

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Definisi Membran

Membran dapat didefinisikan secara umum sebagai penghalang yang selektif diantara dua fasa yang homogen. Membran juga bisa disebut sebagai “jantung” atau pusat dari setiap proses yang melewati membran. Efisiensi membran dapat ditentukan oleh dua parameter yaitu permeabilitas dan selektifitas.⁽¹⁾ Perbedaan permeabilitas membran terhadap masing-masing gas dalam campuran mengakibatkan terjadinya pemisahan. Keadaan ini disebut sifat selektifitas membran. Membran juga dapat melewatkan spesi tertentu dan menahan spesi lainnya dalam satu campuran.

Membran dapat diklasifikasikan berdasarkan eksistensinya yaitu membran alami atau biologikal dan sintesa. Berdasarkan morfologi atau strukturnya membran dapat diklasifikasikan dalam dua jenis yaitu membran simetrik dan membran asimetrik.^(1,2)

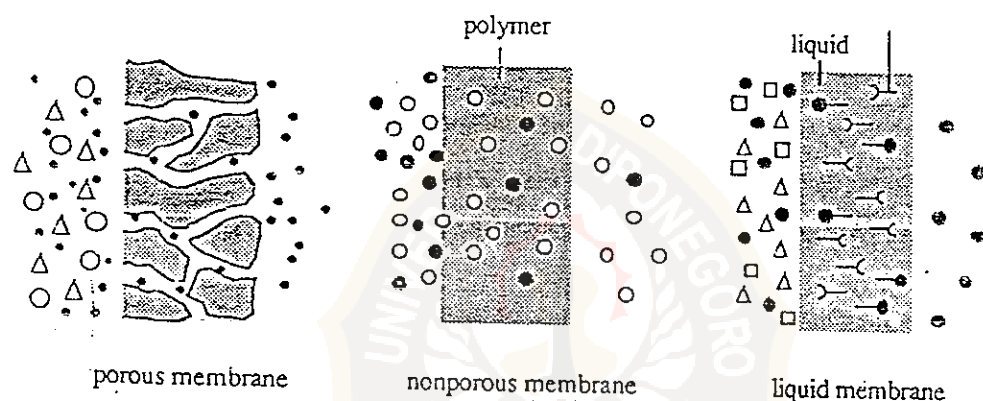
2.2. Klasifikasi membran

Berdasarkan eksistensinya membran dibagi atas dua golongan, yaitu :
Membran alamiah dan membran sintetik. Membran alamiah adalah membran yang terdapat di jaringan tubuh organisme, baik sel tumbuhan, hewan maupun manusia. Fungsinya melindungi isi sel dari pengaruh lingkungan dan membantu proses metabolisme organisme dengan sifat permeabilitasnya.^(3,4) Membran sintetik dapat dibuat dari polimer tertentu seperti polikarbonat, polipropilen, polietilen, poliamida, nilon, selulosa asetat dan polisulfon. Selain itu ada juga membran yang terbuat dari

bahan keramik, gelas, dan logam. Teknik-teknik pembuatan membran dapat membentuk membran dari bahan yang digunakan dan struktur membran yang diinginkan. Tiga tipe membran yang diketahui didasarkan pada struktur dan prinsip pemisahannya yaitu,

- Membran berpori (microfiltrasi, ultrafiltrasi)
- Membran tak berpori (pemisahan gas, penguapan)
- Membran cair (carrier-mediated transport)

Untuk lebih jelasnya berbagai tipe membran ditunjukkan pada Gambar 2.1^(1,9)



Gambar 2.1. Struktur membran dan prinsip pemisahannya⁽⁹⁾

Membran berdasarkan morfologinya dapat dibagi menjadi dua bagian, yaitu :

Membran asimetrik dan membran simetrik.^(1,2) Membran asimetrik adalah membran yang mempunyai struktur pori yang tidak seragam. Membran asimetrik mempunyai dua lapisan yaitu lapisan aktif dan lapisan penyangga. Lapisan aktif atau kulit membran yang sangat tipis mempunyai pori yang rapat dengan ketebalan 0,1-0,5 μm dan ukuran pori 1,0-10 μm . Lapisan ini adalah bagian yang langsung mengadakan kontak dengan larutan. Lapisan penyangga atau pendukung mempunyai rongga berpori dengan ukuran makin ke bawah makin besar dengan ketebalan 20-100 μm .

