

POTENSI PEMBENTUKAN ASAM NITRAT DARI PENANGKAPAN UDARA BEBAS MELALUI PLASMA DISCHARGE

Adi Waskito^{1*}, Herkuswyna Isnaniyah Wahab², Anisya Lisdiana² dan Monna Rozana³

¹ Research Center Smart Mechatronics, National Research and Innovation Agency (BRIN)

² Research Center for Geological Resource, National Research and Innovation Agency (BRIN)

³ Research Center for Environment and Clean Technology,

National Research and Innovation Agency (BRIN)

Jl. Sangkuriang, Bandung 40135.

*Email: otiksawida@gmail.com

Abstrak

Asam nitrat atau HNO_3 merupakan salah satu produk penting bagi pelaku industri, karena dapat digunakan untuk bahan baku proses pembuatan pupuk, industri tekstil, bahan peledak dan sebagai bahan pemurnian logam. Salah satu proses pembuatan asam nitrat yaitu dengan menggunakan proses *ostwald*, akan tetapi proses ini menghasilkan berbagai macam limbah yang merugikan untuk lingkungan. Pada percobaan ini, reaktor plasma discharge berbahan baku udara bebas diberikan variasi parameter yaitu jarak antar elektroda 0,5 cm dan 1 cm, tegangan 4,8 kV dan 6 kV, serta laju aliran udara 0,2 L/m, 0,4 L/m, dan 1 L/m. Semakin besar jarak elektroda, tegangan, dan waktu akan menurunkan pH dan meningkatkan konsentrasi nitrat di air penampungan. Lain halnya dengan laju alir yang semakin besar akan memperoleh konsentrasi nitrat lebih sedikit. Nilai konsentrasi nitrat tertinggi sebesar 21,94 ppm (pH=2,9) diperoleh dengan perlakuan berupa jarak elektroda 1 cm, laju aliran udara 0.2 L/m, tegangan 6kV dan waktu treatment selama 40 menit. Reaktor plasma dapat menghasilkan nitrat cair yang asam sehingga berpotensi dalam pembentukan asam nitrat, namun perlu penelitian lebih lanjut.

Kata kunci: asam, laju alir, nitrat, plasma, udara

1. PENDAHULUAN

Asam nitrat merupakan salah satu bahan baku penting yang digunakan pada industri pupuk, tekstil, farmasi, plastik, dan bahan peledak. Produksi asam nitrat pada skala industri umumnya melalui proses *Ostwald* yaitu oksidasi ammonia yang berasal dari proses *Haber Bosch*. Proses ini membutuhkan konsumsi energi yang tinggi dan kurang ramah lingkungan sehingga metode alternatif untuk produksi asam nitrat melalui fiksasi nitrogen terus dikembangkan, dimana salah satunya melalui fiksasi oksidatif elektrokimia dari molekul nitrogen untuk mendorong reaksi endotermik pada suhu ruang untuk pembentukan ion nitrat (Anand dkk. 2021).

