

STUDI KARAKTERISASI POLYIMIDE MEMBRANES, POLYETHERSULFONE – POLYIMIDE COMPOSITE MEMBRANES, DAN POLYETHERSULFONE – ZEOLITE MIXED MATRIX MEMBRANES UNTUK PEMURNIAN BIOGAS

Triyo Hadi Wibowo (L2C308037) dan Yanuar Puspo Wijayanto (L2C308039)

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro

Jln. Prof. Sudharto, Tembalang, Semarang, 50239, Telp/Fax: (024)7460058

Pembimbing : Dr. Tutuk Djoko Kusworo, ST, M.Eng

Abstrak

Studi karakterisasi terhadap tiga jenis membran yaitu *polyimide membranes*, *polyethersulfone – polyimide composite membranes* dan *polyethersulfone – zeolite mixed matrix membranes* dilakukan untuk mengetahui kinerja membran dalam memisahkan CO₂/CH₄ dalam biogas dan untuk mengetahui struktur morfologi membran. Pada penelitian ini dilakukan proses pemanasan dan pelapisan pada membran serta pengaruhnya terhadap kinerja membran untuk memisahkan CO₂/CH₄ dalam biogas. Dari hasil SEM menunjukkan bahwa ketiga membran yang digunakan termasuk asimetris membran karena adanya dua lapisan, yaitu lapisan aktif *layer (dense)* dan *porous substructure*. Membran dengan pemanasan akan membuat lapisan aktif *layer* lebih *dense* dan *porous substructure* semakin rapat, sedangkan membran dengan pelapisan akan membuat lapisan aktif *layer* lebih tebal dan permukaan membran lebih halus. Selain itu membran dengan pemanasan dan pelapisan akan meningkatkan temperatur glass (T_g) dari polimerik membran. Hasil permeability CO₂ dari ketiga membran menunjukkan bahwa asimetris *polyimide membranes* dengan *heat treatment* 200 °C selama 2 menit memiliki permeability yang bagus yaitu 0,7 GPU. Sedangkan untuk asimetris *PES – PI composite membrane* nilai permeability paling baik dicapai pada *heat treatment* 180 °C selama 2 menit yaitu sebesar 83,01 GPU, dan untuk asimetris *PES – zeolite mixed matrix membranes* nilai permeability paling baik dicapai pada *heat treatment* 200 °C selama 5 menit yaitu sebesar 486,89 GPU.

Kata kunci : asimetris membran, pemanasan, pelapisan, CO₂, biogas

Abstract

The study characterization of three variety membranes *polyimide membranes*, *polyethersulfone – polyimide composite membranes* and *polyethersulfone – zeolite mixed matrix membranes* have done to known the performance of membranes in separate CO₂/CH₄ in biogas and also to understand the structure morphology of these membranes. In this research have done heat treatment and coating process of membranes and effect of membranes performance in separate CO₂/CH₄ in biogas. The result of SEM is showed that the three variety membranes are used include the asymmetric membrane because these membrane have two layer, the first layer is namely active layer (dense) and then the second layer is namely porous substructure. Membrane with heat treatment will be made the active layer more thick and porous substructure more dense, whereas membrane with coating will be made the active layer more thick and the surface layer more soft. Then membrane with heat treatment and coating also will increasing the temperatur glass of polymeric membrane. The result of permeability CO₂ value is showed that asymmetric *polyimide membranes* with heat treatment at 200 °C for 2 menit has good permeability is 0.70 GPU. Whereas for asymmetric *PES – PI composite membrane*, the best permeability CO₂ value reached for heat treatment at 180 °C for 2 menit is 83,01 GPU and for asymmetric *polyethersulfone – zeolite mixed matrix membranes* the best permeability CO₂ value reached for heat treatment at 200 °C for 5 menit is 486,89 GPU.

Keywords : asymmetric membrane, heat treatment, coating, CO₂, biogas

1. Pendahuluan

Biogas merupakan energi alternatif sebagai bioenergi yang bersifat dapat diperbaharui (*renewable fuel*) dan dihasilkan secara *anaerobic digestion* atau fermentasi anaerob dari bahan organik dengan bantuan mikroorganisme. Kandungan utama biogas adalah gas metana (CH_4) dengan konsentrasi sebesar 50 – 80 % vol. Kandungan lain dalam biogas yaitu gas karbon dioksida (CO_2), gas hidrogen (H_2), gas nitrogen (N_2), gas karbon monoksida (CO) dan gas hidrogen sulfida (H_2S) (Price dan Cheremisinoff,1981).

Dalam hal ini tentu saja yang dimanfaatkan adalah gas metana (CH_4), karena CH_4 memiliki nilai kalor / panas yang dapat digunakan sebagai bahan bakar. Kemurnian CH_4 yang dihasilkan dari biogas tersebut menjadi pertimbangan yang sangat penting, hal ini dikarenakan berpengaruh terhadap nilai kalor yang dihasilkan. Sehingga CH_4 yang dihasilkan perlu dilakukan pemurnian terhadap impuritas – impuritas yang ada. Impuritas yang berpengaruh terhadap nilai kalor / panas adalah CO_2 , karena semakin tinggi kadar CO_2 dalam CH_4 maka akan semakin menurunkan nilai kalor CH_4 dan sangat mengganggu dalam proses pembakaran.

Pemisahan CO_2 dari biogas dapat dilakukan dengan menggunakan berbagai metode yang sudah dikembangkan diantaranya yaitu metode absorpsi, adsorpsi pada permukaan zat padat, pemisahan secara kriogenik dan pemisahan dengan membran. Dari beberapa metode yang ada teknologi pemisahan dengan membran sekarang ini lebih banyak dikembangkan (Hagen dkk.,2001).

Sistem membran komersial untuk pemisahan gas sudah dimulai sejak pertengahan 1970, tetapi yang terpenting inovasi untuk komersialisasi skala luas dari *polymeric membranes* untuk pemisahan gas dicapai oleh *Permea* (sekarang *Air Products*) pada tahun 1980 (Baker dkk.,2002). Baru – baru ini tantangan utama aplikasi teknologi membran untuk pemisahan gas adalah bagaimana memperoleh material membran dengan permeabilitas dan selektifitas yang tinggi dan juga stabilitas termal yang baik (Lin dkk.,2004).