Membran asimetrik dibagi atas dua macam yaitu membran inversi fasa dan membran komposit. Perbedaan utama kedua jenis membran ini adalah proses pembuatannya. Pada membran inversi fasa bahannya terdiri dari satu jenis polimer, pelarut dan non pelarut dicampur sampai homogen, kemudian dicetak sesuai kebutuhan (membran datar atau membran kapiler),^(1,2,5) sedangkan membran komposit merupakan gabungan dua jenis bahan polimer dengan perbandingan tertentu.

Membran simetrik mempunyai struktur pori yang seragam pada setiap tempat. Ketebalan membran ini (pori dan tak berpori) antara 10 - 200 μm . Membran dapat dibuat juga melalui teknik inversi fasa, tetapi non pelarut ditambahkan pada fasa gas di atmosfer sekitarnya. Pembuatan membran dilakukan pada suatu ruangan yang tertutup dan jenuh dengan non pelarut. Penambahan non pelarut dilakukan selambat mungkin agar perubahan konsentrasi pelarut bisa berlangsung tetap. Dengan demikian struktur membran yang dihasilkan mempunyai pori yang homogen dan seragam.

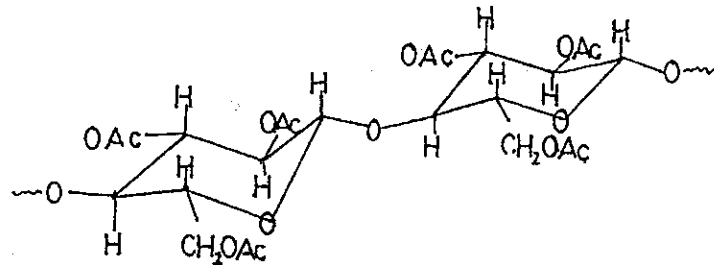
2.3. Pembuatan Membran

2.3.1. Bahan dasar pembuatan membran

2.3.1.1. Selulosa asetat

Selulosa asetat adalah padatan yang tidak beracun, tidak berbau, tidak berasa dan berwarna putih. Selulosa asetat merupakan ester yang paling penting yang berasal dari asam organik dan sekarang ini telah banyak menggantikan selulosa nitrat dalam

banyak produk, misalnya film fotografik, membran sebagai pemisah, gambar bioskop dan pita magnetik tape recorder. Gambar 2.2. menunjukkan struktur selulosa asetat.



Gambar 2.2. Struktur selulosa asetat^③

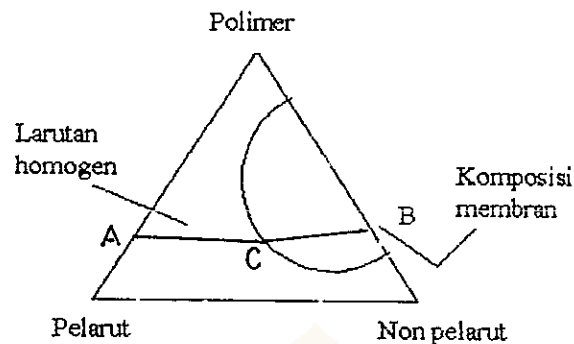
Sifat selulosa asetat ditentukan oleh derajat substitusi (DS) dan kelarutannya. Derajat substitusi didefinisikan sebagai jumlah rata-rata gugus OH selulosa yang tersubstitusi oleh reagen kimia yang berhubungan (gugus asetil dari asam asetat anhidrid)^④ besarnya harga derajat disosiasi ditentukan pada proses pembuatannya.^⑦ Selulosa asetat yang mempunyai kadar asetil > 43% larut dalam CHCl_3 tapi tidak larut dalam aseton, kadar asetil 37 – 42 % larut dalam aseton dan tidak larut dalam CHCl_3 , kadar asetil 24 – 32 % larut dalam 2-metoksi etanol dan tidak larut dalam aseton sedangkan kadar asetil < 13% larut dalam semua pelarut. Pelarut yang umum dipakai adalah aseton, sedangkan untuk triasetat adalah, dimetil formamida dan hidrokarbon terklorinasi.