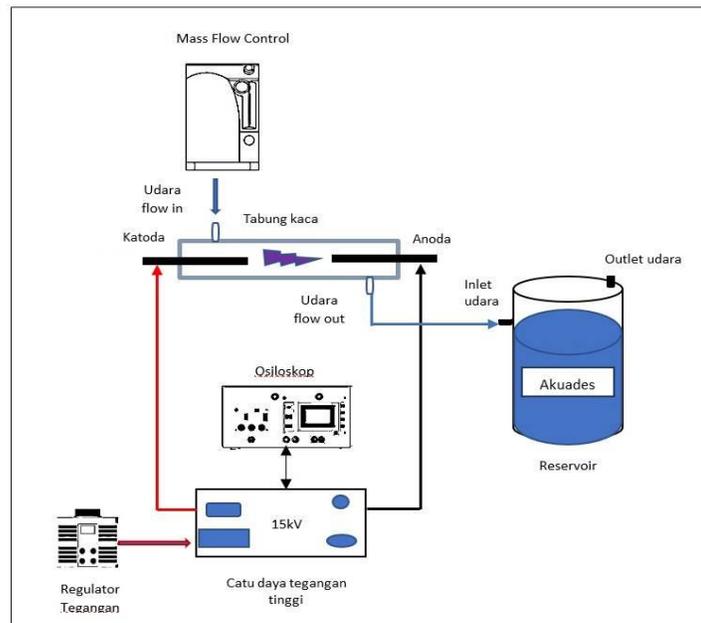
Fiksasi nitrogen dengan metode plasma bersuhu rendah memiliki beberapa kelebihan diantaranya dapat dilakukan dalam skala kecil dengan parameter dan kondisi reaksi yang fleksibel dan mudah dikontrol, dan memiliki efisiensi energi yang lebih baik pada suhu ruang dan tekanan atmosfer. Plasma secara langsung digunakan untuk mengoksidasi udara bebas yang mengandung campuran nitrogen dan oksigen untuk memproduksi spesi NO_x yang kemudian menjadi bentuk produk yang bernilai seperti asam nitrat dan ammonium nitrat (Chen dkk. 2021).

Reactive Oxygen and Nitrogen species (RONS) yang mengandung air yang diproduksi dari plasma disebut *Plasma-activated water (PAW)*. PAW disiapkan melalui paparan dari plasma non-termal yang diproduksi dari lucutan korona arus searah (DC-positif) yang mendorong lucutan pulsa berulang. Aktivasi air dilakukan pada atmosfer udara bebas yang mengandung nitrogen, oksigen, karbondioksida, dan argon. Keasaman dari PAW tergantung dari keadaan atmosfer di sekitar lucutan yang biasa dianggap sebagai Asam nitrat (HNO_3), dengan kemungkinan campuran asam nitrit (HNO_2) dianggap dapat diabaikan, dimana mempertimbangkan bahwa HNO_2 terdekomposisi secara tidak proporsional dalam beberapa menit. Jumlah asam yang terkandung akan tinggi dengan keberadaan nitrogen seperti di udara bebas (Julák dkk. 2018; Lee dkk. 2021).

Spesi teraktivasi nitrogen bereaksi secara berbeda dengan H₂O sehingga reaksi oksidasi yang terjadi dapat diatur dengan mengontrol spesi nitrogen teraktivasi melalui variasi jarak lokus lucutan dan lokus reaksi (permukaan fasa air) dimana ketika jaraknya dekat, spesi N yang reaktif dapat bereaksi secara langsung dengan H₂O melalui reaksi oksidasi untuk membentuk asam nitrat (Sakakura dkk. 2020). Konsentrasi total dari NO_x meningkat secara linear dengan waktu aktivasi plasma sehingga sehingga ada fleksibilitas untuk mengatur input yang dibutuhkan. Sejumlah reaksi terjadi kontak antara spesi NO_x dengan air. NO yang dihasilkan kemudian dioksidasi menjadi NO₂ dan reaksi NO₂ dengan OH radikal dapat menghasilkan asam nitrat. Plasma udara sendiri menghasilkan efek keasaman. Peningkatan laju aliran gas atau udara juga memberikan efek positif, selain beberapa faktor yang disebutkan sebelumnya seperti posisi elektroda, input tegangan dan frekuensi, jarak antara plasma dan permukaan air serta kualitas dari air yang digunakan, seperti konduktivitasnya dapat mempengaruhi proses fiksasi nitrogen yang terjadi (Sun dkk. 2021; Park dkk. 2013). Pada penelitian kali ini dilakukan optimasi parameter laju aliran udara, input tegangan, dan durasi perlakuan, dan jarak aktif elektroda terhadap konsentrasi asam nitrat yang dihasilkan.

