,0646	0,0581	$4,21 \cdot 10^{-5}$	10,05	0,0580	$4,31 \cdot 10^{-5}$	10,16
363,15	0,0912	0,0933	$4,55 \cdot 10^{-6}$	2,34	0,0935	$5,23 \cdot 10^{-6}$	2,51
			$5,99 \cdot 10^{-5}$	31,92		$6,08 \cdot 10^{-5}$	31,22

Diantara kedua model, model apelblat memiliki nilai ralat rerata lebih kecil daripada model λh . Nilai parameter dari setiap model dihitung dengan optimasi antara nilai kelarutan (fraksi mol TA) hasil ujicoba dengan model dengan fungsi objektif menggunakan minimasi SSE. Nilai parameter model ditampilkan pada Tabel 4.21.

Tabel 4.21. Nilai parameter untuk model Apleblat dan λh .

Jenis TA	Apleblat					λh			
	A	B	C	RAD	R ²	λ	h	RAD	R ²
TA Kasar	8,4440	-3133,33	-0,3817	8,8829	0,9347	4,5602	679,41	9,1051	0,9179
TA Re	7,7297	-3211,95	-0,2195	1,8638	1,0054	6,7404	488,04	2,1832	1,0041
PTA	37,387	-4580,74	-4,6049	5,3202	0,9610	5,8708	540,06	5,2015	0,9640

Model kelarutan TA pada DMAc dengan menggunakan persamaan λh telah dipelajari oleh beberapa peneliti sebelumnya. Nilai kedua parameter dan simpangannya tersaji pada Tabel 4.22 di bawah ini.

Tabel 4.22. Nilai parameter model λh kelarutan TA dalam DMAc.

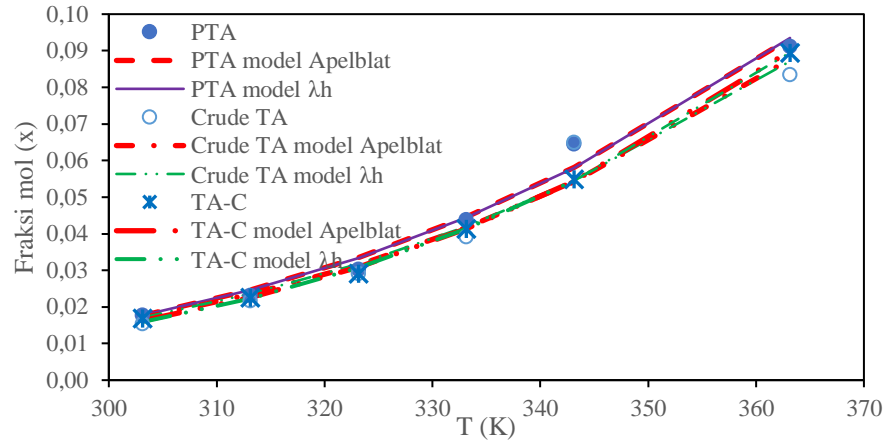
No	Nilai Parameter		T lebur (K)	SD (%)	Rentang suhu (K)	Jenis TA	Referensi
	λ	h					
1	38,47	112,49	745,93	1,14	293-365	PTA	(Peisheng & Qing, 2001)
2	20,05	203,78	745,93	1,60	293 - 365	PTA	(Mingming & Peisheng, 2003)
3	182,33	28,53	745,93	2,07	300-358	TA kasar	(Wu et al., 2011)
4	0,38	5480	573	4,81	303-363	PTA	(Guo et al., 2008)
5	1,46	245,00	745,93	3,08	283-341	PTA	(Youwei et al., 2011)
6	5,87	540,06	678,67	5,20	303-363	PTA	
7	4,56	679,41	666,99	9,19	303-363	TA kasar	
8	6,74	487,88	683,03	2,19	303-363	TA rekristal	

Pada pemodelan ini digunakan TA dengan kemurnian yang berbeda, dengan nilai kelarutan tersaji pada Tabel 4.20 dan titik lebur tersaji pada Tabel 4.25 digunakan untuk perhitungan model.

Hasil perhitungan model oleh Peisheng & Qing, (2001) dan Mingming & Peisheng, (2003) memiliki nilai λ puluhan dan h bernilai ratusan, namun perhitungan Wu et al., (2011) menghasilkan nilai λ ratusan dan h bernilai puluhan, sedangkan Youwei et al., (2011) menyampaikan nilai λ satuan dan h bernilai ratusan. Hasil percobaan kelarutan beberapa jenis TA yang dimodelkan pada penelitian ini memiliki nilai λ antara 4 - 6 dan h bernilai 487-679, yang mendekati nilai model dari Youwei et al., (2011).

Perbedaan nilai parameter λ dan h pada model λh disebabkan oleh perbedaan nilai fraksi mol TA terlarut dan suhu pelelehan yang digunakan pada persamaan 2.57. Perbedaan nilai parameter hasil perhitungan oleh Wu et al., (2011) yang cukup besar dibandingkan referensi lainnya maupun percobaan ini, kemungkinan disebabkan oleh penggunaan nilai kelarutan dari TA kasar namun menggunakan nilai suhu titik leleh PTA.

Menurut (Huang et al., 2018) pada model λh , nilai parameter λ menunjukkan nilai rerata jumlah asosiatif molekul terlarut, sedangkan menurut (Youwei et al., 2011), nilai λ adalah rasio fungsi aktivitas pelarut versus fungsi aktivitas zat terlarut dan nilai h adalah karakteristik entalpi kesetimbangan padat-cair.



Gambar 4.30. Kelarutan TA dalam DMAc dengan model Apelblat dan λh .

Nilai parameter pada model apelblat dapat digunakan untuk menghitung perubahan entalpi, entropi dan energi bebas Gibbs dari proses pelarutan TA dalam DMAc dengan persamaan 2.58-2.60. Hasil perhitungan termodinamika proses pelarutan TA dalam DMAc tersaji pada Tabel 4.23.

Tabel 4.23. Entalpi, entropi dan energi bebas Gibbs pelarutan TA fungsi suhu.

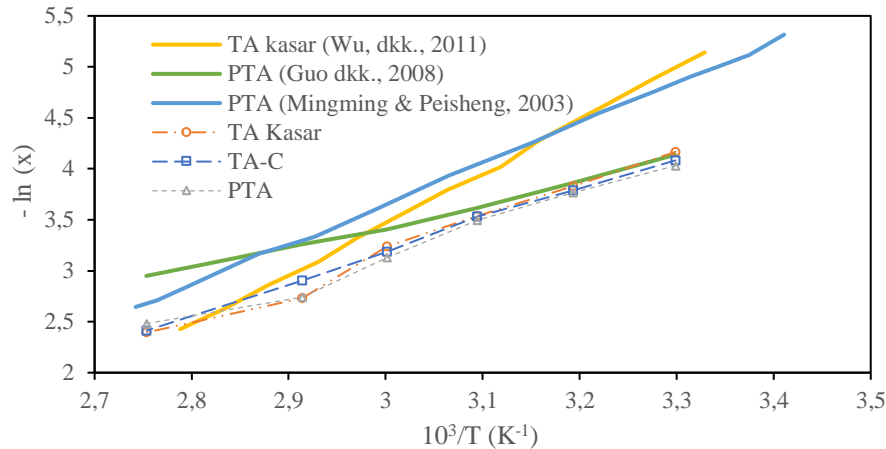
T (K)	ΔG_{sol} (J/mol)	ΔH_{sol} (J/mol)	ΔS_{sol} (J/mol.K)
TA kasar			
303,15	10265	25089	48,90
313,15	9777	25057	48,80
323,15	9289	25025	48,70
333,15	8803	24994	48,60
343,15	8317	24962	48,51
363,15	7349	24899	48,33
TA-Re			
303,15	10383	26151	52,01
313,15	9864	26133	51,95
323,15	9344	26115	51,90
333,15	8826	26097	51,84
343,15	8308	26078	51,79
363,15	7273	26042	51,68
PTA			
303,15	10174	26479	53,79
313,15	9642	26096	52,54
323,15	9123	25713	51,34
333,15	8615	25330	50,17
343,15	8119	24947	49,04
363,15	7160	24182	46,87

Tabel 4.24 menunjukkan bahwa secara umum, nilai ΔG positif. Hal tersebut menandakan bahwa fraksi mol kelarutan TA kurang dari 1, semakin rendah nilai ΔG menunjukkan kelarutan semakin tinggi (Tang et al., 2017). Sementara itu, nilai ΔH untuk



pelarutan berbagai TA dalam DMAc adalah positif, menunjukkan bahwa pelarutan merupakan proses endotermik.

Gambar 4.31 menunjukkan plot Van't Hoff antara $1/T$ versus $-\ln TA$, yang menunjukkan garis linier. Hasil percobaan kelarutan menunjukkan nilai kemiringan yang hampir sama untuk ketiga jenis TA yang diuji.



Gambar 4.31. Plot vant Hoff kelarutan TA dalam DMAc.

Persamaan kecenderungan plot Van't Hoff dari Gambar 4.31 digunakan untuk menghitung entalpi larutan TA. Hasil perhitungan entalpi TA tersaji pada Tabel 4.24.

Tabel 4.24. Entalpi TA perhitungan plot van't Hoff.

Sampel	ΔH (J/mol)	ΔS (J/mol. K)	ΔG J/mol*)
TA kasar (percobaan)	28079,73	57,8681	10537,02
TA-Re (percobaan)	25814,03	50,9654	10363,87
PTA (percobaan)	25158,84	49,3299	10204,48
TA kasar (Wu et al., 2011)	42098,81	97,4626	12553,03
PTA (Guo et al., 2008)	17901,12	3,0113	16988,24
PTA (Mingming & Peisheng, 2003)	33023,53	68,6695	12206,39

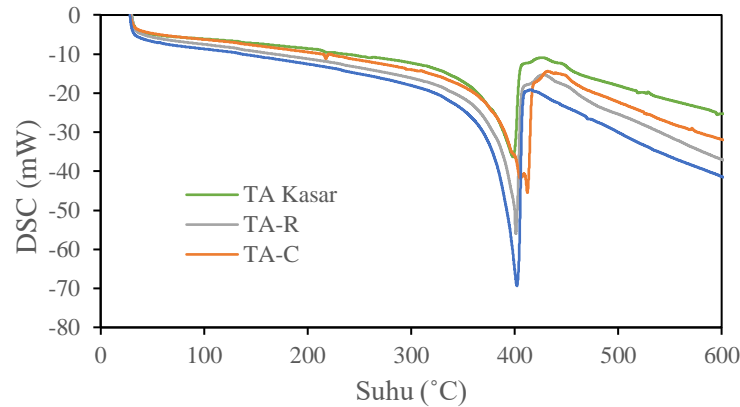
*) dihitung pada $T = 303,15$ K

Nilai entalpi larutan TA kasar, TA-Re dan PTA dari suhu 303 – 363 K hasil perhitungan dengan metode Apelblat berturut-turut adalah 25,09 – 24,90; 26,15 - 26,04 dan 26,48-24,18 kJ/mol, sedangkan yang diperoleh dari plot van't Hoff nilainya adalah 28,08; 25,81 dan 25,16 kJ/mol. Terdapat sedikit perbedaan nilai entalpi larutan yang diperoleh dari model Apelblat dan plot van't Hoff, hal tersebut disebabkan karena plot van't Hoff menggunakan asumsi kapasitas panas molar solut tidak dipengaruhi oleh suhu. Perbedaan nilai entalpi larutan TA kasar sebesar 12 %, sedangkan TA-Re dan PTA berturut-turut adalah 1,1 dan 1,2 %.



4.5.2 Titik Lebur

Titik lebur dapat digunakan untuk mengukur kemurnian kristal TA, adanya impuritas akan menyebabkan turunnya titik lebur TA. Penentuan titik lebur TA dilakukan dengan DSC-60 Plus Shimadzu pada rentang suhu 30° hingga 600°C pada laju pemanasan 10°C·min⁻¹ dengan aliran nitrogen dinamis (10 mL·min⁻¹). Berikut adalah grafik DSC dari berbagai jenis TA.



Gambar 4.32. Termogram DSC TA.

Gambar 4.32 menunjukkan bahwa PTA memiliki kurva penurunan paling curam dan paling dalam diikuti dengan TA-R. Sedangkan TA-C menunjukkan adanya dua puncak penurunan yang berdekatan, hal tersebut menandakan terdapat polimorf. Sedangkan TA kasar menunjukkan puncak penurunan yang paling dangkal dibandingkan dengan TA lainnya. Hasil dua kali pengukuran titik lebur TA tersaji pada Tabel 4.25 berikut.

Tabel 4.25. Titik lebur TA.

JENIS TA	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T rerata (°C)
TA kasar	398,38	389,31	393,84
TA-R	401,16	393,82	397,49
TA-C	412,27	407,5	409,88
PTA	402,16	408,88	405,52

PTA yang digunakan sebagai standar berasal dari Sigma Aldrich dengan kemurnian 99 %. Hasil analisis menunjukkan bahwa titik leburnya 405,52°C. Titik lebur PTA ini lebih rendah dibandingkan nilai titik lebur TA dari beberapa referensi (*1,4-Benzenedicarboxylic Acid*, 2022), Schröder et al., (2010) dan Peisheng & Qing, (2001) yang menunjukkan nilai 429,95°C, 429,05°C dan 472,78°C. Selisih nilai titik lebur dari standar dan referensi sebesar 5,68% kemungkinan berasal dari sensitivitas perbedaan instrumen analisis yang digunakan,

Berbagai fenomena dapat mempengaruhi keandalan parameter titik leleh yang diukur. Proses seperti dekomposisi, sublimasi yang terjadi sebelum peleburan, atau penguapan setelah peleburan dapat menghambat pengukuran titik lebur yang akurat (Schröder et al., 2010).

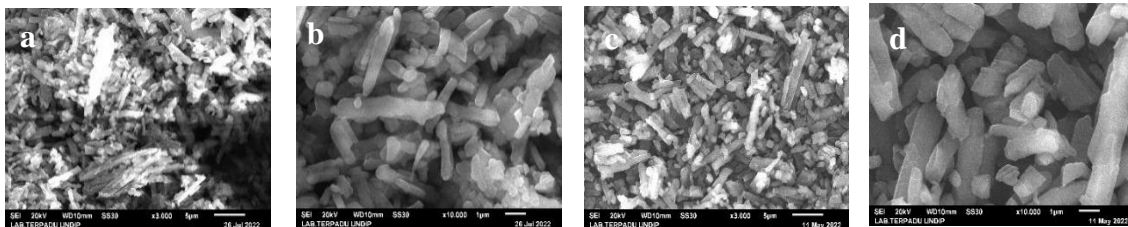
TA kasar memiliki titik lebur yang paling rendah, hal tersebut menunjukkan bahwa TA kasar memiliki pengotor yang paling besar yang ditandai dengan tingginya kadar abu CTA yaitu 22,47-23,51 ppm. Menurut D. K. Lee et al., (2002), kadar abu CTA yang tinggi berasal dari pengotor anorganik (logam) dan pengotor organik (turunan keton atau asam).

Jika ditinjau dari penurunan titik leleh, maka pemurnian TA dengan metode kristalisasi pendinginan menghasilkan lebih sedikit pengotor dibandingkan TA kristalisasi reaktif.

4.5.3 Morfologi dan komposisi kimia permukaan

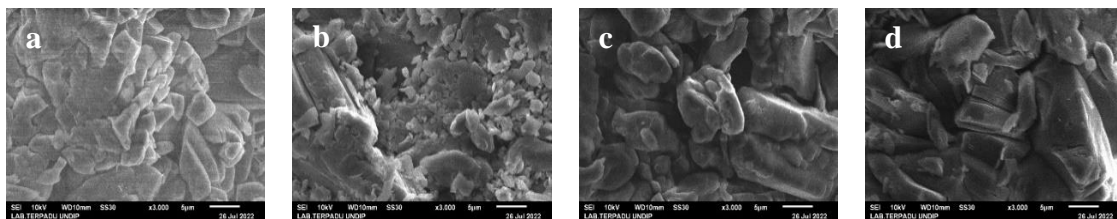
Morfologi kristal TA dianalisis dengan menggunakan mikroskop pemindai elektron JEOL JSM-6510LA yang dilengkapi dengan perangkat Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) untuk analisis komposisi kimia. Hasil analisis morfologi TA kristalisasi reaktif dan pendinginan tersaji pada Gambar 4.33 - 4.34.

Kristalisasi reaktif cenderung menghasilkan kristal dengan morfologi berbentuk balok atau jarum (A. Y. Lee et al., 2019) dengan perbandingan antara panjang dan lebar kristal yang cukup besar. Tidak banyak perubahan bentuk yang teramati antara kristal TA kasar hasil pengendapan air limbah (Gambar 4.33 a dan b) maupun setelah dimurnikan dengan metode kristalisasi reaktif (Gambar 4.33 c dan d).



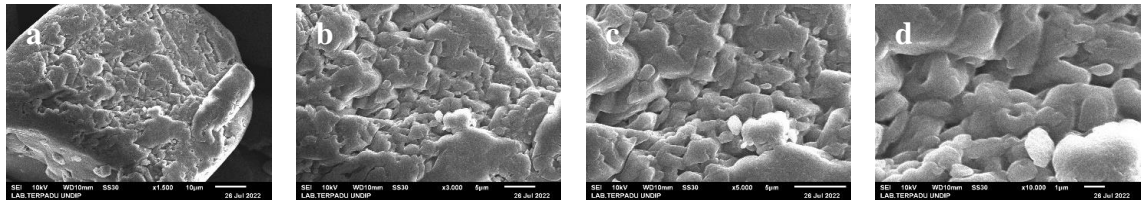
Gambar 4.33. Morfologi TA kristalisasi reaktif (a) TA kasar perbesaran 3000, (b) TA kasar perbesaran 10.000, (c) TA-R perbesaran 3000, (d) TA-R perbesaran 10.000.

