

**SKRIPSI - SK184807** 

# KINERJA MIXED MATRIX MEMBRANE (MMM) POLISULFON (PSf)/Sm-NaY UNTUK APLIKASI UPGRADING BIOGAS

SHALITA NAFISAH PUTRI WAHYUDHIE NRP 01211840000025

Dosen Pembimbing I Prof. Nurul Widiastuti, Ph.D. NIP. 19710425 199412 2 001

Dosen Pembimbing II Dr. Triyanda Gunawan, S.Si. NIP. 1993202011003

Program Studi Sarjana Kimia Departemen Kimia Fakultas Sains Dan Analitika Data Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya 2022



# FINAL PROJECT REPORT - SK184807

# PERFORMANCE OF POLYSULFONE (PSf)/Sm-NaY MIXED MATRIX MEMBRANE (MMM) FOR BIOGAS UPGRADING

# SHALITA NAFISAH PUTRI WAHYUDHIE NRP 01211840000025

Advisor I Prof. Nurul Widiastuti, Ph.D. NIP. 19710425 199412 2 001

Advisor II Dr. Triyanda Gunawan, S.Si. NIP. 1993202011003

**Study Program Bachelor of Chemistry** Chemistry Department Faculty of Science and Data Analytics Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya 2022



**SKRIPSI - SK184807** 

# KINERJA MIXED MATRIX MEMBRANE (MMM) POLISULFON (PSf)/Sm-NaY UNTUK APLIKASI UPGRADING BIOGAS

# SHALITA NAFISAH PUTRI WAHYUDHIE NRP 01211840000025

Dosen Pembimbing I Prof. Nurul Widiastuti, Ph.D. NIP. 19710425 199412 2 001

Dosen Pembimbing II Dr. Triyanda Gunawan, S.Si. NIP. 1993202011003

**Program Studi Sarjana Kimia** Departemen Kimia Fakultas Sains Dan Analitika Data Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya 2022



FINAL PROJECT REPORT - SK184807

# PERFORMANCE OF POLYSULFONE (PSf)/Sm-NaY MIXED MATRIX MEMBRANE (MMM) FOR BIOGAS UPGRADING

SHALITA NAFISAH PUTRI WAHYUDHIE NRP 01211840000025

Advisor I Prof. Nurul Widiastuti, Ph.D. NIP. 19710425 199412 2 001

Advisor II Dr. Triyanda Gunawan, S.Si. NIP. 1993202011003

**Study Program Bachelor of Chemistry** Chemistry Department Faculty of Science and Data Analytics Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya 2022

### LEMBAR PENGESAHAN

### KINERJA MIXED MATRIX MEMBRANE (MMM) POLISULFON (PSf)/Sm-NaY UNTUK APLIKASI UPGRADING BIOGAS

### SKRIPSI

Diajukan untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar Sarjana Sains pada Program Studi S-1 Kimia Departemen Kimia Fakultas Sains dan Analitika Data Institut teknologi Sepuluh Nopember

# Oleh : SHALITA NAFISAH PUTRI WAHYUDHIE NRP. 01211840000025

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir

1. Prof. Nurul Widiastuti, Ph.D.

2. Dr. Triyanda Gunawan, S.Si.

3. Dr. Yulfi Zetra, M.S.

4. Prof. Dr. Surya Rosa Putra, M.S.

5. Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc.

# SURABAYA Juli 2022

Srs.

100



### **APPROVAL SHEET**

### PERFORMANCE OF POLYSULFONE (PSf)/Sm-NaY MIXED MATRIX MEMBRANE (MMM) FOR BIOGAS UPGRADING

### FINAL PROJECT REPORT

Submitted to fulfill one of the requirements for obtaining a degree Bachelor of Science at Undergraduate Study Program of Chemistry Department of Chemistry Faculty of Science and Data Analytics Institut Teknologi Sepuluh Nopember

# By : SHALITA NAFISAH PUTRI WAHYUDHIE NRP. 01211840000025

Approved by Final Project Proposal Examiner Team:

1. Prof. Nurul Widiastuti, Ph.D.

2. Dr. Triyanda Gunawan, S.Si.

3. Dr. Yulfi Zetra, M.S.

4. Prof. Dr. Surya Rosa Putra, M.S.

5. Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc.

**SURABAYA** July, 2022

Advisor I

10.



Examiner

Examiner

Examiner

### **PERNYATAAN ORISINALITAS**

Yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama mahasiswa / NRP	:	Shalita Nafisah Putri Wahyudhie / 01211840000025
Departemen	:	Kimia
Dosen Pembimbing / NIP	:	Prof. Nurul Widiastuti, Ph.D./ 19710425 199412 2 001
		Dr. Triyanda Gunawan, S.Si./ 1993202011003

dengan ini menyatakan bahwa Tugas Akhir dengan judul "Kinerja Mixed Matrix Membrane (MMM) Polisulfon (PSf)/Sm-NaY untuk Aplikasi Upgrading Biogas" adalah hasil karya sendiri, bersifat orisinal, dan ditulis dengan mengikuti kaidah penulisan ilmiah.

Bilamana di kemudian hari ditemukan ketidaksesuaian dengan pernyataan ini, maka saya bersedia menerima sanksi sesuai dengan ketentuan yang berlaku di Institut Teknologi Sepuluh Nopember.

Surabaya, 28 Juli 2022

Mengetahui

Dosen Pembimbing I

Dosen Pembimbing II

Mahasiswa

(Prof. Nurul Widiastuti, Ph.D.) NIP. 19710425 199412 2 001

(<u>Dr. Triyanda Gunawan, S.Si.</u>) NIP. 1993202011003

(Shalita Nafisah Putri W) NRP. 01211840000075

### STATEMENT OF ORIGINALITY

The undersigned below:

Name of student / NRP	: Shalita Nafisah Putri Wahyudhie / 01211840000025
Department	: Chemistry
Advisor / NIP	: Prof. Nurul Widiastuti, Ph.D./ 19710425 199412 2 001
	Dr. Triyanda Gunawan, S.Si./ 1993202011003

hereby declare that the Final Project with the title of "Performance of Polysulfone (PSf)/Sm-NaY Mixed Matrix Membrane (MMM) for Biogas Upgrading" is the result of my own work, is original, and is written by following the rules of scientific writing.

If in the future there is a discrepancy with this statement, then I am willing to accept sanctions in accordance with the provisions that apply at Institut Teknologi Sepuluh Nopember.

Surabaya, July 28, 2022

Acknowledged

Advisor I

Advisor II

Student

(Prof. Nurul Widiastuti, Ph.D.) NIP. 19710425 199412 2 001

HA

Triyanda Gunawan, S.Si.) (<u>Dr.</u> NIP. 1993202011003

(Shalita Nafisah Putri W) NRP. 01211840000075

## KINERJA MIXED MATRIX MEMBRANE (MMM) POLISULFON (PSf)/Sm-NaY UNTUK APLIKASI UPGRADING BIOGAS

Nama Mahasiswa / NRP. Departemen Dosen Pembimbing I Dosen Pembimbing II : Shalita Nafisah Putri Wahyudhie / 01211840000025
: Kimia
: Prof. Nurul Widiastuti. Ph.D.
: Dr. Triyanda Gunawan, S.Si.

### Abstrak

Indonesia sebagai produsen minyak kelapa sawit terbesar di dunia menghasilkan limbah pengolahan kelapa sawit (palm oil mill effluent, POME) dalam jumlah yang sangat besar setiap tahunnya. POME dapat sacara alami membentuk biogas bila tarurai melalui proses anaerob digester (AD). Pemanfaatan biogas berbasis POME sebagai bahan bakar alternatif masih sangat terbatas karena pengotor CO2 didalamnya dapat mengurangi nilai kalor dan menyebabkan korosi pada pipa. Mixed matrix membrane (MMM)\_sudah banyak digunakan untuk upgrading biogas karena prosesnya yang sederhana dan dengan kebutuhan biaya operasional yang relatif rendah. Pada penelitian ini, MMM flat sheet berbasis polisulfon (PSf) dengan filler zeolit NaY termodifikasi agen kopling silan (Sm-NaY) telah dipreparasi untuk pemisahan gas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. MMM dipreparasi dengan metode inversi fasa dengan variasi pemuatan Sm-NaY 0,5, 1, dan 1,5 %berat. Filler zeolit NaY dimodifikasi dengan (3-aminopropil)trimetoksisilan (APTMS) dengan tujuan meningkatkan kompatibilitas partikel filler dengan matriks polimer. Hasil XRD MMM menunjukkan penurunan *d-spacing* pada matriks polimer akibat penambahan partikel Sm-NaY, mengindikasikan terjadinya penurunan volume bebas matriks polimer akibat interaksi *filler* dengan polimer. Hasil EDX menunjukkan dispersi partikel Sm-NaY yang baik pada MMM. Namun, hasil SEM menunjukkan bahwa penambahan Sm-NaY pada jumlah 1,5 %berat mengakibatkan aglomerasi partikel pada permukaan MMM. Permeabilitas tertinggi MMM didapatkan sebesar 2,63 dan 1,88 Barrer masing-masing untuk CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub>, menurun dari 11,91 dan 3,47 untuk membran pristine. MMM PSf/Sm-NaY 1,5 %berat menunjukkan peningkatan selektivitas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> sebesar 15,13% menjadi 4 jika dibandingkan dengan membran pristine PSf. Pelapisan membran dengan polidimetilsiloksan (PDMS) berhasil menutupi cacat pada membran, menyebabkan tren penurunan permeabilitas dan kenaikan selektivitas. MMM PDMS/PSf/Sm-NaY 0,5 %berat menunjukkan selektivitas CO2/CH4 sebesar 7.17. lebih tinggi 106.6% dibandingkan membran pristine PSf, dan lebih tinggi 79.3% dibandingkan selektivitas tertinggi MMM yang tidak terlapisi PDMS. Dari hasil uji permeasi gas, diprediksikan hasil kemurnian biogas berada dalam rentang 57,02-87,76%. Hasil ini menunjukkan hasil positif, mengingat kandungan CH<sub>4</sub> dalam biogas tanpa pemurnian berkisar antara 50-75%. Kemurnian biogas paling tinggi dicapai dengan membran PDMS/PSf/Sm-NaY 0,5% yaitu 87,76%. Kinerja pemisahan CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> MMM PSf/Sm-NaY berada di bawah batas atas Robeson. Namun, MMM PSf/Sm-NaY memiliki potensi mengingat kelebihannya yaitu menggunakan jumlah pemuatan *filler* yang relatif kecil.

# Kata kunci: Mixed matrix membrane, pemisahan CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, upgrading biogas, polisulfon, zeolit termodifikasi aminosilan.

## PERFORMANCE OF POLYSULFONE (PSf)/Sm-NaY MIXED MATRIX MEMBRANE (MMM) FOR BIOGAS UPGRADING

Student Name / NRP.	: Shalita Nafisah Putri Wahyudhie / 01211840000025
Department	: Chemistry
Advisor I	: Prof. Nurul Widiastuti. Ph.D.
Advisor II	: Dr. Triyanda Gunawan, S.Si.

