

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Membran dan proses pemisahan

Salah satu masalah yang dihadapi oleh industri-industri kimia adalah pemisahan spesi-spesi kimia yang terdapat dalam campuran. Dua kreteria yang penting untuk proses pemisahan adalah prosesnya cukup efisien dan hemat<sup>(3)</sup>. Dalam beberapa pemakaian ternyata proses pemisahan dengan membran memenuhi dua kreteria di atas. Pemisahan dengan membran juga memberikan keuntungan besar, terutama dalam industri obat dan pangan karena dapat dilakukan pada suhu rendah.

#### 2.2. Definisi Membran

Membran adalah suatu antarmuka antara dua daerah fluida yang bersifat “barrier” terhadap materi dengan permeabilitas dan selektifitas yang berbeda. Pada umumnya membran, merupakan suatu film semipermeabel<sup>(4)</sup>. Disamping itu membran dapat membatasi transport dari berbagai spesi berdasarkan sifat fisik dan sifat kimianya<sup>(5)</sup>. Transport materi melalui membran dapat terjadi dengan adanya gaya pendorong seperti perbedaan tekanan, perbedaan potensial listrik dan proses difusi molekul.

### 2.3. Klasifikasi Membran

Membran dapat dibagi dalam beberapa jenis berdasarkan eksistensi, morfologi, fungsi dan berdasarkan kerapatan pori<sup>(5)</sup>

#### 2.3.1 Berdasarkan eksistensinya

Berdasarkan eksistensinya, membran dibagi dalam dua jenis, yaitu membran alamiah dan membran sintetik.

- Membran alamiah adalah membran yang terdapat dalam sel tubuh makhluk hidup. Membran ini berguna untuk melindungi isi sel dari pengaruh lingkungan: misalnya akibat pengaruh perbedaan tekanan osmose sel dengan lingkungannya.
- Membran sintetik adalah membran yang dibuat manusia. Jenis bahan membran sintetik antara lain: selulosa asetat, poliamil, polisulfon, akrilonitril dan polikarbonat<sup>(6)</sup>.

#### 2.3.2 Berdasarkan morfologi membran

Berdasarkan morfologinya membran dibagi dalam dua jenis yaitu<sup>(7,8)</sup> :

##### a. Membran simetrik

Membran simetrik mempunyai struktur pori yang homogen , kira-kira sama seluruh bagian membran (nukleopori).

$D$  = koefisien difusi,  $\frac{\partial c}{\partial x}$  = gradien konsentrasi

Sedangkan Van't Hoff menyatakan

$$\pi V = nRT \quad \dots\dots\dots(2)$$

dimana tekanan osmose adalah  $\pi$ ,  $n$  = jumlah mol,  $v$  = volume gas,  $R$  = tekanan gas dan  $T$  = suhu (K).

Tabel 2.1 Karakterisasi Fenomena Transport Melalui Membran<sup>(7)</sup>

Fenomena	Gaya Penggerak	Zat Yang Mengalir	Hasil
Difusi	Konsentrasi	Semua spesi bergerak jika ada gradien konsentrasi	Kesetimbangan kimia
Osmosa	Konsentrasi	Pelarut	Perpindahan pelarut
Elektrodialisa	Gaya elektromotif	Pelarut	Perpindahan pelarut
Polarisasi konsentrasi	Konsentrasi antarmuka membran	Pelarut	Penurunan aliran pelarut, Peningkatan aliran zat yang terlarut

Tekanan osmose dihasilkan oleh tumbukan antar molekul pelarut pada sisi membran yang mempunyai konsentrasi lebih rendah. Pada sisi yang mempunyai konsentrasi lebih tinggi, tumbukan yang terjadi lebih sedikit. Akibatnya adalah tekanan pelarut lebih tinggi pada sisi membran yang konsentrasinya lebih rendah sehingga mendorong aliran pelarut, menuju larutan yang mempunyai konsentrasi lebih tinggi sampai terjadi kesetimbangan.

Larutan berkaitan dengan campuran dua komponen tingkat molekuler. Hal ini terjadi jika energi bebas campuran bernilai negatif. Terdapat beberapa gaya inter

molekuler yang terlibat dalam larutan, yaitu dispersi, orientasi dan induksi dipol, tolakan dan ikatan hidrogen<sup>(7)</sup>.

