

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Klasifikasi Membran

2.1.1. Berdasarkan keberadaan (eksistensi)

Berdasarkan keberadaan atau eksistensinya membran dibagi dalam dua kelompok, yaitu membran alamiah dan membran sintetik.

A. Membran alamiah

Membran alamiah disebut juga membran sel. Membran ini terdapat di jaringan tubuh organisme, baik sel tumbuhan, hewan maupun manusia. Membran alamiah bersifat semipermeabel sehingga dapat melindungi isi sel dari pengaruh lingkungan.

B. Membran sintetik

Membran sintetik dibagi dalam membran organik dan membran anorganik. Material membran sintetik yang penting adalah polimer seperti polisulfon, nilon dan selulosa asetat. Material membran yang lain berasal dari keramik, gelas dan logam.

2.1.2. Berdasarkan morfologi

Berdasarkan morfologinya membran dibagi dalam membran simetrik dan membran asimetrik.

A. Membran simetrik

Membran simetrik mempunyai ukuran dan kerapatan pori yang seragam di setiap tempat. Ketebalan membran simetrik antara 10 sampai 200 μm . Laju

pemisahan akan meningkat dengan menurunnya ketebalan membran. Kekuatan terhadap transpor massa ditentukan oleh ketebalan membran secara total.

B. Membran asimetrik

Membran asimetrik mempunyai struktur pori yang tak seragam dan terbagi dalam dua lapisan yaitu lapisan aktif dan lapisan penyangga. Lapisan aktif membran sangat tipis dengan ketebalan 0,2 - 1,0 μm dan ukuran pori 1,0 - 10 μm . Lapisan aktif membran adalah bagian yang kontak langsung dengan larutan. Lapisan penyangga mempunyai rongga pori dengan ukuran makin ke bawah makin besar dan mempunyai ketebalan 20 - 100 μm . Membran asimetrik dapat dibuat dengan metode inversi fasa dan metode penggabungan (komposit). Perbedaan utama ke dua jenis membran ini adalah pada proses pembuatannya. Perbedaan yang lain adalah membran inversi fasa terbuat dari satu jenis membran sedangkan membran komposit merupakan gabungan dua jenis membran dengan perbandingan tertentu.

2.1.3. Berdasarkan kerapatan pori

Berdasarkan kerapatan pori membran dikelompokkan dalam:

A. Membran rapat (non pori)

Membran rapat (non pori) mempunyai permukaan kulit yang rapat dan dikenal sebagai film polimer tipis. Membran rapat (non pori) biasa digunakan dalam proses pemisahan gas.

B. Membran berpori

Membran berpori mempunyai kulit berpori dan biasa digunakan dalam proses mikrofiltrasi dan ultrafiltrasi. Salah satu metode yang digunakan untuk menghasilkan

membran berpori adalah dengan cara memasukkan membran rapat ke dalam sistem pengembangan pada medium non pelarut.

2.1.4. Berdasarkan kegunaan

Berdasarkan kegunaannya membran dikelompokkan dalam :

A. Membran mikrofiltrasi

Membran mikrofiltrasi digunakan untuk memisahkan partikel-partikel dengan ukuran 0,1-10 μm atau berberat molekul (BM) > 500.000 gram/mol. Tekanan luar yang digunakan adalah rendah (< 2 bar). Membran mikrofiltrasi mempunyai ukuran pori 0,05-10 μm .

B. Membran ultrafiltrasi

Membran ultrafiltrasi digunakan untuk menyaring partikel dengan ukuran 0,001-0,1 μm atau makromolekul dengan BM > 5000 gram/mol. Tekanan luar yang digunakan antara 1-10 bar. Membran ultrafiltrasi mempunyai ukuran pori 1-100 nm.

C. Membran hiperfiltrasi (osmosis balik)

Membran hiperfiltrasi (osmosis balik) digunakan untuk menyaring partikel dengan ukuran 0,0001-0,001 μm atau garam-garam anorganik dengan BM > 50 gram/mol. Tekanan luar yang digunakan antara 10-60 bar. Membran hiperfiltrasi mempunyai ukuran pori $< 2\text{nm}$.

D. Membran dialisa

Membran dialisa digunakan untuk memisahkan larutan koloid yang mengandung elektrolit dengan BM kecil. Zat terlarut dari larutan dengan konsentrasi tinggi akan menembus membran menuju larutan dengan konsentrasi rendah. Jadi gaya pendorongnya adalah perbedaan konsentrasi.

E. Membran elektrodialisa

Pada membran elektrodialisa, gaya pendorong yang dipakai adalah gaya gerak listrik. Jadi transpor melalui membran terjadi karena adanya pemberian muatan listrik.