2.3.2. Mekanisme pembentukan membran

Konsep inversi fasa pada membran jenis ini berdasarkan proses pembuatannya. Pembuatan membran ini melibatkan dua fasa yaitu fasa cair yang akan berubah menjadi fasa padat. Pada fasa padat, membran mempunyai dua lapisan akibat pengaruh penguapan pada saat pencetakan. Kedua lapisan ini adalah lapisan aktif dan lapisan penyangga. Lapisan aktif adalah lapisan yang kontak langsung dengan materi.

Lapisan ini merupakan lapisan yang selektif terhadap berbagai materi umpan sedangkan lapisan penyangga berfungsi untuk menyangga lapisan aktif

Mekanisme pembuatan membran dapat diterangkan melalui pendekatan diagram fasa seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.3.^(1,3,5)



Gambar 2.3. Diagram fasa pembentukan membran

Seluruh sistem pada diagram tersebut dibagi menjadi dua daerah penting yaitu daerah fasa tunggal dan fasa ganda. Sesuai dengan namanya diagram terner ini terdiri dari tiga komponen utama yaitu polimer, pelarut dan non pelarut. Fasa tunggal membentuk larutan homogen. Titik A menunjukkan larutan cetak membran yang mengandung polimer dan pelarut. Pada proses gelasi dalam non pelarut terjadi difusi pelarut ke non pelarut sampai titik C, pada titik C mulai terbentuk fasa ganda. Proses gelasi lebih lanjut menyebabkan semua pelarut akan berdifusi seluruhnya ke non pelarut dan berhenti pada B. Titik B adalah komposisi membran secara keseluruhan.

Proses penguapan terjadi setelah pencetakan film membran dan sebelum proses gelasi. Proses penguapan menyebabkan lapisan atas membran kekurangan pelarut, titik B¹. Dengan demikian lapisan atas membran mempunyai komposisi yang kaya akan polimer. Proses di atas adalah suatu pendekatan keseluruhan terhadap proses

sebenarnya sebab proses sesungguhnya dalam pembentukan membran tidak semudah itu dan bukan kesetimbangan.

2.3.3. Pembuatan membran datar selulosa asetat^(1,2,6)

Larutan cetak dibuat dengan melarutkan selulosa asetat (SA) pada campuran aseton (AS) dan zat aditif Air pada komposisi tertentu. Pelarutan selulosa asetat dilakukan dalam labu erlenmeyer tertutup sambil diaduk. Penambahan selulosa asetat dilakukan secara bertahap, sedangkan pengadukan dilakukan dengan menggunakan pengaduk magnetik. Proses pengadukan berlangsung selama 24 jam sampai polimer selulosa asetat larut semua. Setelah itu larutan cetak dibiarkan selama 8 jam untuk menghilangkan udara yang terperangkap dalam larutan cetak akibat pengadukan.

Pencetakan membran dilakukan di atas pelat kaca yang rata dengan sisi-sisinya dilapisi selotif. Oleh karenanya membran mempunyai ketebalan yang kurang lebih sama dengan ketebalan selotif. Agar didapat ketebalan yang seragam maka digunakan selotif yang sama. Pencetakan dilakukan dengan batang pengaduk. Sebelum pencetakan pelat kaca dibersihkan dengan menggunakan alkohol atau aseton, diusahakan tidak ada debu pada pelat kaca.

Setelah pencetakan, membran yang terbentuk dibiarkan selama 90 detik untuk mengetahui pengaruh penguapan pelarut. Setelah selesai, membran yang terbentuk langsung direndam dalam air (10°C) untuk proses gelasi sampai membran terkoagulasi. Setelah itu membran dicuci dengan air yang mengalir selama 2 jam hingga pelarutnya hilang. Membran kemudian dipotong sesuai dengan kebutuhan.

2.4. Karakterisasi membran

Membran perlu dikarakterisasi untuk mengetahui sifat-sifat membran yang dihasilkan dan memastikan apakah membran dapat digunakan sesuai dengan yang diperlukan. Sifat-sifat khas membran ditentukan oleh sifat kimia maupun fisika membran, seperti : kristalinitas, statistika pori, permeabilitas dan elastisitas.