Osmose merupakan proses mengalirnya fluida melewati membran semipermeabel yang selektif terhadap komponen-komponen tertentu dari suatu larutan. Arah aliran pelarut ditentukan oleh potensial kimia yang merupakan suatu fungsi temperatur, tekanan dan konsentrasi zat terlarut. Pelarut mengalir dari larutan yang konsentrasinya rendah menuju larutan yang konsentrasi tinggi sampai terjadi kesetimbangan.

Polarisasi konsentrasi merupakan fenomena terjadinya penggumpalan zat terlarut pada permukaan membran dan terbentuk lapisan gel. Sehingga berfungsi sebagai membran dinamis, yang menyebabkan fluks menurun.

Proses-proses pemisahan membran yang penting diantaranya adalah :

a. Dialisa

Dialisa adalah proses pemisahan koloid yang mengandung elektrolit dengan berat molekul kecil. Pada dialisa zat terlarut dalam larutan yang konsentrasinya tinggi akan menembus membran menuju larutan yang konsentrasinya rendah.

b. Elektrodialisa

Elektrodialisa merupakan proses dialisa dengan menggunakan bantuan medan listrik. Elektrodialisa berlangsung relatif lebih cepat dibandingkan dengan dialisa.

Proses filtrasi dengan menggunakan membran, zat-zat terlarut dipisahkan dengan cara melewatkan larutan melalui membran sehingga terjadi pemisahan berdasarkan perbedaan ukuran partikel.

c. Mikrofiltrasi

Mikrofiltrasi merupakan pemisahan dengan cara melewatkan larutan melalui membran semipermeabel yang menahan partikel dengan ukuran 0,1-10  $\mu\text{m}$ . Pada umumnya, mikrofiltrasi dapat menahan partikel dalam larutan suspensi dengan tekanan yang diperlukan kurang dari 1 atm.

d. Ultrafiltrasi

Ultrafiltrasi merupakan proses pemisahan seperti mikrofiltrasi, tetapi ultrafiltrasi dapat menahan partikel dengan ukuran lebih kecil. Ultrafiltrasi dapat menahan partikel dengan ukuran 20-1 nm. Ultrafiltrasi dapat menahan zat terlarut dengan berat molekul besar dan melewatkan pelarut dengan zat-zat terlarut dengan berat molekul kecil dengan menggunakan tekanan antara 1-7 atm.

e. Osmose balik

Osmose balik merupakan kebalikan dari pada osmose, yaitu bila diberikan tekanan yang lebih tinggi dari tekanan osmose, maka pelarut akan mengalir dari larutan yang konsentrasinya tinggi menuju larutan yang konsentrasinya rendah. Osmose balik dapat menahan partikel lebih besar dari  $10^{-4} \mu\text{m}$ .

### 2.3.4 Berdasarkan kerapatan pori<sup>(9)</sup>

Berdasarkan kerapatan porinya, membran dibagi atas membran rapat dan membran berpori.

a. Membran rapat

Membran ini mempunyai kulit yang rapat berupa film berukuran pori lebih kecil dari  $10^{-3}$   $\mu\text{m}$  dengan kerapatan pori yang rendah.

b. Membran berpori

Membran ini mempunyai kulit yang berpori dengan ukuran pori yang tinggi.

Membran mikropori sesuai digunakan dalam ultrafiltrasi dan mikrofiltrasi

#### 2.4. Mikrofiltrasi

Mikrofiltrasi merupakan proses dengan cara melewatkan larutan melalui membran semipermeabel yang menahan partikel dengan ukuran 0,1-10  $\mu\text{m}$ . Pada umumnya mikrofiltrasi dapat menahan partikel dalam larutan suspensi dengan tekanan yang diperlukan kurang dari 1 atm. Bentuk membran yang sering digunakan untuk mikrofiltrasi adalah bentuk membran datar dan bentuk membran serat berongga. Bentuk membran datar dikarakterisasi oleh luas permukaan per-volum dan sifat mekanik yang tinggi. Membran datar dibuat melalui pelarutan polimer yaitu:

- Pembuatan larutan cetak yang homogen.
- Pencetakan larutan cetak menjadi film dengan tebal tertentu.
- Gelasi polimer di dalam larutan non pelarut.

Pada saat gelasi, terbentuk lapisan aktif dan lapisan pendukung. Pada saat larutan polimer dicelupkan ke dalam fasa non pelarut, maka akan terbentuk lapisan permukaan yang rapat. Lapisan pendukung terbentuk dari lapisan bawah membran

yang mengandung banyak pelarut akibat difusi pelarut ke non pelarut yang menyebabkan terbentuknya struktur pori berbentuk jari atau busa.