2.2. Pembuatan Membran

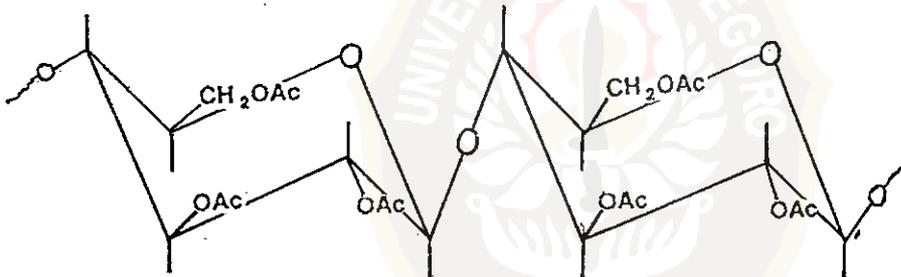
2.2.1. Bahan dasar membran (Selulosa asetat)

Selulosa merupakan senyawa organik paling melimpah di bumi. Diperkirakan sekitar 10^{11} ton selulosa dibiosintesis tiap tahun. Kapas mengandung 90 % selulosa. Selulosa merupakan komponen serat dinding sel. Ketegaran selulosa merupakan rantai-rantai β -D-glukosa sampai sebanyak 14.000 satuan yang terdapat sebagai berkas-berkas terpuntir mirip tali, yang terikat satu sama lain oleh ikatan $-O-C_1$ ke C_4 berikutnya. Selulosa di alam tidak dapat dibuat membran secara langsung tetapi perlu dibuat derivatnya.⁽²⁾ Salah satunya melalui reaksi esterifikasi dimana gugus hidroksil (alkohol) dari selulosa bereaksi dengan asam membentuk ester dan air. Untuk membuat selulosa asetat digunakan asam asetat anhidrat dengan katalis H_2SO_4 atau $ZnCl_2$. Hasil dari asetilasi keseluruhan dan deasetilasi sebagian berturut-turut menghasilkan triasetat dan diasetat. Zat-zat ini berwarna putih, padat dan amorf dan diproduksi dalam bentuk bubuk, granular, serat dan serpihan. Selulosa asetat dipasarkan mempunyai titik leleh yang kurang tajam. Serpihan selulosa asetat mulai melunak pada suhu $220^\circ C$. Titik leleh akan meningkat dengan bertambahnya derajat asetilasi.⁽³⁾

Sifat-sifat selulosa asetat bergantung pada massa molekul relatif rata-rata dan derajat asetilasi. Derajat asetilasi berhubungan dengan kandungan gugus asetil.

Selulosa asetat yang mempunyai kadar asetil > 43% larut dalam CHCl_3 tetapi tidak larut dalam aseton, kadar asetil 37-42% larut dalam aseton dan tidak larut dalam CHCl_3 , kadar asetil 24-42% larut dalam 2-metoksi etanol dan tidak larut dalam aseton, kadar asetil < 13% larut dalam semua pelarut.

Untuk melarutkan selulosa diasetat umumnya digunakan aseton sedangkan triasetat larut dalam dimetilformamida dan hidrokarbon terklorinasi. Selulosa asetat banyak digunakan dalam industri misalnya untuk film (selophane), plastik, filter rokok dan membran semipermeabel. Membran selulosa asetat biasa digunakan untuk proses osmosis balik karena memiliki kestabilan yang cukup baik terhadap bermacam-macam zat kimia, kekuatan mekanik dan selektivitasnya cukup tinggi. Disamping itu membran selulosa asetat juga dapat digunakan untuk proses mikrofiltrasi dan ultrafiltrasi.

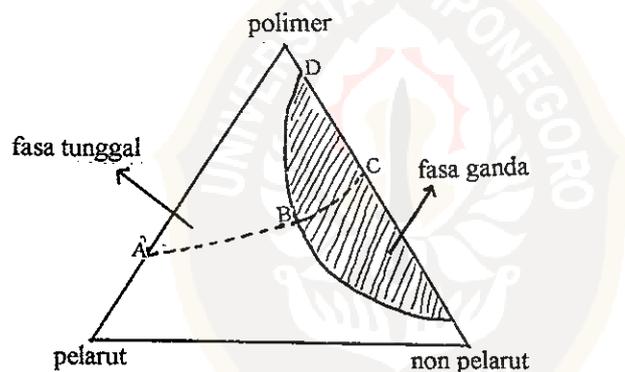


Gambar 2.1. Struktur selulosa asetat

2.2.2. Mekanisme membran inversi fasa

Pembuatan membran inversi fasa melibatkan dua fasa penting yaitu fasa cair yang akan berubah menjadi fasa padat. Pada fasa padat, membran mempunyai dua lapisan karena pengaruh penguapan pada saat pencetakan. Kedua lapisan itu adalah lapisan aktif dan lapisan penyangga. Lapisan aktif adalah lapisan yang kontak langsung dengan materi dan bersifat selektif. Lapisan penyangga berfungsi untuk menyangga lapisan aktif dan mengandung banyak pori.