Morfologi kristal TA hasil kristalisasi reaktif yang berbentuk jarum (H. L. Lee et al., 2021) tidak ideal untuk proses selanjutnya karena bersifat tidak mengalir dengan baik dan cenderung susah difiltrasi. Adapun kristalisasi pendinginan cenderung menghasilkan kristal dengan sudut yang tumpul atau membulat dengan perbandingan antara median yang tidak terlalu besar.



Gambar 4.34. Morfologi TA hasil kristalisasi pendinginan dari umpan (a) TA kasar, (b) TA-Re 1, (c) TA-Re 2, (d) PTA.

Apabila diamati dari ukuran kristalnya, nampak proses kristalisasi pendinginan terhadap TA dipengaruhi juga oleh pengotor, semakin murni TA maka ukuran kristal akan semakin besar. Kristal yang berasal TA kasar yang ditunjukkan pada Gambar 4.34 a) memiliki ukuran yang lebih kecil dibandingkan TA yang telah direkristalisasi 2 kali (Gambar 4.34 c) maupun PTA (Gambar 4.34 d). Hal serupa juga teramati pada kristalisasi pendinginan paracetamol yang adanya pengotor metacetamide dan anilide menyebabkan perubahan morfologi kristal terutama penurunan *median aspect ratio* (Urwin et al., 2021).



Gambar 4.35. Morfologi PTA (a) perbesaran 1.500, (b) perbesaran 3.000, (c) perbesaran 5.000, (d) perbesaran 10.000.

PTA dari oksidasi paraxylene memiliki ukuran kristal yang besar, dengan permukaan yang tidak rata seperti ditunjukkan pada Gambar 4.35. Menurut Myerson et al. (2002) kristal TA menunjukkan bentuk yang tidak beraturan seperti bongkahan. Davey et al., (1994) menjelaskan bahwa pada suhu tinggi dan supersaturasi tinggi maka kristal TA yang berbentuk jarum akan menggumpal yang pada akhirnya kehilangan morfologi segi dan tampilannya menjadi bongkahan karena rentan terhadap abrasi mekanis.

Hasil analisis komposisi kimia pengotor pada permukaan TA hasil analisis EDX tersaji pada Tabel 4.26.

Tabel 4.26. Komposisi kimia TA hasil analisis EDX.

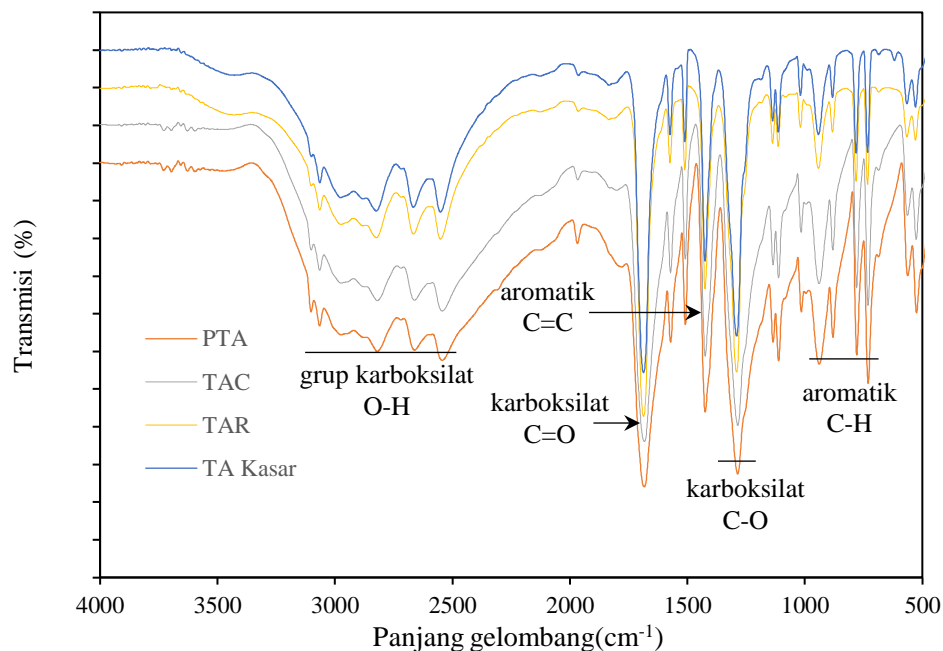
Elemen	% massa			
	TA kasar	TA-R	TA-C	PTA
C	59,89	63,91	60,04	59,61
O	38,93	35,71	39,74	40,03
Na	0,39	-	0,02	0,02
S	0,37	-	-	-
Cr	0,02	-	-	-
Fe	-	-	-	0,05
Ni	0,05	-	-	-
Cu	0,35	0,38	0,20	0,29
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

TA kasar masih mengandung pengotor Na, S, Cr, Ni dan Cu. Pengotor Na kemungkinan berasal dari sisa alkali yang digunakan untuk menghidrolisa PET, sedangkan S berasal dari sisa asam sulfat yang digunakan sebagai pengendap, sedangkan logam lainnya kemungkinan berasal dari komponen yang ditambahkan pada saat pembuatan PET maupun dari bahan pengotor.

Pada PTA juga terbaca adanya pengotor Na, Fe dan Cu, sedangkan pada TA dengan pemurnian kristalisasi reaktif teridentifikasi pengotor Cu sedangkan pada TA dengan kristalisasi pendinginan teridentifikasi pengotor Cu dan Na. Adanya pengotor tembaga (Cu) pada semua TA yang dianalisa mengindikasikan bahwa kemungkinan pada pembuatan PTA (TA komersial) ada pencemar Cu. Secara umum, pembuatan TA dari oksidasi paraxylene menggunakan katalis Co-Mn dengan promoter Br (Q. Wang et al., 2008), dengan reaktor berlapis titanium untuk mengakomodasi suhu operasi yang tinggi dan sifat alkali (Park & Sheehan, 2000). Dari beberapa referensi tersebut, belum diketahui kemungkinan sumber pencemar Cu pada TA sehingga terbaca pada analisis EDX.

4.5.4 Gugus Fungsional

Karakterisasi TA dengan metode FTIR (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy) digunakan untuk mengkonfirmasi gugus fungsi pada TA. Alat yang digunakan adalah Thermo Scientific Nicolet iS10 dengan KBr dan detektor Deuterated Tri Glycine Sulfate (DTGS).



Gambar 4.36. Kurva FTIR TA.

Gugus fungsional yang ada pada TA adalah gugus karboksilat (gugus C=O, C-O, dan O-H), serta gugus aromatik (C-H dan C=C). Gambar 4.36 menunjukkan Spektroskopi IR dari beberapa jenis TA. Puncak yang terbaca pada panjang gelombang 2500-3200 cm^{-1} berkaitan dengan gugus O-H pada karboksilat, sedangkan pada panjang gelombang 1285 cm^{-1} adalah gugus C-O pada karboksilat dan pada panjang gelombang 1680 cm^{-1} adalah gugus C=O pada karboksilat. Sedangkan aromatik benzene terbaca pada panjang

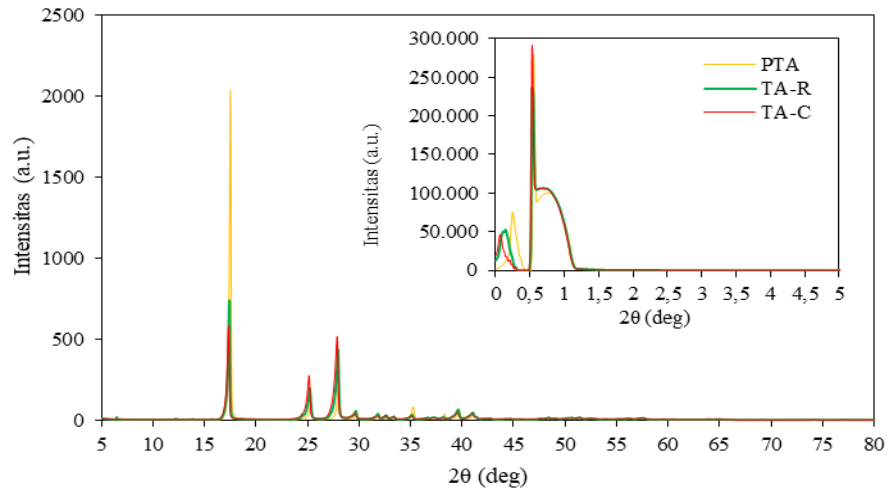


gelombang $600-900\text{ cm}^{-1}$ untuk gugus C-H dan panjang gelombang 1420 untuk gugus C=C (Mohrig et al., 2010).

Pola serupa juga ditunjukkan pada TA hasil recovery dari PET yang dilakukan oleh Agostini et al., (2022) dan Ghamary et al., (2018).

4.5.5 Struktur kristal

Struktur kristal TA dianalisis dengan difraktometer sinar-X Bruker D2 Phaser dengan logam target penghasil sinar X yang digunakan adalah logam Cu.



Gambar 4.37. Kurva XRD TA.

Hasil analisis XRD pada TA dengan menggunakan metode kristalisasi reaktif dan pendinginan tidak menunjukkan puncak difraksi yang menunjukkan fasa amorf, sebaliknya menunjukkan adanya puncak-puncak difraksi yang menunjukkan keduanya merupakan fasa kristalin. Puncak difraksi tertinggi pada sudut 2θ antara $0-5^\circ$ teramati pada $0,76^\circ$. Namun demikian, belum ada referensi mengenai keberadaan puncak pada sudut 2θ antara $0-5^\circ$ dari kristal TA. Pengukuran pada sudut kecil 2θ biasanya dipakai untuk pengukuran struktur mesopori.

Puncak difraksi pada sudut 2θ antara $5-80^\circ$ teramati pada 17° , 25° dan 27° . Puncak difraksi 17° , 25° , dan 27° dikonfirmasi dengan analisis XRD oleh Elfakhri & Burley (2019), Ahmed et al. (2019), Singh et al., (2018), Bernstein (2002), Saska & Myerson (1987b) yang melakukan pengukuran sudut 2θ pada rentang $10^\circ-80^\circ$.

Bernstein (2002) menjelaskan bahwa struktur polimorfik TA menunjukkan pola difraksi yang sangat mirip karena kontribusi utama hamburan sinar-X berasal dari pita TA pada lapis yang berdekatan. Sementara itu, kedua struktur polimorfik TA memiliki rantai ikatan hidrogen tak terbatas, yang tersusun menjadi lapisan dua dimensi yang berbeda dalam hubungan antar lapisan yang berdampingan. Pada bentuk I, gugus karboksil berikatan hidrogen dengan gugus karboksil dari lapisan didekatnya, sedangkan pada bentuk II, gugus karboksil dari satu lapisan diposisikan di atas cincin fenil dari lapisan yang berdekatan (Karothu et al., 2016).



4.5.6 Rapat curah

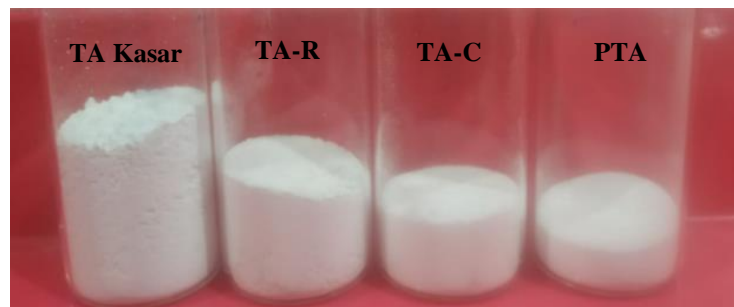
Rapat curah disebut juga dengan kerapatan volumetrik, mengacu pada massa partikel dibagi dengan volume total yang ditempati. Volume total meliputi volume partikel, volume rongga antar partikel, dan volume pori internal. Analisis rapat curah dapat dilakukan dengan dua metode yaitu metode aerasi (kemasan acak longgar) ditentukan dengan membiarkan partikel terdispersi mengendap dalam wadah di bawah pengaruh gravitasi dan metode ketuk (kemasan acak padat) diperoleh dengan mengetuk wadah yang menahan aerasi sampel dengan tujuan agar partikel mampat atau padat (Abdullah & Geldart, 1999).

Analisis rapat curah dilakukan dengan mengukur massa TA pada wadah dengan volume tertentu dengan metode ketuk. Analisis ini dilakukan dengan pertimbangan bahwa pada saat melarutkan TA dalam DMAc terdapat perbedaan volume dari TA yang cukup besar. Hasil pengukuran rapat curah terhadap TA yang digunakan dalam percobaan disajikan pada Tabel 4.27.

Tabel 4.27. Rapat curah TA.

Jenis TA	Pengukuran 1	Pengukuran 2	Rerata (g/mL)
PTA	1,0782	1,0910	1,0846
TA-R	0,5982	0,6250	0,6116
TA-C	0,8282	0,8401	0,8342
TA kasar	0,5933	0,6531	0,6232

Nilai rapat curah PTA hasil pengukuran lebih kecil apabila dibandingkan dengan massa jenis relatif (MSDS Merck) yang bernilai $1,51 \text{ g/cm}^3$ pada $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Tabel 4.27 menunjukkan bahwa terdapat kecenderungan TA yang diperoleh dengan kristalisasi reaktif memiliki rapat curah yang lebih kecil dibandingkan dengan TA dari pemurnian kristalisasi pendinginan. Hal tersebut diantaranya disebabkan oleh perbedaan ukuran kristal (Kubota et al., 2002), yaitu TA pemurnian reaktif memiliki ukuran kristal yang lebih kecil ($\pm 3 \text{ }\mu\text{m}$) dibandingkan dengan ukuran kristal PTA ($\pm 121 \text{ }\mu\text{m}$) maupun TA hasil pemurnian pendinginan ($\pm 21 \text{ }\mu\text{m}$).



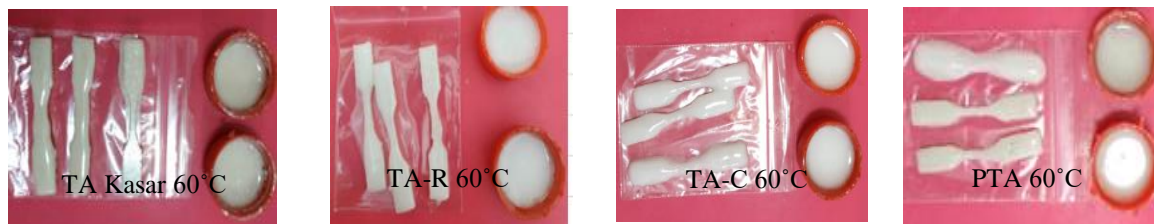
Gambar 4.38. Perbandingan volume TA Kasar, TA-R, TA-C dan PTA.



4.6 Karakteristik Fisik Oligomer TA dan DGEBA

Reaksi antara DGEBA yang merupakan resin epoksi memiliki bagian struktur utama bipenil dimodifikasi dengan TA yang merupakan aromatik dikarboksilat akan menghasilkan ester dengan struktur aromatik. Adanya struktur aromatik tersebut diharapkan akan meningkatkan sifat mekanik produk. Karakterisasi fisik dilakukan terhadap produk hasil reaksi antara TA dengan DGEBA (lebih mudah disebut oligomer). Karakterisasi fisik yang dianalisis adalah kuat tarik dan kekerasan. Karakter fisik tersebut berhubungan dengan kekuatan dan deformasi material.

Kedua pengujian tersebut memerlukan sampel uji dengan bentuk tertentu. Hasil reaksi TA dan DGEBA dicetak dalam cetakan dengan dimensi tertentu, kemudian dipanaskan dalam oven pada suhu 90°C selama 2 jam agar mengeras. Dimensi sampel untuk uji kuat tarik dan kekerasan tersaji pada Gambar 4.39.



Gambar 4.39. Sampel uji kuat tarik dan uji kekerasan.

Suhu pemanasan dipilih kurang dari 100°C , dikarenakan pada pemanasan di atas suhu 100°C akan menyebabkan timbulnya gelembung pada sampel yang menandakan timbulnya gas.

4.6.1 Kuat Tarik

Karakterisasi kuat tarik terhadap sampel digunakan untuk mengetahui kekerasan oligomer. Pengujian kuat tarik menggunakan Lloyd instruments LR 5K. Hasil reaksi antara TA dengan DGEBA yang diuji kuat tarik dicetak sesuai standar ASTM D 638 type 5 dengan menggunakan cetakan silikon. Tidak semua hasil reaksi dapat dicetak sesuai standar, terutama yang berbahan baku PTA yang tidak bisa memadat. Hasil reaksi PTA dan DGEBA cenderung viscous and lengket serta susah untuk mengeras meskipun telah dipanaskan pada suhu 90°C selama 2 jam.

Selain PTA, hasil reaksi antara TA lainnya dan DGEBA menghasilkan bahan yang keras namun rapuh atau mudah patah, sehingga dari beberapa sampel yang disiapkan untuk pengujian sebagian besar patah pada saat persiapan uji.

Hasil uji kuat tarik sampel tersaji pada Tabel 4.28.

Tabel 4.28. Hasil analisis kuat tarik.

