

STUDI PROSES AGREGASI AIR DALAM BAHAN BAKAR DIESEL MENGUNAKAN SIMULASI DINAMIKA MOLEKUL COARSE GRAIN

Khabib Khumaini¹⁾, Mohammad Koyimatu²⁾, Tegar Nurwahyu Wijaya³⁾

1) Program Studi Kimia, Universitas Pertamina

2) Program Studi Ilmu Komputer, Universitas Pertamina

3) Program Studi Kimia, Universitas Pertamina

E-mail: khabib.khumaini@universitaspertamina.ac.id (corresponding authors)

ABSTRACT

Presence of water in diesel can improve the combustion efficiency and reduce NO_x and SO_x emission. A small portion of non-ionic surfactants is required to prevent aggregation and separation water from diesel. Thus, coarse grain molecular dynamic simulation was conducted to study aggregation process of water in dodecane with absence and presence of non-ionic surfactants. The simulation was performed at 300 K and 1 atm using GROMACS 2016 with martini force field v2.2ref for 1500 ns. The analysis of simulation coordinate show that aggregation process occurred in both condition. However, the presence of non-ionic surfactants in surface of water aggregate prevents the aggregation process further. Hence, water aggregation in presence of surfactants is slower and incompleted. Furthermore, this method can be used to develop new non-ionic surfactants to stabilize water in diesel.

Keywords: *Water in Diesel, Coarse Grain, Molecular Dynamic, Non-Ionic Surfactants*

ABSTRAK

Keberadaan air dalam diesel dapat meningkatkan efisiensi pembakaran dan mengurangi emisi gas NO_x dan SO_x. Untuk mencegah pembentukan agregat dan pemisahan antara air dan diese maka sejumlah kecil non-ionik surfaktan ditambahkan. Oleh karena itu, penelitian yang telah dilakukan bertujuan untuk mempelajari proses agregasi air dalam diesel dalam kondisi tanpa/dengan non-ionik surfaktan menggunakan simulasi dinamika molekul coarse grain. Simulasi dilakukan pada suhu 300 K dan tekanan 1 atm menggunakan program GROMACS 2016 dan force field martini v2.2ref selama 1500 ns. Analisis hasil simulasi menunjukkan bahwa proses agregasi berlangsung pada kondisi tanpa/dengan surfaktan. Akan tetapi, keberadaan surfaktan di permukaan agregat air mencegah proses agregasi berlanjut. Selain itu, metode ini dapat digunakan untuk mengembangkan non-ionik surfaktan baru untuk menstabilkan air dalam diesel.

Kata kunci: *Air dalam diesel, coarse grain, simulasi dinamika molekul, non-ionik surfaktan.*

1. PENDAHULUAN

Diesel banyak digunakan sebagai bahan bakar yang membutuhkan tenaga besar. Akan tetapi, pembakaran diesel banyak menghasilkan emisi gas buang berupa NO_x dan SO_x yang dapat mencemari udara. Salah satu metode untuk mengurangi NO_x dan SO_x dalam gas buang adalah dengan menambahkan sedikit komponen air dalam diesel [1]. Adanya air dalam diesel membuat pembakaran diesel lebih merata dan sempurna sehingga jumlah oksida nitrogen dan sulfur yang dihasilkan berkurang [2].

Ada beberapa cara menambahkan air dalam diesel yaitu penambahan air langsung ke *chamber* pembakaran melalui pen-injeksi, mencampurkan udara dengan uap air, dan melalui emulsi air dalam diesel [3]. Zat Pengemulsi yang digunakan untuk sistem air dalam diesel adalah non-ionik surfaktan seperti *sorbitan monooleate*, *polyethylene glycol*, *gemin*, dan *polyoxyethylene nonylphenyl ether* [3]. Non-ionik surfaktan memiliki keunggulan karena dapat mencegah korosi dan bertindak sebagai zat anti beku [4]. Oleh sebab itu, penelitian ini bertujuan untuk menganalisis pembentukan agregat air dalam diesel dalam kondisi tanpa dan dengan non-ionik surfaktan. Hasil dari simulasi yang dilakukan dapat menjadi salah satu panduan dalam mendesain surfaktan untuk emulsi air dalam diesel.