Mekanisme pembuatan membran inversi fasa dapat diterangkan melalui diagram fasa pada gambar 2.3.⁽⁵⁾ Seluruh sistem pada diagram tersebut dibagi menjadi dua daerah penting yaitu daerah fasa tunggal dan fasa ganda. Pada fasa tunggal larutan adalah homogen. Titik A menunjukkan larutan cetak membran yang mengandung polimer dan pelarut. Pada proses gelasi, dalam bak koagulasi terjadi difusi pelarut ke non pelarut sampai titik B, pada titik B mulai terbentuk fasa ganda. Proses gelasi lebih lanjut menyebabkan semua pelarut berdifusi ke non pelarut dan berhenti pada titik C. Titik C adalah komposisi membran secara keseluruhan. Proses penguapan yang terjadi sesaat setelah pencetakan film membran akan mengakibatkan lapisan atas membran kekurangan pelarut, titik D. Dengan demikian, lapisan atas membran mempunyai komposisi kaya akan polimer.



Gambar 2.3 Diagram fasa pembentukan membran⁽⁵⁾

2.3. Faktor-Faktor Yang Mempengaruhi Karakteristik Membran

Dalam pembuatan membran perlu diperhatikan faktor-faktor yang dapat mempengaruhi karakteristik membran seperti komposisi larutan cetak, konsentrasi polimer, pemilihan sistem pelarut/non pelarut dan waktu penguapan.⁽¹⁾

2.3.1. Komposisi larutan cetak

Dalam pembuatan membran, larutan cetak biasanya hanya terdiri dari polimer dan pelarut. Namun penambahan non pelarut ke dalam larutan cetak juga dapat dilakukan. Penambahan non pelarut ke dalam larutan cetak dapat mempengaruhi struktur membran. Jumlah non pelarut yang dapat ditambahkan ke dalam larutan cetak bisa dihitung melalui diagram fasa dengan komposisi larutan cetak harus tetap dalam daerah satu fasa. Dengan penambahan non pelarut ke dalam larutan cetak dimungkinkan terjadi perubahan transisi fasa dari transisi fasa tertunda ke transisi fasa seketika. Sehingga dengan pengaturan komposisi larutan cetak akan dapat diperoleh membran dengan struktur tertentu.

2.3.2. Konsentrasi polimer

Peningkatan konsentrasi awal polimer dalam larutan cetak menyebabkan konsentrasi polimer lebih tinggi pada film antar muka sehingga menghasilkan lapisan atas berpori kecil dan fluksnya rendah. Ketebalan lapisan atas juga akan meningkat dengan meningkatnya konsentrasi polimer. Pada konsentrasi polimer rendah dapat diperoleh membran jenis mikrofiltrasi dan ultrafiltrasi tetapi pada peningkatan konsentrasi polimer fluks air murni yang dihasilkan dapat diturunkan sampai nol.

2.3.3. Pemilihan sistem pelarut/non pelarut

Pada pembuatan membran inversi fasa, polimer harus dapat larut dalam pelarut yang cocok. Meskipun terdapat lebih dari satu pelarut yang cocok untuk polimer namun pelarut dan non pelarut harus saling campur. Air sering digunakan sebagai non pelarut. Beberapa pelarut untuk selulosa asetat yang saling larut dengan

air adalah aseton, dimetilsulfoksida (DMSO), dimetilasetamida (DMAc), dioksan, dimetilformamida (DMF), tetrahidrofuran (THF), asam asetat.

2.3.4. Waktu penguapan

Penguapan pelarut sesaat setelah pembuatan film membran turut menentukan sifat-sifat membran yang terbentuk. Difusi pelarut ke atmosfer akan membentuk lapisan tipis pada permukaan membran. Lapisan tipis ini disebut lapisan aktif. Pada bagian bawah lapisan aktif akan lebih kaya pelarut. Hal ini diakibatkan oleh pelarut dalam lapisan ini sukar berdifusi. Lapisan bawah ini disebut lapisan penyangga. Pada proses gelasi, pelarut akan berdifusi ke non pelarut. Difusi ini menyebabkan pembentukan pori membran. Karena lapisan penyangga kaya akan pelarut maka lapisan penyangga akan mengandung lebih banyak pori dibandingkan dengan lapisan aktif membran.