Pada konsep pemisahan dengan membran hal yang paling utama diperhatikan adalah selektifitas dan permeabilitas yang tinggi. Umumnya makin tinggi permeabilitas suatu gas dalam membran, maka makin rendah selektivitasnya dan begitu pula sebaliknya. Oleh karena itu pada pemisahan CO_2 dengan menggunakan membran dikembangkan material baru yang diharapkan bisa meningkatkan selektifitas dan permeabilitas dari kinerja membran tersebut, yaitu berupa kombinasi antara polimerik membran dan inorganik membran yang biasa disebut dengan MMMs (*Mixed Matrix Membranes*) (Chung dkk.,2007). *Flat dense mixed matrix membranes* sudah digunakan secara aktif untuk akademis dan industri sejak 20 tahun, saat ini *mixed matrix membranes* sudah menjadi perhatian para peneliti, dalam prinsip meningkatkan proses pemisahan diharapkan dapat memperbesar efek dari penambahan fase inorganiknya, oleh karena itu pemilihan fase inorganik sesuai dengan keinginan pemisahan merupakan hal yang harus diperhatikan (Tai dkk.,2007).

Mixed Matrix Membranes ini terdiri dari polimer dimana *non-porous* atau inorganik *dense* seperti partikel *silika*, *zeolite*, dan *carbon* didispersikan. Mekanisme yang terjadi pada membran ini yaitu *solution diffusion* dan dikombinasi dengan *surface diffusion / molecular sieving* (Pabby dkk.,2009).

Pada penelitian ini, digunakan tiga jenis membran yaitu *Polyimide Membranes*, *Polyethersulfone – Polyimide Composite Membranes*, dan *Polyethersulfone – Zeolite Mixed Matrix Membranes*. Sebelum dilakukan permeasi, pada ketiga membran tersebut akan dilakukan *heat treatment* terlebih dahulu. Dari hasil penelitian akan dapat dilihat kinerja serta sifat dan karakteristik dari ketiga jenis membran tersebut.

2. Bahan dan Metode

➤ Alat dan Bahan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari tabung umpan biogas, kompresor, *pressure gauge*, modul membran dan *bubble flowmeter*. Rangkaian alat yang digunakan secara skematik dapat dilihat pada Gambar 2.1 di bawah ini.



Gambar 2.1 Instrumentasi alat permeasi biogas

Keterangan :

1. Tabung biogas umpan
2. Kompresor
3. Aliran umpan biogas
4. Modul membran (*Membrane Module*)
5. Alat penunjuk tekanan (*Pressure Gauge*)
6. *Retentate* (gas CO₂)
7. Alat ukur laju alir gas (*Bubble flow meter*)
8. *Permeate* (gas CH₄)
9. Buka kran (*Valve*)

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah berupa biogas, *Polyimide Membranes*, *Polyethersulfone–Polyimide Composite Membranes*, dan *Polyethersulfone – Zeolite mixed Matrix Membranes*.

➤ **Metode Penelitian**

Metode penelitian yang dilakukan terdiri dari dua tahap. Tahap pertama adalah menganalisa komposisi awal yang terdapat dalam biogas untuk mengetahui konsentrasi awal gas CO₂ dan konsentrasi awal gas CH₄ yang ada dalam biogas. Analisa komposisi awal ini dilakukan dengan menggunakan *GC (Gas Chromatography)*.

Tahap kedua adalah melakukan pengujian terhadap alat permeasi biogas yang telah dirangkai untuk mengetahui kinerja (*performance*) instalasi membran dalam memisahkan gas CO₂ / CH₄. Sebelum dilakukan uji permeasi, membran yang akan digunakan terlebih dahulu disiapkan dengan variabel *heat treatment* (tanpa pemanasan dan pemanasan). Untuk variabel pemanasan dilakukan pada suhu 100, 150, 180 dan 200⁰C dengan waktu pemanasan 1, 2 dan 3 menit. Sedangkan untuk proses permeasinya dilakukan pada tekanan 0,5; 1,0; dan 1,5 atm. Dari hasil permeasi didapat data permeabilitas dan selektifitas gas CO₂ / CH₄ terhadap membran yang digunakan, dimana data – data yang diperoleh dapat menunjukkan kinerja atau *performance* dari membran tersebut.

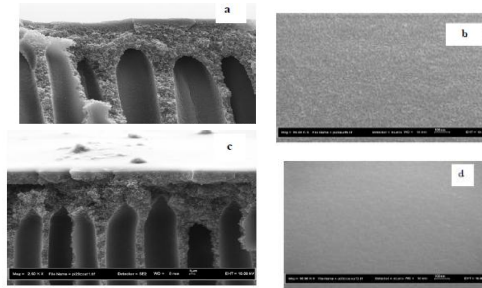
Setelah tahap permeasi maka akan dilakukan analisa komposisi gas CO₂ / CH₄ baik pada hasil *permeate* maupun *retentate* nya dengan menggunakan *GC (Gas Chromatography)* sehingga dapat diketahui konsentrasinya. Selanjutnya langkah terakhir yang dilakukan yaitu analisa *SEM (Scanning Electron Microscopy)*. Analisa ini dilakukan untuk mengetahui struktur morfologi dari membran sehingga dapat dilihat permukaan dense membran dan substruktur pori membran serta elemen lain yang termasuk morfologi membran.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Struktur Morfologi Asimetris *Polyimide (PI) Membranes*, Asimetris *Polyethersulfone (PES) – Polyimide (PI) Composite Membranes*, dan Asimetris *Polyethersulfone (PES) – Zeolite Mixed Matrix Membranes*