Secara molekuler ada beberapa simulasi yang dilakukan mempelajari sistem emulsi air dan alkana termasuk dekana dan dodekana yang merupakan komponen utama diesel [5]–[7]. Akan tetapi, metode yang digunakan adalah *all atom* atau *united atom simulation*. Akibatnya, sistem simulasi yang telah dilakukan berukuran kecil dan waktu simulasinya singkat sehingga tidak dapat proses agregasi air dalam diesel secara sempurna. Oleh karena itu, pada penelitian ini metode yang digunakan adalah *coarse grain* simulasi dinamika molekul. Metode ini memiliki keunggulan dapat meng-simulasi sistem lebih besar dan rentang waktu lebih lama [8].

2. METODOLOGI

2.1 Persiapan Model Struktur Dodekana (Diesel)

Salah satu komponen utama dalam diesel adalah dodekana. Oleh karena itu, pada simulasi ini, molekul yang akan disimulasi adalah dodekana. Model struktur dodekana *coarse grain* dibuat berdasarkan model dodekana *united atom*.

Struktur dan topologi *united atom* dodekana diperoleh dari <https://atb.uq.edu.au/database> dengan kode IRSP [9]. Sebanyak 1377 molekul dodekana dalam kotak ukuran 8 nm x 8 nm x 8 nm dibuat menggunakan program *insert-molecule* dari GROMACS. Sistem selanjutnya diminimisasi dengan toleransi sebesar 10 kJ/mol nm. Kotak dodekana yang sudah diminimisasi selanjutnya diekuilibrasi NVT selama

100 ps yang dilanjutkan NPT selama 100 ps. Kemudian, sistem dodekana disimulasi selama 10 ns. Semua simulasi menggunakan program GROMAC 2016 dengan *cut off* interaksi Coulomb dan Van der Waals sebesar 1.2 nm, PME, dan *periodic boundary xyz* [10]. Analisis simulasi dilakukan dengan menghitung parameter fisik : densitas dan kalor jenis menggunakan GROMACS energy dan dos dan dibandingkan dengan hasil eksperimen [11]. Pembuatan model *coarse grain* dodekana dari hasil simulasi model *united atom* menggunakan teknik AA-to-GC *mapping* untuk *force field* Martini versi 2.2 [12].

Validasi model dodekana *coarse grain* membandingkan parameter fisik hasil simulasi 37.179 molekul dodekana dalam kotak berukuran 24 nm x 24 nm x 24 nm selama 1500 ns. Simulasi dilakukan menggunakan GROMACS 2016 [10] dan *force field* Martini versi 2.2 [12]. Analisis dilakukan berupa analisis visual menggunakan program VMD versi 1.9.3 [13], massa jenis dan kalor jenis [11].

2.2 Simulasi Air dalam Diesel Tanpa Surfaktan

Model struktur air (5% w/w) dalam diesel dibuat campuran 4000 partikel model air *coarse grain* dan 34.378 partikel dodekana *coarse grain* dalam box 24 nm x 24 nm x 24 nm menggunakan . Setiap 1 model partikel air *coarse grain* tersusun atas 4 molekul air. Simulasi dilakukan selama 1500 ns menggunakan GROMACS 2016 [2] dan *force field* Martini versi 2.2.[12]. Analisis dilakukan berupa analisis visual menggunakan program VMD versi 1.9.3 [13], massa jenis dan kalor jenis.

2.3 Simulasi Air dalam Diesel Dengan Non-ionik surfaktan

Non-ionik surfaktan yang digunakan dalam simulasi adalah alkil - polietilen glikol (E05). Parameter dan model alkil-PEG05 menggunakan parameter yang telah dipublikasi sebelumnya [14], [15] . Model struktur air (5% w/w) dan alkil-PEG (2% w/w) dibuat campuran 4000 partikel model air *coarse grain*, 300 molekul non-ionik surfaktan, dan 33.581 partikel dodekana *coarse grain* dalam box 24 nm x 24 nm x 24 nm menggunakan. Setiap 1 model partikel air *coarse grain* tersusun atas 4 molekul air. Simulasi dilakukan selama 1500 ns menggunakan GROMACS 2016 [10] dan *force field* Martini versi 2.2.[12] . Analisis dilakukan berupa analisis visual menggunakan program VMD versi 1.9.3[13], massa jenis dan kalor jenis.