2.4. Karakterisasi Membran

Proses membran mencakup problem pemisahan yang sangat luas. Sehingga diperlukan membran dengan struktur tertentu untuk setiap proses pemisahan. Oleh karena itu membran perlu dikarakterisasi untuk mengetahui sifat-sifat membran dan memastikan bahwa membran dapat digunakan sesuai dengan kebutuhan.

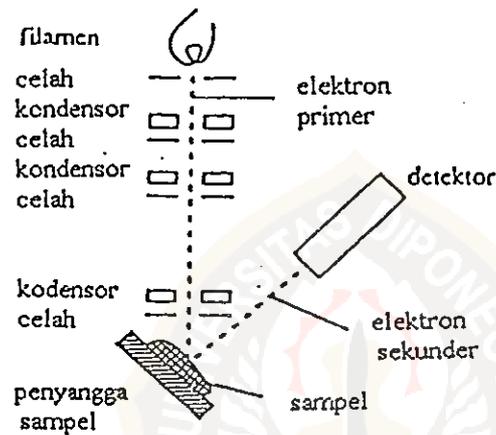
2.4.1. Karakterisasi struktur membran

Metode yang digunakan untuk menentukan struktur membran yaitu:

2.4.1.1. Metode mikroskop elektron (SEM)

Dengan mikroskop elektron (SEM) dapat dilihat struktur membran seperti permukaan atas, penampang lintang, lapisan penyangga dan distribusi ukuran pori.

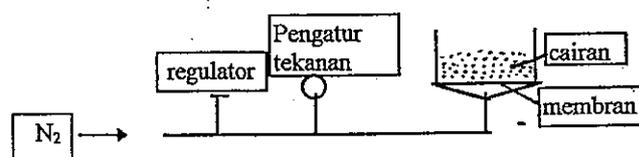
Batas resolusi mikroskop elektron sederhana berkisar $0,01 \mu\text{m}$ (10 nm). Prinsip kerja SEM adalah sebagai berikut: elektron-elektron dengan energi kinetik 1-25 kv menumbuk sampel (membran). Elektron yang menumbuk sampel disebut elektron primer (energi tinggi). Sedangkan elektron yang direfleksikan disebut elektron sekunder (energi rendah). Elektron sekunder dibebaskan dari atom-atom di permukaan menuju detektor. Elektron-elektron sekunder ini memberikan gambaran yang terlihat di layar atau mikrografik. Prinsip kerja SEM disajikan pada gambar 2.4.



Gambar 2.4. Prinsip kerja SEM⁽¹⁾

2.4.1.2. Metode titik gelembung (bubble point)

Metode titik gelembung memberikan informasi tentang ukuran pori suatu membran. Gambaran skematis alat bubble point diberikan dalam gambar 2.5.



Gambar 2.5. Skema alat bubble point⁽¹⁾

Membran yang akan ditentukan nilai porinya dibasahi kemudian satu sisi membran diberi tekanan. Sebuah gelembung udara akan menembus membran dengan jari-jari gelembung sama dengan jari-jari pori. Ini berarti sudut kontaknya 0° dan $\cos \theta = 1$. Penembusan pertama kali terjadi melalui pori yang terbesar dan tekanan pada saat terbentuk gelembung pertama kali disebut tekanan titik gelembung. Jari-jari pori dihitung dengan persamaan Laplace.

$$r = \frac{2\gamma}{P} \cos \theta \quad \dots\dots\dots (2.1)$$

Dengan r = jari-jari pori (μm)

γ = tegangan permukaan cairan – udara (N/m)

P = tekanan (atm)

Variasi dari metode titik gelembung adalah metode pencampuran merkuri. Metode ini dapat menentukan ukuran pori membran dari 5 nm sampai 10 μm . Karena merkuri tidak membasahi membran maka sudut kontaknya lebih besar dari 90° sehingga $\cos \theta$ berharga negatif. Persamaan 2.1 berubah menjadi

$$r = -\frac{2\gamma}{P} \cos \theta \quad \dots\dots\dots (2.2)$$

2.4.1.3. Metode permeabilitas

Ukuran pori dapat diperoleh dengan mengukur fluks yang melalui membran pada tekanan konstan dengan persamaan Hagen-Poiseuille.

$$J = \frac{\epsilon r^2}{8\eta\tau} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad \dots\dots\dots (2.3)$$

Dengan J = fluks (air) yang melalui membran dengan gaya pendorong $\Delta P/\Delta x$

ΔP = perbedaan tekanan

Δx = ketebalan membran

r = jari-jari pori

η = viskositas cairan

ε = porositas membran ($n\pi r^2$)

τ = faktor tortuositas

Persamaan Hagen-Poiseuille digunakan untuk menghitung pori-pori membran yang berbentuk silinder.