➤ *Struktur Morfologi Asimetris Polyimide (PI) Membranes*

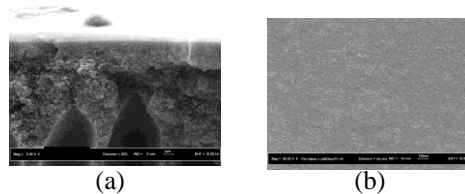
Pada Gambar 3.1 dibawah ini dapat dilihat hasil *Scanning Electron Microscope (SEM)* struktur morfologi asimetris *polyimide membranes*. Pada Gambar 3.1 (a) dan (c) ditunjukkan bahwa membran *PI* yang digunakan merupakan asimetris membran, hal ini dapat dilihat adanya dua lapisan yaitu lapisan *dense (active layer)* dan lapisan *porous substructure*. Pada Gambar 3.1 (a) dapat dilihat membran *PI uncoated* memiliki struktur pori yang kurang rapat dan lapisan *dense (active layer)* lebih tipis, jika dibandingkan membran *PI coated* pada Gambar 3.1 (c) dapat dilihat membran *PI coated* memiliki struktur pori yang lebih rapat dan lapisan *dense (active layer)* lebih tebal. Sedangkan pada Gambar 3.1 (b) dapat dilihat permukaan membran *PI uncoated* lebih kasar, jika dibandingkan dengan membran *PI coated* pada Gambar 3.1 (d) permukaan membran *PI coated* lebih halus. Lapisan permukaan dari membran *neat PI* menjadi lebih *dense* ketika membran dilapisi (*coating*) dengan silikon, kebanyakan membran *coated* dan *uncoated* mempunyai substruktur relatif tebal dan memiliki pori yang sesuai untuk mekanisme *knudsen diffusion*, langkah penentuan dari selektifitas keseluruhan adalah *knudsen diffusion* dimana terjadi pada substruktur, selain itu pelapisan (*coating*) silikon hanya menutup kerusakan (*defect*) pada lapisan terluar kulit membran, dan selektifitas keseluruhan tidak meningkat (Tutuk.,2007).



Gambar 3.1 Hasil SEM Membran *Polyimide Uncoated* dan *Coated*
 (a) Penampang melintang *PI uncoated* (c) Penampang melintang *PI coated*
 (b) Permukaan *PI uncoated* (d) Permukaan *PI coated*

➤ *Struktur Morfologi Asimetris PES – PI Composite Membranes*

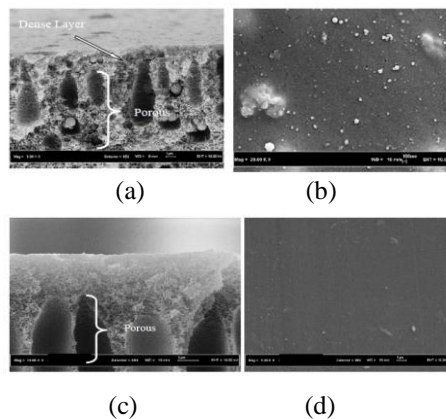
Pada Gambar 3.2 dibawah ini dapat dilihat hasil *Scanning Electron Microscope* (SEM) struktur morfologi asimetris *PES – PI composite membranes*. Pada Gambar 3.2 (a) ditunjukkan bahwa membran *PES – PI* yang digunakan adalah asimetris membran, hal ini dapat dilihat adanya dua lapisan yaitu lapisan *dense* (aktif layer) dan lapisan *porous substructure*, sedangkan pada Gambar 3.2 (b) permukaan membran *PES – PI* mempunyai ketebalan permukaan yang rata (*uniform*).



Gambar 3.2 Hasil SEM Struktur Morfologi Membran *PES – PI*
 (a) Penampang melintang
 (b) Permukaan membran

➤ *Struktur Morfologi Asimetris PES – Zeolite Mixed Matrix Membranes*

Pada Gambar 3.3 dibawah ini dapat dilihat hasil *Scanning Electron Microscope* (SEM) struktur morfologi *asimetris PES – zeolite mixed matrix membranes*. Pada Gambar 3.3 ditunjukkan bahwa membran *PES – zeolite* yang digunakan merupakan asimetris membran, hal ini dapat dilihat adanya dua lapisan yaitu lapisan *dense* (aktif layer) dan lapisan *porous substructure*. Pada Gambar 3.3 (a) dan (b) dapat lihat membran *PES – zeolite* tanpa pemanasan, pada penampang melintang membran mempunyai struktur pori yang kurang rapat dan pada permukaan membran ketebalan (*thickness*) tidak seragam. Sedangkan pada Gambar 3.3 (c) dan (d) membran *PES – zeolite* dilakukan pemanasan (*heat treatment*) pada suhu 200 °C, pada penampang melintang membran mempunyai struktur pori yang lebih rapat (*dense*) dan pada permukaan membran mempunyai ketebalan yang seragam (*uniform*)



Gambar 3.3 Hasil SEM Struktur Morfologi Membran *PES – Zeolite*
 (a) Penampang melintang tanpa pemanasan
 (b) Permukaan membran tanpa pemanasan
 (c) Penampang melintang dengan pemanasan 200 °C
 (d) Permukaan membran dengan pemanasan 200 °C

3.2 Nilai Permeability CO₂ Pada Uji Permeasi CO₂ / CH₄ Melalui Asimetris *Polyimide (PI) Membranes*, Asimetris *Polyethersulfone (PES) – Polyimide (PI) Composite Membranes*, dan Asimetris *Polyethersulfone (PES) – Zeolite Mixed Matrix Membranes*

➤ Permeability CO₂ Pada Uji permeasi CO₂ / CH₄ Melalui Asimetris *Polyimide (PI) Membranes*

Pada uji permeasi CO₂/CH₄ dengan menggunakan asimetris *polyimide (PI) membranes* dilakukan dengan dua perlakuan yaitu tanpa pemanasan dan dengan pemanasan. asimetris *polyimide (PI) membranes* dilakukan pemanasan pada suhu 150 °C selama 2 menit dan pada suhu 200 °C selama 2 menit.

Data Hasil Permeasi CO₂/CH₄ pada Biogas :

Diketahui :

- Nilai Permeability dinyatakan dalam satuan GPU (Gas Permeation Unit)
- 1 GPU = 10⁻⁶ cm³/(cm².s.cmHg)
- A = 19,625 cm²
- 1 atm = 76 cmHg

Permeability membran $\left(\frac{P}{l}\right)$:

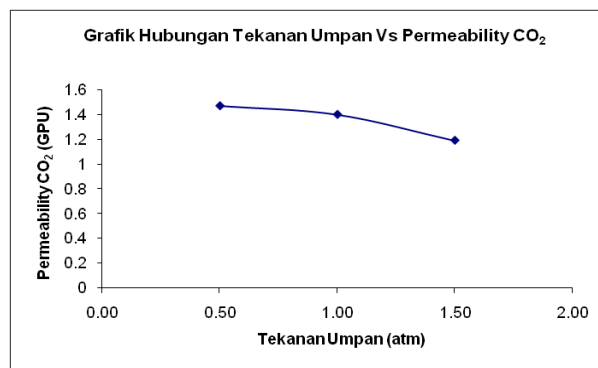
$$\left(\frac{P}{l}\right) = \frac{Q}{A \times \Delta P}$$