Jenis TA	Kuat Tarik (N/cm ²)								
	60 °C			70 °C			80 °C		
	1	2	rerata	1	2	rerata	1	2	rerata
TA kasar	20,9	14,9	17,9	18,8	1,2	18,8	29,8	11,4	20,6
TA R	*)	*)		2,4	17,1	17,1	*)	*)	
TA C	*)	*)		21,5	*)		14,4	9,4	11,9
PTA	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Keterangan : *) patah pada saat pembuatan dan preparasi sampel uji

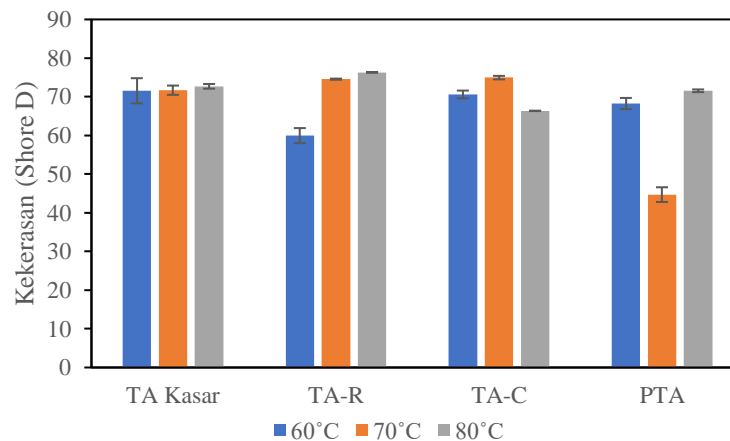
- Tidak bisa diuji karena lengket

Secara umum oligomer bersifat rapuh karena dari hasil analisis kuat tarik untuk oligomer yang masih bisa diuji berasal dari TA kasar berkisar antara 17,9-20,6 N/cm² atau 0,17-0,2 MPa seperti terlihat pada Tabel 4.29.

Hasil yang berbeda ditunjukkan oleh Poutrel et al., (2020), yang mereaksikan DGEBA dengan asam sebasik selama 24 jam pada 50°C, kemudian dicuring dengan metode dipanaskan pada 145°C selama 8 jam dilanjutkan dengan post-curing pada 160°C selama 8 jam menghasilkan kuat tarik mencapai 2 MPa.

4.6.2 Kekerasan

Karakterisasi kekerasan terhadap sampel uji dilakukan dengan Durometer shore D tecklok. Sampel uji dicetak pada cetakan silinder dengan diameter 2,5 cm dan ketinggian 1,5 cm. Hasil analisis sampel oligomer ditunjukkan pada Gambar 4.40.



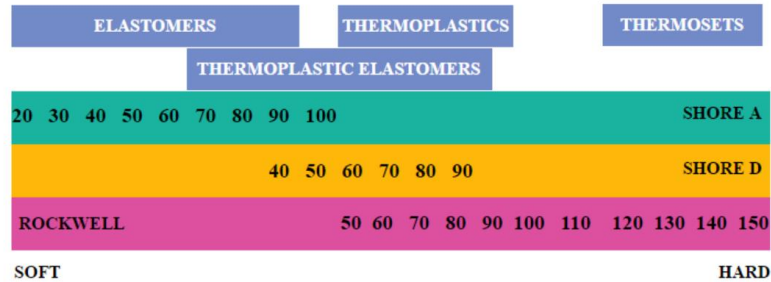
Gambar 4.40. Hasil analisis kekerasan.

Oligomer dengan bahan baku TA Kasar mempunyai kekerasan yang relatif stabil pada suhu reaksi 60°-80°C yaitu bernilai ± 72. TA-R akan memberikan pengaruh peningkatan kekerasan dengan meningkatnya suhu reaksi dari 60 -76 dengan nilai rerata 70,3. TA-C sedikit fluktuatif dari 70,6 pada suhu 60°C meningkat menjadi 74,9 pada suhu 70°C, namun menurun menjadi 66,3 pada suhu 80°C dengan nilai rerata 70,6. PTA juga



fluktuatif dimana pada suhu 60°C kekerasannya 68,2, 70°C sebesar 44,7 dan 80°C sebesar 71,5 dengan rerata 61,5.

Nilai kekerasan 60-70 shore D tersebut menunjukkan plastik dengan kekerasan sedang, seperti ditunjukkan pada Gambar 4.41.



Sumber : <https://omnexus.specialchem.com/polymer-properties/properties/hardness-introduction>

Gambar 4.41. Perbandingan nilai skala kekerasan pada plastik.

Hasil analisis menunjukkan bahwa oligomer bersifat rapuh dengan kekerasan sedang, sehingga tidak cocok untuk aplikasi yang membutuhkan kekuatan tinggi. Kombinasi dari resin epoksi dengan gugus karboksilat banyak dikembangkan untuk aplikasi pelapis atau cat untuk furnitur logam, *finishing* logam umum, peralatan, mesin dan peralatan, otomotif, dan kayu (Wiley-VCH, 2016). Modifikasi resin epoksi dengan karboksilat pada cat akan meningkatkan daya rekat pada logam seperti tembaga dan aluminium, ketahanan terhadap basa, dan terutama ketahanan terhadap korosi.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 KESIMPULAN

Dari hasil penelitian dapat diambil beberapa kesimpulan sebagai berikut:

1. Kristalisasi reaktif TA terjadi sangat cepat, pengamatan dalam skala waktu menit tidak menunjukkan pengaruh terhadap ukuran kristal. Kristalisasi reaktif TA pada suhu dan pH konstan dipengaruhi oleh konsentrasi reaktan yaitu peningkatan konsentrasi akan meningkatkan ukuran kristal TA. Variabel lainnya seperti pH larutan, kecepatan volumetrik reaktan, suhu pengendapan, dan kecepatan pengadukan tidak memberikan pengaruh yang signifikan terhadap ukuran kristal.
2. Pemurnian TA kasar dengan kristalisasi pendinginan menghasilkan rendemen 61%. Kristalisasi pendinginan secara bertahap dengan penurunan suhu larutan diikuti dengan menjaga suhu larutan tetap selama dua jam akan menghasilkan kristal TA dengan ukuran yang lebih besar jika suhu tetap dilakukan pada suhu yang tinggi dibandingkan dengan suhu yang rendah.
3. Reaktivitas antara TA kasar, TA-R, TA-C dan PTA (pembanding) yang direaksikan dengan DGEBA menunjukkan tidak ada perbedaan yang signifikan.
4. Pemurnian dengan kristalisasi pendinginan sudah memenuhi syarat mutu SNI, sedangkan kristalisasi reaktif masih mengandung pencemar 4-karboksi benzaldehida serta kadar abu yang melebihi syarat mutu.
5. Metode pemurnian kristalisasi reaktif dan kristalisasi pendinginan memberikan perbedaan morfologi, ukuran kristal, titik lebur dan rapat curah.

5.2 SARAN

1. Pemurnian TA kasar dengan kristalisasi reaktif perlu dilakukan secara bertingkat agar TA memenuhi syarat mutu SNI 06-2153-1991 tentang Asam tereftalat murni (PTA).
2. Reaksi antara TA dan DGEBA dilakukan tanpa penambahn solven, hal tersebut akan menyebabkan homogenitas komposisi di tiap bagian tidak merata terutama saat mulai terbentuk campuran semi solid sehingga analisis konsentrasi sisa asam menjadi kurang representatif.
3. Pada penelitian ini, penentuan reaktivitas TA dilakukan dengan membandingkan konstanta laju reaksinya berdasarkan penurunan konsentrasi TA. Sebaiknya untuk mendapatkan model yang lebih baik, perlu juga dilakukan analisis konsentrasi epoksi atau konsentrasi produk sehingga perbandingan antara model dan hasil percobaan lebih tepat.

REFERENSI

- 1,4-Benzenedicarboxylic acid*. (2022). Chemical & Physical Properties of Terephthalic Acid (CAS 100-21-0). <https://www.chemeo.com/cid/54-117-2/Terephthalic-acid>
- Abbas, A., & Romagnoli, J. A. (2007). Multiscale modeling, simulation and validation of batch cooling crystallization. *Separation and Purification Technology*, 53(2), 153–163. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.06.027>
- Abdullah, E. C., & Geldart, D. (1999). The use of bulk density measurements as flowability indicators. *Powder Technology*, 102(2), 151–165. [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(98\)00208-3](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(98)00208-3)
- Abidin, S. Z., Ling, G. K. F., Abdullah, L. C., Ahmad, S., Yunus, R., & Choong, T. S. Y. (2009). Effects of Temperature and Cooling Modes on Yield, Purity and Particle Size Distribution of Dihydroxystearic Acid Crystals. *European Journal of Scientific Research*, 33(3), 471–479.
- Adkins, H. (1932). Comparison of chemical reactivity. *Journal of Chemical Education*, 9(11), 1865–1873. <https://doi.org/10.1021/ed009p1865>
- Agostini, I., Ciuffi, B., Gallorini, R., Rizzo, A. M., Chiamonti, D., & Rosi, L. (2022). Recovery of Terephthalic Acid from Densified Post-consumer Plastic Mix by HTL Process. *Molecules*, 27, 7112. <https://doi.org/10.3390/molecules27207112>
- Ahmed, E., Karothu, D. P., Warren, M., & Naumov, P. (2019). Shape-memory effects in molecular crystals. *Nature Communications*, 10(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11612-z>
- Alatalo, H., Kohonen, J., Qu, H., & Hatakka, H. (2008). In-line monitoring of reactive crystallization process based on ATR – FTIR and Raman spectroscopy. *Journal of Chemometrics*, 22, 644–652. <https://doi.org/10.1002/cem.1161>
- Alatalo, H. M., Hatakka, H., Louhi-kultanen, M., Kohonen, J., & Reinikainen, S.-P. (2010). Closed-Loop Control of Reactive Crystallization. Part I: Supersaturation- Controlled Crystallization of L -Glutamic Acid. *Chemical Engineering & Technology*, 33(5), 743–750. <https://doi.org/10.1002/ceat.200900550>
- Altuna, F. I., Hoppe, C. E. C. E., & Williams, R. J. J. (2018). Epoxy Vitrimers: The Effect of Transesterification Reactions on the Network Structure. *Polymers*, 10(43), 43. <https://doi.org/10.1039/C6RA18010H>
- Amari, S., Sugawara, C., Kudo, S., & Takiyama, H. (2022). Investigation of Operation Strategy Based on Solution pH for Improving the Crystal Quality Formed during Reactive Crystallization of L-Aspartic Acid. *ACS Omega*, 7(3), 2989–2995. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c06015>
- Anand, M. V., Srivastava, V. C., Singh, S., Bhatnagar, R., & Mall, I. D. (2014). Electrochemical treatment of alkali decrement wastewater containing terephthalic acid using iron electrodes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(3), 908–913. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2013.08.010>
- Aoun, M., Plasari, E., David, R., & Villermaux, J. (1999). A simultaneous determination of nucleation and growth rates from batch spontaneous precipitation. *Chemical Engineering Science*, 54(9), 1161–1180. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(98\)00488-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(98)00488-6)
- Azarpour, A., Rezaei, N., & Zendehboudi, S. (2020). Product quality control in hydropurification process by monitoring reactor feed impurities: Dynamic

- mathematical modeling. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 92, 62–76. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.08.020>
- Bai, L., Fan, H., Guo, X., Yan, J., & Chen, Y. (2019). Treatment of Microfiber Alkali Weight-Reduction Wastewater with High Salt Concentration by Fenton Oxidation and Bacterial Degradation. *Water and Environment Journal*, 34, 1–11. <https://doi.org/10.1111/wej.12527>
- Bailey, M., & Brown, C. J. (1967). The Crystal Structure of Terephthalic Acid. *Acta Crystallographica*, 22, 387–391. <https://doi.org/10.1107/S0365110X67000751>
- Bakhtiar, R., & Atmajaya, L. (2014). Pengaruh suhu terhadap depolimerisasi polietilen tereftalat dengan pelarut asam nitrat. *Jurnal Sains Dan Seni Pomits*, 2(1), 1–4.
- Bashta, B., Astakhova, O., Shyshchak, O., & Bratychak, M. (2014). Epoxy resins chemical modification by dibasic acids. *Chemistry & Chemical Technology*, 8(3), 309–316.
- Bernstein, J. (2002). Polymorphism in Molecular Crystals. In *IUCr Monographs on Crystallography.14*. Oxford University Press.
- Bhoi, S., Lenka, M., & Sarkar, D. (2017). Particle engineering by optimization for the unseeded batch cooling crystallization of l-asparagine monohydrate. *CrystEngComm*, 19(May 2018), 6373–6382. <https://doi.org/10.1039/C7CE01291H>
- Bhola, R., Vaghani, H., Bhatt, K., & Ghumara, R. (2022). Drug Solubility and Dissolution Thermodynamic Approach in Various Solvents at Different Temperatures: *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 12(4), 4374–4383. <https://doi.org/10.33263/BRIAC124.43744383>
- Blank, W. J., He, Z. A., & Picci, M. (2001). Catalysis of The Epoxy-Carboxyl Reaction. *International Waterborne, High-Solids and Powder Coatings Symposium*.
- Borissova, A., Jammaal, Y., Javed, K. H., Lai, X., Mahmud, T., Penchev, R., & Roberts, K. J. (2005). Modeling the Precipitation of L-Glutamic Acid via Acidification of Monosodium Glutamate. *Crystal Growth & Design*, 5(2), 845–854. <https://doi.org/10.1021/cg030087a>
- Braatz, R. D., & Hasebe, S. (2001). Particle Size and Shape Control in Crystallization Processes. In J. B. Rawlings, B. A. Ogunnaike, & J. W. Eaton (Eds.), *AIChE Symposium Series: Chemical Process Control-VI Assessment and New Directions for Research* (Issue 98, pp. 307–327).
- Bratychak, M., Astakhova, O., Mykhailiv, O., Stryzhachuk, A., & Shyshchak, O. (2012). Chemical Modification of ED-24 Epoxy Resin by Adipic Acid. *Chemistry & Chemical Technology*, 6(1), 51–57. <https://doi.org/10.23939/chcht06.01.051>
- Bratychak, M., Bashta, B., Astakhova, O., Shyshchak, O., & Zubal, O. (2019). Synthesis Mechanism and Properties of Epoxy Resins Modified with Adipic Acid. *Chemistry & Chemical Technology*, 13(1), 52–58. <https://doi.org/10.23939/chcht13.01.052>
- Buchowski, H., & Khiat, A. (1986). Solubility of solids in liquids: one-parameter solubility equation. *Fluid Phase Equilibria*, 25(3), 273–278. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(86\)80003-6](https://doi.org/10.1016/0378-3812(86)80003-6)
- Cao, J., Meng, C., Cheng, X., & Pan, X. (2019). Surface alkali deweighting and dyeing of polyester fabric by one-bath and one-step process. *Surface Innovations*, 7(2), 104–111. <https://doi.org/10.1680/jsuin.18.00049>
- Caro, J. A., Woldehaimanot, M., & Rasmuson, Å. C. (2014). Semibatch reaction crystallization of salicylic acid. *Chemical Engineering Research and Design*, 92(3), 522–533. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2013.09.009>
- Celikbilek, M., Ersundu, A. E., & Aydin, S. (2012). Crystallization kinetics of amorphous

- Materials. In *Advances in Crystallization Processes* (pp. 127–162). InTech. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(89\)87294-6](https://doi.org/10.1016/0040-6031(89)87294-6)
- Chaonan, L., Chunmei, G., Weihong, X., & Ping, C. (2010). Research of Purifying Terephthalic Acid and Recycling PET. *4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering*, 1–4. <https://doi.org/10.1109/ICBBE.2010.5517647>
- Chaonan, L., & Jihua, C. (2007). The study of the recovery of highly purified terephthalic acid from alkali weight-reduction wastewater. *International Journal of Environment and Pollution*, 29(4), 484–494. <https://doi.org/10.1504/IJEP.2007.014234>
- Chaonan, L., & Weihong, X. (2011). Research of Purifying Alkali Weight-Reduction Wastewater to Recovery of Terephthalic Acid. *Advanced Materials Research*, 183–185, 110–114. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.183-185.110>
- Che, Y., Qu, Y., & Wang, S. (2009). Solubilities of Terephthalic Acid, Phthalic Acid, and Isophthalic Acid in. *J. Chem. Eng. Data*, 54, 3130–3132. <https://doi.org/10.1021/je9001976>
- Chen, P. C., Cheng, G. Y., Kou, M. H., Shia, P. Y., & Chung, P. O. (2001). Nucleation and morphology of barium carbonate crystals in a semi-batch crystallizer. *Journal of Crystal Growth*, 226(4), 458–472. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)01408-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)01408-7)
- Choe, E. K., Son, E. J., Lee, B. S., Jeong, S. H., Shin, H. C., & Choi, J. S. (2006). NF process for the recovery of caustic soda and concentration of disodium terephthalate from alkaline wastewater from polyester fabrics. *Desalination*, 186, 29–37. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.04.056>
- Christian, G. D., Dasgupta, P. K., & Schug, K. A. (2013). *Analytical Chemistry* (Seventh). John Wiley & Sons.
- Cincotti, A., Orrù, R., & Cao, G. (1999). Kinetics and related engineering aspects of catalytic liquid-phase oxidation of p-xylene to terephthalic acid. *Catalysis Today*, 52(2–3), 331–347. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00086-3](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00086-3)
- Clarke, E. C. W., & Glew, D. N. (1965). Evaluation of Thermodynamic Functions from Equilibrium Constants. *Trans. Faraday Soc.*, 62(134), 539–547.
- Davey, R. J., Maginn, S. J., Andrews, S. J., Black, S. N., Buckley, A. M., Cottier, D., Dempsey, P., Plowman, R., Rout, J. E., Stanley, D. R., & Taylor, A. (1994). Morphology and Polymorphism in Molecular Crystals: Terephthalic Acid. *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 90(7), 1003–1009.
- Doszlop, S., Vargha, V., & Horkay, F. (1978). Reactions of Epoxy with Other Functional Groups and the Arising Sec-Hydroxyl Groups. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 22(3), 253–275.
- Dušek, K., & Matejka, L. (1984). Transesterification and Gelation of Polyhydroxy Esters Formed from Diepoxides and Dicarboxylic Acids. In C. K. Riew & J. K. Gillham (Eds.), *Rubber-Modified Thermoset Resins Vol. 208* (pp. 15–26). ACS. <https://doi.org/10.1021/ba-1984-0208.ch002>
- Elfakhri, R., & Burley, J. C. (2019). Investigation of potential amorphisation and co-amorphisation behaviour of the benzene di-carboxylic acids upon cryo-milling. *Molecules*, 24(21). <https://doi.org/10.3390/molecules24213990>
- Fan, L., Zhang, L., Shen, J., Wang, S., & Chen, H. (2007). Study on recovery and refining of TA from alkali reduction wastewater. *Desalination*, 206, 353–357. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.03.573>
- Freitas, A., Zhang, G., & Mathews, R. (2017). *Water Footprint Assessment of Polyester*

and Viscose and Comparison to Cotton.