### Abstract

Indonesia as the largest palm oil producer in the world produces a huge amount of palm oil waste (palm oil mill effluent, POME) every year. POME can naturally form biogas when decomposed through an anaerobic digester (AD) process. Utilization of POME-based biogas as an alternative fuel is still very limited because the CO<sub>2</sub> impurities in it can reduce the calorific value and cause corrosion in pipes. Mixed matrix membrane (MMM) has been widely used for biogas upgrading because the process is simple and requires relatively low operational costs. In this study, polysulfone (PSf) flat sheet mixed matrix membranes (MMMs) with silane coupling agent modified NaY zeolite (Sm-NaY) filler was prepared for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. MMMs was prepared with phase inversion method with variation in Sm-NaY loading namely 0,5, 1, and 1,5 wt%. NaY zeolite was modified with (3-aminopropyl)trimethoxysilane (APTMS) before used to prepare the MMM. Modification of NaY zeolite with APTMS was done to improve filler and polymer matrix compatibility. XRD result of MMMs showed decrease in polymer matrix's d-spacing, indicating a decrease in membranes free volume due to good interaction between filler particle and polymer matrix. EDX results showed good dispersion of filler particle in MMMs. However, SEM result showed that Sm-NaY loading of 1,5 wt% caused agglomeration on membrane's surface. Highest permeabilities obtained from the MMMs are 2,63 and 1,88 for CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> respectively, showing a decrease from 11,91 and 3,47 obtained from pristine PSf membrane. PSf/Sm-NaY 1,5 wt% MMM showed 15,13% increase in CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity to 4 when compared to pristine PSf membrane. Membrane coating with polydimethylsiloxane (PDMS) successfully sealed membranes surface defects, causing a trend where permeability decreases but selectivity increases. PDMS/PSf/Sm-NaY 0.5 wt% MMM showed CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity of 7,17, showing 106,6% increase from pristine PSf membrane, and is 79,3% higher when compared to the highest selectivity obtained from uncoated PSf/Sm-NaY MMMs. From gas permeation results, biogas purity percentage is predicted to be in the range of 57,02-87,76%. This exhibits positive result concerning CH<sub>4</sub> percentage in untrated biogas is ranging between 50-75%. Highest biogas purity prediction is obtained from PDMS/PSf/Sm-NaY 0,5 wt% MMM that is 87,76%. PSf/Sm-NaY MMMs CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation performance is located below the Robeson upper bound. However, PSf/Sm-NaY MMMs showed potential considering its low filler loadings benefit.

# Keywords: Mixed matrix membrane, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation, biogas upgrading, polysulfone, aminosilane-modified zeolite.

### **KATA PENGANTAR**

Alhamdulillahirabbil'alamin, puji syukur atas limpahan rahmat Allah SWT sehingga naskah Tugas Akhir yang berjudul "Kinerja *Mixed Matrix Membrane* (MMM) Polisulfon (PSf)/Sm-NaY untuk Aplikasi *Upgrading* Biogas" dapat diselesaikan dengan baik. Dalam penyusunan dan penyelesaian Tugas Akhir ini, penulis mendapatkan bimbingan serta dukungan dari berbagai pihak, baik secara langsung maupun tidak langsung. Oleh karena itu, penulis mengucapkan terima kasih kepada:

- 1. Ibu Prof. Nurul Widiastuti, Ph.D., selaku Dosen Pembimbing I yang telah memberikan pengarahan dan bimbingan selama proses penelitian dan penyusunan naskah Tugas Akhir.
- 2. Bapak Dr. Triyanda Gunawan, S.Si., selaku Dosen Pembimbing II yang senantiasa memberikan pengarahan dan bimbingan selama proses penelitian dan penyusunan naskah Tugas Akhir.
- 3. Bapak Prof. Dr. Djoko Hartanto, M.Si., selaku kepala Laboratorium Kimia Material dan Energi atas fasilitas yang telah diberikan sehingga Tugas Akhir ini dapat terselesaikan.
- 4. Bapak Prof. Dr. rer. nat. Fredy Kurniawan, M.Si. selaku kepala Departemen Kimia atas fasilitas yang telah diberikan hingga Tugas Akhir ini dapat terselesaikan.
- 5. Segenap dosen Departemen Kimia ITS atas ilmu dan bimbingan yang telah diberikan selama proses pembelajaran di Departemen Kimia ITS.
- 6. Kedua orang tua saya, serta keluarga yang selalu memberikan semangat, dukungan, kasih sayang dan doa.
- 7. Mbak, Mas, dan teman-teman Lab. KME, serta mahasiswa/i sesama bimbingan Prof. Nurul dan Pak Triyanda, atas bantuannya selama proses penelitian.
- 5. Teman-teman penulis (Anggi, Ceisar, Banu, Faiz, Tasa, Saiko) atas dukungan dan semangat yang diberikan.
- 6. Serta semua pihak lain yang telah membantu dalam penyusunan dan penyelesaian Tugas Akhir ini, yang tidak dapat disebutkan satu persatu.

Penulis menyadari bahwa naskah Tugas Akhir ini jauh dari kata sempurna. Oleh karena itu, penulis mengharapkan adanya saran serta kritik yang bersifat membangun terhadap naskah Tugas Akhir ini. Semoga Tugas Akhir ini dapat memberikan manfaat dan ilmu bagi penulis dan pembaca

Surabaya, Juni 2022

Penulis

# **DAFTAR ISI**

LEMBAR PENGESAHAN	v
APPROVAL SHEET	vii
PERNYATAAN ORISINALITAS	ix
STATEMENT OF ORIGINALITY	xi
ABSTRAK	xiii
ABSTRACT	XV
KATA PENGANTAR	xvii
DAFTAR ISI	xix
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR TABEL	xxiii
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	3
1.3 Batasan Masalan	
1.4 Tujuali 1.5 Manfaat	+4 4
BAB II TINIAUAN PUSTAKA	،۲ ح
2.1 Ungrading Biogas	5
2.2 Membran untuk Pemisahan Gas	7
2.3 Mixed Matrix Membrane untuk Pemisahan Gas	11
2.4 Metode Fabrikasi Membran	13
2.5 Pemilihan Material	14
2.5.1 Polisulfon (PSf)	14
2.5.2 Zeolit NaY	15
2.5.3 (3-Aminopropil)trimetoksisilan (APTMS)	18
2.6 Karakterisasi	20
2.6.1 Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR)	20
2.6.2 X-ray diffraction (XRD)	21
2.6.3 Scanning electron microscopy/energy dispersive x-ray (SEM/EDX)	21
2.7 Studi Literatur	24
2.7.1 Potensi palm oil mill effluent (POME) sebagai energi baru terbarukan (EBT)	24
2.7.2 Membran untuk pemisahan gas	25
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	
3.1 Alat dan Bahan	
3.1.1 Alat	31
3.1.2 Bahan	31
3.2 Prosedur	
3.2.1 Sintesis zeolit NaY	
3.2.2 Modifikasi zeolit NaY dengan APTMS	32
3.2.3 Preparasi mixed matrix membrane	32
3.2.3.1 Persiapan larutan cetak membran	
3.2.3.2 Fabrikasi membran	33

3.2.3.3 Post-treatment membran	33
3.2.4 Uji permeasi gas	33
3.2.5 Karakterisasi material	34
3.2.5.1 X-ray diffraction (XRD)	34
3.2.5.2 Fourier-transform infrared (FTIR)	35
3.2.5.3 Scanning electron microscope/energy dispersive x-ray (SEM/EDX)	35
<ul> <li>BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN</li> <li>4.1 Sintesis Zeolit NaY dan Modifikasi Zeolit NaY dengan APTMS</li> <li>4.2 Karakterisasi Zeolit NaY dan Sm-NaY</li> <li>4.2.1 Hasil XRD zeolit NaY dan Sm-NaY</li> </ul>	37 37 39 39
4.2.2 Hasil FTIR zeolit NaY dan Sm-NaY	40
4.2.3 Hasil SEM/EDX zeolit NaY dan Sm-NaY	42
<ul> <li>4.3 Persiapan Larutan Cetak Membran</li> <li>4.4 Fabrikasi Membran</li> <li>4.5 Karakterisasi Membran</li> <li>4.5.1 Hasil XRD membran</li> </ul>	43 45 46 46
4.5.2 Hasil FTIR membran	47
4.5.3 Hasil SEM dan EDX membran	48
<ul><li>4.6 Uji Permeasi Gas</li><li>4.6.1 Optimasi komposisi larutan cetak</li></ul>	51 51
4.6.2 Pengaruh penambahan <i>filler</i> Sm-NaY terhadap kinerja pemisahan gas membran	52
4.6.3 Pengaruh pelapisan dengan PDMS terhadap kinerja pemisahan gas membran	55
4.7 Kinerja Pemisahan Gas Membran Terhadap Aplikasi <i>Upgrading</i> Biogas 4.8 Kinerja Pemisahan Gas Membran Terhadap Plot Robeson	57 58
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN 5.1 Kesimpulan 5.2 Saran	61 61
DAFTAR PUSTAKA LAMPIRAN BIODATA PENULIS	63

# DAFTAR GAMBAR

Gambar 2. 1	Pabrik <i>Upgrading</i> Biogas dengan Menggunakan Bermacam Teknologi di Beberana Negara dalam 5 Tahun Terakhir (Nguyen dkk 2021)	7
Gambar 2. 2	Prinsip Pemisahan dan Permeasi Gas Melalui Membran (Sridhar dkk., 2014)	8
Gambar 2. 3	2014). Mekanisme Permeasi Gas: (a) Difusi Knudsen, (b) Penyaringan Molekular (c) Difusi-Solusi (Sridhar dkk 2014)	9
Gambar 2, 4	Plot Robeson Terhadap Sistem CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> (Robeson, 2008).	11
Gambar 2. 5	Skema Representasi Morfologi MMM Ideal (Kamble dkk., 2021).	13
Gambar 2. 6	Skema Morfologi Tiga Tipe Morfologi Membran (a) Homogen Simetris (b) Membran Asimetris (c) Membran Komposit Film Tipis (Sridhar dkk., 2014).	14
Gambar 2. 7	Struktur Polisulfon (Sidhikku Kandath Valappil dkk., 2021).	15
Gambar 2. 8	Struktur dari Zeolit Terpilih Serta Dimensi dan Sistem Mikroporinya (Klaysom & Shahid, 2019).	17
Gambar 2. 9	Struktur Zeolit FAU (McCusker & Baerlocher, 2007).	18
Gambar 2. 10	Mekanisme Peningkatan Ikatan Antarmuka dengan Agen Coupling Silan (Kumudinie, 2001).	19
Gambar 2. 11	Struktur (3-Aminopropil)trimetoksisilan (APTMS) (National Center for Biotechnology Information, 2022).	20
Gambar 2. 12	Spektra FTIR dari Membran (1) Polisulfon Murni, (2) Polisulfon dengan 10 %berat IL, (3) Polisulfon dengan 30 %berat IL (Farrokhara & Dorosti, 2020).	20
Gambar 2. 13	Pola XRD dari Zeolit Y (a) Sebelum; dan (b) Setelah Modifikasi dengan Amino Silan (Wichidit dkk., 2020).	21
Gambar 2. 14	Tampang Lintang MMM yang Tersusun dari Polimer Pebax 1657 dengan (a) 0 %berat, (b) 5 %berat, (c) 10 %berat, (d) 15 %berat dan (e) 20 %berat Zeolit Y yang Di- <i>grafting</i> Diamino Silan (Wichidit dkk., 2020).	22
Gambar 2. 15	Morfologi permukaan MMM yang Tersusun dari Polimer Pebax 1657 dengan (a) 0 %berat, (b) 5 %berat, (c) 10 % berat, (d) 15 %berat dan (e) 20 %berat Zeolite Y yang Di- <i>grafting</i> Diamino Silan (Wichidit dkk., 2020).	23
Gambar 2.16	Spektra EDX dari Membran Polisulfon: (a) Murni, (b) 10 %berat IL, (c) 30 %berat IL dan (d) 40 %berat IL (Farrokhara & Dorosti, 2020).	24
Gambar 2. 17	Mapping Elemental dari Sampel Membran: (a) Nitrogen dalam 10 %berat IL (b) Nitrogen dalam 30 %berat IL (c) Nitrogen 40 %berat IL, (d) Fluorin dalam 10 %berat IL (e) Fluorin dalam 30 %berat IL (f) Fluorin dalam 40 %berat IL (Farrokhara & Dorosti, 2020).	24
Gambar 3. 1	Ilustrasi Sistem Pengujian Permeasi Gas.	34
Gambar 4. 1	Padatan Hasil Sintesis Zeolit NaY (a) Sebelum Dikeringkan (b) Setelah Dikeringkan.	38
Gambar 4. 2	(a) Reaksi Modifikasi Zeolit NaY dengan APTMS dan (b) Padatan Hasil Reaksi Modifikasi Zeolit NaY dengan APTMS.	39
Gambar 4. 3	Difraktogram Sinar-X dari Zeolit NaY dan Sm-NaY terhadap Difraktogram Standar Zeolit NaY.	40
Gambar 4. 4	Spektra Inframerah (a) APTMS (b) Sm-NaY (c) Zeolit NaY.	41