Pada Tabel 3.1 dibawah ini dapat dilihat hasil uji permeabilitas CO₂ melalui membran asimetris *polyimide (PI) membranes* tanpa *heat treatment*. Nilai permeability CO₂ pada tekanan 0,5 atm diperoleh sebesar 1,47 GPU, kemudian pada tekanan 1 atm diperoleh sebesar 1,40 GPU, dan pada tekanan 1,5 atm nilai permeability diperoleh sebesar 1,19 GPU. Nilai permeability CO₂ pada asimetris *polyimide (PI) membranes* tanpa *heat treatment* ini cenderung tidak stabil, pada kenaikan tekanan dari 0,5 atm menjadi 1 atm menyebabkan nilai permeability CO₂ mengalami penurunan. Sedangkan kenaikan tekanan dari 1 atm menjadi 1,5 atm menyebabkan nilai permeability CO₂ juga mengalami penurunan. Pada uji permeabilitas CO₂ melalui asimetris *polyimide (PI) membranes* tanpa *heat treatment* menunjukkan bahwa permeability CO₂ mengalami penurunan seiring dengan kenaikan tekanan.

Tabel 3.1 Nilai permeability CO₂ melalui asimetris *polyimide (PI) membranes* (tanpa *heat treatment*)

Tekanan (atm)	Permeabilitas CO ₂ (GPU)
0,5	1,47
1,0	1,40
1,5	1,19

Pada Gambar 3.4 dibawah ini dapat dilihat grafik hasil uji permeabilitas CO₂ melalui asimetris *polyimide (PI) membranes* tanpa *heat treatment*. Nilai permeability CO₂ cenderung tidak stabil, pada kenaikan tekanan dari 0,5 atm menjadi 1 atm menyebabkan nilai permeability CO₂ mengalami penurunan. Sedangkan kenaikan tekanan dari 1 atm menjadi 1,5 atm nilai permeability CO₂ juga mengalami penurunan. Pada uji permeasi ini tidak terjadi plastisasi, karena semakin tinggi tekanan umpan menyebabkan permeability CO₂ semakin menurun.



Gambar 3.4 Grafik uji permeabilitas CO₂ melalui asimetris *polyimide (PI) membranes* tanpa *heat treatment*

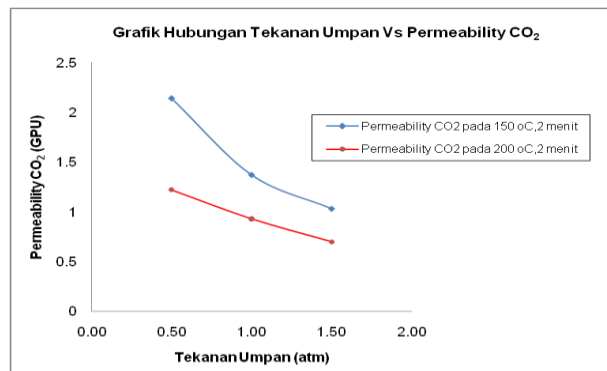
Pada Tabel 3.2 dibawah ini dapat dilihat hasil uji permeabilitas CO₂ melalui asimetris *polyimide (PI) membranes* dengan *heat treatment* pada suhu 150 dan 200 °C selama 2 menit. Pada suhu 150°C dengan waktu

pemanasan 2 menit dapat terlihat nilai permeability CO₂ pada tekanan 0,5 atm diperoleh sebesar 2,14 GPU, kemudian pada tekanan 1 atm diperoleh sebesar 1,37 GPU, dan pada tekanan 1,5 atm nilai permeability diperoleh sebesar 1,03 GPU. Sedangkan hasil uji permeabilitas CO₂ melalui asimetris *polyimide (PI) membranes* dengan *heat treatment* pada suhu 200 °C selama 2 menit dapat terlihat nilai permeability CO₂ pada tekanan 0,5 atm diperoleh sebesar 1,22 GPU, kemudian pada tekanan 1 atm diperoleh sebesar 0,93 GPU, dan pada tekanan 1,5 atm nilai permeability diperoleh sebesar 0,70 GPU. Pada uji permeabilitas CO₂ melalui asimetris *polyimide (PI) membranes* dengan *heat treatment* menunjukkan bahwa permeability CO₂ mengalami penurunan seiring dengan kenaikan tekanan.

Tabel 3.2 Nilai permeability CO₂ melalui asimetris *polyimide (PI) membranes* (dengan *heat treatment*)

Suhu Pemanasan (°C)	Waktu Pemanasan (menit)	Tekanan (atm)	Permeabilitas CO ₂ (GPU)
150	2	0,5	2,14
		1,0	1,37
		1,5	1,03
200	2	0,5	1,22
		1,0	0,93
		1,5	0,70

Pada Gambar 3.5 dibawah ini dapat dilihat grafik hasil uji permeabilitas CO₂ melalui asimetris *polyimide (PI) membranes* dengan *heat treatment* pada suhu 150 °C selama 2 menit dan 200 °C selama 2 menit. Pada *heat treatment* 150 °C selama 2 menit nilai permeability CO₂ cenderung tidak stabil, hal ini dapat dilihat pada grafik bahwa nilai permeability CO₂ cenderung mengalami penurunan seiring dengan kenaikan tekanan. Hal ini juga terjadi pada *heat treatment* 200 °C selama 2 menit, nilai permeability CO₂ juga tidak stabil, karena cenderung mengalami penurunan seiring dengan kenaikan tekanan. Meskipun *heat treatment* pada suhu 150 °C dan 200 °C selama 2 menit mempunyai trend grafik yang sama, akan tetapi nilai permeability CO₂ pada *heat treatment* 200 °C selama 2 menit lebih kecil dibanding *heat treatment* 150 °C selama 2 menit, hal ini disebabkan karena pada *heat treatment* 200 °C selama 2 menit lebih mendekati suhu transisi glass polimer *PI* ($T_g = 320$ °C), sehingga pemanasan asimetris *polyimide (PI) membranes* pada suhu mendekati transisi glassnya akan menyebabkan polimer *PI* mudah mengembang / memecah ikatan molekul antar polimer menjadi *rubbery* sehingga membran mempunyai struktur *dense skin layer* lebih tebal dan porous substrukturnya semakin *dense* yang mengakibatkan nilai permeability CO₂ menurun dan diharapkan selektifitas CO₂/CH₄ akan meningkat.