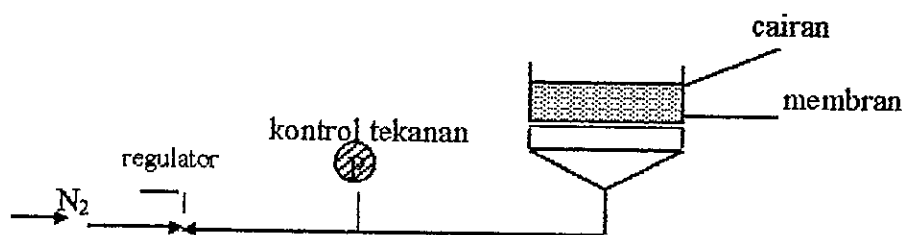
2.4.1. Kristalinitas

Derajat kristalinitas suatu membran mempengaruhi permeabilitas, selektifitas dan sifat mekanik membran. Jika derajat kristalinitas besar maka membran bersifat kurang elastisitas dan juga kekuatan tariknya akan kecil, demikian pula sebaliknya. Kristalinitas polimer akan mempengaruhi pembentukan pori dan ketahanan membran terhadap pengaruh perubahan fisik seperti tekanan dan temperatur.^(1,2,8)

2.4.2. Statistika ukuran pori

2.4.2.1. Metoda titik gelembung

Metoda titik gelembung memberikan informasi tentang diameter pori maksimum suatu membran. Untuk mengetahui kejelasan metoda ini disajikan Gambar skema dibawah ini⁽⁹⁾ :



Gambar 2.4. Skema alat pengujian titik gelembung

Membran yang akan ditentukan porinya dibasahi, kemudian satu sisi membran diberi tekanan. Sebuah gelembung udara akan menembus membran dengan jari-jari gelembung sama dengan jari-jari pori. Berarti sudut kontaknya nol 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⁽³⁾ :

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

Dimana : r = jari-jari pori, γ = tegangan permukaan cairan-udara, dan P = tekanan.

Variasi dari metoda titik gelembung adalah percampuran merkuri. Metoda ini dapat menentukan ukuran pori 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) menjadi⁽³⁾ :

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

2.4.2.2. Metoda Hagen-Poiseuille^(3,4)

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

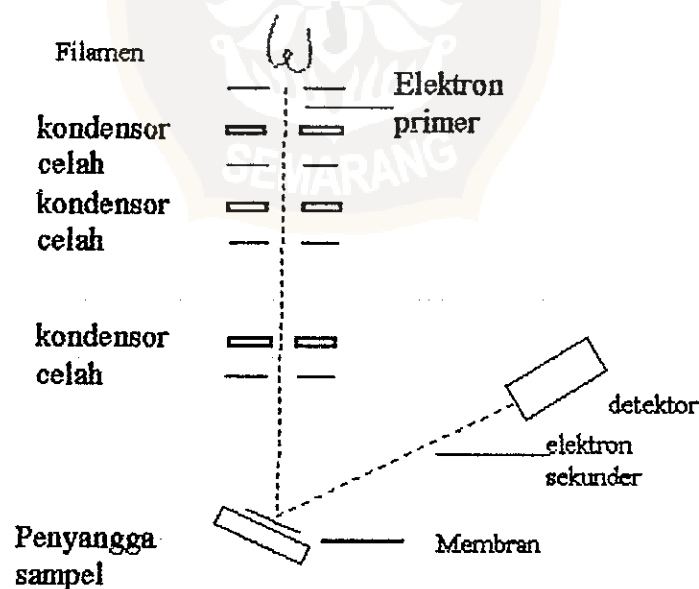
$$J = \frac{\pi r^2 \Delta P}{8\eta r \Delta X} \quad (2.3)$$

Dimana : J = fluks yang melalui membran dengan gaya penggerak $\Delta P/\Delta X$, ΔP = perbedaan tekanan, ΔX = ketebalan membran, r = jari-jari pori, η = viskositas cairan,

ϵ = porositas membran (πnr^2) dan τ = faktor tortuositas. Persamaan Hagen-Poiseuille digunakan untuk menghitung membran dengan pori-pori silinder.