Gambar 4. 5	Hasil SEM dari (a) Zeolit Nay, (b) Perbesaran Zeolit NaY, (c) Sm-Nay,	42
~	(d) Perbesaran Sm-NaY.	
Gambar 4. 6	Distribusi Ukuran Partikel (a) Zeolit NaY (b) Sm-NaY.	43
Gambar 4. 7	Pemetaan Elemen Nitrogen (N), Karbon (C), Silikon (Si), Oksigen (O), Aluminium (Al) dan Natrium (Na) nada Partikel Sm-NaY	43
Gambar 4. 8	Larutan Cetak (a) Membran <i>pristine</i> PSf dan (b) MMM PSf/Sm-NaY (0.5, 1 dan 1.5 %berat).	45
Gambar 4. 9	Membran PSf.	46
Gambar 4. 10	Difraktogram Sinar-X dari Membran Hasil Fabrikasi.	47
Gambar 4. 11	Spektra Inframerah dari Membran Hasil Fabrikasi.	48
Gambar 4. 12	Gambar SEM Permukaan (a) Membran Pristine PSf, dan MMM PSf/Sm-NaY (b) 0,5 %berat, (c) 1 %berat, dan (d) 1,5 %berat.	49
Gambar 4. 13	Gambar SEM <i>Cross Section</i> (a) Membran Pristine PSf, dan MMM PSf/Sm-NaY (b) 0,5 %berat, (c) 1 %berat, dan (d) 1,5 %berat.	50
Gambar 4. 14	Mapping Elemen Silikon (Si) dan Nitrogen (N) pada MMM PSf/Sm- NaY (a) 0.5 %berat, (b) 1 %berat, dan (c) 1.5 %berat.	51
Gambar 4. 15	Kinerja Pemisahan Gas Membran PSf Terhadap Komposisi Larutan Cetak Membran.	52
Gambar 4. 16	Perubahan Permeabilitas MMM untuk CO <sub>2</sub> dan CH <sub>4</sub> terhadap Jumlah Penambahan <i>Filler</i> Sm-NaY.	53
Gambar 4. 17	Perubahan Selektivitas CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> MMM terhadap Jumlah Pemuatan <i>Filler</i> Sm-NaY.	53
Gambar 4. 18	Pengaruh Pelapisan Membran dengan PDMS Terhadap Permeabilitas Gas CO <sub>2</sub> dan CH <sub>4</sub> .	56
Gambar 4. 19	Pengaruh Pelapisan Membran dengan PDMS Terhadap Selektivitas Gas	56
Gambar 4. 20	Gambar SEM Permukaan MMM Berbasis PSf (a) Tidak Terlapisi dan (b) Terlapisi PDMS.	57
Gambar 4. 21	Kinerja Pemisahan CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> Membran Terhadap Plot Robeson.	58

# **DAFTAR TABEL**

Pengotor Biogas dan Konsekuensinya (Ryckebosch dkk., 2011).	6
Konsumsi Energi (kWh/Nm <sup>3</sup> ) yang Dilaporkan pada Teknologi Berbeda	7
untuk Aplikasi Upgrading Biogas (Nguyen dkk., 2021; Singhal dkk., 2017;	
Vrbová & Ciahotný, 2017).	
Diameter Kinetik Beberapa Gas Berbeda (Perez dkk., 2016).	10
Beberapa Zeolit yang Umum Digunakan pada Membran untuk Pemisahan	17
Gas Beserta Struktur dan Sifat Kimianya (Klaysom & Shahid, 2019).	
Membran Polimer dalam Aplikasi Pemisahan Gas.	26
Permeabilitas dan Selektivitas dari Beberapa Gas Umum pada Membran	27
PSf.	
MMM Pemisahan CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> .	28
MMM Berbasis PSf untuk Pemisahan Gas.	28
Variasi Rasio untuk Optimasi PSf:NMP.	33
Komposisi Larutan Cetak Mixed Matrix Membrane.	44
Data Tebal Dense Layer Membran.	50
Data Hasil Uji Permeasi Gas Terhadap Membran Pristine PSf.	53
Data Hasil Uji Permeasi Gas Terhadap MMM Pembanding.	55
Kinerja Membran untuk Upgrading Biogas.	57
Perbandingan Hasil Kinerja Pemisahan Gas.	59
	<ul> <li>Pengotor Biogas dan Konsekuensinya (Ryckebosch dkk., 2011).</li> <li>Konsumsi Energi (kWh/Nm<sup>3</sup>) yang Dilaporkan pada Teknologi Berbeda untuk Aplikasi Upgrading Biogas (Nguyen dkk., 2021; Singhal dkk., 2017; Vrbová &amp; Ciahotný, 2017).</li> <li>Diameter Kinetik Beberapa Gas Berbeda (Perez dkk., 2016).</li> <li>Beberapa Zeolit yang Umum Digunakan pada Membran untuk Pemisahan Gas Beserta Struktur dan Sifat Kimianya (Klaysom &amp; Shahid, 2019).</li> <li>Membran Polimer dalam Aplikasi Pemisahan Gas.</li> <li>Permeabilitas dan Selektivitas dari Beberapa Gas Umum pada Membran PSf.</li> <li>MMM Pemisahan CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.</li> <li>MMM Berbasis PSf untuk Pemisahan Gas.</li> <li>Variasi Rasio untuk Optimasi PSf:NMP.</li> <li>Komposisi Larutan Cetak Mixed Matrix Membrane.</li> <li>Data Tebal Dense Layer Membran.</li> <li>Data Hasil Uji Permeasi Gas Terhadap Membran Pristine PSf.</li> <li>Data Hasil Uji Permeasi Gas Terhadap MMM Pembanding.</li> <li>Kinerja Membran untuk Upgrading Biogas.</li> <li>Perbandingan Hasil Kinerja Pemisahan Gas.</li> </ul>

## BAB I PENDAHULUAN

#### 1.1 Latar Belakang

Indonesia sebagai produsen dan pengekspor minyak sawit terbesar di dunia menghasilkan limbah pengolahan kelapa sawit, atau *palm oil mill effluent* (POME), dalam jumlah yang sangat besar setiap tahunnya. Dengan total perkebunan kelapa sawit sebesar 14,59 juta hektar dan produktivitas *crude palm oil* (CPO) 3,73 kg/ha, pabrik kelapa sawit di Indonesia rata-rata menghasilkan limbah POME sebanyak 0,7-1 m<sup>3</sup> dari tiap tandan kelapa sawit segar yang diolah (Rahayu dkk., 2015; Statistik, 2020). Limbah POME dapat secara alami membentuk biogas bila tarurai melalui proses *anaerob digester* (AD). Biogas berbasis POME terdiri dari 50-75% metana (CH<sub>4</sub>), sekitar 24-45% karbon dioksida (CO<sub>2</sub>), air, H<sub>2</sub>S, serta beberapa gas lain. Tanpa penanganan yang baik, biogas berbasis POME dapat menjadi kontributor besar terhadap perubahan iklim karena melepaskan CH<sub>4</sub> ke atmosfer. CH<sub>4</sub> mempunyai efek 21 kali lebih besar sebagai gas rumah kaca (GRK) dibandingkan dengan CO<sub>2</sub> (Rahayu dkk., 2015). Pemanfaatan biogas berbasis POME, selain merupakan sumber energi alternatif juga sekaligus mengurangi dampak lingkungan yang disebabkan dari industri minyak kelapa sawit.

Pemanfaatan biogas sebagai energi terbarukan menjadi salah satu program pemerintah Indonesia dalam rangka meningkatkan akses energi bagi masyarakat melalui pemanfaatan Energi Baru dan Energi Terbarukan (EBT) khususnya bioenergi. Berdasarkan studi hasil kerjasama Direktorat Jenderal Energi Baru, Terbarukan, dan Konservasi Energi (EBTKE) dengan Kementerian Lingkungan Hidup, Konservasi Alam, Keamanan Nuklir, dan Perlindungan Konsumen (BMUV) Pemerintah Jerman, progres capaian pemanfaatan biogas berbasis POME di Indonesia hingga tahun 2021 hanya mewakili 5,9 % dari target capaian sebesar 489,8 juta m<sup>3</sup> (Indonesia, 2014, 2017). Salah satu faktor yang menjadi kendala pemanfaatan biogas adalah gas pengotor yang terkandung didalamnya. Penggunaan komersial dari biogas yang belum diolah masih sangat terbatas untuk pemanfaatan dalam jarak dekat saja. Kehadiran pengotor, terutama CO<sub>2</sub>, dalam biogas, tidak hanya mengurangi nilai kalor dari biogas, tetapi sifat korosifnya juga mengurangi kemungkinan untuk penyimpanan dan transportasi gas (Basu dkk., 2010). Kementrian Energi dan Sumber Daya Mineral Indonesia melalui Rencana Strategis Kementrian Energi dan Sumber Daya Mineral juga menetapkan target dimana, biogas sebagai bahan bakar alternatif perlu dimurnikan terlebih dahulu agar mencapai kandungan CH<sub>4</sub> sebesar 95% untuk dapat digunakan sebagai bahan bakar rumah tangga, kendaraan, dan industri (ESDM, 2020). Pengolahan biogas lebih lanjut untuk menghilangkan pengotor, atau biasa disebut upgrading biogas, menjadi proses yang krusial untuk merealisasikan penggunaan biogas sebagai bahan bakar alternatif sekaligus mencapai target pemerintah dalam pemanfaatan biogas.

*Upgrading* biogas dapat dilakukan dengan menghilangkan kandungan CO<sub>2</sub> dalam biogas menggunakan teknologi seperti adsorpsi, distilasi kriogenik, *water scrubbing*, dan pemisahan dengan membran (Golmakani dkk., 2022; Nguyen dkk., 2021; Singhal dkk., 2017; Vrbová & Ciahotný, 2017). Pemisahan CO<sub>2</sub> dari biogas merupakan langkah yang penting karena CO<sub>2</sub> merupakan komponen dengan kandungan terbesar kedua dalam biogas. Selain itu, CO<sub>2</sub> dengan konsentrasi tinggi juga merupakan sumber daya yang berharga yang dapat digunakan sebagai zat pendingin untuk pengawetan makanan, pelarut superkritis, reaktan kimia, atau digunakan dalam proses *enhanced oil recovery* (EOR), *carbon capture and sequestration* (CCS), dan banyak kegunaan lain (Luis dkk., 2012). Proses *upgrading* biogas akan menghasilkan gas dengan kandungan metana setinggi 90-95%. Metana dari biogas, atau disebut biometana, ini kemudian dapat dimanfaatkan sebagai bahan bakar otomotif, pengganti LPG, *feeding* ke jaringan gas daerah, serta untuk kepentingan industri dan komersial.