Gambar 3.5 Grafik uji permeabilitas CO₂ melalui asimetris *polyimide (PI) membranes* dengan *heat treatment*

➤ *Permeability CO₂ Pada Uji permeasi CO₂ / CH₄ Melalui Asimetris PES – PI Composite Membranes*

Pada uji permeasi CO₂/CH₄ dengan menggunakan asimetris *PES – PI composite membranes* dilakukan dengan dua perlakuan yaitu tanpa pemanasan dan dengan pemanasan. Asimetris *PES – PI composite membranes* dilakukan pemanasan pada suhu 180 °C selama 1 menit, 2 menit, dan 3 menit dan pada suhu 200 °C selama 1 menit, 2 menit, dan 3 menit.

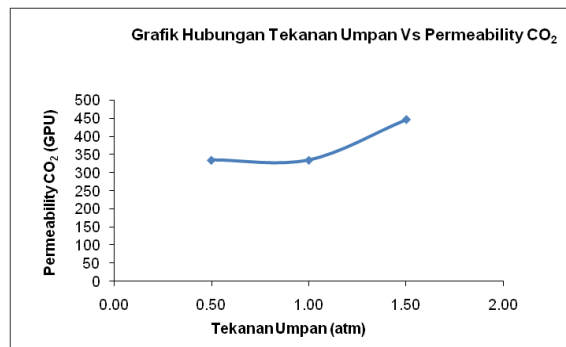
Pada Tabel 3.3 dibawah ini dapat dilihat hasil uji permeabilitas CO₂ melalui asimetris *PES – PI composite membranes* tanpa *heat treatment*. Nilai permeability CO₂ pada tekanan 0,5 atm diperoleh sebesar 335,23 GPU, kemudian pada tekanan 1 atm diperoleh sebesar 335,23 GPU, dan pada tekanan 1,5 atm nilai permeability diperoleh sebesar 446,98 GPU. Nilai permeability CO₂ pada asimetris *PES – PI composite membranes* tanpa *heat treatment* ini cenderung stabil pada kenaikan tekanan dari 0,5 atm menjadi 1 atm,

karena nilai permeability CO₂ tidak mengalami perubahan. Sedangkan kenaikan tekanan dari 1 atm menjadi 1,5 atm menyebabkan nilai permeability CO₂ meningkat yaitu dari 335,23 GPU menjadi 446,98 GPU.

Tabel 3.3 Nilai permeability CO₂ melalui asimetris *PES – PI composite membranes* (tanpa *heat treatment*)

Tekanan (atm)	Permeabilitas CO ₂ (GPU)
0,5	335,23
1,0	335,23
1,5	446,98

Pada Gambar 3.6 dibawah ini dapat dilihat grafik hasil uji permeabilitas CO₂ melalui asimetris *PES – PI composite membranes* tanpa *heat treatment*. Pada kenaikan tekanan dari 0,5 atm menjadi 1 atm nilai permeability CO₂ cenderung stabil. Sedangkan pada kenaikan tekanan dari 1 atm menjadi 1,5 atm nilai permeability CO₂ mengalami kenaikan. Hal ini dikarenakan asimetris *PES – PI composite membranes* mengalami plastisasi / *swelling*. Campuran polimer *glassy* yaitu polimer *PES* dengan *PI* merupakan campuran polimer yang tidak setimbang (*non equilibrium material*), hal ini disebabkan karena polimer *glassy* mengandung kelebihan volume bebas yang tidak stabil (*excess unrelaxed free volume*). Interaksi antara polimer dengan gas penetran dapat diabaikan jika gas penetran bersifat *non swelling* seperti gas O₂, N₂ dan He. Sedangkan gas CO₂ merupakan molekul agresif yang dapat berinteraksi dengan polimer untuk meningkatkan pergerakan beberapa bagian rantai polimer yang menyebabkan perubahan dalam volume bebas (*free volume*) dan distribusi gas, sehingga terjadi fenomena plastisasi/*swelling*, terjadinya plastisasi/*swelling* ini dapat meningkatkan permeabilitas CO₂ akan tetapi menurunkan selektifitas CO₂/CH₄, plastisasi/*swelling* dapat dikurangi dengan cara pemanasan pada suhu transisi glassnya (T_g) (Zhou, 2005).



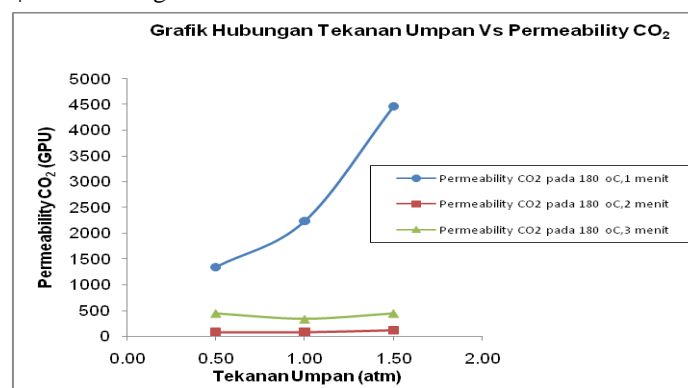
Gambar 3.6 Grafik uji permeabilitas CO₂ melalui asimetris *PES – PI composite membranes* tanpa *heat treatment*

Pada Tabel 3.4 dibawah ini dapat dilihat hasil uji permeabilitas CO₂ melalui asimetris *PES – PI composite membranes* dengan *heat treatment* pada suhu 180 °C selama 1, 2 dan 3 menit. Pada suhu 180°C dengan waktu pemanasan 1 menit, nilai permeability CO₂ pada tekanan 0,5 atm diperoleh sebesar 1340,93 GPU, pada tekanan 1 atm diperoleh sebesar 2234,89 GPU dan pada tekanan 1,5 atm diperoleh sebesar 4469,77 GPU. Nilai permeability CO₂ pada *heat treatment* ini cenderung tidak stabil, karena nilai permeability CO₂ mengalami kenaikan seiring dengan bertambahnya tekanan. Hal ini disebabkan karena asimetris *PES – PI composite membranes* mengalami plastisasi / *swelling*. Pada suhu 180 °C selama 2 menit pada tekanan 0,5 atm diperoleh nilai permeability CO₂ sebesar 83,01 GPU, pada tekanan 1 atm diperoleh sebesar 83,81 GPU dan pada tekanan 1,5 atm diperoleh sebesar 111,74 GPU. Nilai permeability CO₂ pada *heat treatment* ini cenderung stabil pada kenaikan tekanan dari 0,5 atm menjadi 1 atm, sedangkan kenaikan tekanan dari 1 atm menjadi 1,5 atm menyebabkan nilai permeability CO₂ meningkat. Sedangkan pada *heat treatment* pada suhu 180 °C selama 3 menit. Pada tekanan 0,5 atm diperoleh nilai permeability CO₂ sebesar 446,98 GPU, pada tekanan 1 atm diperoleh sebesar 335,23 GPU dan pada tekanan 1,5 atm diperoleh sebesar 446,98 GPU. Nilai permeability pada *heat treatment* ini cenderung tidak stabil. Dari ketiga variasi *heat treatment* yaitu pada suhu 180 °C selama 1, 2 dan 3 menit maka nilai permeability CO₂ paling rendah diperoleh pada *heat treatment* 180 °C selama 2 menit pada uji tekanan 0,5 atm yaitu sebesar 83,01 GPU, sedangkan nilai permeability CO₂ paling tinggi diperoleh pada *heat treatment* 180 °C selama 1 menit pada uji tekanan 1,5 atm yaitu sebesar 4469,77 GPU.