2.4.1.4. Ketebalan membran

Ketebalan membran mempengaruhi daya guna membran terutama permeabilitas. Membran yang tebal akan menurunkan permeabilitas. Oleh karena itu, pembuatan membran diusahakan tidak terlalu tebal dan mempunyai ketebalan yang sama disetiap tempat.

2.4.2. Karakterisasi fungsi membran

Daya guna atau efisiensi suatu membran ditentukan oleh permeabilitas dan selektivitasnya. Pada proses pemisahan melalui membran, permeabilitas digambarkan sebagai suatu besaran fluks (J). Fluks adalah jumlah volume aliran yang melewati membran persatuan waktu dan persatuan luas membran.

$$J = \frac{V}{A \cdot t} \dots\dots\dots (2.4)$$

dengan V = volume permeat yang tertampung (mL)

A = luas membran (m²)

t = waktu penampungan (hari)

Sedangkan rejeksi merupakan koefisien penolakan membran terhadap materi tertentu. Rejeksi (R) mempunyai harga 0 - 100 %. Makin besar harga R makin baik nilai pemisahannya.

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \cdot 100\% \quad \dots\dots\dots (2.5)$$

dengan R = rejeksi

C_p = konsentrasi permeat atau produk yang melewati membran

C_f = konsentrasi feed atau larutan umpan

2.5. Proses Pemisahan Melalui Membran

Transpor melalui membran terjadi karena adanya gaya pendorong yaitu: perbedaan tekanan, perbedaan konsentrasi atau perbedaan potensial listrik yang melalui membran. Gaya pendorong ini mempengaruhi transpor partikel bermuatan atau molekul. Proses membran berdasarkan perbedaan gaya pendorong disajikan dalam tabel 2.1.

Tabel 2.1. Proses membran berdasarkan perbedaan gaya pendorong⁽¹⁾

| Perbedaan konsentrasi | Perbedaan tekanan | Perbedaan temperatur | Perbedaan potensial listrik |
|-----------------------|-------------------|----------------------|-----------------------------|
| Pervaporasi | Mikrofiltrasi | Termosmosis | Elektrodialisis |
| Pemisahan gas | Ultrafiltrasi | Membran distilasi | Elektroosmosis |
| Dialisis | Hiperfiltrasi | | |
| Membran cair | Piezodialisis | | |

Agar didapatkan pemisahan yang baik maka membran harus memiliki karakter yang spesifik seperti permeabilitas dan selektivitasnya harus tinggi, stabil terhadap suhu, sifat mekanik yang baik serta tahan terhadap zat kimia. Teknik pemisahan yang berkembang dengan pesat saat ini adalah mikrofiltrasi, ultrafiltrasi dan hiperfiltrasi disamping pervaporasi dan pemisahan gas.

2.6. Konduktometri

Konduktometri merupakan metode analisis kimia berdasarkan daya hantar listrik (L) suatu larutan.⁽⁷⁾ Daya hantar listrik (L) suatu larutan bergantung pada jenis dan konsentrasi ion di dalam larutan. Daya hantar larutan berhubungan dengan pergerakan suatu ion di dalam larutan, ion yang mudah bergerak mempunyai daya hantar listrik (L) yang besar. Daya hantar listrik dirumuskan dengan persamaan:⁽⁸⁾

$$L = \frac{C \Lambda}{\theta} \quad \dots\dots\dots (2.6)$$

dengan L = daya hantar listrik (ohm⁻¹ atau S)

C = konsentrasi zat terlarut (mol/L)

Λ = daya hantar molar (Ohm⁻¹m²mol)

θ = konstanta sel (m⁻¹)

Karena daya hantar listrik berbanding lurus dengan konsentrasi zat terlarut maka daya hantar listrik dapat digunakan untuk menghitung rejeksi. Sehingga persamaan

2.5. dapat diganti dengan:

$$R = \left(1 - \frac{L_p}{L_f} \right) \cdot 100\% \quad \dots\dots\dots (2.7)$$

dengan R = rejeksi membran (%)

L_p = daya hantar listrik larutan permeat

L_f = daya hantar listrik larutan feed