2.4.2.3. Pengamatan dengan mikroskop elektron

Dengan alat Scanning Elektron Microscopy (SEM) dapat dilihat struktur membran seperti permukaan atas, penampang lintang, lapisan penyangga dan distribusi ukuran pori. Batas resolusi mikroskop elektron sederhana berkisar 0,01 μm (10 nm). Prinsip kerja SEM adalah sebagai berikut : elektron-elektron dengan energi kinetik 1-25 kv menumbuk sampel (membran). Elektron yang menumbuk disebut elektron primer (energi tinggi), sedangkan elektron yang direfleksikan disebut elektron sekunder. Elektron sekunder (energi rendah) dibebaskan dari atom-atom di permukaan menuju detektor. Elektron-elektron sekunder ini yang memberikan Gambaran yang terlihat di layar atau mikrografik^(3.10).



Gambar 2.5. Prinsip Kerja SEM

2.4.3. Permeabilitas

Permeabilitas sering disebut sebagai kecepatan permeat atau fluks yang merupakan ukuran kecepatan suatu spesi melewati membran persatuan luas dan waktu dengan gradien tekanan sebagai gaya pendorong. Faktor yang mempengaruhi permeabilitas adalah jumlah dan ukuran pori, interaksi antara membran dengan gas, viskositas gas serta tekanan dari luar.⁽¹⁾ Fluks (j) dirumuskan sebagai :

$$j = \frac{V}{AtP} \quad (2.4)$$

Dimana : V = volume permeat (L), A = luas permukaan membran (m^2), t = waktu (jam) dan P = tekanan (atm).

2.4.4. Elastisitas^(2,3,4,9)

Kondisi polimer bahan pembuat membran menentukan apakah membran terbentuk nanti akan bersifat "*glassy*" atau "*rubbery*". Kedua keadaan membran tersebut akan mempengaruhi terhadap permeabilitas dan selektifitasnya. Keadaan *glassy* dan *rubbery* suatu membran dapat ditentukan dengan mengetahui temperatur transisi *glass*-nya. Secara umum permeabilitas yang melewati polimer *rubbery* lebih besar dari *glassy*, tetapi selektifitas polimer *glassy* lebih besar dibanding *rubbery*.

2.5. Transport Dalam Membran

2.5.1. Proses pemisahan dengan membran

Proses pemisahan dengan membran terjadi akibat adanya gaya pendorong. Kecepatan transpor spesi–spesi tersebut ditentukan oleh gaya pendorong yang bekerja dan mobilitas spesi yang bersangkutan di dalam membran. Gaya-gaya pendorong tersebut dapat berupa gradien tekanan, gradien konsentrasi, gradien potensial listrik atau gradien temperatur antara dua subsistem yang dipisahkan oleh membran.⁽¹⁾

Sebuah molekul atau partikel dipindahkan melalui membran dari satu fasa ke fasa lainnya, disebabkan adanya gaya yang bekerja pada molekul atau partikel tersebut. Gaya penggerak yang bekerja pada proses membran bisa berupa, perbedaan tekanan, perbedaan konsentrasi, perbedaan potensial listrik atau perbedaan temperatur. Proses pemisahan berdasarkan perbedaan gaya penggerak ditunjukkan dalam tabel 2.1.

Tabel 2.1. Proses pemisahan membran berdasarkan perbedaan gaya penggerak

Perbedaan tekanan	Perbedaan konsentrasi	Perbedaan temperatur	Perbedaan Potensial listrik
1. Mikrofiltrasi	1. Pervaporasi	1. Termoosmosis	1. Elektrodialisis
2. Ultrafiltrasi	2. Pemisahan gas	2. Destilasi membran	2. Elektroosmosis
3. Hiperfiltrasi	3. Dialisis		
4. Piezodialisis	4. Membran cair		