Tabel 3.4 Nilai permeability CO₂ melalui asimetris *PES – PI composite membranes* (dengan *heat treatment*)

Suhu Pemanasan (°C)	Waktu Pemanasan (menit)	Tekanan (atm)	Permeabilitas CO ₂ (GPU)
180	1	0,5	1340,93
		1,0	2234,89
		1,5	4469,77
	2	0,5	83,01
		1,0	83,81
		1,5	111,74
	3	0,5	446,98
		1,0	335,23
		1,5	446,98

Pada Gambar 3.7 dibawah ini dapat dilihat grafik hasil uji permeabilitas CO₂ melalui asimetris *PES – PI composite membranes* dengan *heat treatment* pada suhu 180 °C masing – masing selama 1 menit, 2 menit, dan 3 menit. Nilai permeability CO₂ pada *heat treatment* 180 °C selama 1 menit cenderung tidak stabil, hal ini dapat dilihat pada gambar bahwa nilai permeability CO₂ mengalami kenaikan seiring dengan bertambahnya tekanan, sehingga selektifitas CO₂/CH₄ akan semakin menurun. Hal ini disebabkan karena asimetris *PES – PI composite membranes* mengalami plastisisasi/*swelling*, fenomena plastisisasi ini dapat menaikkan nilai permeability CO₂, akan tetapi menurunkan selektifitas CO₂/CH₄, terjadinya plastisisasi ini disebabkan karena gas CO₂ berinteraksi dengan polimer *PES – PI*, sehingga mengakibatkan perubahan struktur volume bebas (*free volume*) dari rantai polimer *PES – PI* (Zhou, 2005). Terjadinya plastisisasi pada membran campuran *PES – PI* ini sangat tidak diinginkan karena dapat menurunkan selektifitas CO₂/CH₄ sehingga akan menghasilkan produk CH₄ dengan kemurnian rendah. Sedangkan nilai permeability CO₂ pada *heat treatment* 180 °C selama 2 menit dan 3 menit cenderung lebih stabil dan lebih rendah bila dibandingkan *heat treatment* 180 °C selama 1 menit, hal ini dikarenakan waktu *heat treatment* yang lebih lama akan menyebabkan asimetris *PES – PI composite membranes* mempunyai struktur *dense skin layer* lebih tebal dan porous substrukturnya semakin *dense* sehingga akan menurunkan permeabilitas CO₂ dan diharapkan selektifitas CO₂/CH₄ akan meningkat.

Gambar 3.7 Grafik uji permeabilitas CO₂ melalui asimetris *PES – PI composite membranes* dengan *heat treatment*

➤ *Permeability CO₂ Pada Uji permeasi CO₂ / CH₄ Melalui Asimetris PES – Zeolite Mixed Matrix Membranes*

Pada uji permeasi CO₂/CH₄ dengan menggunakan asimetris *PES – zeolite mixed matrix membranes* dilakukan dengan dua perlakuan yaitu tanpa pemanasan dan dengan pemanasan.

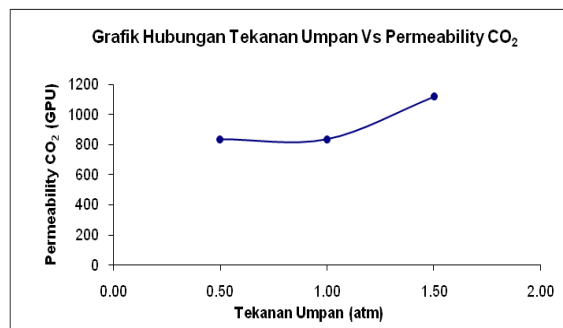
Pada Tabel 3.5 dibawah ini dapat dilihat hasil uji permeabilitas CO₂ melalui asimetris *PES – zeolite mixed matrix membranes* tanpa *heat treatment*. Pada tekanan 0,5 atm nilai permeability CO₂ diperoleh sebesar 837,82 GPU, pada tekanan 1 atm diperoleh sebesar 838,08 GPU dan pada tekanan 1,5 atm diperoleh sebesar 1117,44 GPU. Dari data hasil permeability CO₂ ini dapat disimpulkan bahwa nilai permeabilitas masih terlalu tinggi / tidak terjadi permeasi CO₂/CH₄ pada asimetris *PES – zeolite mixed matrix membranes* karena asimetris *PES – zeolite mixed matrix membranes* yang digunakan mengalami kebocoran atau terdapat celah (*interface*) antara polimer (*PES*) dengan inorganik (*zeolite*). Hal ini dapat dilihat dari nilai permeability CO₂ yang meningkat seiring dengan kenaikan tekanan.

Mekanisme yang dominan terjadi pada uji permeasi ini yaitu *knudsen diffusion*, dimana pemisahan yang terjadi berdasarkan ukuran pori membran, molekul – molekul gas yang dipisahkan lebih sering bertumbukan dengan dinding pori dibanding tumbukan antar molekul gas, besarnya koefisien *knudsen diffusion* (Dk) tergantung dari temperatur, berat molekul gas, dan ukuran radius pori membran (Mulder, 1999).