https://waterfootprint.org/resources/WFA_Polyester_and_Viscose_2017.pdf

- Ghamary, E., Nikje, M. M. A., Andabil, S. L. R., & Sarchami, L. (2018). Recovery of Terephthalic Acid by employing magnetic nanoparticles as a solid support. *Polimeros*, 28(1), 1–5. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.2201>
- Guo, X., Cheng, Y., Wang, L., & Li, X. (2008). Solubility of Terephthalic Acid in Aqueous. *J. Chem. Eng. Data*, 53(7), 1421–1423. <https://doi.org/10.1021/je700635r>
- Gupta, D., Chaudhary, H., & Gupta, C. (2015). Topographical changes in polyester after chemical, physical and enzymatic hydrolysis. *The Journal of The Textile Institute*, 106(7), 690–698. <https://doi.org/10.1080/00405000.2014.934046>
- Hashmi, S. M. A., & Al-Luhaidan, S. (2010). *Process for Preparing Purified Terephthalic Acid* (Patent No. US 7,692,039 B2).
- Hefter, G. T., & Tomkins, R. P. T. (2003). *Wiley Series in Solution Chemistry 006: The Experimental Determination of Solubilities* (Vol. 6). John Wiley & Sons, Ltd.
- Hilal, N. M., Gomaa, S. H., & Elsisy, A. A. (2020). Improving dyeing parameters of polyester/cotton blended fabrics by caustic soda, chitosan, and their hybrid. *Egyptian Journal of Chemistry*, 63(6), 2381–2395. <https://doi.org/10.21608/ejchem.2020.25571.2498>
- Huang, Y., Lan, T., Zhang, J., Luo, M., & He, W. (2018). Determination and correlation of the solubility and thermodynamic parameters of 2,3,5,4'-tetrahydroxystilbene-2-O- β -D-glucoside in pure organic solvents. *Journal of Molecular Liquids*, 256, 344–351. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.046>
- Jin, S., Cui, X., Qi, Y., Shen, Y., & Li, H. (2019). Measurement and Correlation of the Solubility of β -Cyclodextrin in Different Solutions at Different. *Processes*, 7(3), 1–10. <https://www.mdpi.com/2227-9717/7/3/135>
- Jones, A. G. (2002). *Crystallization Process Systems* (1st ed.). Butterworth Heinemann.
- Karayannidis, G. P., & Achilias, D. S. (2007). Chemical Recycling of Poly (ethylene terephthalate). *Macromolecular Materials and Engineering*, 292, 128–146. <https://doi.org/10.1002/mame.200600341>
- Karothu, D. P., Weston, J., Desta, I. T., & Naumov, P. (2016). Shape-Memory and Self-Healing Effects in Mechanosensitive Molecular Crystals. *Journal of the American Chemical Society*, 138(40), 13298–13306. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b07406>
- Karpiński, P. H., & Bałdyga, J. (2019). Batch crystallization. In *Handbook of Industrial Crystallization* (pp. 346–379). <https://doi.org/10.1017/9781139026949.012>
- King, J. C., Li, H., Grover, M. A., Kawajiri, Y., & Rousseau, R. W. (2015). Optimization of two-stage cooling profile in unseeded batch crystallization. *IFAC ADCHEM-PapersOnline*, 297–302. <https://doi.org/10.1016/j.ifacol.2015.08.197>
- Kosmidis, V. A., Achilias, D. S., & Karayannidis, G. P. (2001). Poly (ethylene terephthalate) Recycling and Recovery of Pure Terephthalic Acid. Kinetics of a Phase Transfer Catalyzed Alkaline Hydrolysis. *Macromolecular Materials and Engineering*, 286, 640–647. [https://doi.org/10.1002/1439-2054\(20011001\)286:10<640::AID-MAME640>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/1439-2054(20011001)286:10<640::AID-MAME640>3.0.CO;2-1)
- Kramer, H. J. M., & Chianese, A. (2012). *Industrial Crystallization Process Monitoring and Control* (A. Chianese & H. J. M. Kramer (Eds.)).
- Kubota, N., Doki, N., Ito, M., Sasaki, S., & Yokota, M. (2002). Seeded Batch Multi-Stage Natural Cooling Crystallization of Potassium Alum. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 35(11), 1078–1082. <https://doi.org/10.1252/jcej.35.1078>



- Latta, B. M. (1984). Improved Tactile and Sorption Properties of Polyester Fabrics Through Caustic Treatment. *Textile Research Journal*, 54, 766–775. <https://doi.org/10.1177/004051758405401110>
- Lee, A. Y., Erdemir, D., & Myerson, A. S. (2019). Crystals and crystal growth. In *Handbook of Industrial Crystallization* (pp. 32–75). <https://doi.org/10.1017/9781139026949.002>
- Lee, D. K., Chang, T. S., & Shin, C. H. (2002a). Thermal Treatment of Crude Terephthalic Acid Recovered from Alkali Weight-Reduction Wastewater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 8(5), 405–409.
- Lee, D. K., Chang, T. S., & Shin, C. H. (2002b). Thermal Treatment of Crude Terephthalic Acid Recovered from Alkali Weight Reduction Wastewater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 8(5), 405–409.
- Lee, H. L., Chiu, C. W., & Lee, T. (2021). Engineering terephthalic acid product from recycling of PET bottles waste for downstream operations. *Chemical Engineering Journal Advances*, 5(October 2020), 100079. <https://doi.org/10.1016/j.ceja.2020.100079>
- Lewis, A. E., Seckler, M. M., Kramer, H., & Van Rosmalen, G. (2015). Industrial crystallization: Fundamentals and applications. In *Industrial Crystallization: Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107280427>
- Li, H., Kawajiri, Y., Grover, M. A., & Rousseau, R. W. (2017). Modeling of nucleation and growth kinetics for unseeded batch cooling crystallization. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(14), 4060–4070. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04914>
- Li, W., Mu, B., & Yang, Y. (2019). Feasibility of industrial-scale treatment of dye wastewater via bio-adsorption technology. *Bioresource Technology*, 277(January), 157–170. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.01.002>
- Mancini, S. D., Schwartzman, J. A. S., Nogueira, A. R., Kagohara, D. A., & Zanin, M. (2010). Additional steps in mechanical recycling of PET. *Journal of Cleaner Production*, 18(1), 92–100. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2009.09.004>
- Matějka, L., Pokorný, S., & Dušek, K. (1982). Network Formation Involving Epoxide and Carboxyl Groups. *Polymer Bulletin*, 7, 123–128.
- McDonald, M. A., Salami, H., Harris, P. R., Lagerman, C. E., Yang, X., Bommarius, A. S., Grover, M. A., & Rousseau, R. W. (2021). Reactive crystallization: A review. *Reaction Chemistry and Engineering*, 6(3), 364–400. <https://doi.org/10.1039/d0re00272k>
- Mersmann, A., Braund, B., David, R., Eble, A., Heyer, C., Hirasawa, I., Klein, J., Lahav, M., Leiserowitz, L., Rennie, F. W., Rohani, S., Toyokura, K., Weissbuch, I., Wellinghoff, G., & Wintermantel, K. (2001). *Crystallization Technology Handbook* (A. Mersmann (Ed.); 2nd ed.). Marcel Dekker, Inc.
- Mingming, C., & Peisheng, M. (2003). Solid Liquid Equilibrium of TA.pdf. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 11(3), 334–337.
- Mohrig, J. R., Hammond, C. N., & Schatz, P. F. (2010). Techniques in Organic Chemistry. In *Nature* (Third, Vol. 180, Issue 4586). W. H. Freeman and Company. <https://doi.org/10.1038/180567a0>
- Mullin, J. W. (2001). *Crystallization* (4th ed.). Butterworth Heinemann.
- Myerson, A. S., Anderson, S. R., Bennett, R. C., Green, D., & Karpinski, P. (2002). Handbook of Industrial Crystallization. In A. S. Myerson (Ed.), *Handbook of*



- Industrial Crystallization* (2nd ed.). Butterworth-Heinemann.
<https://doi.org/10.1017/9781139026949>
- Nageswar, P., Sabavath, R. G. K., Rao, P. N., Sabavath, G. K., & Paul, S. N. (2021). Impact of MTA blend % in melt spinning process and polyester properties. *SN Applied Sciences*, 3(2). <https://doi.org/10.1007/s42452-020-04090-2>
- Nagy, Z. K., Fujiwara, M., & Braatz, R. D. (2019). Monitoring and advanced control of crystallization processes. In *Handbook of Industrial Crystallization*. <https://doi.org/10.1017/9781139026949.011>
- Park, C., & Sheehan, R. J. (2000). Phthalic Acids and Other Benzenepolycarboxylic Acids. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Son. <https://doi.org/10.1002/0471238961.1608200816011811.a01>
- Pascoe, A. R., Gu, Q., Rothmann, M. U., Li, W., Zhang, Y., Scully, A. D., Lin, X., Spiccia, L., Bach, U., & Cheng, Y. B. (2017). Directing nucleation and growth kinetics in solution-processed hybrid perovskite thin-films. *Science China Materials*, 60(7), 617–628. <https://doi.org/10.1007/s40843-017-9043-y>
- Peisheng, M., & Qing, X. (2001). Determination and correlation for solubility of aromatic acids in solvents. In *Chinese Journal of Chemical Engineering* (Vol. 9, Issue 1, pp. 39–44).
- Pitt, K., Peña, R., Tew, J. D., Pal, K., Smith, R., Nagy, Z. K., & Litster, J. D. (2018). Particle design via spherical agglomeration: A critical review of controlling parameters, rate processes and modelling. *Powder Technology*, 326, 327–343. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.11.052>
- Poutrel, Q., Blaker, J. J., Soutis, C., Gresil, M., Poutrel, Q., Blaker, J. J., Soutis, C., Tournilhac, F., & Gre-, M. (2020). Dicarboxylic acid-epoxy vitrimers: influence of the off-stoichiometric acid content on cure reactions and thermo-mechanical properties To cite this version: HAL Id: hal-02967637 cure reactions and thermo-mechanical properties. *Polymer Chemistry*, 11(33), 5327–5338. <https://doi.org/10.1039/d0py00342e>
- Ramkrishna, D. (2000). *Population Balances: Theory and Applications to Particulate Systems in Engineering*. Academic Press.
- Randolph, A. D., & Larson, M. A. (1988). *Theory of Particulate Processes Analysis and Techniques of Continuous Crystallization* (2nd ed.). Academic Press, Inc.
- Rewatkar, K., Shende, D. Z., & Wasewar, K. L. (2018). Reactive crystallization of calcium oxalate: Population balance modeling. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 32(1), 11–18. <https://doi.org/10.15255/CABEQ.2016.953>
- Rezazadeh, A., Thomsen, K., Gavala, H. N., Skiadas, I. V., & Fosbøl, P. L. (2021). Solubility and Freezing Points of Disodium Terephthalate in Water-Ethylene Glycol Mixtures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 66(5), 2143–2152. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00052>
- Rhodes, M. (2008). Introduction to Particle Technology. In *Introduction to Particle Technology: Second Edition* (Second). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1002/9780470727102.ch10>
- Romadhona, R., Rochmadi, Ariyanto, T., & Hartanto, D. T. (2022). Kinetic Study of Polymerization Reaction of Bisphenol a Diglycidyl Ether and Terephthalic Acid. *Materials Science Forum*, 1067, 79–84. <https://doi.org/10.4028/p-3757ja>
- Saska, M., & Myerson, A. S. (1987). Crystal Aging and Crystal Habit of Terephthalic Acid. *AIChE Journal*, 33(5), 848–852. <https://doi.org/10.1002/aic.690330518>



- Sato, E., Seki, Y., & Takiyama, H. (2019). Control of reaction crystallization of organic compounds using the supersaturation profile. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 52(7), 599–604. <https://doi.org/10.1252/jcej.19we017>
- Scheirs, J. (1998). Recycling of PET. In *Polymer Recycling: Science, Technology and Applications* (p. 594). John Wiley & Sons, Ltd.
- Schröder, B., Santos, L. M. N. B. F., Marrucho, I. M., & Coutinho, J. A. P. (2010). Prediction of aqueous solubilities of solid carboxylic acids with COSMO-RS. *Fluid Phase Equilibria*, 289(2), 140–147. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2009.11.018>
- Shahidi, S., Wiener, J., & Ghoranneviss, M. (2013). Surface modification methods for improving the dyeability of textile fabrics. In M. Gunay (Ed.), *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*. InTech.
- Singh, S., Sharma, S., Umar, A., Mehta, S. K., Bhatti, M. S., & Kansal, S. K. (2018). Recycling of Waste Poly(ethylene terephthalate) Bottles by Alkaline Hydrolysis and Recovery of Pure Nanospindle-Shaped Terephthalic Acid. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 18(8), 5804–5809. <https://doi.org/10.1166/jnn.2018.15363>
- Slapnik, J., Kraft, G., Wilhelm, T., & Lobnik, A. (2019). Purification of Recycled Terephthalic Acid and Synthesis Of Polyethylene Terephthalate. *The 1st International Conference on Circular Packaging*, 151–159. <https://doi.org/10.5281/zenodo.3430180>
- SNI 06-2153-1991. (1991). *SNI 06-2153-1991* (p. 24).
- Spaseska, D., & Civkaroska, M. (2010). Alkaline Hydrolysis of Poly(Ethylene Terephthalate) Recycled from the Postconsumer Soft-Drink Bottles. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 45(4), 379–384.
- Tai, C. Y., & Chen, P. C. (1995). Crystal Growth and Agglomeration of Calcium Sulphite Hemihydrate Crystals. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 34(4), 1342–1351. <https://doi.org/10.1021/ie00043a040>
- Textile Exchange. (2021). *Preferred Fiber & Materials Market Report 2021*. https://textileexchange.org/wp-content/uploads/2021/08/Textile-Exchange_PREFERRED-Fiber-and-Materials-Market-Report_2021.pdf
- Urwin, S. J., Yerdelen, S., Houson, I., & Horst, J. H. (2021). Impact of Impurities on Crystallization and Product Quality: A Case Study with Paracetamol. *Crystals*, 11(1344). <https://doi.org/10.3390/cryst11111344>
- Utomo, J., Asakuma, Y., Maynard, N., Maeda, K., Fukui, K., & Tadé, M. O. (2010). Semi-batch reactive crystallisation of mono-ammonium phosphate: An experimental study. *Chemical Engineering Journal*, 156(3), 594–600. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.04.055>
- Wang, Q., Cheng, Y., Wang, L., Xu, H., & Li, X. (2008). Isothermal Seeded Semicontinuous Reactive Crystallization of Crude Terephthalic Acid Crystals. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, 5861–5870. <https://doi.org/10.1021/ie061595v>
- Wang, Z., Xue, M., Huang, K., & Liu, Z. (2011). Textile Dyeing Wastewater Treatment. In P. P. Hauser (Ed.), *Advances in Treating Textile Effluent* (pp. 91–116). InTech. <http://www.intechopen.com/books/advances-in-treating-textile-effluent/textile-dyeing-wastewater-treatment>
- Wen, Y., Tong, S., Zheng, K., Wang, L., Lv, J., & Lin, J. (2006). *Removal of terephthalic acid in alkalized wastewater by ferric chloride*. 138, 169–172. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.070>
- Wiley-VCH. (2016). *Ullmann's Polymer and Plastics* (B. Elvers (Ed.); Vol. 13, Issue 1).



Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

- Wiratni, B., & Sediawan, W. udi. (1998). Evaluasi kecepatan pertumbuhan kristal pada reaksi diikuti kristalisasi pada pembuatan amonium sulfat dari amonia dan asam sulfat. *Forum Teknik*, 22(2), 245–254.
- Wu, S.-C., Cheng, Z.-M., Wang, S.-D., & Shan, X.-L. (2011). Recovery of Terephthalic Acid from Alkali Reduction Wastewater by Cooling Crystallization. *Chemical Engineering Technology*, 34(10), 1614–1618. <https://doi.org/10.1002/ceat.201100096>
- Yang, B., Wang, Q., Ye, J., Xu, H., Liu, Y., Li, F., & Song, X. (2019). Performance and microbial protein expression during anaerobic treatment of alkali-decrement wastewater using a strengthened circulation anaerobic reactor. *Bioresour Technol*, 273, 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.10.055>
- Yang, B., Xu, H., Wang, J., Yan, D., Zhong, Q., & Yu, H. (2018a). Performance evaluation of anaerobic baffled reactor (ABR) for treating alkali-decrement wastewater of polyester fabrics at incremental organic loading rates Bo Yang , Hui Xu , Junfeng Wang , Dengming Yan , Qijun Zhong. *Water Science and Technology*, 77(10), 2445–2453. <https://doi.org/10.2166/wst.2018.194>
- Yang, B., Xu, H., Wang, J., Yan, D., Zhong, Q., & Yu, H. (2018b). Performance evaluation of anaerobic baffled reactor (ABR) for treating alkali-decrement wastewater of polyester fabrics at incremental organic loading rates. *Water Science and Technology*, 77(10), 2445–2453. <https://doi.org/10.2166/wst.2018.194>
- Youwei, C., Ge, P., Bianhua, W., Xia, G., & Xi, L. (2011). Thermodynamic Study on the Adduct Crystallization of Terephthalic Acid with Amides. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 56, 1020–1024.
- Zauner, R., & Jones, A. G. (2000). Mixing effects on product particle characteristics from semi-batch crystal precipitation. *Chemical Engineering Research and Design*, 78(6), 894–902. <https://doi.org/10.1205/026387600527969>

LAMPIRAN

Lampiran 1. Analisis TA

1. Analisis angka asam (solid)

a. Membuat larutan standar KOH dan standarisasi larutan standar

1. Buat larutan standar KOH 0,5 M dengan air bebas CO₂
2. Standarisasi dengan asam oksalat (0,7-0,8 g oksalat + 100 mL air bebas CO₂ + 10 mL pyridine)
3. Titrasi dengan KOH
4. Ulangi dengan titrasi blangko tanpa oksalat
5. Hitung Molaritas KOH =
$$\frac{\text{massa oksalat}(g) \times 1000}{63,04 \text{ g/mol} \times (\text{Vol KOH}_{\text{oks}} - \text{Vol KOH}_{\text{blanko}})}$$

b. Titrasi dengan penentuan Titik Akhir Titrasi menggunakan indikator

1. Timbang 0,8 – 1 g TA
2. Tambah 10 ml pyridine, larutkan TA, tambahkan 100 ml air bebas CO₂
3. Tambahkan indikator PP
4. Titrasi dengan KOH sampai terjadi perubahan warna
5. Ulangi tanpa penambahan TA untuk blanko
6. Hitung angka asam dengan persamaan

$$\text{Angka asam} \left(\frac{\text{mg KOH}}{\text{g}} \right) = \frac{[(\text{ml KOH}_{\text{TA}} - \text{ml KOH}_{\text{blanko}}) \times \text{Molarity KOH} \times 56,11 \text{ g/mol}]}{\text{massa TA (g)}}$$

Perhitungan :

- Standarisasi KOH

Massa Asam Oksalat (g)	Vol KOH (mL)	M KOH	N KOH rerata
0,7736	30,45	0,4032	0,4030
0,8704	34,30	0,4028	

- Angka asam

Jenis TA	Berat TA (g)	Vol KOH (mL)	N KOH	Angka asam (mg KOH/g TA)	Angka asam rerata (mg KOH/g TA)
TA-R	0,8252	24,7	0,4030	676,83	675,34 ± 1,50
	0,6141	18,3	0,4030	673,84	
TA-C	0,6768	11,7	0,4030	674,17	676,00 ± 1,83
	0,9378	16,3	0,4030	677,83	

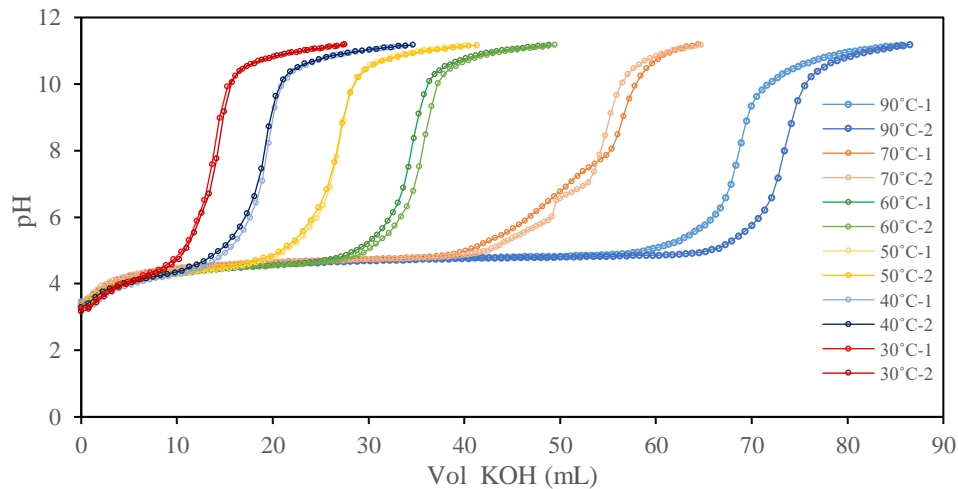
c. Titrasi dengan bantuan pHmeter

1. Untuk pengukuran TA dalam filtrat, ambil filtrat dengan menggunakan pipet volume, sedangkan untuk padatan, timbang 0,8 – 1 g
2. Tambah 20 ml pyridine sampai tercampur sempurna
3. Masukkan probe pHmeter ke dalam larutan



4. Titrasi dengan KOH
5. Pantau perubahan pH, titrasi dihentikan saat sudah tidak terjadi perubahan pH yang signifikan
6. Titik Akhir Titrasi (TAT)
7. Perhitungan

$$C_{TA} \left(\frac{g}{L} \right) = \frac{[Volume\ KOH \times Normalitas\ KOH \times 166,132\ g/mol]}{Volume\ sampel\ TA \times valensi}$$



Gambar Perubahan pH terhadap volume KOH

Tabel Perhitungan Konsentrasi TA

Kode	Vol KOH (mL)	C KOH (M)	C TA (mgek)	C TA (N)	C TA (M)	C TA (g/L)
90°C-1	68,6	0,0402	2,7577	1,3789	0,68943	114,5364
90°C-2	73,4	0,0402	2,9507	1,4753	0,73767	122,5506
70°C-1	54,3	0,0402	2,1829	1,0914	0,54572	90,6607
70°C-2	56,9	0,0402	2,2874	1,1437	0,57185	95,0017
60°C-1	34,5	0,0387	1,3335	0,6667	0,33337	55,3840
60°C-2	35,6	0,0387	1,3760	0,6880	0,34400	57,1499
50°C-1	26,4	0,0387	1,0204	0,5102	0,25510	42,3808
50°C-2	26,4	0,0387	1,0204	0,5102	0,25510	42,3808
40°C-1	19,1	0,0387	0,7383	0,3691	0,18456	30,6619
40°C-2	19,1	0,0387	0,7383	0,3691	0,18456	30,6619
30°C-2	14,3	0,0387	0,5527	0,2764	0,13818	22,9563
30°C-2	14,3	0,0387	0,5527	0,2764	0,13818	22,9563

2. Volatile matter

1. Bersihkan cawan porselin dari kotoran
2. Biarkan cawan dingin dalam desicator selama 10 menit atau lebih sampai suhu ruang. Timbang sebagai berat cawan kosong

3. Timbang 10 ± 1 g sampel (TPA) kemudian masukkan dalam oven pada suhu 105°C selama 6 jam
4. Keluarkan dari oven dan dinginkan dalam desicator
5. Timbang sebagai berat kering
6. Hitung zat yang menguap dengan persamaan

$$\text{Kadar zat menguap (\%)} = \frac{(\text{berat sampel awal}) - (\text{berat sampel kering})}{(\text{berat cawan} + \text{sampel awal} - \text{berat cawan kosong})} \times 100\%$$

Perhitungan :

Jenis TA	Berat cawan kosong (g)	Berat cawan + sampel awal (g)	Berat cawan + sampel kering (g)	Kadar zat menguap (%)	Kadar zat menguap rerata (%)
TA-R	24,7272	34,6251	34,6025	0,2283	$0,2756 \pm 0,05$
	14,6902	21,4104	21,3887	0,3229	
TA-C	23,0988	33,1040	33,0896	0,1499	$0,1200 \pm 0,03$
	15,8662	23,0715	23,0654	0,0902	

8. Kadar abu

1. Bersihkan cawan platina (gosok dengan garam krosok, lebur potassium bisulfite dinginkan, bersihkan leburan yang telah dingin dengan air. Masukkan cawan dalam larutan 1% H_2SO_4 mendidih, kemudian bilas dengan air dan keringkan. Masukkan dalam muffle furnace selama 30 menit pada suhu 800°C selama 30 menit)
2. Bersihkan cawan porselin dari kotoran
3. Biarkan cawan dingin dalam desicator selama 10 menit atau lebih sampai suhu ruang. Timbang sebagai berat cawan kosong
4. Timbang 10 ± 1 g sampel (TPA) kemudian masukkan dalam furnace
5. Panaskan pada suhu 535 sampai asap hilang, dilanjutkan suhu 800 selama 15 menit kemudian diturunkan ke 535.
6. Dinginkan
7. Timbang
8. Hitung kadar abu dengan persamaan

$$\text{Kadar abu (ppm)} = \frac{(\text{berat cawan platina} + \text{abu}) - (\text{berat platina kosong})}{\text{berat contoh awal}} \times 10^6$$

Perhitungan

Jenis TA	Berat cawan kosong (ppm)	Berat cawan + sampel awal (ppm)	Berat cawan + sampel setelah pengabuan (ppm)	Kadar abu (ppm)	Kadar abu rerata (ppm)
TA-R	24,7272	50,6025	24,7281	34,78221	$33,47 \pm 1,31$
	14,6902	37,3887	14,6975	32,16072	
TA-C	23,0988	43,0896	23,0992	20,0092	$22,38 \pm 2,37$
	15,8662	36,0654	15,8667	24,7535	

9. Total logam

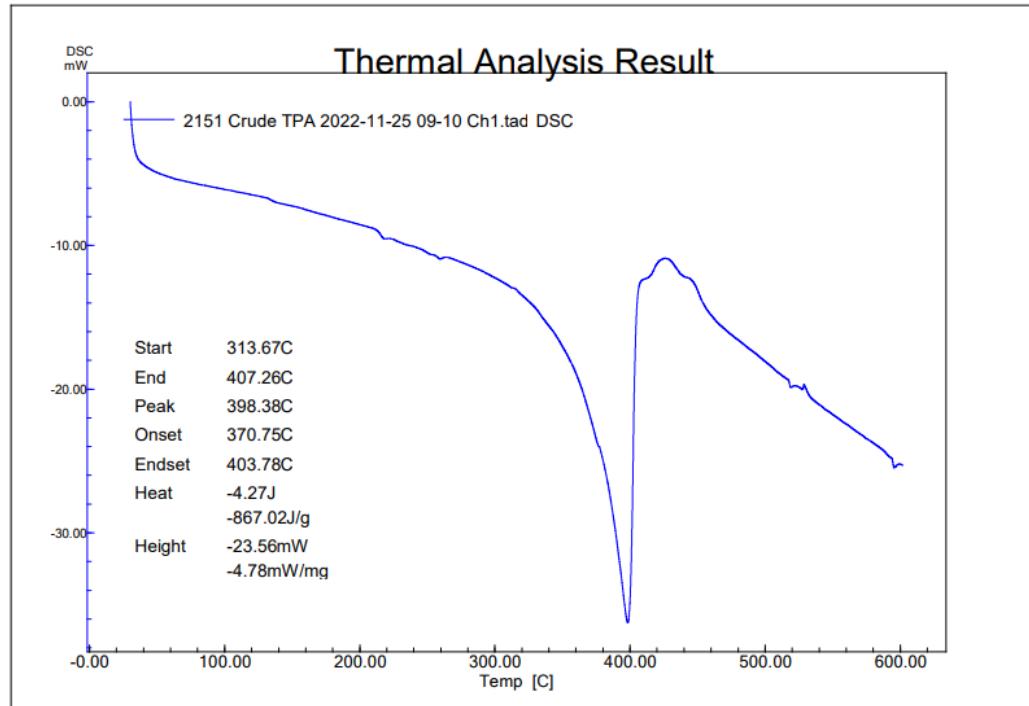
1. Abu dari analisa kadar abu dilarutkan dalam campuran HNO_3 12 mL dan HCl 4 mL (perbandingan 3:1 (v/v))
2. Sampel dipanaskan selama 2 jam dalam gelas kimia tertutup di atas penangas.
3. Kemudian campuran dipindahkan ke dalam labu ukur 100 ml dan diisi dengan air deionisasi
4. Larutan disaring kemudian disimpan dalam botol PE untuk dianalisis dengan AAS.

10. Alkaline transparency

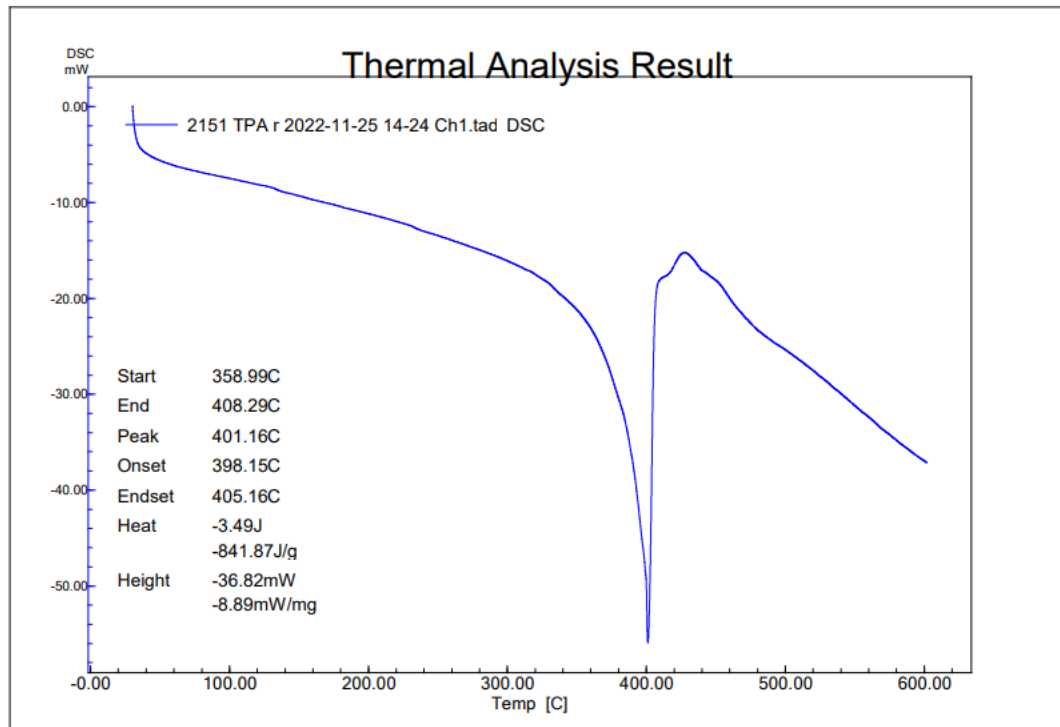
1. Larutan KOH 2 N digunakan sebagai control/autozero
2. Larutkan 0,32 g TA dalam 4 ml larutan kalium hidroksida 2N. Absorbansi larutan diukur dengan spektrometer UV-VIS.
3. Ukur absorbansi larutan sampel dari 400 nm sampai 300 nm, dengan resolusi 1 nm dan kecepatan scan 240 nm / menit.
4. OD340 dibaca dari %T atau %A.



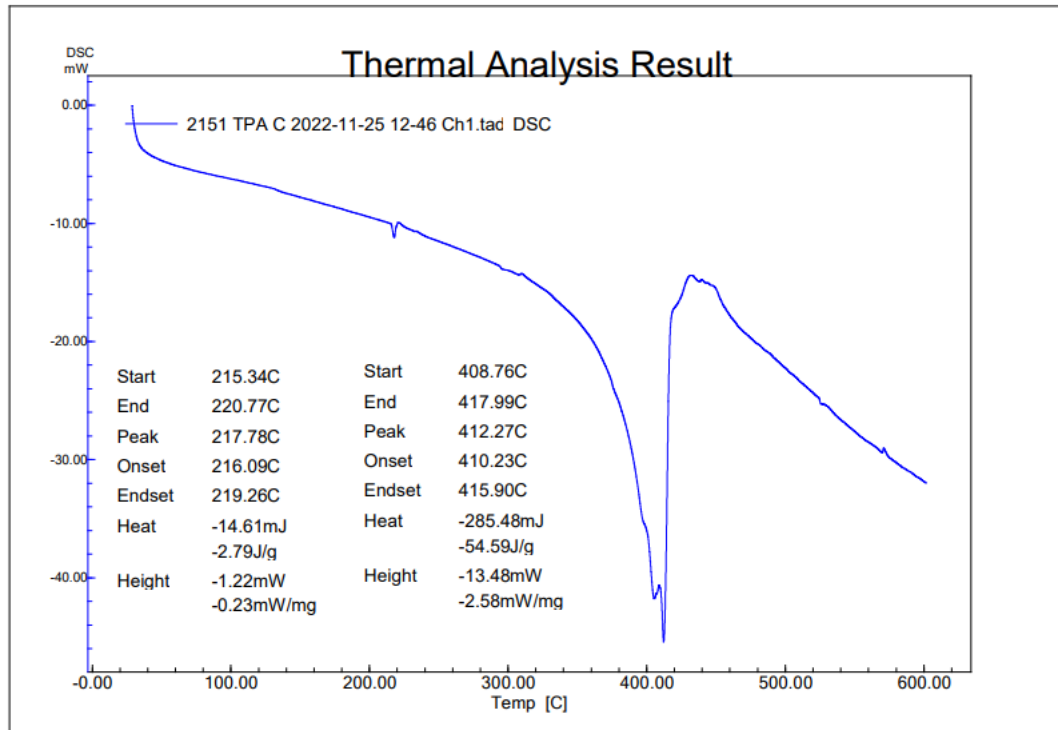
TA KASAR



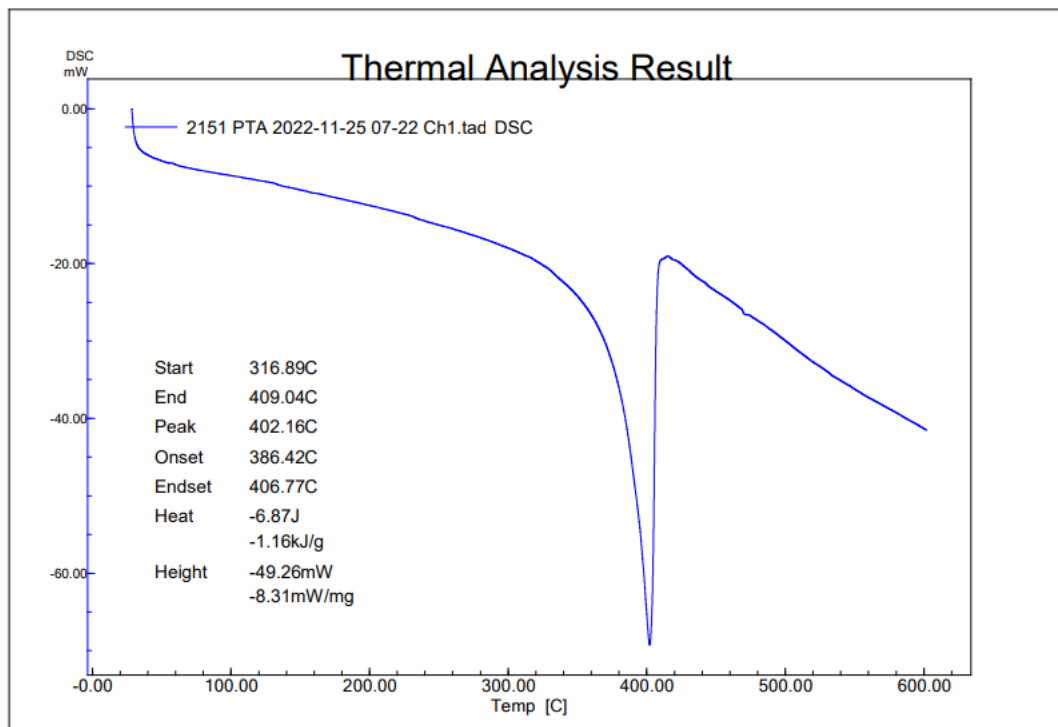
TA-R



TA-C



PTA





Studi Pemungutan Asam Tereftalat (TA) dari Limbah Cair Industri Kain Poliester dengan Metode Kristalisasi