Pemisahan dengan membran merupakan teknologi upgrading biogas yang telah mendapatkan banyak perhatian karena menawarkan proses yang lebih sederhana dengan kebutuhan biaya relatif lebih rendah, efisiensi energi tinggi, kompak, modular dan dapat di skala, stabil pada tekanan tinggi, operasional pada suhu lingkungan, dan pemulihan produk yang tinggi (Basu dkk., 2010; Jusoh dkk., 2016). Teknologi membran yang sering digunakan untuk aplikasi pemisahan gas adalah mixed matrix membrane (MMMs). MMMs adalah membran dengan polimer organik sebagai fasa kontinu dan fasa anorganik sebagai fasa terdispersinya. MMMs yang ideal menawarkan keunggulan yang dimiliki oleh membran polimer tanpa perlu mengalami trade-off yang signifikan antara selektivitas dan permeabilitas (Kamble dkk., 2021). Pendispersian fasa anaorganik dalam matriks polimer bertujuan untuk meningkatkan permeabilitas gas dan selektivitas pada MMMs sehingga dapat melebihi kinerja membran polimer tanpa mempengaruhi faktor keuntungan ekonomi dan kemudahan dalam pemrosesan polimer secara signifikan (Hamid & Jeong, 2018). Beberapa polimer yang umum digunakan pada MMM untuk pemisahan CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> termasuk Matrimid (Amooghin dkk., 2015a; Carter dkk., 2017; Sabetghadam dkk., 2016), 6FDA (Nik dkk., 2011), Pebax (Meshkat dkk., 2018; Murali dkk., 2014), dan PSf (Larasati dkk., 2019; Tan dkk., 2019; Zornoza dkk., 2011). Sedangkan *filler* anorganik yang umum digunakan yaitu oksida logam (Ahn dkk., 2008; Jamshidi dkk., 2017; Moradihamedani dkk., 2014), metal organic framework (MOF) (Sabetghadam dkk., 2016; Zornoza dkk., 2011), zeolit dan material serupa zeolit (Amooghin dkk., 2015a; W. Li dkk., 2020; Zulhairun dkk., 2014), serta carbon nanotube (CNT) (Aroon dkk., 2018; Kusworo dkk., 2012; Nasir dkk., 2015).

Pemilihan material polimer dan *filler* anorganik untuk pembuatan MMM perlu dilakukan dengan teliti karena akan mempengaruhi kinerja pemisahan gas membran secara keseluruhan. Polimer *glassy* yang bersifat kaku (*rigid*) lebih berpotensi untuk digunakan dalam preparasi MMM, karena memiliki selektivitas yang tinggi, dibandingkan dengan polimer *rubbery* yang memiliki permeabilitas yang tinggi namun selektivitas yang kurang baik (Kamble dkk., 2021). Polisulfon (PSf) adalah satu material membran polimer yang paling banyak dipelajari untuk pemisahan CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (Julian, 2012). PSf adalah polimer *glassy* termoplastik yang sangat stabil secara kimia dan termal, dan menunjukkan tekanan plastisisasi tinggi (Bos dkk., 1999; R. Guo & McGrath, 2012). Penting bagi membran untuk memiliki tekanan plastisisasi yang tinggi agar dapat mempertahankan selektivitasnya selama aplikasi (Julian, 2012). Jamshidi dkk. mempelajari kinerja MMM berbasis PSf dengan *filler* anorganik TiO<sub>2</sub> untuk pemisahan gas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Hasil studinya melaporkan selektivitas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> sebesar 15,13 (Jamshidi dkk., 2017).

Dalam beberapa tahun terakhir, zeolit telah menjadi fokus perhatian di bidang pemisahan gas karena kelebihannya seperti luas permukaan yang lebih tinggi karena mikroporositas, tidak larut dalam air, dimensi ukuran molekul, kemampuan untuk mengakomodasi spesies logam aktif, ketahanan terhadap tekanan tinggi, stabilitas termal dan kimia yang tinggi, rentang struktur dan bentuk yang luas, dan lain sebagainya (Kamble dkk., 2021). Saringan molekuler zeolit juga memiliki aksesibilitas yang relatif tinggi dan selektivitas serta difusivitas yang tinggi yang dihasilkan dari distribusi bukaan porinya yang sempit (Bastani dkk., 2013). Amooghin dkk. mempelajari kinerja MMM berbasis Matrimid dengan *filler* anorganik Zeolit NaY untuk pemisahan CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> dan memperoleh selektivitas sebesar 43,3 dengan permeabilitas CO<sub>2</sub> sebesar 17,52 Barrer (Amooghin dkk., 2015a). Namun, studi awal dalam pembuatan MMM menggunakan *glassy* polimer dan *filler* zeolit melaporkan kinerja pemisahan yang rendah dari membran *mixed matrix* jika dibandingkan dengan membran polimer murni. Hal ini diduga terjadi karena masalah adhesi pada antarmuka polimer dan zeolit dan munculnya rongga (Mahajan & Koros, 2000; Zimmerman dkk., 1997).

Untuk menghasilkan MMM dengan kinerja pemisahan gas yang diinginkan, sifat antarmuka antar dua fasa perlu dikendalikan karena secara krusial berdampak pada semua sifat membran (Moore & Koros, 2005). Salah satu solusi yang untuk mengatasi masalah ini adalah dengan memodifikasi filler zeolit dengan agen kopling silan (Plueddemann, 1991). Pendekatan modifikasi filler anorganik dengan agen kopling silan ini bertujuan untuk meningkatkan adhesi antarmuka antara dua fasa secara kovalen (Clarizia dkk., 2008; Pechar dkk., 2006), dimana agen kopling silan berfungsi sebagai bonding agent. Nik dkk. mempelajari pengaruh modifikasi filler zeolit FAU/EMT dengan (3-aminopropil)metil-dietoksisilan (APMDES) pada MMM berbasis 6FDA-ODA. Hasil studinya menunjukkan bahwa interaksi antarfasa zeolit FAU/EMT dan matriks polimer menunjukkan peningkatan setelah partikel zeolit FAU/EMT dimodifikasi dengan APMDES. Peningkatan interaksi antarfasa ini mampu meningkatkan kinerja pemisahan gas membran, ditunjukkan dengan kenaikan selektivitas CO2/CH4 dari 10,1 menjadi 45,9 setelah filler zeolit dimodifikasi dengan amino silan (Nik dkk., 2011). Agen kopling silan lainnya yang umum digunakan adalah (3-aminopropil)trimetoksisilan (APTMS). APTMS dapat menjadi agen kopling silan yang baik karena memiliki 3 gugus alkoksi sehingga menciptakan lebih banyak titik pengikatan antara partikel anorganik dan matriks polimer. Namun, perlu diperhatikan bahwa penggunaan agen kopling silan seperti APTMS, karena ketiga gugus alkoksinya, cenderung menyebabkan penyumbatan pori zeolit karena pembentukan banyak titik ikatan pada permukaan zeolit (Aroon dkk., 2010; Johnson & Koros, 2009).

Dalam penelitian ini, zeolit NaY termodifikasi APTMS dipilih sebagai bahan *filler* untuk MMM pemisahan gas berbasis PSf. Penelitian dilakukan untuk mempelajari pengaruh penambahan *filler* zeolit termodifikasi amino silan terhadap kinerja pemisahan gas membran. Zeolit NaY dipilih karena ukuran porinya yang lebih besar dibandingkan dengan zeolit jenis lainnya, sehingga memfasilitasi difusi aktif untuk gas penetran dan meminimalisir efek penyumbatan pori oleh agen kopling amino silan (Basu dkk., 2010). Selain itu, zeolit tipe Y juga menyediakan transportasi molekul adsorptif yang lebih baik karena perbedaan daya serap antar gas penetran. Zeolit tipe Y memiliki rasio Si/Al sekitar 1,5-3,0 yang lebih besar dari zeolit tipe X (1-1,5). Hal ini dapat menyebabkan kapasitas adsorpsi CO<sub>2</sub> yang lebih tinggi, yang mendukung pemisahan  $CO_2/CH_4$  (Amooghin dkk., 2015b).

### 1.2 Rumusan Masalah

Zeolit adalah saringan molekular yang sudah banyak digunakan sebagai filler pada membran pemisahan gas karena memiliki selektivitas dan difusivitas tinggi karena distribusi porinya yang sempit. Namun pada beberapa penelitian terdahulu, dilaporkan kurangnya kompatibilitas antara fasa organik polimer glassy seperti PSf dengan fasa anorganik zeolit sehingga menimbulkan efek negatif pada kinerja pemisahan gas membran. Oleh karena itu, perlu dilakukan modifikasi permukaan yang dapat meningkatkan kompatibilitas antara kedua fasa. Salah satu solusi yang dapat mengatasi masalah ini adalah dengan memodifikasi filler zeolit dengan agen kopling silan. Salah satu agen kopling silan yang berpotensi meningkatkan interaksi filler zeolit dan matriks polimer PSf adalah (3-aminopropil)trimetoksisilan (APTMS). APTMS berpotensi menjadi agen kopling silan yang baik karena memiliki 3 gugus alkoksi sehingga dapat menciptakan lebih banyak titik pengikatan antara partikel zeolit dan matriks PSf dan meningkatkan kompatibiltas keduanya. Namun, studi terkait penambahan zeolit termodifikasi APTMS pada membran pemisahan gas berbasis PSf belum pernah dilaporkan sebelumnya. Oleh karena itu, penting untuk melakukan optimasi penambahan filler zeolit termodifikasi APTMS pada membran untuk mempelajari pengaruhnya terhadap proses pemisahan gas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> dan lebih lanjut proses upgrading biogas.

### 1.3 Batasan Masalah

Batasan masalah pada penelitian ini adalah, pengaruh penambahan *filler* zeolit NaY termodifikasi APMTS pada rentang 0,5-1,5 %berat terhadap kinerja pemisahan gas  $CO_2/CH_4$  *mixed matrix membrane* (MMM) berbasis PSf. Hasil kinerja pemisahan gas MMM diperoleh melalui uji permeasi gas tunggal  $CO_2$  dan  $CH_4$  (*ultra-high purity gas*) pada kisaran tekanan 1-4 bar.

### 1.4 Tujuan

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mempelajari pengaruh penambahan *filler* zeolit NaY termodifkasi APTMS terhadap kinerja pemisahan gas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> dan *upgrading* biogas dari *mixed matrix membrane* (MMM) berbasis PSf pada variasi penambahan *filler*.

### 1.5 Manfaat

Hasil dari penelitian ini dapat memberikan kontribusi pada pengembangan material *mixed matrix membrane* untuk pemisahan gas, khususnya pada kasus *upgrading* biogas.

## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Upgrading Biogas

Pada tahun 2020, produksi *crude palm oil* (CPO) di Indonesia mencapai 44,76 juta ton dengan pabrik kelapa sawit (PKS) tersebar di wilayah Sumatera, Kalimantan, dan Sulawesi (Perkebunan, 2017; Statistik, 2020). Produk sampingan dari PKS antara lain limbah cair yang dikenal sebagai *palm oil mill effluent* (POME). POME dapat menghasilkan biogas yang dapat diolah lebih lanjut menjadi biometana. Studi yang dilakukan oleh Winrock (Rahayu dkk., 2015) menunjukkan bahwa kapasitas produksi tandan buah segar (TBS) dari PKS di Indonesia mencapai 34.280 ton per jam dengan produksi POME 23.996 m<sup>3</sup> per jam. Kapasitas produksi ini akan mampu menghasilkan biometana sebesar 54,5 juta *standard cubic feet* (SCF) atau setara dengan 11,5 juta BOE (setara dengan barel minyak) per tahun jika semua produk sampingan ini dimaksimalkan (ESDM, 2017).

Biogas dapat dianggap sebagai sumber energi yang netral karbon karena berasal dari limbah organik yang juga dapat berasal dari CO<sub>2</sub> yang ada di atmosfer (Esposito dkk., 2019). Biogas dapat langsung dibakar atau ditingkatkan lalu digunakan sebagai bahan bakar transportasi, disuntikkan ke jaringan gas, atau, digunakan dalam turbin mikro, turbin udara lembab mikro (mHAT), sel bahan bakar oksida padat (SOFC), dan sistem hibrida SOFC dan turbin mikro (Golmakani dkk., 2022).

Biogas yang dihasilkan dari POME terdiri dari 50-75% metana (CH<sub>4</sub>), sekitar 24-45% karbon dioksida (CO<sub>2</sub>), air, H<sub>2</sub>S, serta beberapa gas lain (Rahayu dkk., 2015). Kehadiran CO<sub>2</sub> dan trace gas ini mengurangi nilai ekonomi dan membatasi aplikasi biogas yang bisa menjadi sangat bermanfaat. Contohnya, aplikasi biogas bernilai tinggi seperti bahan bakar transportasi atau injeksi jaringan gas alam memerlukan proses penghilangan CO<sub>2</sub> secara menyeluruh untuk produksi biometana konsentrasi tinggi. Kementrian Energi dan Sumber Daya Mineral Indonesia melalui Rencana Strategis Kementrian Energi dan Sumber Daya Mineral juga menetapkan target dimana, biogas sebagai bahan bakar alternatif perlu dimurnikan terlebih dahulu agar mencapai kandungan CH<sub>4</sub> sebesar 95% untuk dapat digunakan sebagai bahan bakar rumah tangga, kendaraan, dan Industri (ESDM, 2020). Dampak yang dapat disebabkan oleh berbagai pengotor dalam biogas disajikan dalam Tabel 2. 1. Oleh karena itu, biogas harus diolah terlebih dahulu untuk menghilangkan hidrogen sulfida, uap air, dan gas sisa lainnya sebelum dapat diaplikasikan. Pengolahan biogas umumnya bertujuan untuk: (1) proses pembersihan, di mana komponen trace yang berbahaya bagi jaringan gas alam, peralatan, atau end-user dihilangkan, dan (2) proses upgrading, di mana CO<sub>2</sub> dihilangkan untuk menyesuaikan nilai kalori dan densitas relatif untuk memenuhi spesifikasi Indeks Wobbe (Ryckebosch dkk., 2011a). Setelah upgrading biogas, produk akhirnya kemudian disebut sebagai biometana, dan kualitasnya ditentukan berdasarkan penggunaan akhir (Golmakani dkk., 2022). Proses penghilangan dan penyimpanan atau pemanfaatan CO<sub>2</sub> berpotensi menjadikan biogas sebagai sumber energi yang, tergantung pada teknologi yang digunakan, berkontribusi dalam mengelola emisi CO2 antropogenik global (Golmakani dkk., 2022).

Beberapa metode *upgrading* biogas telah tersedia dalam skala komersial seperti *scrubbing* (dengan air, pelarut organik, dan metode kimia), adsorpsi *pressure swing*, pemisahan dengan membran, dan teknologi kriogenik. Kematangan metode-metode ini sangat bervariasi. Perlu dicatat bahwa beberapa metode peningkatan biogas dapat juga menghilangkan pengotor selain CO<sub>2</sub> terutama H<sub>2</sub>S. Misalnya, *scrubbing* menggunakan air (pada pH tinggi) dan adsorpsi *pressure swing* dapat menghilangkan H<sub>2</sub>S dan CO<sub>2</sub> secara bersamaan. Di sisi lain, langkah *pre-treatment* untuk menghilangkan H<sub>2</sub>S diperlukan untuk menghilangkan CO<sub>2</sub> dengan *scrubbing* 

kimia menggunakan amina. Penghilangan H<sub>2</sub>S juga diperlukan untuk menghindari keracunan membran dalam teknik pemisahan menggunakan membran (Nguyen dkk., 2021).

Pengotor	Dampak	
A :	Korosi pada kompresor, tangki penyimpanan gas, dan mesin akibat reaksi dengan H <sub>2</sub> S, NH <sub>3</sub> dan CO <sub>2</sub> untuk membentuk asam	
	Akumilasi air pada pipa	
	Kondensasi dan/atau pembekuan akibat tekanan tinggi	
Debu	Penyumbatan karena pengendapan di kompresor dan tangki penyimpanan gas	
	Korosi pada kompresor, penyimpanan gas, dan mesin	
H <sub>2</sub> S	Konsentrasi $H_2S$ beracun (> 5 cm <sup>3</sup> m <sup>-3</sup> ) tetap berada dalam biogas	
	Pembentukan SO <sub>2</sub> dan SO <sub>3</sub> karena pembakaran, lebih beracun dibandingkan H <sub>2</sub> S dan bersama air akan menyebabkan korosi	
CO <sub>2</sub>	Nilai kalori rendah	
PembentukanSiO2 dankuarsamikrokristalinSiloksanpembakaran; deposisi pada busi, katup, dan kepala silin mengikis permukaan		
Hidrokarbon	Korosi pada mesin akibat pembakaran	
NH <sub>3</sub>	Korosi saat larut dalam air	
O <sub>2</sub> (udara)	Campuran eksplosif karena konsentrasi O2 tinggi dalam biogas	
Cl	Korosi pada mesin pembakaran	
$F^{-}$	Korosi pada mesin pembakaran	

Tabel 2.1	Pengotor Bic	ogas dan Konsel	kuensinya (Ry	vckebosch d	kk., 2011).	
	<b>L</b> )	()			, ,	

Jumlah pabrik yang beroperasi dengan skala penuh yang memanfaatkan teknologi *upgrading* biogas telah meningkat seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2. 1. Secara bersamaan, pasar untuk teknologi pemisahan membran juga telah tumbuh secara signifikan selama lima tahun terakhir. Keuntungan utama dari *upgrading* biogas menggunakan teknologi membran termasuk desainnya yang kuat dengan sedikit bagian yang bergerak, desain modular, dan tapak fisik yang kecil. Kemajuan ilmiah di bidang teknik material dan sains juga terus menghasilkan inovasi membran dengan kinerja yang lebih baik. Dengan akumulasi pengalaman praktis, diharapkan pemisahan gas, khususnya *upgrading* biogas dengan teknologi membran akan makin banyak diadopsi dalam waktu dekat (Esposito dkk., 2019).

Perbandingan teknologi untuk aplikasi *upgrading* biogas secara umum dirangkum dalam Tabel 2. 2. Perbandingan langsung antara teknologi-teknologi ini tidak mungkin dilakukan karena pemilihannya dapat bergantung pada beberapa faktor selain yang telah diringkas dalam Tabel 2. 2. Namun, beberapa generalisasi tetap dapat dibuat. Perkiraan OPEX untuk pembangkit dengan kapasitas 1000 Nm<sup>3</sup>/jam menunjukkan bahwa *scrubbing* air dan pemisahan dengan membran menunjukkan biaya operasi dan pemeliharaan yang rendah. Pemisahan

membran juga dapat mencapai kualitas biometana tertinggi dengan konsumsi energi dan kehilangan metana yang cenderung moderat. Data pada Tabel 2. 2 konsisten dengan jumlah instalasi *upgrading* biogas skala penuh yang saat ini beroperasi.



Gambar 2. 1 Pabrik *Upgrading* Biogas dengan Menggunakan Bermacam Teknologi di Beberapa Negara dalam 5 Tahun Terakhir (Nguyen dkk., 2021).

Tabel 2. 2 Konsumsi Energi (kWh/Nm<sup>3</sup>) yang Dilaporkan pada Teknologi Berbeda untuk Aplikasi *Upgrading* Biogas (Nguyen dkk., 2021; Singhal dkk., 2017; Vrbová & Ciahotný, 2017).

Teknologi	Kualitas Biometana (%	Konsumsi Energi	Kehilangan Metana (%	Biaya untuk pabrik 1000 Nm³/jam	
	CH4)	(kWh/Nm <sup>3</sup> )	Vol)	<i>CAPEX</i> (juta €)	<i>OPEX</i> (€/tahun)
Water scrubbing	95–98	0,2–0,5	0,5–5	1	15
Organic physical scrubbing	93–98	0,1–0,33	1-4	1	39
Chemical scrubbing	<98	0,05–0,18	0,5	2	59
Adsorpsi pressure swing	<98	0,16–0,43	1,5–2,5	1,75	56
Pemisahan membran	90–99	0,18–0,35	0,5–2	2	25
Kriogenik	99	0,18–0,25	0,1	-	-

### 2.2 Membran untuk Pemisahan Gas

Dalam beberapa dekade terakhir, proses pemisahan berbasis membran telah mendapatkan popularitas di seluruh dunia dalam berbagai aplikasi industri seperti pengolahan air limbah,

desalinasi, pemisahan gas, farmasi, dan sebagainya. Proses pemisahan berbasis membran memiliki berbagai keunggulan dibandingkan teknologi pemisahan konvensional seperti distilasi, adsorpsi, dan penyerapan, yang meliputi konsumsi energi yang rendah, kesederhanaan, efektivitas biaya, tingkat selektivitas yang tinggi, kemudahan *scale-up*, dan kemampuan untuk berkonjugasi. dengan proses lainnya (Ryckebosch dkk., 2011b). Terfokus untuk aplikasi pemisahan gas, membran sudah sangat banyak digunakan dalam berbagai proses seperti pada pemisahan O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> untuk pengayaan oksigen, pemisahan CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> untuk peningkatan kualitas biogas, pemisahan H<sub>2</sub> dari CO untuk penyesuaian rasio *syngas*, pemisahan CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> untuk menghentikan arah emisi CO<sub>2</sub> di atmosfer, dan banyak lainnya. Hal ini bisa terjadi karena teknologi membran dalam proses pemisahan gas memberikan keuntungan yang signifikan seperti investasi modal yang rendah dan kebutuhan energi yang minimum. Di sisi lain, fitur seperti tidak terjadinya perubahan fasa, sifat kimia dan mekanik dari membran yang baik, ukuran yang kompak, dan operasi yang ekonomis menjadikan teknologi membran sebagai pilihan alternatif dari metode pemisahan gas konvensional (distilasi kriogenik, absorpsi, dan adsorpsi perubahan tekanan (Kamble dkk., 2021).