2. METODE PENELITIAN

Percobaan ini dilakukan dengan memanfaatkan teknologi plasma discharge seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1, dimana komposisi peralatan dalam percobaan ini terdiri dari prototipe reaktor plasma, catu daya tegangan tinggi, probe tegangan tinggi, multimeter digital, elektroda tungsten, osiloskop, rotameter, pompa udara, wadah penampung, akuades dan udara. Udara bebas ditangkap menggunakan pompa udara kemudian dikontrol laju aliran menggunakan rotameter, setelah itu udara dialirkan kedalam reaktor plasma discharge, hasil udara yang telah terplasma dilarutkan kedalam wadah penampung yang berisi akuades dengan pH awal 5,8. Percobaan dilakukan dengan menggunakan beberapa parameter yaitu jarak elektroda, variasi tegangan, laju aliran udara dan lama waktu treatment. Tegangan yang digunakan yaitu 4,8 kV dan 6 kV, sedangkan untuk laju aliran udara menggunakan 0,2L/m, 0,4L/m dan 1L/m. Proses peradiasian plasma diberlakukan 3 variasi lama waktu yang dimulai dari 20, 30, 40 menit. Didapatkan 18 data pengamatan hasil uji dari faktorial 2x3x3 desain parameter yang digunakan.



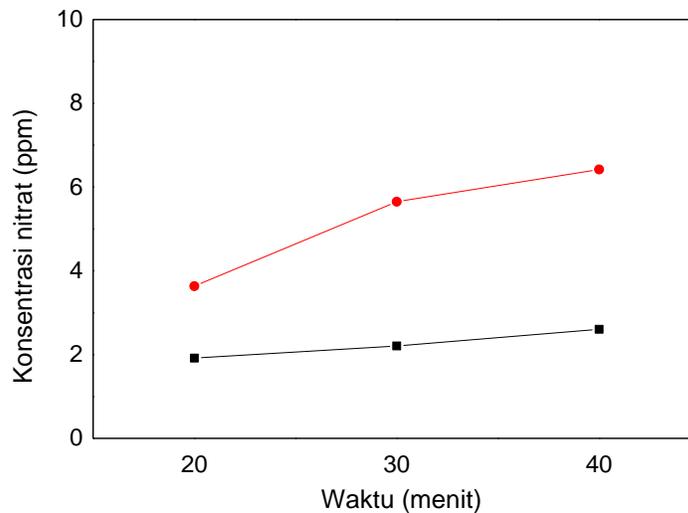
Gambar 1. Skema Reaktor Plasma

Hasil akuades di wadah penampung setelah perlakuan diuji pH dengan pH meter dan konsentrasi nitrat dengan spektrofotometer. Pengukuran konsentrasi nitrat dilakukan berdasarkan metode SNI 01-3554-2006 (Badan Standardisasi Nasional 2006). Sebanyak 10 mL sampel di encerkan ke labu 50 mL dengan penambahan akuades sampai batas. Kemudian larutan tersebut ditambahkan 1 mL HCL 1 N, dikocok, dan di diamkan 10 menit. Larutan baik standart dan sampel uji diukur dengan spektrofotometer pada panjang gelombang 220 nm dan 275 nm. Konsentrasi nitrat (ppm) ditentukan melalui selisih pembacaan dari absorben di panjang gelombang 220 nm dan 275 nm.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Pengaruh jarak elektroda terhadap produksi nitrat

Pada percobaan ini pembentukan plasma discharge dilakukan dengan cara memberikan tegangan tinggi AC (*alternating current*) ke 2 buah batang elektroda yang bersifat anoda dan katoda yang diberikan jarak, dimana pada percobaan ini jarak antar elektroda yaitu 0,5 cm dan 1cm. Konsentrasi nitrat pada laju aliran udara bebas (1 L/m) dan tegangan (6 kV) tetap dengan jarak elektroda 0,5 cm dan 1 cm ditunjukkan pada Gambar 1. Plasma dengan jarak elektroda 0,5 cm dan 1 cm selama 20 menit menghasilkan nitrat sebesar 1,92 ppm dan 3,64 ppm secara berurutan. Hal ini menunjukkan bahwa semakin lebar jarak elektroda maka nitrat yang dihasilkan lebih besar. Berdasarkan penelitian Veeraiah dkk. (2019), jarak elektroda yang lebih lebar menghasilkan plasma discharge yang lebih stabil karena keberadaan intensitas spesies oksigen reaktif, hidroksil radikal, dan spesies nitrogen yang lebih besar. Peningkatan jumlah konsentrasi nitrat pada plasma dengan jarak elektroda 1 cm terhadap plasma dengan jarak elektroda 0,5 cm selama 40 menit mencapai 146%.