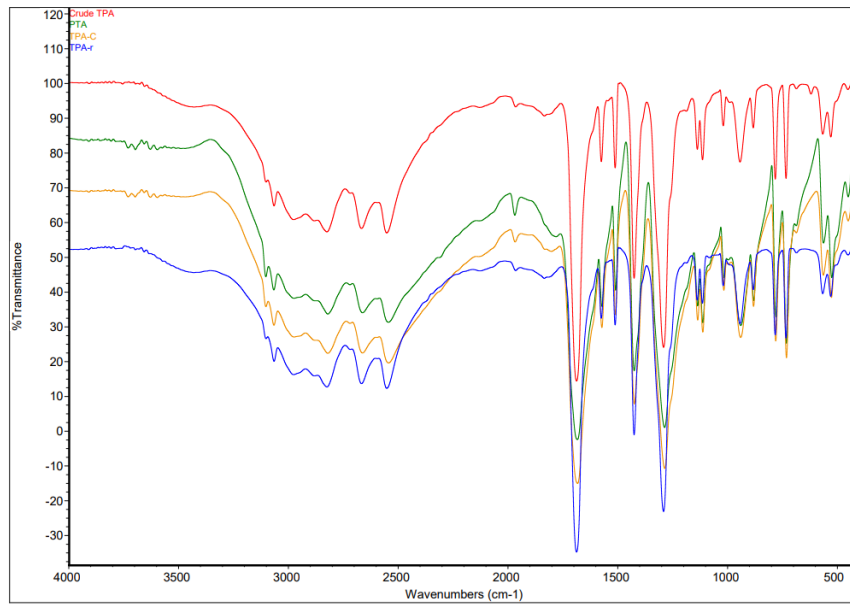
Bekti Marlina, Prof. Ir. Rochmadi, SU., Ph.D., IPU.; Prof. Ir. Hary Sulisty, SU., Ph.D., IPU.

Universitas Gadjah Mada, 2023 | Diunduh dari <http://etd.repository.ugm.ac.id/>

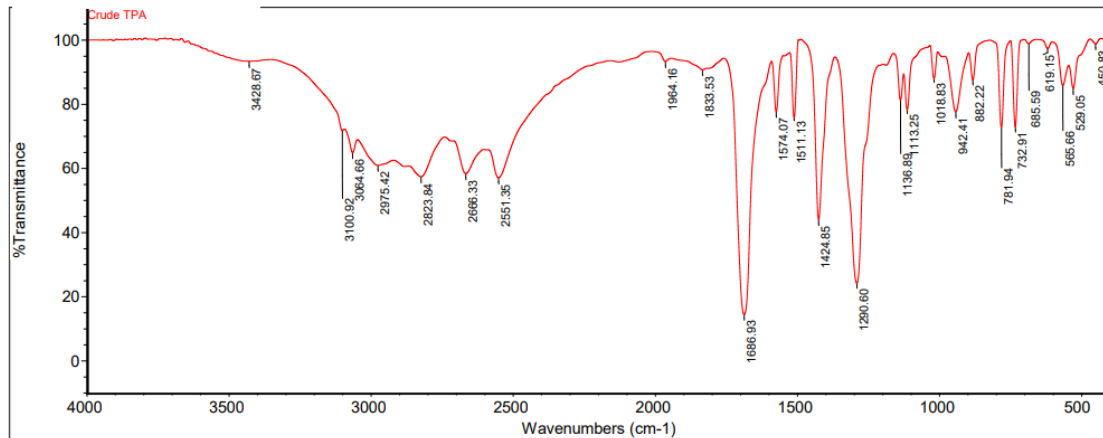
UNIVERSITAS
GADJAH MADA

HASIL ANALISA FTIR

FTIR GABUNGAN



TA KASAR



Thu Dec 08 08:16:50 2022 (GMT+07:00)

FIND PEAKS:

Spectrum: Crude TPA
Region: 4000.00 400.00
Absolute threshold: 99.774
Sensitivity: 85

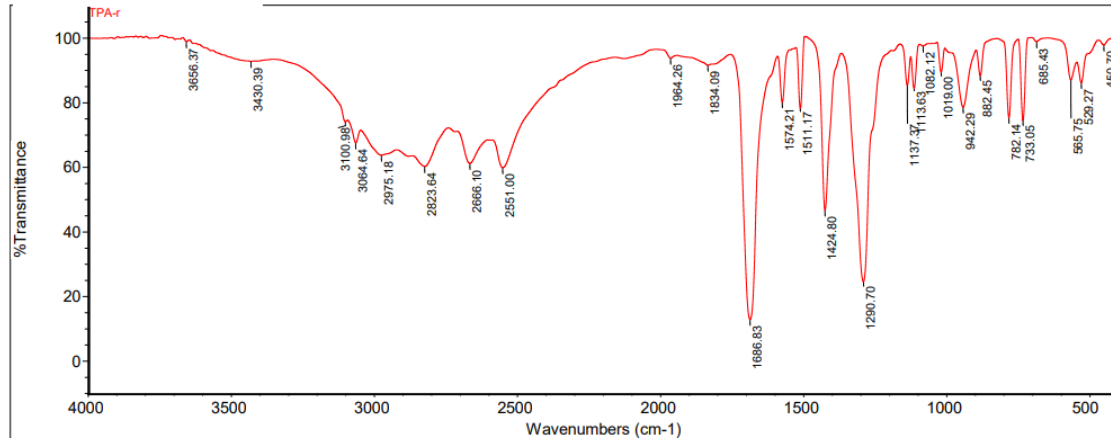
Peak list:

Position	Intensity	Position	Intensity
450.83	98.734	1136.89	81.150
529.05	84.875	1290.60	24.087
565.66	85.743	1424.85	43.911
619.15	97.275	1511.13	75.688
695.59	98.916	1574.07	77.510
732.91	72.912	1686.83	14.372
781.94	72.656	1833.53	90.686
882.22	87.447	1964.16	93.297
942.41	77.582	2551.35	57.032
1018.83	87.952	2666.33	58.302
1113.25	78.139		
1136.89	81.150		
1290.60	24.087		
1424.85	43.911		
1511.13	75.688		
1574.07	77.510		
1686.83	14.372		
1833.53	90.686		
1964.16	93.297		
2551.35	57.032		
2666.33	58.302		

Collection time: Thu Dec 01 15:49:59 2022 (GMT+07:00)



TA-R



FIND PEAKS:

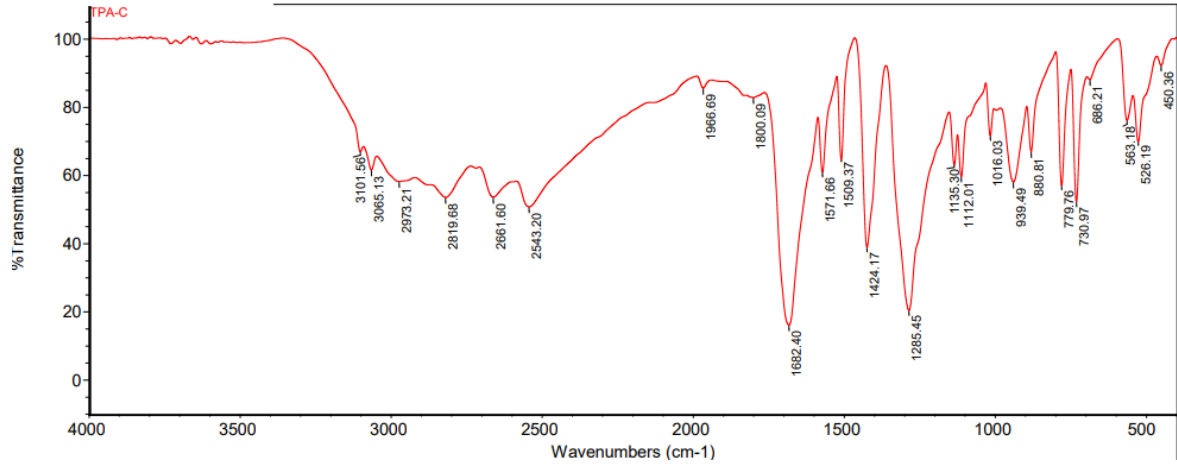
Spectrum: TPA-r
Region: 4000.00 400.00
Absolute threshold: 99.093
Sensitivity: 85

Peak list:

Position:	450.70	Intensity:	97.831
Position:	529.27	Intensity:	86.104
Position:	565.75	Intensity:	87.014
Position:	685.43	Intensity:	98.862
Position:	733.05	Intensity:	74.355
Position:	782.14	Intensity:	75.261
Position:	882.45	Intensity:	88.301
Position:	942.29	Intensity:	78.557
Position:	1019.00	Intensity:	89.445
Position:	1082.12	Intensity:	97.521
Position:	1113.63	Intensity:	84.385
Position:	1137.37	Intensity:	85.276
Position:	1290.70	Intensity:	24.484
Position:	1424.80	Intensity:	46.544
Position:	1511.17	Intensity:	78.182
Position:	1574.21	Intensity:	80.053
Position:	1686.83	Intensity:	12.798
Position:	1834.09	Intensity:	91.551
Position:	1964.26	Intensity:	93.763
Position:	2551.00	Intensity:	59.816
Position:	2666.10	Intensity:	61.164
Position:	2823.64	Intensity:	60.184
Position:	2975.18	Intensity:	63.709
Position:	3064.64	Intensity:	67.526
Position:	3100.98	Intensity:	74.001
Position:	3430.39	Intensity:	92.768
Position:	3656.37	Intensity:	98.868



TA-C



FIND PEAKS:

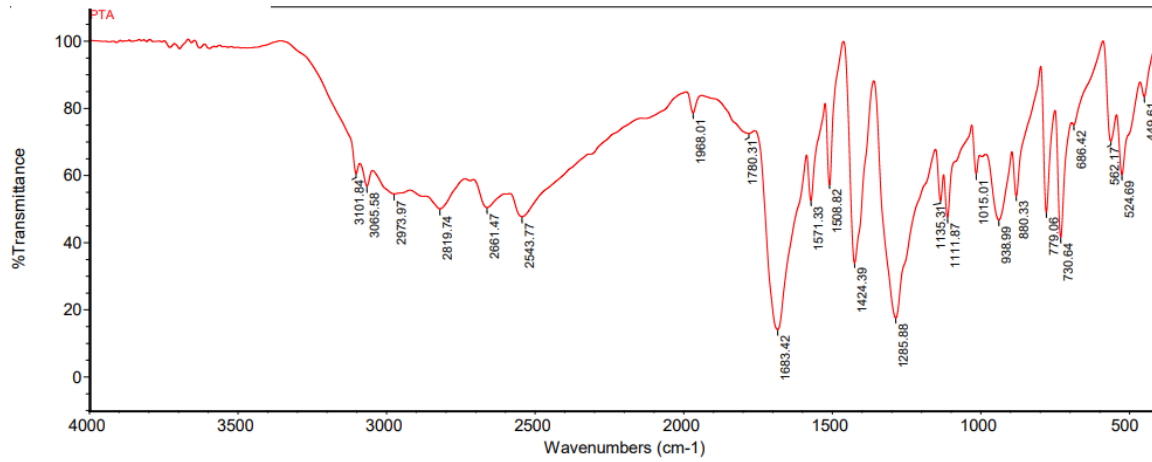
Spectrum: TPA-C
Region: 4000.00 400.00
Absolute threshold: 98.185
Sensitivity: 85

Peak list:

Position:	450.36	Intensity:	92.222
Position:	526.19	Intensity:	69.775
Position:	563.18	Intensity:	76.101
Position:	686.21	Intensity:	88.076
Position:	730.97	Intensity:	52.200
Position:	779.76	Intensity:	56.928
Position:	880.81	Intensity:	66.971
Position:	939.49	Intensity:	58.015
Position:	1016.03	Intensity:	71.606
Position:	1112.01	Intensity:	59.570
Position:	1135.30	Intensity:	63.012
Position:	1285.45	Intensity:	20.360
Position:	1424.17	Intensity:	38.841
Position:	1509.37	Intensity:	64.567
Position:	1571.66	Intensity:	60.876
Position:	1682.40	Intensity:	16.055
Position:	1800.09	Intensity:	82.787
Position:	1966.69	Intensity:	85.543
Position:	2543.20	Intensity:	50.733
Position:	2661.60	Intensity:	53.585
Position:	2819.68	Intensity:	53.478
Position:	2973.21	Intensity:	58.176
Position:	3065.13	Intensity:	61.548
Position:	3101.56	Intensity:	66.890



PTA



FIND PEAKS:

Spectrum: PTA
Region: 4000.00 400.00
Absolute threshold: 97.445
Sensitivity: 85

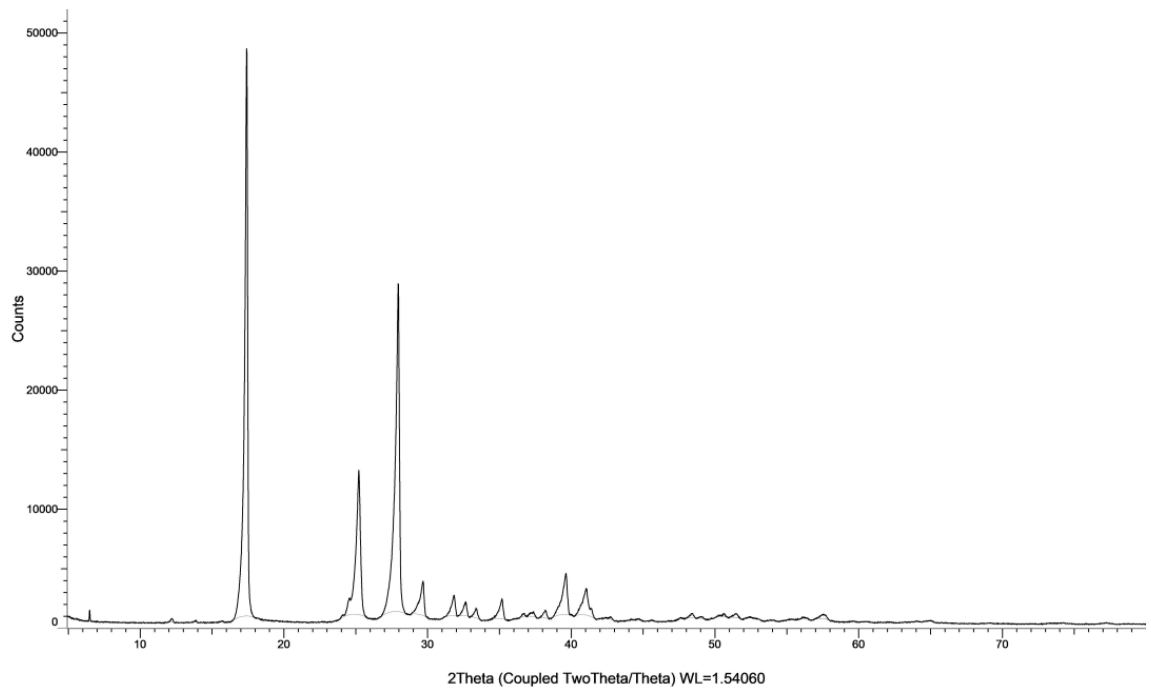
Peak list

Position:	449.61	Intensity:	83.440
Position:	524.69	Intensity:	60.237
Position:	562.17	Intensity:	70.142
Position:	686.42	Intensity:	75.085
Position:	730.64	Intensity:	41.473
Position:	779.06	Intensity:	49.011
Position:	880.33	Intensity:	53.776
Position:	938.99	Intensity:	46.681
Position:	1015.01	Intensity:	60.448
Position:	1111.87	Intensity:	47.499
Position:	1135.31	Intensity:	52.394
Position:	1285.88	Intensity:	17.477
Position:	1424.39	Intensity:	33.842
Position:	1508.82	Intensity:	57.097
Position:	1571.33	Intensity:	52.450
Position:	1683.42	Intensity:	14.058
Position:	1780.31	Intensity:	72.399
Position:	1968.01	Intensity:	78.578
Position:	2543.77	Intensity:	47.661
Position:	2661.47	Intensity:	50.362
Position:	2819.74	Intensity:	49.961
Position:	2973.97	Intensity:	54.447
Position:	3065.58	Intensity:	56.787
Position:	3101.84	Intensity:	60.564