Secara umum, gaya yang mendorong proses pamisahan gas menggunakan membran adalah perbedaan tekanan parsial yang merupakan produk dari total tekanan dan fraksi mol. Prinsip pemisahan gas menggunakan membran ditunjukkan pada Gambar 2. 2. Selain itu, pemisahan gas pada membran juga terjadi menurut morfologi membran yang kemudian memengaruhi mekanisme transport gas nya. Pemisahan gas menggunakan membran dapat dilakukan menggunakan membran berpori maupun tidak berpori (*dense*) (Sridhar dkk., 2014).





Membran polimer berpori memiliki ukuran pori mulai dari 0,5 hingga 10 µm dan membran tidak berpori memiliki celah rantai polimer dengan ukuran 10-3 hingga 10-4 m yang diinduksi oleh getaran termal. Bergantung pada porositas matriks membrannya, berbagai mekanisme transpor molekul gas termasuk aliran Poiseuille (kental), difusi Knudsen, penyaringan molekuler, kondensasi kapiler, dan mekanisme difusi-solusi diusulkan seperti yang diilustrasikan pada Gambar 2. 3 (Sridhar dkk., 2014).

Pemisahan gas melalui difusi Knudsen terjadi pada membran berpori, yang ukuran porinya lebih kecil dari jalur bebas rata-rata molekul gas. Gambar 2. 3 (a) menunjukkan transpor gas melalui membran berpori dengan mekanisme difusi Knudsen. Pada mekanisme ini, molekul gas berinteraksi dengan dinding pori jauh lebih sering daripada bertabrakan satu sama lain yang memungkinkan molekul yang lebih ringan untuk berdifusi secara istimewa melalui pori-pori.
Difusi Knudsen pada prinsipnya terjadi pada membran dengan diameter pori yang berkisar dari 50 hingga 100 Å. Mekanisme penyaringan molekuler utamanya terjadi berdasarkan perbedaan ukuran yang tepat dan diskriminasi bentuk antara molekul-molekul gas oleh mikropori yang berdiameter < 7 Å, sesuai dengan yang dtunjukkan pada Gambar 2. 3 (b). Membran inorganik *carbon molecular sieve* (CMS) dan zeolit merupakan tipikal membran yang transport gas nya didominasi oleh mekanisme penyaringan molekular dan memberikan kinerja pemisahan yang tinggi. Rasio ukuran molekul gas terhadap diameter mikropori mengontrol laju permeasi pada mekanisme ini (Sridhar dkk., 2014).

Mekanisme solusi-difusi adalah teori mekanisme transpor yang paling banyak diterima dan biasanya menjelaskan transpor gas melalui membran polimer tidak berpori (Valappil dkk., 2021). Mekanisme ini disebut dengan mekanisme difusi-solusi dan berlangsung seperti yang diilustrasikan pada Gambar 2.3 (c). Mekanisme ini umumnya digambarkan dalam tiga langkah. Pada langkah pertama, molekul gas umpan larut ke sisi permukaan polimer, yang biasanya memiliki tekanan tinggi. Pada langkah kedua, penetran gas berdifusi melalui film polimer dan akhirnya terdesorbsi di sisi bawah yang memiliki tekanan lebih rendah (Kamble dkk., 2021). Mekanisme difusi larutan ini didorong oleh perbedaan aktivitas termodinamika yang terjadi di seluruh membran dan gaya interaksi yang bekerja antara material membran dan molekul gas umpan. Perbedaan aktivitas menyebabkan gradien konsentrasi yang kemudian menyebabkan difusi ke arah aktivitas yang lebih rendah (Sridhar dkk., 2014). Pada langkah difusi (langkah kedua), molekul kecil ditransfer ke dalam membran karena gerakan molekul acak. Langkah difusi ini juga terjadi dengan sangat lambat relatif terhadap langkah 1 dan langkah 3 dan karena itu merupakan *rate limiting step* (Kamble dkk., 2021).



Gambar 2. 3 Mekanisme Permeasi Gas: (a) Difusi Knudsen, (b) Penyaringan Molekular, (c) Difusi-Solusi (Sridhar dkk., 2014).

Perbedaan kelarutan molekul gas dikaitkan dengan interaksi molekuler membran dengan gas yang dapat dijelaskan oleh hukum Henry, sedangkan difusivitas gas dikaitkan dengan diameter kinetik gas umpan (Javaid, 2005). Semakin rendah diameter kinetik semakin tinggi difusivitas gas melalui membran. Selain itu, polaritas molekul gas merupakan parameter penting lainnya yang menentukan permeabilitasnya (Graunke dkk., 2016). Umumnya, polimer yang mengandung gugus polar menunjukkan permeasi gas yang lebih tinggi untuk gas non-

polar. Tabel 2. 3 menunjukkan diameter kinetik untuk beberapa gas yang paling banyak dikutip dalam literatur.

Gas	Diameter Kinetik (Å)
CO <sub>2</sub>	3,3
CH4	3,8
O <sub>2</sub>	3,46
N <sub>2</sub>	3,64
H <sub>2</sub>	2,89
He	2,6

Tabel 2. 3 Diameter Kinetik Beberapa Gas Berbeda (Perez dkk., 2016).

Selektivitas dan permeabilitas membran merupakan faktor utama yang mengatur efisiensi teknologi pemisahan gas dengan membran. Kemampuan membran untuk memisahkan campuran gas umpan berdasarkan sifat fisik, kimia, atau ukurannya disebut sebagai selektivitas. Selektivitas dikendalikan oleh afinitas antara komponen campuran umpan dan permukaan membran, ukuran pori efektif dan distribusi ukuran pori membran serta permeabilitas membran. Jika permeasi gas yang berbeda berlangsung secara independen, yaitu, permeabilitas satu gas tidak sensitif terhadap keberadaan gas perembesan lainnya. Secara khusus, dengan mempertimbangkan dua spesies gas A dan B, selektivitas membran digambarkan sebagai (Kamble dkk., 2021):

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B} \tag{1}$$

Pada persamaan ini,  $P_A$  dan  $P_B$  adalah koefisien permeabilitas dari spesies gas A dan B yang diukur pada permeasi individu. Umumnya, A dianggap sebagai gas yang lebih cepat, sehingga,  $\alpha_{AB} > 1$ . Dalam kasus campuran gas biner, komponen campuran memberikan pengaruh timbal balik pada transpor dalam membran dan saat itu faktor pemisahan ideal menjadi ukuran yang agak kasar dan selektivitas dapat dievaluasi menggunakan persamaan (Kamble dkk., 2021):

$$\alpha_{AB} = \frac{\left(\frac{y_A}{y_B}\right) d}{\left(\frac{x_B}{x_B}\right) u}$$
(2)

dimana  $y_A$  dan  $y_B$  adalah fraksi mol gas di hilir (d), yaitu permeat, dan  $x_A$  dan  $x_B$  adalah fraksi mol gas di hulu (u), yaitu, sisi umpan pada membran.

Sedangkan permeabilitas umumnya dinilai oleh fluks trans-membran dan ketebalan membran dan dipengaruhi oleh ukuran pori dan sifat permukaan membran lainnya. Permeabilitas, didefinisikan sebagai kemampuan membran untuk menyerap molekul gas, digambarkan dengan persamaan (Valappil dkk., 2021):

$$P = K_i D_i \tag{3}$$

dimana  $K_i$  adalah koefisien penyerapan dan  $D_i$  adalah koefisien difusi.

Satuan dari permeabilitas adalah Barrer atau sama dengan  $10^{-10}$  cm<sup>3</sup> (STP)/cm s cmHg. Permeabilitas dari sebuah molekul gas dapat dihitung berdasarkan eksperimen menggunakan persamaan (Valappil dkk., 2021):

$$P = \frac{l}{\Delta P} J \tag{4}$$

dimana J adalah fluks dari gas (laju aliran volume per satuan luas), l adalah ketebalan membran, dan  $\Delta P$  adalah perbedaan tekanan pada membran.

Selektivitas dan permeabilitas tinggi adalah karakteristik yang diinginkan untuk pemisahan gas yang efisien dengan membran. Selektivitas tinggi menghasilkan produk dengan kemurnian tinggi, sedangkan membran dengan permeabilitas tinggi mengurangi luas permukaan aktif membran yang diperlukan untuk mengolah sejumlah gas tertentu (Freeman, 1999).

#### 2.3 Mixed Matrix Membrane untuk Pemisahan Gas

Pada umumnya, terdapat hubungan *trade-off* antara permeabilitas dan selektivitas membran polimer. Hal ini berarti semakin tinggi permeabilitas, semakin rendah selektivitas polimer, dan sebaliknya. Keterbatasan *trade-off* ini diukur oleh Robeson menggunakan sejumlah besar data permeasi dari polimer yang berbeda yang diperoleh dari berbagai literatur, untuk berbagai pasangan polimer-gas. Representasi grafis ini disebut sebagai "plot Robeson", yang merupakan plot log-log selektivitas versus permeabilitas gas yang lebih permeabel (Robeson, 1991).

Gambar 2. 4 mengilustrasikan plot Robeson untuk pemisahan sistem CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Dengan sistem yang sama, plot Robeson juga tersedia untuk pemisahan berbagai pasangan gas. Garis hitam pekat pada Gambar 2. 4 menunjukkan kombinasi "batas atas" dari permeabilitas dan selektivitas dari banyak polimer yang dikenal untuk pasangan gas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Material yang menunjukkan efisiensi pemisahan gas yang sangat tinggi akan mengarah ke kanan dan di atas batas atas.



Gambar 2. 4 Plot Robeson Terhadap Sistem CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (Robeson, 2008).

Batas atas yang lebih dahulu mewakili batas atas yang dikembangkan pada tahun 1991 (Robeson, 1991), dan batas atas yang digunakan saat ini mewakili yang dikembangkan pada tahun 2008 (Robeson, 2008). Karakteristik kinerja batas atas ditunjukkan dengan persamaan (Robeson, 1991):

$$\alpha_{A/B} = \beta_{A/B} / P_A^{\lambda_{A/B}} \tag{5}$$

dimana  $\alpha$  mewakili selektifitas dari sistem pasangan gas A/B,  $P_A$  mewakili permeabilitas gas A (gas yang lebih permeabel),  $\lambda_{A/B}$  adalah *slope* dari garis batas atas,  $\beta_{A/B}$  adalah faktor depan yang spesifik untuk setiap pasangan gas. Nilai dari  $\lambda_{A/B}$  dan,  $\beta_{A/B}$  untuk beberapa pasangan gas telah diprediksi secara akurat dan dilaporkan oleh Robeson dkk. (Robeson dkk., 1994). Oleh karena itu, peneliti perlu mendesain material untuk menciptakan membran yang dapat melampaui batas atas dari plot Robeson untuk proses pemisahan gas dengan efisiensi tinggi.

Sementara *trade-off* antara permeabilitas dan selektivitas membran tetap menjadi tantangan yang dirasakan secara luas, ada tantangan material mencolok lainnya, yaitu, plastisisasi, penuaan fisik, pembengkakan, dll, yang membatasi kinerja membran polimer. Perubahan reversibel dalam sifat polimer biasanya disertai dengan hilangnya porositas dan volume bebas yang selanjutnya menyebabkan penurunan transportasi gas melalui polimer. Untuk alasan ini, bahan polimer masih dalam penyelidikan untuk mengatasi keterbatasan yang ada pada membran polimer untuk memaksimalkan potensi penuhnya untuk pemisahan gas. Keterbatasan membran polimer untuk aplikasi pemisahan gas oleh hubungan *trade-off* antara permeabilitas dan selektivitas memunculkan kebutuhan pengembangan teknologi membran baru dalam hal bahan membran kinerja tinggi untuk memperluas aplikasi industri dari membran polimer.