Tabel 3.5 Nilai permeability CO₂ melalui asimetris PES – Zeolite MMMs (tanpa *heat treatment*)

Tekanan (atm)	Permeabilitas CO ₂ (GPU)
0,5	837,82
1,0	838,08
1,5	1117,44

Pada Gambar 3.8 dibawah ini dapat dilihat grafik hasil uji permeabilitas CO₂ melalui asimetris PES – zeolite mixed matrix membranes tanpa *heat treatment*. Pada tekanan 0,5 atm nilai permeability CO₂ sebesar 837,82 GPU, tekanan 1 atm sebesar 838,08 GPU dan tekanan 1,5 atm sebesar 1117,44 GPU. Pada kenaikan tekanan dari 0,5 atm sampai 1 atm nilai permeability CO₂ cenderung stabil, sedangkan kenaikan tekanan dari 1 atm sampai 1,5 atm nilai permeability CO₂ cenderung melonjak / mengalami kenaikan, hal ini dikarenakan asimetris PES – zeolite mixed matrix membranes mengalami kebocoran / terdapat celah (*interface*) antara polimer dengan inorganik. Masalah utama dari *mixed matrix membranes* dengan menggunakan polimer glassy adalah tarik – menarik (adhesi) antara fase polimer dengan permukaan eksternal partikel, jika interaksi antara polimer dengan pengisi inorganik lemah maka akan membentuk celah (*voids*) diantara polimer dengan pengisi inorganik, hal ini dapat menyebabkan selektifitas semakin menurun (Tutuk dkk., 2008). *Mixed matrix membrane* dengan polimer glassy dan zeolite memiliki kontak polimer – sieve yang kecil. Hal ini dikarenakan *mixed matrix membrane* mengandung celah tidak selektif (*unselective voids*) kira – kira 0,1 – 0,2 µm disekitar sieve. Celah (*interface*) antara matrik polimer dengan pengisi inorganik mempunyai peranan penting untuk menentukan kinerja dalam pembuatan *mixed matrix membrane* (Koros dkk., 2003)



Gambar 3.8 Grafik uji permeabilitas CO₂ melalui asimetris PES – zeolite mixed matrix membranes tanpa *heat treatment*.

Pada Tabel 3.6 dibawah ini dapat dilihat hasil uji permeabilitas CO₂ melalui asimetris PES – zeolite mixed matrix membranes dengan *heat treatment* 100, 180 dan 200 °C selama 5 menit. Pada suhu 100°C selama 5 menit pada tekanan 0,5 atm nilai permeability CO₂ sebesar 12738,85 GPU, pada tekanan 1 atm sebesar 1676,16 GPU dan pada tekanan 1,5 atm sebesar 1005,70 GPU. Nilai permeability CO₂ pada *heat treatment* ini cenderung tidak stabil. Kenaikan tekanan dari 0,5 atm menjadi 1 atm menyebabkan permeability CO₂ menurun drastis dari 12738,85 GPU menjadi 1676,16 GPU, dan kenaikan tekanan dari 1 atm menjadi 1,5 atm menyebabkan permeability CO₂ mengalami penurunan dari 1676,16 menjadi 1005,70 GPU. Pada suhu 180 °C selama 5 menit. Pada tekanan 0,5 atm nilai permeability CO₂ diperoleh sebesar 817,97 GPU, pada tekanan 1 atm diperoleh sebesar 1089,51 GPU dan pada tekanan 1,5 atm diperoleh sebesar 1117,44 GPU. Nilai permeability CO₂ pada *heat treatment* ini cenderung tidak stabil. Kenaikan tekanan dari 0,5 atm menjadi 1 atm menyebabkan permeability CO₂ meningkat dari 817,97 GPU menjadi 1089,51 GPU, dan kenaikan tekanan dari 1 atm menjadi 1,5 atm menyebabkan permeability CO₂ juga meningkat dari 1089,51 GPU menjadi 1117,44 GPU. Pada suhu 200 °C selama 5 menit. Pada tekanan 0,5 atm diperoleh nilai permeability CO₂ sebesar 571,5 GPU, pada tekanan 1 atm diperoleh sebesar 486,89 GPU dan pada tekanan 1,5 atm diperoleh sebesar 558,72 GPU. Nilai permeability CO₂ pada *heat treatment* ini cenderung tidak stabil. Kenaikan tekanan dari 0,5 atm menjadi 1 atm menyebabkan permeability CO₂ mengalami penurunan

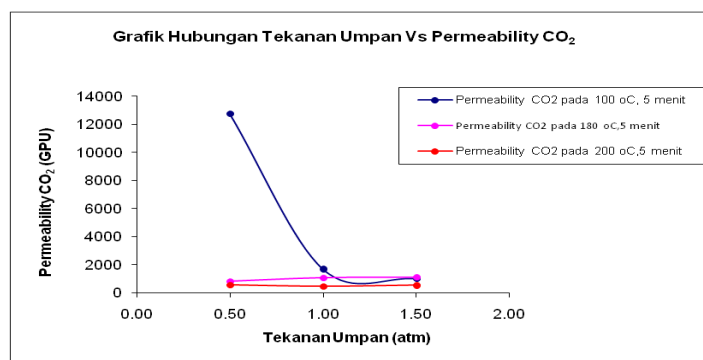
dari 571,5 GPU menjadi 486,89 GPU, sedangkan kenaikan tekanan dari 1 atm menjadi 1,5 atm menyebabkan permeability CO₂ meningkat dari 486,89 GPU menjadi 558,72 GPU. Dari ketiga variasi *heat treatment* yaitu 100 °C selama 5 menit, 180 °C selama 5 menit dan 200 °C selama 5 menit, nilai permeability CO₂ paling rendah diperoleh pada *heat treatment* suhu 200 °C selama 5 menit pada tekanan 1 atm, dan nilai permeability CO₂ paling tinggi diperoleh pada *heat treatment* suhu 100 °C selama 5 menit pada tekanan 0,5 atm.