2.5.2. Gaya penggerak^{3,4}

Dalam kebanyakan proses membran, gaya penggeraknya adalah perbedaan tekanan dan perbedaan konsentrasi. Tekanan, konsentrasi dan temperatur merupakan fungsi parameter potensial kimia (μ)

$$\mu = f(T, P, a) \quad (2.5)$$

Pada temperatur konstan, potensial kimia komponen i dalam campuran adalah,

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i + V_i P \quad (2.6)$$

μ_i^0 adalah potensial kimia 1 mol senyawa murni pada tekanan P , temperatur, T , sedangkan V_i adalah volume komponen i , dan konstanta gas ideal = R . Untuk komponen murni aktivitasnya adalah satu, $a = 1$. Sedang untuk campuran cairan aktivitasnya adalah,

$$a_i = x_i \cdot \gamma_i \quad (2.7)$$

x_i adalah fraksi mol dan γ_i adalah koefisien aktivitas. Untuk campuran ideal koefisien aktivitasnya $\gamma_i = 1$, sehingga aktivitasnya sama dengan fraksi mol, $a_i = x_i$. Untuk gas, potensial kimianya adalah,

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i \quad (2.8)$$

p_i adalah tekanan parsial, karena

$$p_i = x_i \cdot P \quad (2.9)$$

persamaan (2.7) menjadi,

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i + RT \ln P \quad (2.10)$$

Gas menyimpang dari keadaan ideal bila tekanannya meningkat dan tekanan parsial harus diganti dengan fugasitas, f_i .

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i \quad (2.11)$$

2.5.2.1. Tekanan sebagai gaya penggerak

Variasi tekanan sebagai gaya penggerak dalam membran digunakan untuk pemekatan atau pemurnian larutan. Partikel atau ukuran molekul dan sifat kimia dari larutan disesuaikan dengan struktur ukuran pori dan distribusi pori pada membran yang dibutuhkan. Berbagai proses membran dapat dibedakan berdasarkan ukuran partikel dari larutan dan kesesuaiannya dengan struktur membran. Proses-proses ini adalah mikrofiltrasi, ultrafiltrasi dan hiperfiltrasi, lebih jelasnya ditunjukkan dalam tabel 2.2.^{3,4}

Tabel 2.2. Perbedaan teknik mikrofiltrasi, ultrafiltrasi dan hiperfiltrasi

	Mikrofiltrasi	Ultrafiltrasi	Hiperfiltrasi
Pemisahan materi	Partikel : bakteri, ragi	Makromolekul (protein)	Garam-garam anorganik (NaCl)
Tekanan osmotik	Diabaikan	Diabaikan	Tinggi (5 – 25 atm)
Tekanan yang dipakai	Rendah (<2 atm)	Rendah (1 – 10 atm)	Tinggi (10 –60 atm)
Struktur	Simetrik berpori	Asimetrik berpori	Asimetrik gabungan
Ketebalan lapisan	10 – 150 μm	150 μm	Atas = 1,0 μm Bawah = 150 μm
Ukuran pori	0,05 – 10 μm	1 – 100 nm	<2 nm
Prinsip pemisahan	Penyaringan	Penyaringan	Difusi larutan
Bahan membran	Polimer, keramik	Polimer, alumina	Selulosa triasetat Polimida aromatik

2.5.2.2. Perbedaan konsentrasi sebagai gaya penggerak^(3,4)

Transport dalam membran terjadi melalui proses difusi, senyawa terdifusi spontan dari potensial kimia lebih tinggi ke potensial kimia lebih rendah. Proses yang menggunakan perbedaan konsentrasi sebagai gaya penggerak adalah pemisahan gas, pervaporasi dan dialisis, disajikan dalam tabel 2.3.

Tabel 2.3. Perbedaan proses pemisahan gas, pervaporasi dan dialisis

	Pemisahan gas	Pervaporasi	Dialisis
Struktur	Gabungan, asimetrik	Gabungan, asimetrik	Homogen
Ketebalan	~0,1 μm (lap. Atas)	~0,1 μm (lap. Atas)	10-100 μm
Ukuran pori	Non pori (pori < 1 μm)	Non pori	-
Gaya penggerak	tekanan (>100 atm)	Tekanan uap, perbedaan aktivitas	Perbedaan konsentrasi
Prinsip pemisahan	Difusi	Difusi	Perbedaan kecepatan difusi
Bahan membran	Polidimetilsiloksan Polisulfone	Elastromer, polimer glassy	Selophane, selulosa asetat
Aplikasi	Pemisahan O_2/N_2	Penghilangan komponen organik dalam air	Hemodialisis

2.6. Pemisahan Gas

Pemisahan gas dapat dilakukan dengan dua tipe membran yang berbeda yaitu berpori dan tak berpori. Mekanisme transport kedua tipe tersebut akan dijabarkan sebagai berikut.