## **2.5. Karakterisasi Membran**

Sifat-sifat khas membran ditentukan oleh sifat kimia maupun sifat fisik membran seperti: kepolaran, kristalinitas, statistika pori, permeabilitas dan selektifitas.

### **2.5.1 Kepolaran**

Sifat kimia menentukan interaksi antara membran dengan pelarut maupun zat terlarut. Kepolaran menentukan besarnya interaksi antara membran dengan larutan umpan. Bila membran dan larutan umpan mempunyai kepolaran yang hampir sama, akan diperoleh permeabilitas yang tinggi. Hal ini dapat terjadi karena larutan umpan akan ditarik oleh membran. Sebaliknya karena kepolaran berbeda, fluks yang diperoleh akan lebih kecil karena larutan umpan akan ditolak oleh membran.

### **2.5.2. Kristalinitas**

Derajat kristalinitas mempengaruhi permeabilitas, selektifitas dan dapat menentukan sifat mekanik membran. Derajat kristalinitas yang kecil menyebabkan membran bersifat elastis sehingga kekuatan tarik menjadi lebih besar. Kristalinitas polimer akan mempengaruhi pembentukan pori dan ketahanan membran terhadap pengaruh perubahan fisik seperti tekanan dan temperatur.

### 2.5.3. Statistika pori

Statistika pori meliputi ukuran pori, distribusi pori, kerapatan pori dan rongga dalam membran. Metode yang digunakan untuk menentukan statistika pori diantaranya : metode titik gelembung, metode Hagen Poiseuille dan pengamatan dengan mikroskope elektron.

### 2.6. Permeabilitas

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

$$j = \frac{\epsilon r^2 \Delta P}{8 \eta \tau \Delta X} \dots\dots\dots (5)$$

Dimana J adalah fluks (air) yang melalui membran dengan gaya penggerak  $\Delta P/\Delta x$ .  $\Delta P$  adalah perbedaan tekanan dan  $\Delta x$  adalah ketebalan membran.  $r$  = jari-jari pori,  $\eta$  = viskositas cairan,  $\epsilon = n\pi r^2$ ,  $\tau$  = faktor tortuositas.

Persamaan Hagen-Poiseuille digunakan untuk menghitung membran dengan pori-pori silinder. Sedangkan untuk pori-pori sebagai celah antara kumpulan bulatan yang tertutup digunakan persamaan Kozeny-Carman.

$$j = \frac{\epsilon^3 \Delta P}{k \eta S^2 (1 - \epsilon)^2 \Delta X} \dots\dots\dots (6)$$

Dimana  $k$  = konstanta membran atau konstanta Kozeny-Carman yang bergantung



pada pori dan tortuositas.  $S$  = luas permukaan spesifik.

## 2.7. Selektifitas

Kualitas suatu membran ditentukan oleh keberhasilan proses pemisahan yang dilakukan. Ini berhubungan dengan permeabilitas dan selektifitas dari membran. Pada proses perpindahan melalui membran, permeabilitas digambarkan sebagai suatu besaran fluks ( $J$ ). Fluks adalah jumlah volume aliran yang melewati membran persatuan waktu dan persatuan luas membran:

$$j = \frac{V}{AtP} \dots\dots\dots (7)$$

Sedangkan selektifitas merupakan koefisien penolakan membran terhadap materi tertentu. Selektifitas mempunyai harga 0 - 100 %. Makin besar harga %R makin baik nilai pemisahannya<sup>(5,10)</sup>.

$$\%R = (1 - C_p/C_f) \dots\dots\dots (8)$$

dimana  $C_p$  = konsentrasi permeat atau produk yang melewati membran

$C_f$  = konsentrasi feed atau larutan umpan.

## 2.8. Faktor-faktor yang mempengaruhi karakteristik membran.

Beberapa faktor yang perlu diperhatikan dalam pembuatan membran adalah komposisi larutan cetak, pemilihan sistem pelarut/non pelarut dan komposisi bak

koagulasi.

### **2.8.1 Komposisi larutan cetak**

Komposisi larutan cetak biasanya hanya terdiri dari polimer dan pelarut. Namun penambahan non pelarut juga dapat mempengaruhi struktur membran. Jumlah maksimum non pelarut yang dapat ditambahkan bisa dihitung dengan diagram terner dimana komposisi harus dalam daerah satu fasa (semua komponen bercampur). Dengan penambahan non pelarut ke larutan cetak dimungkinkan terjadi transisi demixing. Dari pengaturan komposisi larutan cetak diharapkan dapat dibuat membran dengan permeabilitas dan selektifitas yang tinggi.