2.4 Analisis pembentukan agregat hasil simulasi

Pembentukan agregat air dalam diesel pada kedua sistem dilakukan dengan program clusterize dari GROMACS 2016 dan visualisasi menggunakan VMD. Untuk mengatasi *periodic boundary* saat visualisasi di VMD, maka box hasil simulasi

ditransalasi menggunakan program editconf dan trjconv dari GROMACS 2016. Semua grafik dibuat menggunakan R [16] dengan *library* ggplot2 [17] dengan IDE RStudio [18].

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Tahap paling penting dalam simulasi dinamika molekul adalah validasi parameter yang digunakan. Salah satu metode yang paling umum adalah membandingkan hasil simulasi dengan hasil eksperimen. Oleh karena itu, parameter fisik hasil simulasi baik dodekana *united atom* maupun *coarse grain* model dibandingkan dengan referensi yang telah dipublikasikan sebelumnya sebagaimana Tabel 1.

Tabel 1 Perbandingan Sifat Fisik Dodekana Hasil Simulasi dan Eksperimen

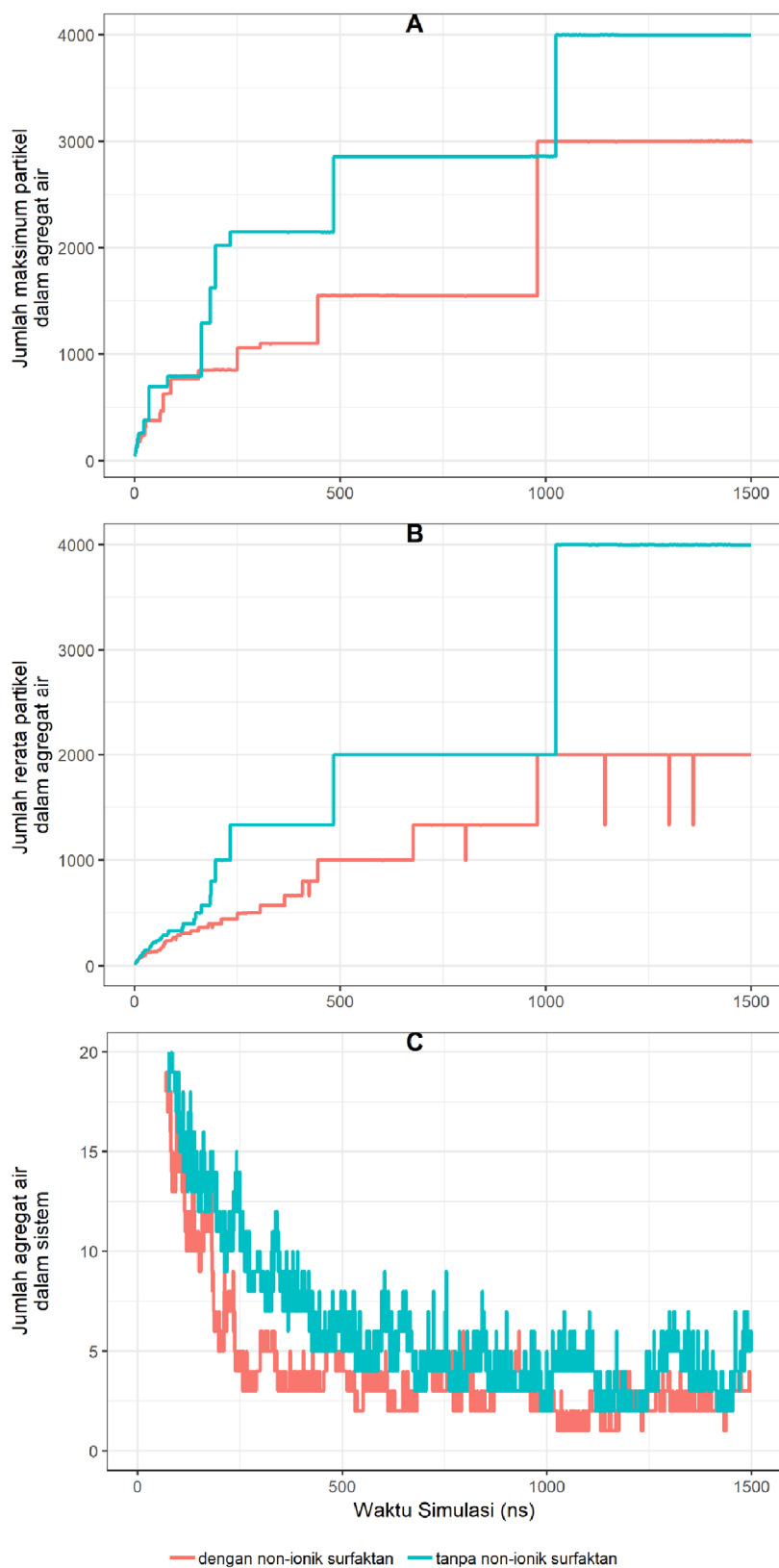
Parameter Fisik	Dodekana		
	United atom model	Coarse grain model	Referensi
Massa jenis	0.757 g/mL pada suhu 300 K	0.774 g/mL pada suhu 300 K	0.746 g/mL pada suhu 298 K [19]
Kalor Jenis	1.61 J/gK pada suhu 300 K	0.94 J/gK pada suhu 300 K	2.268 J/gK pada suhu 323 K [20]