Di sisi lain, beberapa bahan membran, yang secara kategoris jatuh ke dalam membran anorganik menunjukkan kinerja pemisahan gas yang istimewa dan melebihi batas atas Robeson. Mereka biasanya terdiri dari logam seperti paladium, nikel dan perak, dan oksida seperti alumina, zirkonia, silikon nitrida, titania, dan silikon karbida (De Meis, 2017). Selain kinerja pemisahannya yang baik, membran anorganik juga memiliki stabilitas kimia, mekanik dan termal yang luar biasa, berbeda jauh dengan bahan polimer. Mempertimbangkan sifatnya yang sangat baik, mereka sebagian besar sedang dieksplorasi dalam aplikasi yang berhubungan dengan energi, seperti penghilangan H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub> dan N<sub>2</sub> yang ada di *reservoir* minyak sebelum mengirimnya ke dalam pipa untuk menghindari pembakaran gas. Kekurangan yang dimiliki oleh membran anorganik ialah harganya yang lebih mahal dan kerumitan prosesnya menjadi modul untuk aplikasi skala besar menjadi penghambat utama dalam menggunakan bahan ini untuk aplikasi pemisahan gas (Kamble dkk., 2021).

Untuk mengatasi masalah yang berkaitan dengan membran polimer dan anorganik, upaya dilakukan untuk menggabungkan kelebihan dari kedua bahan untuk mengembangkan membran generasi berikutnya. Ide ini kemudian diwujudkan dan menjadi asal-usul *Mixed Matrix Membrane* (MMM). MMM memiliki potensi untuk meningkatkan permeabilitas dan selektivitas secara bersamaan dengan memanfaatkan sifat dari partikel anorganik yang digunakan sebagai fase diskrit dalam polimer yang bertindak sebagai fase kontinu. MMM dibuat dengan mendispersikan partikel anorganik berukuran mikro atau nano dalam fase kontinu polimer organik, sehingga menggabungkan kelebihan dari kedua fase (Kamble dkk., 2021). Skema morfologi dari MMM ideal ditunjukkan pada Gambar 2. 5.



Gambar 2. 5 Skema Representasi Morfologi MMM Ideal (Kamble dkk., 2021).

Umumnya, fase anorganik yang terdispersi akan meningkatkan permeabilitas gas dan menunjukkan selektivitas yang lebih unggul daripada fase polimer, sehingga akan melebihi kinerja membran polimer tanpa mempengaruhi faktor keuntungan ekonomi dan kemudahan dalam pemrosesan polimer secara signifikan (Hamid & Jeong, 2018).

## 2.4 Metode Fabrikasi Membran

Membran dapat disintesis beberapa metode yang akan menghasilkan morfologi membran yang berbeda. Sintesis membran dimulai dengan pembuatan larutan cetak atau larutan *dope*, penuangan dan pencetakan larutan cetak, lalu diikuti dengan (a) penguapan terkontrol pelarut untuk mendapatkan membran *dense* (tidak berpori), (b) penguapan pelarut parsial dan inversi fase dalam bak non-pelarut untuk mendapatkan lapisan membran asimetris, dan (c) inversi fase langsung untuk mendapatkan lapisan membran ultrapori.

Membran dense dibuat dengan melakukan penguapan terkontrol pelarut polimer. Sedangkan, membran asimetris dibuat dengan menguapkan pelarut (volatil) secara parsial, diikuti dengan metode inversi fasa dengan cara merendam larutan cetak dalam penangas nonsolvent (umumnya air). Pada proses inversi fasa, terjadi presipitasi akibat pertukaran solvent dan non-solvent. Hal ini dilakukan untuk mendapatkan membran dengan lapisan kulit dense yang memiliki support lapisan berpori dari polimer yang sama. Lapisan tidak berpori atau lapisan dense terbentuk akibat penguapan pelarut hampir total dari permukaan atas, sedangkan sisa pelarut yang ada di lapisan bawah tergantikan oleh molekul air untuk menghasilkan poripori selama berada dalam penangas non-solvent. Membran yang dihasilkan kemudian disimpan dalam penangas non-solvent untuk penghilangan pelarut lebih lanjut sebelum dilakukan pengeringan dan post-treatment untuk menutup cacat pada permukaan membran (Valappil dkk., 2021). Dalam beberapa metode, dilakukan pertukaran solvent lebih lanjut dengan perendaman membran dalam methanol (Wijiyanti dkk., 2019, 2020). Morfologi fisik membran dense dan asimetris masing-masing terlihat pada Gambar 2. 6 (a) dan (b). Gambar 2. 6 (c) merupakan skema morfologi membran komposit film tipis pada substrat berpori (Sridhar dkk., 2014).



Gambar 2. 6 Skema Morfologi Tiga Tipe Morfologi Membran (a) Homogen Simetris (b) Membran Asimetris (c) Membran Komposit Film Tipis (Sridhar dkk., 2014).

Untuk meningkatkan permeabilitas gas, penting untuk menghasilkan membran bebas cacat yang lebih tipis dalam bentuk membran asimetris (Chung dkk., 1992). Proses *post-treatment* telah terbukti menjadi pendekatan yang efektif untuk memperbaiki cacat permukaan pada membran (X. Guo dkk., 2017). Pemilihan material yang tepat yang terintegrasi dengan proses *post-treatment* permukaan diharapkan dapat mencapai target tersebut.

Polimer polidimetilsiloksan (PDMS) telah terbukti memiliki kemampuan untuk menutup cacat permukaan non-selektif pada membran secara efektif karena tegangan permukaannya yang rendah. PDMS memiliki struktur jaringan *cross-linked* yang padat dan mobilitas rantai yang besar, yang masing-masing bermanfaat untuk meningkatkan selektivitas dan permeabilitas (Wang dkk., 2021). Selain itu, PDMS memiliki keunggulan yaitu harga materialnya yang murah serta memiliki stabilitas termal dan kimia yang tinggi, sehingga cocok untuk aplikasi skala besar untuk fabrikasi membran (Cheng dkk., 2017). Oleh karena itu, PDMS banyak digunakan sebagai pelapis untuk berbagai membran asimetris untuk pemisahan gas (Haider dkk., 2020). Lapisan tipis PDMS pada membran dirancang untuk menyumbat (mendempul) atau mengisi pori-pori kecil (berukuran nm) yang ada di lapisan pemisahan membran. Jika lapisan PDMS memiliki sedikit ketahanan terhadap perpindahan massa secara keseluruhan, hal itu dapat kemudian menyumbat cacat, sehingga meningkatkan selektivitas gas, tanpa terlalu merusak nilai permeasi gas (Henis & Tripodi, 1981).

#### 2.5 Pemilihan Material

#### 2.5.1 Polisulfon (PSf)

Pemilihan bahan untuk fabrikasi membran harus dilakukan dengan sangat hati-hati dan tergantung pada aspek kimia, fisik dan struktural dari bahan yang dipilih. Beberapa faktor terlibat dalam pemilihan bahan saat menyiapkan membran, faktor terpenting adalah sebagai berikut: selektivitas dan permeabilitas, stabilitas membran, karakteristik permukaan, kelayakan ekonomi dan teknik pengadaan (Valappil dkk., 2021). Struktur molekul, sifat spesifik bahan, kristalinitas, dan polaritas membran juga merupakan beberapa faktor penting yang akan mempengaruhi kinerja membran. Selain sifat asli polimer, stabilitasnya pada suhu sedang dan

sifat spesifik dari komponen gas umpan juga perlu dipertimbangkan dalam proses pemilihan bahan membran (Sridhar dkk., 2014).

Membran polimer adalah jenis membran yang telah banyak dikomersialisasikan karena kemudahan proses, pembuatan, dan ketersediaannya. Sudah banyak bahan polimer telah menunjukkan potensi aplikasi dalam proses pemisahan gas namun baru beberapa yang telah diterapkan. Ini termasuk polimer *glassy*, seperti polikarbonat (PC), selulosa asetat (CA), polimida (PI), polieterimida (PEI), polisulfon (PSf) dan poli (fenilen oksida) (PPO); dan polimer *rubbery*, seperti poli (dimetilsiloksan) (PDMS) dan kopolimer etilen oksida/propilena oksida-amida (Sridhar dkk., 2014).

Saat ini, polimer dengan sifat *glassy* lebih sering digunakan dalam proses pemisahan gas daripada polimer rubbery. Bahan *rubbery* umumnya memiliki permeabilitas tinggi, tetapi selektivitasnya buruk karena kurangnya gugus polar, tidak adanya kristalinitas, dan tingkat ikatan silang yang rendah. Sedangkan, polimer *glassy* menunjukkan permselektivitas yang cenderung lebih tinggi sehingga lebih cocok digunakan untuk studi dan aplikasi pemisahan gas (Budd & McKeown, 2010).

Salah satu material membran polimer *glassy* yang paling banyak dipelajari untuk pemisahan CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> adalah polisulfon (PSf) (Julian, 2012). Polisulfon terdiri dari unit berulang difenilen sulfon, dianggap sebagai polimer termoplastik yang paling stabil secara kimia dan termal (R. Guo & McGrath, 2012). Tulang punggung cincin fenilena yang berulang menciptakan hambatan sterik terhadap rotasi di dalam molekul dan daya tarik elektronik sistem elektron beresonansi antara molekul terdekat. Hal ini memberikan kekakuan pada tulang punggung polisulfon. Semua sifat ini menghasilkan tingkat imobilitas molekul yang tinggi yang menghasilkan kekuatan, kekakuan, suhu defleksi panas, stabilitas, dan ketahanan mulur yang sangat tinggi (McGrail, 1996). Struktur PSf ditunjukkan pada Gambar 2. 7.



Gambar 2. 7 Struktur Polisulfon (Sidhikku Kandath Valappil dkk., 2021).

Polisulfon telah diterima secara luas sebagai bahan membran komersial untuk pemisahan gas terutama karena harganya yang murah, sifat mekaniknya yang luar biasa, ketahanan kimia dan termal, kesederhanaan dalam fabrikasi dalam berbagai modul dan konfigurasi (R. Guo & McGrath, 2012; Hachisuka & Ikeda, 1999). Pemisahan membran skala massal pertama menggunakan polisulfon dikembangkan oleh Monsanto Co. selama akhir 1970-an dengan membuat membran serat berongga asimetris menggunakan bisphenol A yang dilapisi dengan karet silikon (Sanders dkk., 2013). Contoh polimer PSf yang tersedia secara komersil adalah Udel® dan Prism® (Sanders dkk., 2013). Dibandingkan dengan polimer selulosa asetat (CA), PSf menunjukkan permeabilitas CO<sub>2</sub> dan selektivitas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> yang lebih rendah (Mulder & Mulder, 1996), tetapi menunjukkan tekanan plastisisasi lebih tinggi (Bos dkk., 1999). Pentingnya sifat tekanan plastisisasi dikaitkan dengan pengaruhnya pada selektivitas membran. Membran dengan tekanan plastisisasi yang lebih tinggi akan mempertahankan selektivitasnya lebih baik dibandingkan dengan membran dengan tekanan plastisisasi yang lebih tinggi akan mempertahankan selektivitasnya lebih baik dibandingkan dengan membran dengan tekanan plastisisasi yang lebih rendah (Julian, 2012).