### **2.8.2. Pemilihan sistem pelarut/non pelarut.**

Pada pembuatan membran dengan inversi fasa maka polimer harus dapat larut. Meskipun terdapat lebih dari satu pelarut yang cocok untuk polimer, pelarut dan non pelarut harus saling campur. Air sering digunakan sebagai non pelarut. Beberapa contoh pelarut untuk Selulosa Asetat dan Polisulfon saling larut dengan air diberikan dalam tabel 2.2.

Tabel 2.2 : Pelarut-pelarut untuk Selulosa Asetat dan Polisulfon

Selulosa Asetat	Polisulfon
Dimetilformamida (DMF)	Dimetilformamida (DMF)
Dimetilasetamida (DMAc)	Dimetilasetamida (DMAc)
Aseton	Dimetilsulfosida (DMSO)
Dioksan	Formilpiperidin (FP)
Tetrahidrofuran (THF)	Morfolin (MP)
Asam Asetat	N-metilpirolidon (NMP)
Dimetilsulfosida (DMSO)	

### 2.8.3. Komposisi bak koagulasi.

Parameter penambahan pelarut pada bak koagulasi juga mempengaruhi jenis struktur membran yang terbentuk. Dengan penambahan pelarut ke dalam bak koagulasi dapat mengubah membran berpori menjadi tak berpori. Jumlah pelarut yang dapat ditambahkan ke dalam bak koagulasi ditentukan melalui diagram terner. Jika bak koagulasi hanya mengandung air murni akan terjadi demixing seketika karena jalur komposisi awal akan memotong binodal.

## 2.9. Pembuatan Membran

### 2.9.1. Mekanisme pembuatan membran

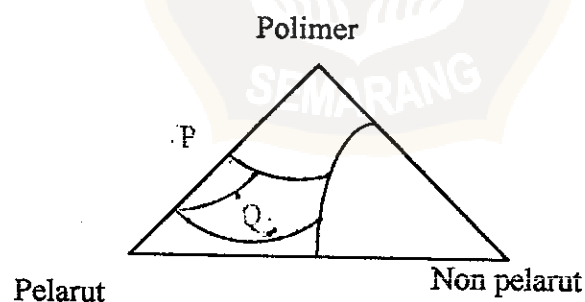
Dalam penelitian ini, digunakan polimer selulosa asetat (SA) sebagai bahan

dasar pembuatan membran, polietilen glikol (PEG) sebagai aditif, dan aseton (Ast) sebagai pelarut. Polimer-polimer yang digunakan harus mempunyai kestabilan yang tinggi sehingga dapat mencegah kerusakan struktur membran yang diakibatkan tekanan hidrostatik yang tinggi.

Teknik yang digunakan pada pembuatan membran dalam penelitian ini adalah bentuk teknik inversi fasa. Membran dibuat dengan cara melarutkan polimer dalam pelarut aseton sehingga diperoleh larutan yang homogen (dope). Selanjutnya larutan homogen tersebut dibuat lapisan tipis, kemudian dikoagulasi dalam campuran aseton dan air dengan perbandingan 25% : 75% sehingga terbentuk membran.

Proses koagulasi dapat digambarkan dalam bentuk diagram 3 fasa sebagai berikut

Proses gelasi dimulai pada lapisan paling luar (P). Setelah lapisan tipis terbentuk, difusi pelarut air menjadi terhambat dan terjadi pemisahan fasa cair-cair (Q) pada konsentrasi polimer yang lebih rendah. Di sini terbentuk lapisan berpori. Pori-pori yang terbentuk pada lapisan tipis berukuran lebih kecil dari bagian bawah.