Berdasarkan data sifat fisik pada Tabel 1, massa jenis kedua model hampir sama dengan data eksperimen. Hal ini menandakan bahwa interaksi antar molekul pada kedua model telah sesuai dengan hasil eksperimen. Hal yang berbeda pada parameter kalor jenis yaitu terdapat perbedaan cukup besar, terutama di model *coarse grain* meskipun masih di rentang nilai yang sama. Dikarenakan pembentukan agregat merupakan akibat dari interaksi antar molekul maka model *coarse grain* dodekana dapat digunakan untuk tahap selanjutnya.

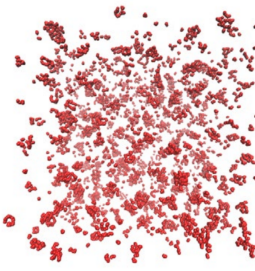
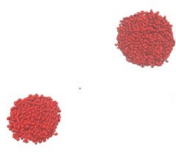
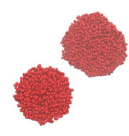
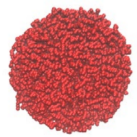
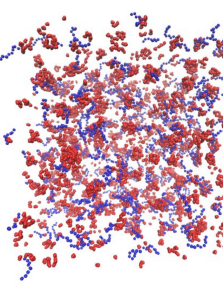
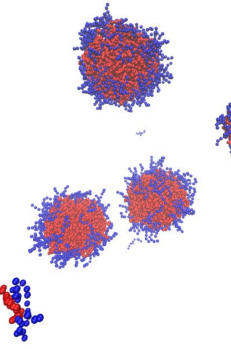
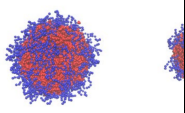
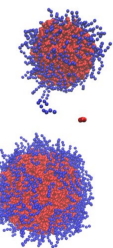
Pembentukan agregat molekul air pada diesel selama simulasi 1.500 ns baik dalam kondisi ada dan tidak ada non-ionik surfaktan tersaji pada Gambar 1. Semakin stabil sistem air dalam diesel maka semakin sedikit agregat yang terbentuk sehingga ukuran rata-rata agregat air juga semakin kecil. Gambar 1 menunjukkan sangat jelas bahwa sepanjang simulasi ukuran agregat semakin besar dan jumlah agregat semakin sedikit. Hal ini disebabkan terjadi penggabungan agregat air disebabkan untuk menurunkan tegangan permukaan antara air dan diesel. Selain itu, ukuran rata-rata dan ukuran maksimum agregat air dalam diesel dalam keadaan ada non-ionik surfaktan sepanjang simulasi lebih kecil dibandingkan tanpa non-ionik surfaktan

(Gambar 1A dan B). Hal ini menunjukkan bahwa non-ionik surfaktan yang dalam simulasi menstabilkan sistem emulsi air dalam diesel. Fenomena ini juga dapat dilihat dari jumlah agregat air dalam diesel yang lebih banyak ketika ada non-ionik surfaktan dibandingkan tanpa ada non-ionik surfaktan (Gambar 1C). Pada akhir simulasi, ukuran agregat air dalam diesel ketika tanpa non-ionik surfaktan telah mencapai maksimum yaitu 4000 partikel model air. Hal ini menandakan ketiak tanpa non-ionik surfaktan, air dan diesel memisah secara sempurna saat simulasi berlangsung sekitar 1.100 ns. Adapun, keberadaan non-ionik surfaktan menjaga pemisahan air dengan diesel. Hal ini terlihat pada akhir simulasi ukuran maksimum agregat masih sekitar 3000 partikel model air dengan rerata jumlah partikel per agregat sebesar 2000 buah.