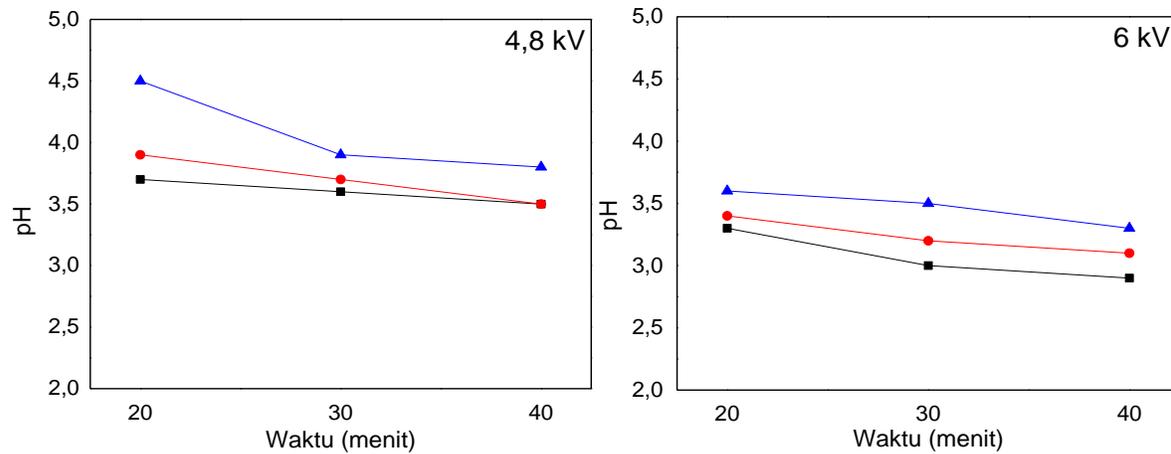


Gambar 1. Konsentrasi nitrat pada laju aliran udara 1 L/menit dan tegangan 6 kV selama 20,30, dan 40 menit dengan jarak elektroda 0,5 cm (—■—) dan 1 cm (—●—)

3.2. Penurunan nilai pH

Pembentukan plasma dengan jarak elektroda 1 cm mulai terjadi ketika tegangan yang diberikan sebesar 4,8 kV, ketika tegangan yang diberikan dibawah 4,8 kV plasma tidak terbentuk. Tegangan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu 4,8 kV dan 6 kV. Pengaruh nilai pH terhadap pemberian variasi tegangan, lama waktu dan laju aliran udara ditunjukkan pada Gambar 2. Reaktor plasma menurunkan pH akuades pada wadah penampungan dari 5,8 menjadi asam. Hal ini dikarenakan pembentukan asam nitrat dari spesies nitrogen berupa NO_2 dan NO dalam air (Rac-Rumijowska dkk. 2020). Spesies radikal NO bereaksi dengan O_2 atau HO_2 radikal, dan NO_2 bereaksi dengan radikal OH membentuk peroksinitrit. Setelah terbentuk di permukaan air, peroksinitrit mengalami berbagai reaksi. Peroksinitrit kemudian meluruh menjadi OH dan NO_2 radikal. Namun nitrit tidak stabil dan akan terurai menjadi NO^* dan NO_2^*

pada konsentrasi asam $\text{pH} < 3,5$ membentuk asam nitrat (Chen dkk. 2021). Penurunan pH pada yang terjadi pada larutan yang telah diberikan plasma berkaitan dengan pembentukan HNO_2 , HNO_3 , dan H_3O^+ dimana pembentukan asam nitrat dari spesi nitrogen reaktif yang dihasilkan plasma merupakan sumber utama dari pengasaman larutan, dalam penelitian ini akuades (Oehmigen dkk. 2010; Ercan dkk. 2016).