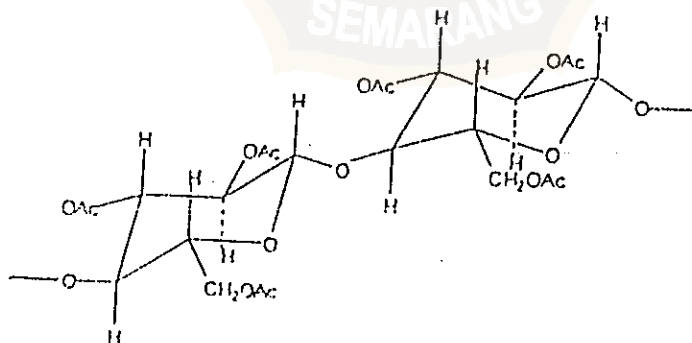


Gambar 2.1 Diagram tiga fasa

## 2.9.2. Bahan dasar pembuatan membran

### 2.9.2. 1. 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 dari dinding sel. Ketegaran selulosa disebabkan oleh struktur keseluruhannya. Molekul selulosa merupakan rantai-rantai dari  $\beta$ -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 C4 berikutnya. Selulosa di alam tidak dapat dibuat membran secara langsung tetapi perlu dibuat derivatnya. 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  $ZnCl_2$



Gambar 2.2': Struktur Selulosa Asetat

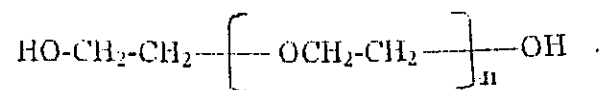
Hasil dari asetilasi keseluruhan dan deasetilasi sebagian berturut-turut menghasilkan triasetat dan diasetat. Zat-zat ini berwarna putih, padat dan amorf dan diproduksi dalam bentuk bubuk, granular dan serpihan. Selulosa Asetat dipasaran mempunyai titik leleh yang kurang tajam. Serpihan Selulosa Asetat mulai melunak pada suhu 220°C. Titik leleh akan meningkat dengan bertambahnya derajat asetilasi.

Sifat-sifat selulosa asetat bergantung pada masa molekul relatif rata-rata dan derajat asetilasi. Derajat asetilasi berhubungan dengan kandungan gugus asetil. Selulosa Asetat yang mempunyai kadar asetil >43% larut dalam  $\text{CHCl}_3$  tetapi tidak larut dalam aseton. Selulosa Asetat 37-42% larut dalam aseton dan tidak larut dalam  $\text{CHCl}_3$ . Selulosa Asetat 24-32% larut dalam 2-metoksi etanol dan tidak larut dalam aseton. Selulosa Asetat <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 selektifitasnya cukup tinggi. Disamping itu membran Selulosa Asetat juga dapat digunakan untuk proses mikrofiltrasi dan ultrafiltrasi.

### 2.9.2.2. Polietilen glikol

Polietilen glikol (PEG) merupakan salah satu jenis polimer eter (polieter) yang terbentuk melalui polimerisasi cincin terbuka yang dikatalis oleh basa. Reaksi ini diawali dengan penambahan alkilena oksida pada glikol yang bersesuaian dengan penambahan kalium hidroksida sebagai katalis<sup>(9)</sup>.



Gambar 2.4. Struktur polietilen glikol

### 2.10. Sari buah dan pengolahannya

Istilah sari buah dikembangkan pada awalnya sebagai sari yang jernih atau mendekati jernih, cairan yang tidak terfermentasi yang dapat dipisahkan dari buah segar dan matang melalui pemerasan<sup>(1)</sup>. Sari buah merupakan salah satu produk olahan buah-buahan yang dapat dikonsumsi bagi kesehatan tubuh. Tujuan penting pembuatan sari buah antara lain untuk menganekaragamkan jenis produksi, meningkatkan nilai tambah ekonomi, memperpanjang daya tahan simpan dan memperbaiki kualitas nilai gizi dari komoditi buah-buahan<sup>(2)</sup>. Penamaan sari buah tergantung pada buah yang menjadi bahan baku dalam pembuatannya.

Tahap-tahap pembuatan sari buah di industri meliputi pemilihan buah, penghancuran (penggilingan), pemerasan, penyaringan, penjernihan, pengemasan dan sterilisasi.

Pada penelitian ini, dilakukan penjernihan sari buah nenas dengan menggunakan membran mikrofiltrasi selulosa asetat. Tujuan penjernihan sari buah ini diantaranya untuk meningkatkan "feature" dan memperpanjang daya tahan simpan.

Pada penelitian ini dilakukan analisa kadar gula total, kadar kekeruhan dan keasaman terhadap permeal dan konsentrat sari buah.

Komposisi kimia buah nenas dapat dilihat pada tabel : 2.3

Tabel 2.3 : Komposisi kimia buah nenas<sup>(2)</sup>

<b>Komposisi</b>	<b>Buah nenas (%)</b>
Air	85,30
Protein	0,40
Lemak	0,20
Abu	0,42
Karbohidrat	
Serat	0,40
Gula	11,90
Asam	0,72