Proses pembentukan agregat air dalam diesel saat tidak ada dan ada non-ionik surfaktan dapat diamati berdasarkan hasil visualisasi koordinat simulasi menggunakan program VMD sebagaimana tersaji pada Gambar 2. Pada keadaan tanpa non-ionik surfaktan, proses pembentukan agregat air berlangsung lebih cepat dan sempurna dibandingkan dengan adanya non-ionik surfaktan. Hal ini bersesuaian dengan kelarutan air yang rendah dalam dodekana. Pada keadaan ada non-ionik surfaktan, proses pembentukan agregat tetap terjadi, namun dengan laju lebih lambat dan tidak sempurna karena seluruh air tidak benar-benar menyatu. Keberadaan non-ionik surfaktan di permukaan agregat air menjaga agar agregat-agregat air tidak saling menyatu. Selain itu, semakin besar persentase permukaan agregat air yang ditutupi oleh non-ionik surfaktan maka semakin stabil agregat tersebut. Oleh karena, sepanjang simulasi sebagian agregat-agregat akan bersatu untuk mengoptimalkan luas permukaan agregat yang dilapisi oleh non-ionik surfaktan dan meminimalkan kontak agregat air dengan dodekana yang hidrofobik.



Gambar 1 Pembentukan agregat air dalam diesel selama simulasi. (A) Ukuran agregat air. (B) Jumlah rerata molekul per agregat. (C) Jumlah agregat air dalam sistem.

Air dalam diesel tanpa non-ionik surfaktan			
0 ns	500 ns	1.000 ns	1.500 ns
			
Air dalam diesel dengan non-ionik surfaktan			
0 ns	500 ns	1.000 ns	1.500 ns
			

Gambar 2 Proses pembentukan agregat air dalam diesel tanpa dan dengan non-ionik surfaktan. (merah = air dan biru = non-ionik surfaktan. Dodekana tidak ditampilkan karena sebagai pelarut)

4. KESIMPULAN DAN SARAN

Berdasarkan hasil analisis hasil simulasi yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa simulasi dinamika molekul menggunakan model *coarse grain* mampu menjelaskan proses pembentukan agregat air dalam diesel baik dengan maupun tanpa non-ionik surfaktan. Keberadaan non-ionik surfaktan melapisi permukaan agregat air sehingga lebih stabil dan tidak bergabung dengan agregat lain walaupun berada di lingkungan dodekana yang non polar. Metode ini memberikan alternatif pendekatan yang cepat, murah, dan akurat untuk mendesain surfaktan sebagai penstabil emulsi air dalam diesel.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Universitas Pertamina yang telah memberi dukungan yang membantu pelaksanaan penelitian melalui program hibah penelitian tahunan.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Ghojel J., Honnery D., and Al-Khaleefi K.(2006).“Performance, emissions and heat release characteristics of direct injection diesel engine operating on diesel oil emulsion.”*Appl. Therm. Eng.*26. .2132–2141. <https://doi.org/10.1016/J.APPLTHERMALENG.2006.04.014>.
- [2] Selim M. Y. E. and Ghannam M. T.(2009).“Combustion Study of Stabilized Water-in-Diesel Fuel Emulsion.”*Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*32. .256–274. <https://doi.org/10.1080/15567030802467621>.
- [3] Vellaiyan S. and Amirthagadeswaran K. S.(2016).“The role of water-in-diesel emulsion and its additives on diesel engine performance and emission levels: A retrospective review.”*Alexandria Eng. J.*55. .2463–2472. <https://doi.org/10.1016/J.AEJ.2016.07.021>.
- [4] Morozumi Y. and Saito Y.(2010).“Effect of Physical Properties on Microexplosion Occurrence in Water-in-Oil Emulsion Droplets.”*Energy & Fuels.*24. .1854–1859. <https://doi.org/10.1021/ef9014026>.
- [5] Rivera J. L., McCabe C., and Cummings P. T.(2003).“Molecular simulations of liquid-liquid interfacial properties: Water–*n*-alkane and water-methanol–*n*-alkane systems.”*Phys. Rev. E.*67. .011603. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.67.011603>.
- [6] Underwood T. R. and Greenwell H. C.(2018).“The Water-Alkane Interface at Various NaCl Salt Concentrations: A Molecular Dynamics Study of the Readily Available Force Fields.”*Sci. Rep.*8. .352. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-18633-y>.
- [7] Xiao H. *et al.*(2010).“Molecular dynamics study of the water/*n*-alkane interface.”*Sci. China Chem.*53. .945–949. <https://doi.org/10.1007/s11426-010-0118-8>.
- [8] Merchant B. A. and Madura J. D.(2011).“A Review of Coarse-Grained Molecular Dynamics Techniques to Access Extended Spatial and Temporal Scales in Biomolecular Simulations.”*Annu. Rep. Comput. Chem.*7. .67–87. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53835-2.00003-1>.
- [9] Koziara K. B., Stroet M., Malde A. K., and Mark A. E.(2014).“Testing and validation of the Automated Topology Builder (ATB) version 2.0: prediction of hydration free enthalpies.”*J. Comput. Aided. Mol. Des.*28. .221–33. <https://doi.org/10.1007/s10822-014-9713-7>.
- [10] Abraham M. J. *et al.*(2015).“GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to