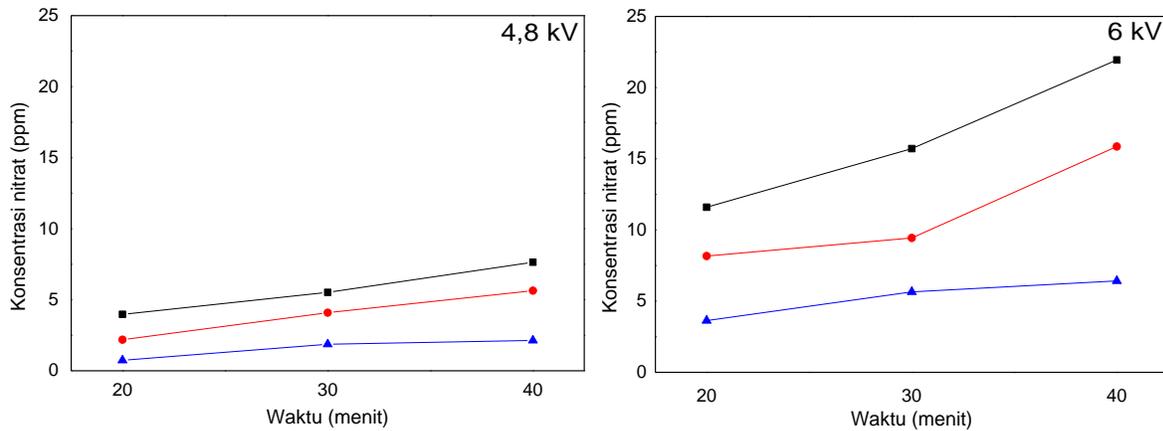


Gambar 2. Pengaruh laju aliran udara 0,2 L/m (■), 0,4 L/m (●), 1 L/m (▲) dan tegangan terhadap pH pada waktu perlakuan 20, 30, dan 40 menit.

Gambar 2 menunjukkan bahwa besaran nilai tegangan yang diberikan mempengaruhi nilai pH yang dihasilkan. Terlihat bahwa pada tegangan 4,8 kV dengan lama waktu percobaan selama 20 menit dengan aliran laju udara 0,2 L/m nilai pH yang didapat sebesar 3,7, sedangkan ketika waktu perlakuan ditambah menjadi 30 menit dan 40 menit nilai pH yang didapat berturut-turut sebesar 3,6 dan 3,5. Kemudian, ketika laju aliran udara dirubah menjadi 0,4 L/m dengan waktu percobaan berturut-turut selama 20, 30, 40 menit hasil nilai pH yang didapat yaitu 3,9, 3,7 dan 3,5. Selanjutnya ketika laju aliran udara dirubah ke 1 L/m dengan lama waktu percobaan yang sama hasil pH yang didapat sebesar 4,5, 3,9, 3,8. Hal ini menunjukkan bahwa nilai pH dipengaruhi oleh besaran laju aliran udara dan lamanya waktu percobaan. Larutan semakin asam dengan pemberian tegangan 6 kV, ditandai dengan nilai pH larutan yang lebih rendah dibandingkan pemberian tegangan 4,8 kV. Penurunan pH larutan mencapai 2,9 pada laju alir 0,2 L/m selama 40 menit. Selain penurunan pH, aliran udara yang masuk ke penampung air mengalami kenaikan suhu akibat akumulasi aliran molekul udara yang terionisasi oleh plasma discharge.