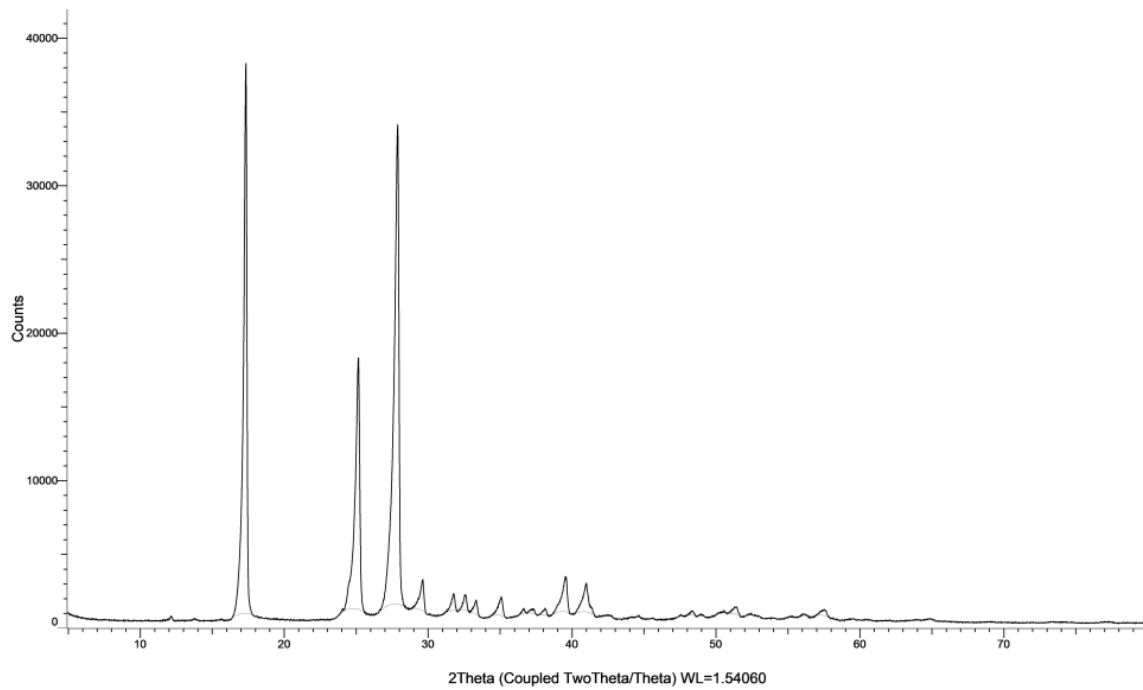


HASIL ANALISIS XRD

TA-R

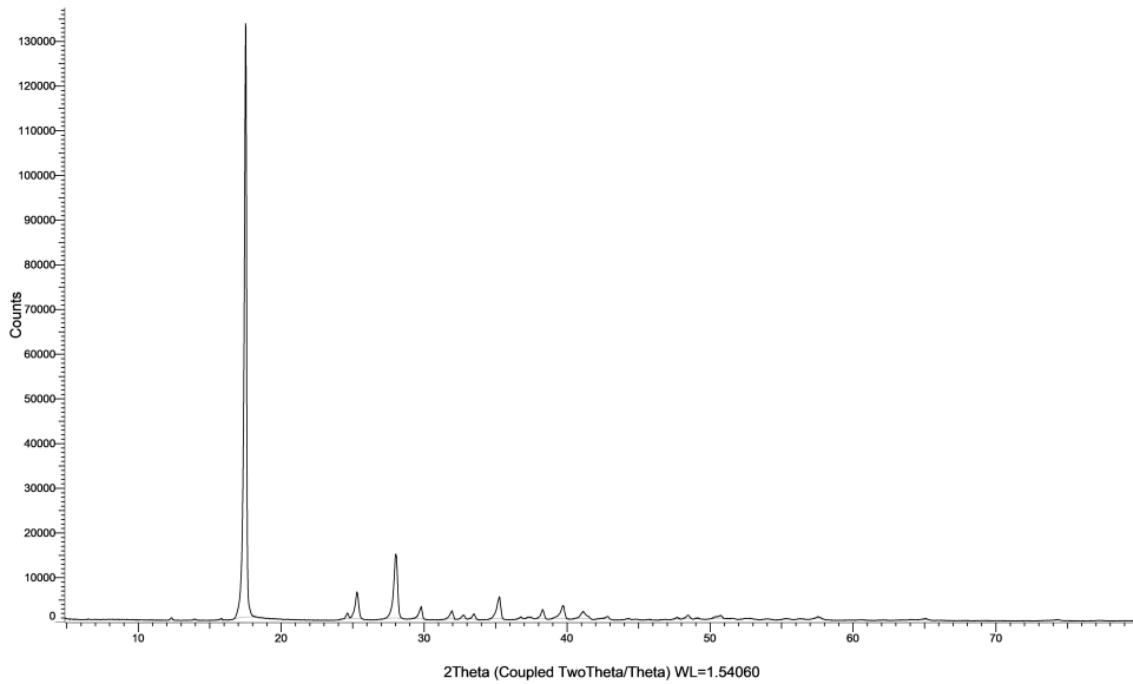


TA-C





PTA

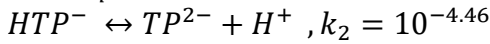


Lampiran 2. Perhitungan Termodinamika Kristalisasi Reaktif

Reaksi



Disosiasi TA



(3)

$$\alpha_0 = \frac{[H_2TP]}{C_{TP\ total}}, \alpha_1 = \frac{[HTP^-]}{C_{TP\ total}}, \alpha_2 = \frac{[TP^{2-}]}{C_{TP\ total}}, \text{ and } \alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1$$

(4)

Perhitungan konsentrasi tiap spesies :

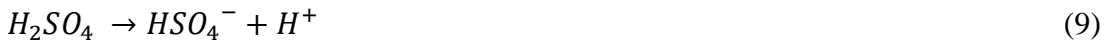
$$[H_2TP] = C_{TP\ total} \alpha_0 = C_{TP\ total} \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + k_1[H^+] + k_1 \cdot k_2} \quad (5)$$

$$[HTP^-] = C_{TP\ total} \alpha_1 = C_{TP\ total} \frac{k_1[H^+]}{[H^+]^2 + k_1[H^+] + k_1 \cdot k_2} \quad (6)$$

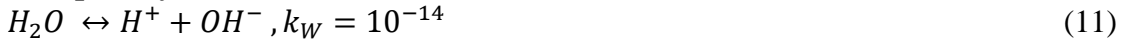
$$[TP^{2-}] = C_{TP\ total} \alpha_2 = C_{TP\ total} \frac{k_1 \cdot k_2}{[H^+]^2 + k_1[H^+] + k_1 \cdot k_2} \quad (7)$$

$$C_{TP\ total} = ([TP^{2-}] + [HTP^-] + [H_2TP]) \quad (8)$$

Disosiasi Asam Sulfat



Autoprotolysis Air



Elektronetralitas

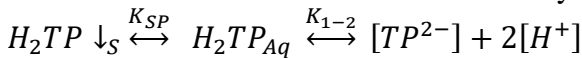
$$[Na^+] + [H^+] = 2[TP^{2-}] + [HTP^-] + [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}] + [OH^-] \quad (12)$$

Neraca Massa

$$2[Na^+] = [TP_{TOTAL}] = [TP^{2-}] + [HTP^-] + [H_2TP] \quad (13)$$

$$[H^+] = [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}] + [OH^-] - 2[H_2TP] - [HTP^-] \quad (14)$$

Hasil Kali Kelarutan H₂TP saat kelarutannya 10⁻⁴ M



$$K_{1-2} = \frac{a(H^+)^2 a(TP^{2-})}{a(H_2TP(aq))} \rightarrow \gamma_{H^+}^2 (H^+)^2 \gamma_{TP^{2-}} (TP^{2-}) = K_{1-2} \cdot a(H_2TP(aq)) = K_{SP} \quad (16)$$

$$K_{SP} = 10^{-8} \cdot (1,02 \cdot 10^{-4}) = 1,02 \cdot 10^{-12} \quad (17)$$



Relatif Supersaturasi

$$S = \frac{a(H^+)^2 a(TP^{2-})}{K_{SP}} = \gamma_{\pm 1}^2 \frac{c(H^+)^2 c(TP^{2-})}{K_{SP}} \quad (18)$$

Dimana γ koefisien aktifitas yang dapat dihitung dengan persamaan modified Bates-Guggenheim (H. Alatalo et al., 2008) atau persamaan Extended Debye Huckel (Christian et al., 2013)

$$\ln(\gamma_i) = -A z_i^2 \frac{\sqrt{I_c}}{1+1,5\sqrt{I_c}} + B I_c \quad (19)$$

Dengan nilai A=1,175 & B 0,15 (modified Bates-Guggenheim)

$$\log(\gamma_i) = \frac{-A z_i^2 \sqrt{I_c}}{1+B a_i \sqrt{I_c}} \quad (20)$$

Dengan nilai A=0,51 dan B= 0,33, a= ukuran ion (Extended Debye Huckel equation)

Kekuatan ion dari campuran Na_2TP , H_2SO_4 , H_2TP dan Na_2SO_4

$$I_c = \frac{C_{Na^+} z_{Na^+}^2 + C_{TP^{2-}} z_{TP^{2-}}^2 + C_{H^+} z_{H^+}^2 + C_{SO_4^{2-}} z_{SO_4^{2-}}^2}{4} \Rightarrow I_c = \frac{[Na^+] + 4[TP^{2-}] + [H^+] + 4[SO_4^{2-}]}{4} \quad (21)$$



Lampiran 3. Perhitungan Model Reaksi TA dengan DGEBA

1. Model 1

Model 1 menggunakan asumsi hanya terjadi satu reaksi utama pembentukan hidroksil ester, dimana laju reaksi TA sesuai dengan persamaan berikut :

$$r_A = \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A C_B$$

Langkah perhitungan :

- Nilai C_{A0} pada B5 diperoleh dari hasil analisis sampel pada saat sudah mencapai suhu target, nilai C_{A0} pada G5 adalah perhitungan teoritis dari massa TA dibagi dengan BM TA, sedangkan delta C pada E5 diperoleh dari pengurangan G5 dengan B5.
- Nilai C_{P0} pada H8 setara dengan nilai E5.
- Nilai C_{B0} diperoleh dari perhitungan teoritis massa epoksi dibagi berat epoksi dikurang dengan delta C
- Nilai tebakan k_1 pada C4 diisi dengan nilai tebakan.
- Untuk menghitung konsentrasi C_A , C_B , dan C_P dengan menggunakan persamaan sbb:

$C_{Ai+1} = -(k_1 C_{Ai} C_{Bi}). dt + C_{Ai}$	→ rumus digunakan pada kolom D baris 9, 10, 11, dst
$C_{Bi+1} = -(k_1 C_{Ai} C_{Bi}). dt + C_{Bi}$	→ rumus digunakan pada kolom G baris 9, 10, 11, dst
$C_{Pi+1} = (k_1 C_{Ai} C_{Bi}). dt + C_{Pi}$	→ rumus digunakan pada kolom H baris 9, 10, 11, dst
- Nilai C_A data hasil pengukuran diletakkan pada kolom C sesuai dengan waktu yang tersedia pada kolom B
- Nilai delta C_A pada kolom E merupakan nilai absolut pengurangan kolom C dengan kolom D
- Nilai SSE merupakan nilai E pangkat 2, pada akhir perhitungan yaitu E249 merupakan penjumlahan dari nilai E
- Untuk mencari nilai k, maka digunakan solver dengan mengisi kolom set objective dengan E249 ke min dengan mengubah nilai C4 kemudian tekan tombol Solve.
- Maka nilai k beserta perhitungan konsentrasi C_A , C_B , dan C_P akan menyesuaikan untuk mendapatkan nilai SSE paling kecil.



	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1									
2	PTA 60°C	reaksi 1	A+B-->P	r1=-k1.CA.CB	$dC_A dt = -r_1$				
3	PTA 60°C	reaksi 2			$C_{A1+i} = -(k_1 \cdot C_{A1} \cdot C_{B1}) * dt + C_{A1}$				
4		k1 tebak	0,002324						
5	CA0	3,403		DELTA C	0,838813		3,5344		
6									
7		waktu	CA data	Ca hit	delta Ca	sse	Cb	Cp	ralat
8		0	2,564185	2,56419	0,00000	0,00000	2,69559	0,83881	0
9		0,5		2,55615			2,68756	0,84684	
10		1		2,54817			2,67958	0,85482	
11		1,5		2,54024			2,67164	0,86276	
12		2		2,53236			2,66376	0,87064	
13		2,5		2,52452			2,65592	0,87848	
14		3		2,51673			2,64813	0,88627	
15		3,5		2,50899			2,64039	0,89401	
16		4		2,50129			2,63269	0,90171	
17		4,5		2,49364			2,62504	0,90936	
18		5	2,04665	2,48603	0,43938	0,19306	2,61744	0,91697	21,4683887
19		5,5		2,47847			2,60987	0,92453	
20		6		2,47096			2,60236	0,93204	
21		6,5		2,46349			2,59489	0,93951	
22		7		2,45606			2,58746	0,94694	
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
228		110		1,50624			1,63765	1,89675	
229		110,5		1,50338			1,63478	1,89962	
230		111		1,50052			1,63193	1,90247	
231		111,5		1,49768			1,62908	1,90532	
232		112		1,49484			1,62625	1,90815	
233		112,5		1,49202			1,62342	1,91098	
234		113		1,48921			1,62061	1,91379	
235		113,5		1,4864			1,6178	1,9166	
236		114		1,48361			1,61501	1,91939	
237		114,5		1,48082			1,61223	1,92217	
238		115		1,47805			1,60945	1,92495	
239		115,5		1,47529			1,60669	1,92771	
240		116		1,47253			1,60393	1,93047	
241		116,5		1,46979			1,60119	1,93321	
242		117		1,46705			1,59846	1,93594	
243		117,5		1,46433			1,59573	1,93867	
244		118		1,46161			1,59302	1,94138	
245		118,5		1,45891			1,59031	1,94409	
246		119		1,45621			1,58762	1,94678	
247		119,5		1,45353			1,58493	1,94947	
248		120	1,553951	1,45085	0,10310	0,01063	1,58225	1,95215	6,63469245
249					1,71143	0,52227			90,84382
250									10,09376

ANALISIS STATISTIK

1. Distribusi Kristal TA dengan Pemurnian Kristalisasi Reaktif

Ukuran rata-rata kristal TA dianalisis secara statistik dengan analisis univarians. Hipotesis yang digunakan adalah enam variabel (waktu, pH, konsentrasi dan laju alir larutan umpan sekunder, suhu, dan kecepatan pengadukan) menghasilkan ukuran kristal TA yang sama. Jika nilai signifikansi (Sig) > 0,05 maka hipotesis diterima atau tidak ada pengaruh variabel terkait terhadap ukuran kristal. Sebaliknya, jika nilai signifikansi (Sig) < 0,05 maka hipotesis ditolak atau ada pengaruh yang signifikan dari variabel-variabel terkait terhadap ukuran kristal.

Table. Tests of Between-Subjects Effects

Dependent Variable: Mean_size

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	347.017 ^a	14	24.787	12.140	.000
Intercept	61.376	1	61.376	30.060	.000
Time	7.341	4	1.835	.899	.475
pH	51.391	2	25.696	12.585	.000
Concentration	27.504	2	13.752	6.735	.003
Debit	.409	2	.205	.100	.905
Suhue	1.091	2	.546	.267	.767
Rpm	.483	2	.242	.118	.889
Error	71.463	35	2.042		
Total	1641.414	50			
Corrected Total	418.479	49			

a. R Squared = .829 (Adjusted R Squared = .761)

2. Kinetika Reaksi TA-DGEBA

Nilai konstanta kecepatan reaksi TA dan DGEBA dianalisis secara statistik dengan analisis multi varians. Hipotesis yang digunakan adalah jenis TA tidak berpengaruh terhadap nilai konstanta kecepatan reaksi (model 1, model 2A, model 2B, model 3A dan model 4B). Jika nilai signifikansi (Sig) > 0,05 maka hipotesis diterima atau tidak ada pengaruh variabel terkait terhadap konstanta kecepatan reaksi. Sebaliknya, jika nilai signifikansi (Sig) < 0,05 maka hipotesis ditolak atau ada pengaruh yang signifikan dari jenis TA terhadap konstanta kecepatan reaksi.