Tabel 3.6 Nilai permeability CO₂ melalui asimetris PES – Zeolite MMMs (dengan *heat treatment*)

Suhu Pemanasan (°C)	Waktu Pemanasan (menit)	Tekanan (atm)	Permeability CO ₂ (GPU)
100	5	0,5	12738,85
		1,0	1676,16
		1,5	1005,70
180	5	0,5	817,97
		1,0	1089,51
		1,5	1117,44
200	5	0,5	571,51
		1,0	486,89
		1,5	558,72

Pada Gambar 3.9 dibawah ini dapat dilihat grafik hasil uji permeabilitas CO₂ melalui asimetris PES – zeolite mixed matrix membranes dengan variasi *heat treatment*. Pada *heat treatment* 100 °C selama 5 menit dapat dilihat nilai permeability CO₂ cenderung tidak stabil, pada kenaikan tekanan dari 0,5 atm sampai 1 atm nilai permeability CO₂ menurun drastis, kemudian dari tekanan 1 atm sampai 1,5 atm nilai permeability CO₂ mengalami sedikit kenaikan. Pada *heat treatment* 180 °C selama 5 menit nilai permeability CO₂ cenderung tidak stabil dengan mengalami sedikit kenaikan dan penurunan, sedangkan pada *heat treatment* 200 °C selama 5 menit nilai permeability CO₂ juga cenderung tidak stabil. Dari ketiga *heat treatment* terhadap asimetris PES – zeolite mixed matrix membranes yaitu 100 °C selama 5 menit, 180 °C selama 5 menit dan 200 °C selama 5 menit maka nilai permeability CO₂ dicapai paling rendah pada *heat treatment* 200 °C selama 5 menit pada uji tekanan 1 atm, hal ini dikarenakan pemanasan pada suhu 200 °C lebih mendekati ke suhu transisi glass (T_g) polimer *polyethersulfone* yaitu berkisar 220 °C (Mulder, 1999), sehingga *heat treatment* yang mendekati suhu transisi glass akan memberikan pengaruh terhadap nilai permeability CO₂ yaitu nilai permeability CO₂ akan mengalami penurunan, karena struktur *dense skin layer* membran lebih tebal dan porous substrukturnya semakin *dense*. Selain itu pengaruh *heat treatment* pada suhu transisi glassnya akan menyebabkan polimer PES mudah mengembang dan berikatan dengan material inorganiknya (*zeolite*) sehingga dapat menutup celah (*interface*) yang terbentuk antara polimer dengan inorganiknya, sehingga diharapkan dapat meningkatkan selektifitas CO₂/CH₄.

Meskipun nilai permeability CO₂ lebih rendah pada 200 °C selama 5 menit akan tetapi nilai selektifitasnya pada kondisi ini masih rendah, karena nilai permeability masih terlalu tinggi, sehingga dari ketiga *heat treatment* diatas masih belum memenuhi standar kinerja (*performance*) asimetris PES – zeolite mixed matrix membranes.



Gambar 3.9 Grafik uji permeabilitas CO₂ melalui asimetris PES – zeolite mixed matrix membranes dengan *heat treatment*

4. Kesimpulan

Dari hasil penelitian yang kami lakukan terhadap 3 jenis membran yaitu asimetris *polyimide (PI) membranes*, asimetris *PES – PI composite membranes*, dan asimetris *PES – zeolite mixed matrix membranes* dapat disimpulkan bahwa :

1. Berdasarkan nilai permeability CO₂ yang diperoleh, maka asimetris *polyimide (PI) membranes* memiliki nilai permeability yang bagus dibandingkan dengan kedua membran yang lain.
2. Pada ketiga membran tersebut nilai permeability CO₂ cenderung lebih kecil dan stabil jika dilakukan pemanasan (*heat treatment*) pada suhu yang lebih tinggi atau mendekati suhu transisi glass (T_g).
3. Dari hasil analisa GC (*Gas Chromatography*) pada permeasi dengan membran ditunjukkan bahwa komposisi CO₂ pada permeate biogas lebih kecil dan komposisi CO₂ pada retentate biogas lebih besar jika dibandingkan dengan komposisi CO₂ pada umpan biogas.

Ucapan Terima Kasih

Pada kesempatan ini penyusun mengucapkan terimakasih kepada Bapak Dr. Tutuk Djoko Kusworo, ST, M.Eng selaku dosen pembimbing serta semua pihak yang telah membantu dalam melakukan penelitian dan penyusunan makalah ini.

Daftar Notasi

P = Tekanan operasi, atm

T = Suhu operasi, °C

A = Luas permukaan membran, cm²

Q = Laju alir *retentate*, ml/detik

$\left(\frac{P}{l}\right)$ = Permeability asimetris membran, GPU (*Gas Permeation Unit*)

Daftar Pustaka

- Baker, R.W., Future directions of membrane gas separation technology, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2002), 1393–1411.
- Budiyono, T.D. Kusworo, A.F. Ismail, I.N. Widiasta, S. Johari and Sunarso. 2007. Synthesis and Characterization of Polyimide-Zeolite Mixed Matrix Membrane for Biogas Purification. *International Journal of Basic & Applied Sciences IJBAS-IJENS* Vol: 10 No: 01 1.
- Chung, Tai-Shung, L. Y. Jiang, Y. Li and S. Kulprathipanja. 2007. Mixed Matrix Membranes (MMMS) Comprising Organic Polymers With Dispersed Inorganic Fillers for Gas Separation. pp. table 3.
- Hagen M, Polman E. 2001. Adding gas from biomass to the gas grid. Final report submitted to Danish Gas Agency: 26–47.
- Lin, H. and B.D. Freeman. 2004. Gas solubility, diffusivity and permeability in poly(ethylene oxide), *J. Membr. Sci.* 239: 105–117.
- Mulder. 1996. *Basic Principles of Membrane Technology*. Kluwer Academic Publishers, London, pp. 51 – 59, pp. 307 – 319, pp. 465 – 479.
- Pabby, Anil K, S. S. H. Rizvi and A. M. Sastre. 2009. *Handbook of Membrane Separations Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications*. CRC Press Taylor & Francis Group, New York, pp. 66 – 100.
- Price, E.C and Cheremisinoff, P.N. 1981. *Biogas Production and Utilization*. Ann Arbor Science Publishers, Inc. United States of America.
- T.D. Kusworo, A.F. Ismail, A. Mustafa, K. Li. 2008. The Effect of Type Zeolite on The Gas Transport Properties of Polyimide – Based Mixed Matrix Membranes. *Reaktor*, Vol. 12 No. 2, Desember 2008, Hal. 68-77.
- T.S. Chung, L.Y. Jiang, Y. Li, S. Kulprathipanja. 2007. Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation. *Prog. Polym. Sci.* 32, 483–507
- Vu, D.Q., Koros, W.J. and Miller, S.J. 2003. Mixed Matrix Membranes Using Carbon Molecular Sieves I. Preparation and Experimental Results, *Journal of Membrane Science*, 211: 311-334.
- Zhou, F. 2005. Novel Pervaporation for Separating Acetic Acid and Water Mixtures Using Hollow Fiber Membranes. School of Chemical and Biomolecular Engineering Georgia Institute of Technology. United States of America.