3.3. Pengaruh laju aliran udara dan besar tegangan terhadap konsentrasi nitrat

Analisis kandungan nitrat dilakukan pada sampel yang sama dari wadah penampungan yang telah dilakukan pengukuran nilai pH. Parameter perlakuan percobaan ini sama dengan yang dilakukan untuk nilai pH yaitu perubahan tegangan, laju aliran udara dan lama waktu treatment. Hasil percobaan ditunjukkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Pengaruh laju aliran udara 0,2 L/m (—■—), 0,4 L/m (—●—), 1 L/m (—▲—) dan besar tegangan terhadap konsentrasi nitrat pada waktu perlakuan 20, 30, dan 40 menit.

Dari Gambar 3. menunjukkan bahwa produksi nitrat mengalami peningkatan seiring dengan perubahan kenaikan tegangan dan waktu pengujian dalam keadaan laju aliran konstan terus menerus. Diperlihatkan ketika menggunakan tegangan 4,8kV dengan waktu percobaan selama 20 menit dengan laju aliran udara 0,2 L/m didapat konsentrasi nitrat sebesar 3,97 ppm. kemudian pada 30 menit dan 40 menit konsentrasi nitrat yang dihasilkan sebesar 5,52 ppm dan 7,64 ppm ada peningkatan produksi nitrat seiring dengan penambahan waktu peradiasian plasma discharge. Selanjutnya, ketika laju aliran udara dinaikan berturut-turut menjadi 0,4 L/m dan 1L/m dengan perlakuan waktu yang sama secara terus-menerus selama 40 menit, hasil yang didapat mengalami penurunan dimana konsentrasi nitrat dengan laju aliran 0,4 L/m sebesar 5,64 ppm dan laju aliran 1L/m diperoleh 2,13 ppm. Sedangkan ketika tegangan dirubah menjadi 6 kV lama percobaan 20 menit dalam kondisi laju aliran yang sama sebesar 0,2L/m produksi nitrat meningkat menjadi 11,6 ppm dan ketika waktu percobaan ditambah menjadi 30 menit dan 40 menit konsentrasi nitrat menjadi 15, 71 ppm dan 21, 95 ppm. Disimpulkan bahwa kadar nitrat bertambah selain dipengaruhi oleh penambahan waktu percobaan juga dipengaruhi oleh perubahan tegangan dengan kondisi laju aliran udara konstan. Hal ini disebabkan karena adanya peningkatan tegangan gas pengion yang melewati celah elektroda pembangkitan plasma dimana kenaikan tegangan yang diberikan pada reaktor membuat peningkatan radiasi plasma dan mempengaruhi laju proses reaksi dalam meningkatkan hasil produksi dimana hal ini sesuai dengan yang telah diteliti oleh Supeno dan Kruus (2000).

Dari hasil pengamatan kedua percobaan menunjukkan bahwa konsentrasi nitrat yang dihasilkan berbanding terbalik dengan derajat nilai pH dimana konsentrasi nitrat mengalami kenaikan sedangkan nilai pH mengalami penurunan dalam kondisi tegangan, waktu perlakuan dan laju aliran yang sama. Parameter perlakuan plasma mempengaruhi jumlah dan bentuk spesi yang dihasilkan yang ditunjukkan dengan penurunan nilai pH larutan. Penurunan pH linear dengan penambahan waktu perlakuan plasma. Hal ini sejalan dengan semakin besarnya konsentrasi nitrat yang terukur pada waktu perlakuan selama 40 menit yang dilakukan pada penelitian ini. Kondisi optimum untuk pembentukan spesi nitrat didapatkan dengan input tegangan yang lebih besar dan laju aliran udara yang lebih rendah. Konsentrasi nitrat tertinggi pada penelitian ini mencapai 21,95 ppm dan pH larutan 2,9 dengan perlakuan tegangan 6 kV, laju aliran 0,2 L/menit dan waktu perlakuan 40 menit.