Between-Subjects Factors

		Value Label	N
TA	1	PTA	3
	2	TA kasar	3
	3	TA-R	3
	4	TA-C	3

Descriptive Statistics

	TA	Mean	Std. Deviation	N
kmodel1	PTA	.003167	.0007572	3
	TA kasar	.011100	.0056560	3
	TA-R	.007967	.0049359	3
	TA-C	.005233	.0026727	3
	Total	.006867	.0046182	12
k1model2A	PTA	.004067	.0011846	3
	TA kasar	.018400	.0097139	3
	TA-R	.012333	.0081304	3
	TA-C	.009567	.0083608	3
	Total	.011092	.0084392	12
k1model2B	PTA	.008633	.0025106	3
	TA kasar	.018600	.0017692	3
	TA-R	.023633	.0103732	3
	TA-C	.022233	.0227584	3
	Total	.018275	.0123668	12
k2model2B	PTA	.311500	.5056833	3
	TA kasar	.022400	.0205107	3
	TA-R	.279400	.4003656	3
	TA-C	.075667	.0632796	3
	Total	.172242	.3058270	12
k1model3A	PTA	.003940	.0014030	3
	TA kasar	.014367	.0064545	3
	TA-R	.010967	.0056883	3
	TA-C	.009547	.0083768	3
	Total	.009705	.0064812	12
k3model3A	PTA	.000003	.0000048	3
	TA kasar	.001470	.0020486	3



	TA-R	.000483	.0008371	3
	TA-C	.000000	.0000000	3
	Total	.000489	.0011325	12
k1model3B	PTA	.011167	.0027301	3
	TA kasar	.039300	.0214642	3
	TA-R	.031700	.0080131	3
	TA-C	.033500	.0398497	3
	Total	.028917	.0225543	12
k2model3B	PTA	.245667	.0922996	3
	TA kasar	.592167	.6318900	3
	TA-R	1.318033	.8539726	3
	TA-C	.297633	.1705708	3
	Total	.613375	.6415905	12
k3model3B	PTA	.000680	.0005887	3
	TA kasar	.002730	.0034300	3
	TA-R	.002594	.0033667	3
	TA-C	.000980	.0006239	3
	Total	.001746	.0022943	12

Multivariate Tests^a

Effect		Value	F	Hypothesis df	Error df	Sig.	Partial Eta Squared	Noncent. Parameter	Observed Power ^d
Intercept	Pillai's Trace	.998	63.534 ^b	8.000	1.000	.097	.998	508.273	.396
	Wilks' Lambda	.002	63.534 ^b	8.000	1.000	.097	.998	508.273	.396
	Hotelling's Trace	508.273	63.534 ^b	8.000	1.000	.097	.998	508.273	.396
	Roy's Largest Root	508.273	63.534 ^b	8.000	1.000	.097	.998	508.273	.396
TA	Pillai's Trace	2.552	2.138	24.000	9.000	.118	.851	51.306	.605
	Wilks' Lambda	.000	2.178	24.000	3.502	.259	.931	47.378	.241
	Hotelling's Trace	.	.	24.000
	Roy's Largest Root	76.075	28.528 ^c	8.000	3.000	.009	.987	228.225	.978

a. Design: Intercept + TA

b. Exact statistic

c. The statistic is an upper bound on F that yields a lower bound on the significance level.

d. Computed using alpha = .05

Levene's Test of Equality of Error Variances^a

		Levene Statistic	df1	df2	Sig.
kmodel1	Based on Mean	4.370	3	8	.042
	Based on Median	.468	3	8	.713
	Based on Median and with adjusted df	.468	3	4.827	.718
	Based on trimmed mean	3.680	3	8	.062

**Studi Pemungutan Asam Tereftalat (TA) dari Limbah Cair Industri Kain Poliester dengan Metode Kristalisasi**

Bekti Marlina, Prof. Ir. Rochmadi, SU., Ph.D., IPU.; Prof. Ir. Hary Sulisty, SU., Ph.D., IPU.

Universitas Gadjah Mada, 2023 | Diunduh dari <http://etd.repository.ugm.ac.id/>UNIVERSITAS
GADJAH MADA

k1model2A	Based on Mean	3.461	3	8	.071
	Based on Median	.391	3	8	.763
	Based on Median and with adjusted df	.391	3	6.083	.764
	Based on trimmed mean	2.928	3	8	.100
k1model2B	Based on Mean	9.483	3	8	.005
	Based on Median	.659	3	8	.600
	Based on Median and with adjusted df	.659	3	2.814	.633
	Based on trimmed mean	7.597	3	8	.010
k2model2B	Based on Mean	8.596	3	8	.007
	Based on Median	.633	3	8	.614
	Based on Median and with adjusted df	.633	3	3.630	.635
	Based on trimmed mean	6.938	3	8	.013
k1model3A	Based on Mean	2.849	3	8	.105
	Based on Median	.377	3	8	.772
	Based on Median and with adjusted df	.377	3	4.833	.774
	Based on trimmed mean	2.469	3	8	.136
k3model3A	Based on Mean	10.446	3	8	.004
	Based on Median	1.190	3	8	.373
	Based on Median and with adjusted df	1.190	3	2.910	.448
	Based on trimmed mean	8.855	3	8	.006
k1model3B	Based on Mean	5.866	3	8	.020
	Based on Median	.673	3	8	.592
	Based on Median and with adjusted df	.673	3	2.545	.631
	Based on trimmed mean	5.071	3	8	.030
k2model3B	Based on Mean	4.767	3	8	.034
	Based on Median	.802	3	8	.527
	Based on Median and with adjusted df	.802	3	3.165	.567
	Based on trimmed mean	4.253	3	8	.045
k3model3B	Based on Mean	5.530	3	8	.024
	Based on Median	.670	3	8	.594

Based on Median and with adjusted df	.670	3	3.978	.614
Based on trimmed mean	4.750	3	8	.035

Tests the null hypothesis that the error variance of the dependent variable is equal across groups.

a. Design: Intercept + TA

Tests of Between-Subjects Effects

Source	Dependent Variable	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.	Partial Eta Squared	Noncent. Parameter	Observed Power
Corrected Model	kmodel1	.000 ^a	3	3.549E-5	2.216	.164	.454	6.647	.372
	k1model2A	.000 ^b	3	.000	1.840	.218	.408	5.521	.314
	k1model2B	.000 ^c	3	.000	.866	.497	.245	2.598	.165
	k2model2B	.188 ^d	3	.063	.596	.635	.183	1.788	.126
	k1model3A	.000 ^e	3	5.658E-5	1.549	.276	.367	4.646	.269
	k3model3A	4.312E-6 ^f	3	1.437E-6	1.174	.378	.306	3.522	.211
	k1model3B	.001 ^g	3	.000	.852	.504	.242	2.556	.163
	k2model3B	2.196 ^h	3	.732	2.510	.133	.485	7.531	.416
	k3model3B	1.023E-5 ⁱ	3	3.410E-6	.572	.649	.177	1.717	.123
Intercept	kmodel1	.001	1	.001	35.325	.000	.815	35.325	.999
	k1model2A	.001	1	.001	25.479	.001	.761	25.479	.992
	k1model2B	.004	1	.004	25.246	.001	.759	25.246	.992
	k2model2B	.356	1	.356	3.387	.103	.297	3.387	.368
	k1model3A	.001	1	.001	30.933	.001	.795	30.933	.998
	k3model3A	2.871E-6	1	2.871E-6	2.345	.164	.227	2.345	.272
	k1model3B	.010	1	.010	18.929	.002	.703	18.929	.966
	k2model3B	4.515	1	4.515	15.486	.004	.659	15.486	.930
	k3model3B	3.659E-5	1	3.659E-5	6.140	.038	.434	6.140	.586
TA	kmodel1	.000	3	3.549E-5	2.216	.164	.454	6.647	.372
	k1model2A	.000	3	.000	1.840	.218	.408	5.521	.314
	k1model2B	.000	3	.000	.866	.497	.245	2.598	.165
	k2model2B	.188	3	.063	.596	.635	.183	1.788	.126
	k1model3A	.000	3	5.658E-5	1.549	.276	.367	4.646	.269
	k3model3A	4.312E-6	3	1.437E-6	1.174	.378	.306	3.522	.211
	k1model3B	.001	3	.000	.852	.504	.242	2.556	.163
	k2model3B	2.196	3	.732	2.510	.133	.485	7.531	.416
	k3model3B	1.023E-5	3	3.410E-6	.572	.649	.177	1.717	.123
Error	kmodel1	.000	8	1.602E-5					



	k1model2A	.000	8	5.794E-5					
	k1model2B	.001	8	.000					
	k2model2B	.841	8	.105					
	k1model3A	.000	8	3.654E-5					
	k3model3A	9.795E-6	8	1.224E-6					
	k1model3B	.004	8	.001					
	k2model3B	2.332	8	.292					
	k3model3B	4.767E-5	8	5.959E-6					
Total	kmodel1	.001	12						
	k1model2A	.002	12						
	k1model2B	.006	12						
	k2model2B	1.385	12						
	k1model3A	.002	12						
	k3model3A	1.698E-5	12						
	k1model3B	.016	12						
	k2model3B	9.043	12						
	k3model3B	9.449E-5	12						
Corrected Total	kmodel1	.000	11						
	k1model2A	.001	11						
	k1model2B	.002	11						
	k2model2B	1.029	11						
	k1model3A	.000	11						
	k3model3A	1.411E-5	11						
	k1model3B	.006	11						
	k2model3B	4.528	11						
	k3model3B	5.790E-5	11						

- a. R Squared = .454 (Adjusted R Squared = .249)
- b. R Squared = .408 (Adjusted R Squared = .186)
- c. R Squared = .245 (Adjusted R Squared = -.038)
- d. R Squared = .183 (Adjusted R Squared = -.124)
- e. R Squared = .367 (Adjusted R Squared = .130)
- f. R Squared = .306 (Adjusted R Squared = .045)
- g. R Squared = .242 (Adjusted R Squared = -.042)
- h. R Squared = .485 (Adjusted R Squared = .292)
- i. R Squared = .177 (Adjusted R Squared = -.132)
- j. Computed using alpha = ,05

Multiple Comparisons

LSD

Dependent Variable	(I) TA	(J) TA	Mean	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
			Difference (I-J)			Lower Bound	Upper Bound
kmodel1	PTA	TA kasar	-.007933*	.0032678	.041	-.015469	-.000398
		TA-R	-.004800	.0032678	.180	-.012335	.002735
		TA-C	-.002067	.0032678	.545	-.009602	.005469
	TA kasar	PTA	.007933*	.0032678	.041	.000398	.015469
		TA-R	.003133	.0032678	.366	-.004402	.010669
		TA-C	.005867	.0032678	.110	-.001669	.013402
	TA-R	PTA	.004800	.0032678	.180	-.002735	.012335
		TA kasar	-.003133	.0032678	.366	-.010669	.004402
		TA-C	.002733	.0032678	.427	-.004802	.010269
	TA-C	PTA	.002067	.0032678	.545	-.005469	.009602
		TA kasar	-.005867	.0032678	.110	-.013402	.001669
		TA-R	-.002733	.0032678	.427	-.010269	.004802
k1model2A	PTA	TA kasar	-.014333*	.0062152	.050	-.028666	-.000001
		TA-R	-.008267	.0062152	.220	-.022599	.006066
		TA-C	-.005500	.0062152	.402	-.019832	.008832
	TA kasar	PTA	.014333*	.0062152	.050	.000001	.028666
		TA-R	.006067	.0062152	.358	-.008266	.020399
		TA-C	.008833	.0062152	.193	-.005499	.023166
	TA-R	PTA	.008267	.0062152	.220	-.006066	.022599
		TA kasar	-.006067	.0062152	.358	-.020399	.008266
		TA-C	.002767	.0062152	.668	-.011566	.017099
	TA-C	PTA	.005500	.0062152	.402	-.008832	.019832
		TA kasar	-.008833	.0062152	.193	-.023166	.005499
		TA-R	-.002767	.0062152	.668	-.017099	.011566
k1model2B	PTA	TA kasar	-.009967	.0102874	.361	-.033689	.013756
		TA-R	-.015000	.0102874	.183	-.038723	.008723
		TA-C	-.013600	.0102874	.223	-.037323	.010123
	TA kasar	PTA	.009967	.0102874	.361	-.013756	.033689
		TA-R	-.005033	.0102874	.638	-.028756	.018689
		TA-C	-.003633	.0102874	.733	-.027356	.020089
	TA-R	PTA	.015000	.0102874	.183	-.008723	.038723



		TA kasar	.005033	.0102874	.638	-.018689	.028756
		TA-C	.001400	.0102874	.895	-.022323	.025123
	TA-C	PTA	.013600	.0102874	.223	-.010123	.037323
		TA kasar	.003633	.0102874	.733	-.020089	.027356
		TA-R	-.001400	.0102874	.895	-.025123	.022323
k2model2B	PTA	TA kasar	.289100	.2647115	.307	-.321326	.899526
		TA-R	.032100	.2647115	.906	-.578326	.642526
		TA-C	.235833	.2647115	.399	-.374593	.846259
	TA kasar	PTA	-.289100	.2647115	.307	-.899526	.321326
		TA-R	-.257000	.2647115	.360	-.867426	.353426
		TA-C	-.053267	.2647115	.846	-.663693	.557159
	TA-R	PTA	-.032100	.2647115	.906	-.642526	.578326
		TA kasar	.257000	.2647115	.360	-.353426	.867426
		TA-C	.203733	.2647115	.464	-.406693	.814159
	TA-C	PTA	-.235833	.2647115	.399	-.846259	.374593
		TA kasar	.053267	.2647115	.846	-.557159	.663693
		TA-R	-.203733	.2647115	.464	-.814159	.406693
k1model3A	PTA	TA kasar	-.010427	.0049355	.068	-.021808	.000955
		TA-R	-.007027	.0049355	.192	-.018408	.004355
		TA-C	-.005607	.0049355	.289	-.016988	.005775
	TA kasar	PTA	.010427	.0049355	.068	-.000955	.021808
		TA-R	.003400	.0049355	.510	-.007981	.014781
		TA-C	.004820	.0049355	.357	-.006561	.016201
	TA-R	PTA	.007027	.0049355	.192	-.004355	.018408
		TA kasar	-.003400	.0049355	.510	-.014781	.007981
		TA-C	.001420	.0049355	.781	-.009961	.012801
	TA-C	PTA	.005607	.0049355	.289	-.005775	.016988
		TA kasar	-.004820	.0049355	.357	-.016201	.006561
		TA-R	-.001420	.0049355	.781	-.012801	.009961
k3model3A	PTA	TA kasar	-.001467	.0009035	.143	-.003550	.000617
		TA-R	-.000480	.0009035	.610	-.002564	.001603
		TA-C	.000003	.0009035	.997	-.002080	.002087
	TA kasar	PTA	.001467	.0009035	.143	-.000617	.003550
		TA-R	.000987	.0009035	.307	-.001097	.003070
		TA-C	.001470	.0009035	.142	-.000613	.003553
	TA-R	PTA	.000480	.0009035	.610	-.001603	.002564
		TA kasar	-.000987	.0009035	.307	-.003070	.001097
		TA-C	.000483	.0009035	.607	-.001600	.002567



	TA-C	PTA	-0.000003	.0009035	.997	-0.002087	.002080
		TA kasar	-0.001470	.0009035	.142	-0.003553	.000613
		TA-R	-0.000483	.0009035	.607	-0.002567	.001600
k1model3B	PTA	TA kasar	-0.028133	.0187988	.173	-0.071483	.015217
		TA-R	-0.020533	.0187988	.307	-0.063883	.022817
		TA-C	-0.022333	.0187988	.269	-0.065683	.021017
	TA kasar	PTA	.028133	.0187988	.173	-0.015217	.071483
		TA-R	.007600	.0187988	.697	-0.035750	.050950
		TA-C	.005800	.0187988	.766	-0.037550	.049150
	TA-R	PTA	.020533	.0187988	.307	-0.022817	.063883
		TA kasar	-0.007600	.0187988	.697	-0.050950	.035750
		TA-C	-0.001800	.0187988	.926	-0.045150	.041550
	TA-C	PTA	.022333	.0187988	.269	-0.021017	.065683
		TA kasar	-0.005800	.0187988	.766	-0.049150	.037550
		TA-R	.001800	.0187988	.926	-0.041550	.045150
k2model3B	PTA	TA kasar	-0.346500	.4408643	.455	-1.363135	.670135
		TA-R	-1.072367*	.4408643	.041	-2.089001	-.055732
		TA-C	-0.051967	.4408643	.909	-1.068601	.964668
	TA kasar	PTA	.346500	.4408643	.455	-.670135	1.363135
		TA-R	-.725867	.4408643	.138	-1.742501	.290768
		TA-C	.294533	.4408643	.523	-.722101	1.311168
	TA-R	PTA	1.072367*	.4408643	.041	.055732	2.089001
		TA kasar	.725867	.4408643	.138	-.290768	1.742501
		TA-C	1.020400*	.4408643	.049	.003765	2.037035
	TA-C	PTA	.051967	.4408643	.909	-.964668	1.068601
		TA kasar	-.294533	.4408643	.523	-1.311168	.722101
		TA-R	-1.020400*	.4408643	.049	-2.037035	-.003765
k3model3B	PTA	TA kasar	-0.002050	.0019931	.334	-0.006646	.002547
		TA-R	-0.001914	.0019931	.365	-0.006510	.002683
		TA-C	-0.000300	.0019931	.884	-0.004896	.004297
	TA kasar	PTA	.002050	.0019931	.334	-0.002547	.006646
		TA-R	.000136	.0019931	.947	-0.004460	.004732
		TA-C	.001750	.0019931	.406	-0.002846	.006346
	TA-R	PTA	.001914	.0019931	.365	-0.002683	.006510
		TA kasar	-0.000136	.0019931	.947	-0.004732	.004460
		TA-C	.001614	.0019931	.441	-0.002982	.006210
	TA-C	PTA	.000300	.0019931	.884	-0.004297	.004896
		TA kasar	-0.001750	.0019931	.406	-0.006346	.002846



TA-R	-.001614	.0019931	.441	-.006210	.002982
------	----------	----------	------	----------	---------

Based on observed means.

The error term is Mean Square(Error) = 5.959E-6.

*. The mean difference is significant at the ,05 level.

Kesimpulan :

Tabel Multivariate Test menunjukkan bahwa nilai “sig” 0,259 yang berarti nilainya $> 0,05$. Nilai $\text{sig} > 0,05$ menunjukkan bahwa nilai konstanta kecepatan reaksi tidak berbeda nyata terhadap jenis TA yang direaksikan. Tidak ada perbedaan yang signifikan secara statistik terhadap nilai konstanta kecepatan reaksi kelima model terhadap jenis TA yang direaksikan, $F(24, 3,5) = 2,178$, $p < 0,259$; $\Lambda \text{ Wilk} = 0,000$, parsial $\eta^2 = 0,931$