2.6.1. Pemisahan gas melalui membran berpori^(3,4,11)

Jika perpindahan partikel dari suatu tempat ke tempat lain terjadi pada sistem yang pekat, (seperti dalam kasus mikrofiltrasi) pemisahan tidak dapat tercapai dengan baik. Hal ini disebabkan lintas bebas rata-rata dari partikel relatif sangat kecil dibanding dengan diameter pori membran. Dengan menurunkan diameter pori dalam membran lintas bebas rata-rata dari partikel semakin besar. Jenis aliran ini disebut aliran Knudsen, yang dinyatakan dalam

$$j = \frac{\pi nr^2 D_k \Delta P}{RT \tau l} \quad (2.12)$$

dimana D_k koefisien difusi Knudsen. $D_k = 0,66 r \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_w}}$

Pemisahan campuran dua gas dengan mekanisme aliran Knudsen berbanding terbalik dengan akar kwadrat berat molekul. Ini berarti bila berat molekul semakin besar hasil pemisahannya semakin rendah.

2.6.2. Pemisahan gas melalui membran tak berpori^(3,4,11)

Pemisahan gas melalui membran tak berpori bergantung pada perbedaan permeabilitas dari berbagai variasi gas yang dilewatkan membran tak berpori tersebut. Hukum Fick secara sederhana menjabarkan difusi gas melalui struktur tanpa pori,

$$j = -D \frac{dc}{dx} \quad (2.13)$$

dimana j = kecepatan aliran yang melalui membran, D adalah koefisien difusi dan gaya penggerak d_c/d_x adalah perbedaan konsentrasi yang melewati membran.

Dibawah kondisis steady state persamaan diintegalkan sehingga didapat,

$$j = \frac{D(c_0 - c_1)}{l} \quad (2.14)$$

dimana c_0 dan c_1 konsentrasi dalam membran pada sisi masukan dan sisi keluaran, l adalah ketebalan membran.

Hubungan konsentrasi dengan tekanan parsial oleh hukum Henry pada kondisi konstan adalah linier pada dalam membran dan tekanan parsial di luar membran,

$$c = S \cdot p \quad (2.15)$$

dimana s koefisien solubilitas. Hukum Henry dapat diaplikasikan pada polimer amorf elastomer.

Kombinasi persamaan (2.14) dan (2.15) dapat ditulis,

$$j = \frac{DS(p_0 - p_1)}{l} \quad (2.16)$$

Persamaan ini secara umum digunakan untuk menjabarkan permeasi gas melalui membran. Hasil dari koefisien difusi, D dengan koefisien solubilitas, S disebut koefisien permeabilitas, P ,

$$P = D.S \quad (2.17)$$

sehingga persamaan (2.16) menjadi :

$$j = \frac{P(p_0 - p_1)}{l} \quad (2.18)$$

Persamaan diatas menunjukkan bahwa kecepatan alir yang melewati membran adalah berbanding lurus dengan perbedaan tekanan parsial dan berbanding terbalik dengan ketebalan membran. Selektivitas ideal didapatkan dari perbandingan koefisien permeabilitas,

$$\alpha_{ij \text{ ideal}} = \frac{P_i}{P_j} \quad (2.19)$$

$\alpha_{ij \text{ ideal}}$ = selektivitas ideal untuk campuran gas i dan j, P_i permeabilitas gas i dan P_j permeabilitas gas j.

Ditinjau dari harga selektivitas ideal maka suatu campuran gas dapat dipisahkan, untuk mendapatkan hasil pemisahan dua campuran (hasil yang murni) sulit didapatkan karena adanya faktor-faktor lain yang berpengaruh misalnya, plastisitas membran pada tekanan tinggi, dan elastisitas pada membran elastomer.