4. KESIMPULAN

Dalam percobaan ini, plasma discharge diujikan untuk menghasilkan pH rendah dan nitrat dari N₂ udara bebas untuk dilihat dalam memenuhi potensi menjadi asam nitrat. Hasil percobaan menunjukkan bahwa nilai pH dan produksi nitrat atau NO₃ dipengaruhi oleh besarnya perubahan variasi jarak

elektroda, laju udara, besar tegangan, dan waktu treatment. Data memperlihatkan bahwa kadar nitrat mengalami kenaikan linier akan tetapi berbanding terbalik dengan nilai pH dalam keadaan kondisi jarak elektroda, tegangan lama waktu perawatan yang semakin besar. Lain halnya dengan laju udara yang semakin besar justru menghasilkan konsentrasi nitrat yang lebih kecil. Produksi tertinggi sebesar 2,95 ppm dengan kadar pH 2,9 didapatkan ketika keadaan beroperasi tegangan 6kV dengan laju aliran udara 0,2 L/menit dan waktu perlakuan 40 menit. Perlu dilakukan studi lebih lanjut terkait potensi produksi asam nitrat dengan merubah atau menambah parameter dan analisis yang telah diteliti saat ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Anand, M., Abraham, C.S. & Nørskov, J.K., 2021. Electrochemical oxidation of molecular nitrogen to nitric acid-towards a molecular level understanding of the challenges. *Chemical Science*, 12(18), pp.6442–6448.
- Badan Standardisasi Nasional, 2006. Cara uji air minum dalam kemasan. In *SNI 01-3554-2006*. pp. 10–11.
- Chen, H. et al., 2021. Review of low-temperature plasma nitrogen fixation technology. *Waste Disposal and Sustainable Energy*, 3(3), pp.201–217. Available at: <https://doi.org/10.1007/s42768-021-00074-z>.
- Ercan, U.K. et al., 2016. Chemical Changes in Nonthermal Plasma-Treated N-Acetylcysteine (NAC) Solution and Their Contribution to Bacterial Inactivation. *Scientific Reports*, 6(February), pp.1–13. Available at: <http://dx.doi.org/10.1038/srep20365>.
- Julák, J. et al., 2018. Contribution to the Chemistry of Plasma-Activated Water. *Plasma Physics Reports*, 44(1), pp.125–136.
- Lee, G.J. et al., 2021. Nitrate capture investigation in plasma-activated water and its antifungal effect on *Cryptococcus pseudolongus* cells. *International Journal of Molecular Sciences*, 22(12773), pp.1–15.
- Oehmigen, K. et al., 2010. The role of acidification for antimicrobial activity of atmospheric pressure plasma in liquids. *Plasma Processes and Polymers*, 7(3-4), pp.250–257.
- Park, D.P. et al., 2013. Reactive nitrogen species produced in water by non-equilibrium plasma increase plant growth rate and nutritional yield. *Current Applied Physics*, 13(SUPPL.1), pp.1–11. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2012.12.019>.
- Rac-Rumijowska, O. et al., 2020. Plasma jets fabricated in low-temperature cofired ceramics for gold nanoparticles synthesis. *Materials*, 13(3191), pp.1–17.
- Sakakura, T. et al., 2020. Nitrogen Fixation in a Plasma/Liquid Interfacial Reaction and Its Switching between Reduction and Oxidation. *Journal of Physical Chemistry C*, 124(17), pp.9401–9408.
- Sun, J. et al., 2021. A hybrid plasma electrocatalytic process for sustainable ammonia production. *Energy and Environmental Science*, 14(2), pp.865–872.
- Supeno & Kruus, P., 2000. Sonochemical formation of nitrate and nitrite in water. *Ultrasonics Sonochemistry*, 7(3), pp.109–113.
- Veeraiah, J., Zaaba, S.K. & Mustaffa, M.T., 2019. Characterization of plasma based on the electrode size of atmospheric pressure plasma jet (APPJ). *Journal of Physics: Conference Series*, 1372(1), pp.1–7.