- supercomputers.”*SoftwareX*.1–2. .19–25.
<https://doi.org/10.1016/j.softx.2015.06.001>.
- [11] Caleman C., van Maaren P. J., Hong M., Hub J. S., Costa L. T., and van der Spoel D.(2012).“Force Field Benchmark of Organic Liquids: Density, Enthalpy of Vaporization, Heat Capacities, Surface Tension, Isothermal Compressibility, Volumetric Expansion Coefficient, and Dielectric Constant.”*J. Chem. Theory Comput*.8. .61–74.
<https://doi.org/10.1021/ct200731v>.
- [12] Marrink S. J., Risselada H. J., Yefimov S., Tieleman D. P., and de Vries A. H.(2007).“The MARTINI Force Field: Coarse Grained Model for Biomolecular Simulations.”*J. Phys. Chem. B*.111. .7812–7824.
<https://doi.org/10.1021/jp071097f>.
- [13] Humphrey W., Dalke A., and Schulten K.(1996).“{VMD} -- {V}isual {M}olecular {D}ynamics.”*J. Mol. Graph*.14. .33–38. .
- [14] Lee H., de Vries A. H., Marrink S.-J., and Pastor R. W.(2009).“A Coarse-Grained Model for Polyethylene Oxide and Polyethylene Glycol: Conformation and Hydrodynamics.”*J. Phys. Chem. B*.113. .13186–13194.
<https://doi.org/10.1021/jp9058966>.
- [15] Velinova M., Sengupta D., Tadjer A. V., and Marrink S.-J.(2011).“Sphere-to-Rod Transitions of Nonionic Surfactant Micelles in Aqueous Solution Modeled by Molecular Dynamics Simulations.”*Langmuir*.27. .14071–14077.
<https://doi.org/10.1021/la203055t>.
- [16] R Core Team“R: A Language and Environment for Statistical Computing.” Vienna, Austria, 2014.
- [17] Wickham H.*ggplot2: Elegant Graphics for Data Analysis*. Springer-Verlag New York.2016.
- [18] RStudio Team“RStudio: Integrated Development Environment for R.” Boston, MA, 2015.
- [19] Liu Y., DiFoggio R., Sanderlin K., Perez L., and Zhao J.(2011).“Measurement of density and viscosity of dodecane and decane with a piezoelectric tuning fork over 298–448K and 0.1–137.9MPa.”*Sensors Actuators A Phys*.167. .347–353. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2011.03.017>.
- [20] Regueira T., Varzandeh F., Stenby E. H., and Yan W.(2017).“Heat capacity and Joule-Thomson coefficient of selected n -alkanes at 0.1 and 10 MPa in broad temperature ranges.”*J. Chem. Thermodyn*.111. .250–264.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.03.034>.