#### 2.5.2 Zeolit NaY

Zeolit adalah mineral aluminosilikat mikropori, biasa digunakan sebagai adsorben dan katalis di banyak industri. Zeolit memiliki berbagai macam struktur, ukuran, dan bentuk. Struktur kristal zeolit terutama terdiri dari SiO<sub>2</sub> dan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan adanya kation-kation seperti Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, dan Mg<sup>2+</sup>, tersusun dalam struktur tetrahedral (Klaysom & Shahid, 2019). Tetrahedral tersebut kemudian dihubungkan, membentuk cincin yang biasanya terdiri dari 4, 5, 6, 8, 10, atau 12 tetrahedral. Kombinasi cincin ini membentuk unit bangunan komposit yang lebih kompleks seperti sangkar molekuler; susunan periodik unit kompleks ini membentuk kerangka dengan rongga yang terdiri dari saluran, kantong, dan sangkar, dihubungkan oleh cincin yang bertindak sebagai jendela di antara rongga (Zagho dkk., 2021). Rasio Si/Al dalam struktur zeolit menentukan derajat hidrofilisitas dan dengan demikian karakteristik adsorpsi dan pemisahan dari zeolit. Zeolit dengan silika rendah bersifat hidrofilik karena kandungan protonnya yang tinggi dan kerangkanya yang bermuatan negatif. Sebaliknya, bahan zeolit dengan silikat tinggi akan bersifat hidrofobik karena adanya jembatan kovalen Si-O-Si yang dominan (Zagho dkk., 2021). Faktanya, beberapa parameter, termasuk ukuran pori, dimensi pori (1, 2, atau jaringan 3 dimensi), dan jenis kation yang ada dalam strukturnya, memiliki pengaruh terhadap sifat zeolit (Duval dkk., 1993). Dengan demikian, zeolit memiliki berbagai sifat fisikokimia dan komposisi kimia yang berbeda dengan fleksibilitas untuk memungkinkan modifikasi permukaan (Feliczak-Guzik, 2018).

Untuk topologi kerangka zeolit dan material terkait, kode tiga huruf diberikan. Misalnya, FAU adalah kode saringan molekular dengan topologi *faujasite*, misalnya zeolit X dan Y; MFI adalah kode untuk topologi ZSM-5 dan silikalit, CHA untuk *chabasite*. Penting untuk dicatat bahwa ketiga kode huruf tersebut bukanlah nama dari zeolit tertentu, melainkan untuk struktur bahannya. Oleh karena itu, selain zeolit X dan Y, kode struktur *silicoaluminophosphate*, SAPO-37, juga FAU. SAPO-34 dan *chabazite* memiliki kode struktur CHA yang sama (Hattori & Ono, 2018). Informasi terkait dengan jenis kerangka zeolit dipublikasikan di buku *Atlas of Zeolite Framework Types* (Baerlocher dkk., 2007) dan di internet pada laman <u>http://www.iza-structure.org/databases/</u>.

Zeolit banyak digunakan untuk berbagai aplikasi, termasuk adsorpsi, pemisahan dengan membran, pertukaran ion, dan katalisis, karena luas permukaannya yang tinggi, memiliki stabilitas hidrotermal, dan karakteristik selektif akibat strukturnya (Qu dkk., 2020). Saringan molekuler zeolit juga memiliki aksesibilitas yang relatif tinggi dan selektivitas serta difusivitas yang tinggi yang dihasilkan dari distribusi bukaan porinya yang sempit (Bastani dkk., 2013). Zeolit banyak digunakan sebagai saringan molekuler dalam aplikasi adsorpsi CO<sub>2</sub> karena rongga dan ukuran porinya yang dapat disesuaikan. Zeolit NaY dan 13X umumnya digunakan dalam penangkapan CO<sub>2</sub> pasca pembakaran karena kapasitas adsorpsinya yang tinggi, sedangkan zeolit NaA menampilkan selektivitas CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> yang tinggi karena ukuran porinya yang sempit (Akhtar dkk., 2012; Liu dkk., 2010). Dalam beberapa tahun terakhir, zeolit telah menjadi fokus perhatian di bidang pemisahan gas karena kelebihannya dibandingkan dengan bahan anorganik yang ada sebelumnya. Kelebihan yang dimaksud adalah seperti luas permukaan yang lebih tinggi karena mikroporositas, tidak larut dalam air, dimensi ukuran molekul, kemampuan untuk mengakomodasi spesies logam aktif, ketahanan terhadap tekanan tinggi, stabilitas termal dan kimia yang tinggi, rentang struktur dan bentuk yang luas, dan lain sebagainya (Kamble dkk., 2021). Zeolit-zeolit yang umum digunakan sebagai pengisi dalam membran pemisahan gas dirangkum dalam Tabel 2. 4 dan struktur kimianya ditunjukkan pada Gambar 2.8.

Tipe Zeolit	Ukuran Pori (Å)	Struktur	Dimensi Struktur	Si/Al	Kation
3A	0.29	LTA	3D	1	$K^+$
4A	3.8	LTA	3D	1	Na <sup>+</sup>
5A	4.3	LTA	3D	1	Ca <sup>2+</sup>
Silikat-1	$(5.1 \times 5.5)$ dan $(5.3 \times 5.6)$	MFI	2D	>500	_
ZSM-5	$(5.1 \times 5.5)$ dan $(5.3 \times 5.6)$	MFI	2D	_	_
SAPO-34	3.8	СНА	3D	_	_
13X	7.4	Faujasit	3D	1.2	Na <sup>+</sup>
NaY	7.4	Faujasit	3D	_	_
ZSM-2	7.4	Faujasit	3D	_	_

Tabel 2. 4 Beberapa Zeolit yang Umum Digunakan pada Membran untuk Pemisahan Gas Beserta Struktur dan Sifat Kimianya (Klaysom & Shahid, 2019).



Gambar 2. 8 Struktur dari Zeolit Terpilih Serta Dimensi dan Sistem Mikroporinya (Klaysom & Shahid, 2019).

Zeolit jenis *faujasite* atau FAU (|(Ca,Mg,Na<sub>2</sub>)<sub>29</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>240</sub>|[Al<sub>58</sub>Si<sub>134</sub>O<sub>384</sub>]) adalah salah satu kelas zeolit yang paling penting dan banyak digunakan dalam proses industri seperti FCC, isomerisasi, alkilasi, serta pemurnian udara (Su dkk., 2007). Struktur zeolit FAU memiliki *supercage* dengan struktur yang disebut *sodalite* (diameter 1,3 nm) yang diakses melalui cincin silikat beranggota 12. Struktur FAU ditunjukkan pada Gambar 2. 9. Reaksi yang terjadi pada zeolit tipe FAU sebagian besar terjadi di *supercage* nya. Zeolit jenis FAU dengan rasio Si/Al mendekati satu biasanya dilambangkan dengan zeolit X, sedangkan yang memiliki rasio Si/Al lebih tinggi dari dua biasanya dilambangkan dengan zeolit Y. Zeolit Y merupakan salah satu

katalis yang penting untuk berbagai reaksi dalam industri pemurnian minyak bumi dan petrokimia seperti perengkahan, perengkahan air, dan isomerisasi (Hattori & Ono, 2018).



Gambar 2. 9 Struktur Zeolit FAU (McCusker & Baerlocher, 2007).

Zeolit NaY merupakan zeolit tipe FAU yang masih jarang digunakan dalam pemisahan gas. NaY terkadang dipilih dalam penelitian dengan alasan ukuran porinya yang lebih besar dibandingkan dengan jenis zeolit lainnya, sehingga memfasilitasi difusi aktif untuk gas penetran. Selain itu, zeolit NaY menyediakan transportasi molekuler adsorptif yang besar dengan perbedaan dalam daya serap penetran. Karena zeolit tipe Y memiliki rasio Si/Al lebih dari 2, hal ini dapat menyebabkan kapasitas adsorpsi CO<sub>2</sub> yang lebih tinggi, yang mendukung pemisahan CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Dengan kata lain, jumlah kation yang dapat dikoordinasikan pada tipe-Y lebih kecil dari pada tipe-X. Di sisi lain, modifikasi zeolit dengan penggunaan agen *coupling* silan yang umum digunakan seperti APTES atau APTMS dengan tiga gugus alkoksi (metoksi (CH<sub>3</sub>O) dan etoksi (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)) cenderung menyebabkan pembentukan sejumlah besar titik *coupling* pada eksternal permukaan zeolit yang kemudian menyebabkan fenomena penyumbatan pori. Oleh karena itu, zeolit dengan ukuran pori yang relatif lebih besar lebih dipilih untuk metode modifikasi ini (Amooghin dkk., 2015b).

### 2.5.3 (3-Aminopropil)trimetoksisilan (APTMS)

Studi awal dalam pembuatan MMM menggunakan *glassy* polimer dan *filler* zeolit melaporkan kinerja pemisahan yang rendah dari membran *mixed matrix* jika dibandingkan dengan membran polimer murni. Hal ini diduga terjadi karena masalah adhesi pada antarmuka polimer dan zeolit dan munculnya rongga (Mahajan & Koros, 2000; Zimmerman dkk., 1997). Moore dan Koros menekankan pentingnya memahami dan mengendalikan antarmuka organik-anorganik untuk pembuatan MMM yang baik. Mereka menyebutkan bahwa sifat antarmuka internal ini secara krusial berdampak pada semua sifat membran (Moore & Koros, 2005).

Untuk mengatasi masalah ini dan meningkatkan adhesi antara antarmuka polimer-pengisi, beberapa metode telah dikembangkan, dan salah satunya adalah penggunaan berbagai agen *coupling* silan untuk memodifikasi permukaan *filler* dan mengikat dua fase secara kovalen (Clarizia dkk., 2008; Pechar dkk., 2006). Dalam pendekatan ini, dua fase yang berbeda disatukan dengan menggunakan zat penghubung, juga dikenal sebagai *bonding agent*. *Bonding agent* ini pada umumnya dapat mengalami hidrolisis dengan prekursor sol-gel membentuk jaringan anorganik, sekaligus dapat bereaksi dengan polimer organik. Ikatan antarmuka yang lebih baik antara fase dapat memperlambat pemisahan kedua fase, memberikan material dengan sifat yang ditingkatkan. Dengan demikian, kualitas keseluruhan komposit dapat ditingkatkan

dengan penggunaan bahan pengikat, terutama di bawah kondisi kelembaban dan suhu tinggi. Silan merupakan material yang paling banyak digunakan sebagai agen *coupling* (Plueddemann, 1991).

Agen kopling silan memainkan peran penting dalam persiapan *mixed matrix membrane* dari polimer organik dan *filler* anorganik seperti kaca, mineral, dan logam. Agen *coupling* silan ketika hadir di wilayah interfase, area antara material anorganik (seperti kaca, logam, dan mineral) dan material organik (seperti polimer organik, pelapis, dan perekat), akan bertindak sebagai jembatan untuk meningkatkan daya rekat antara dua bahan yang berbeda (Plueddemann, 1991; Seymour & Deanin, 1987). Struktur umum dari agen *coupling* silan adalah (RO)<sub>3</sub>-Si-R'-X, dimana X merupakan gugus organofungsional, R' adalah gugus alkilena pendek, dan RO merupakan gugus yang dapat terhidrolisis seperti gugus alkoksi (Pape 1996). Gugus organofungsional dan gugus alkoksi masing-masing dapat membentuk ikatan kuat dengan matriks polimer dan dengan partikel *filler*. Gugus organik seperti gugus vinil, alil, amino, metakriloksi, dan epoksi, secara umum, bereaksi baik dengan polimer (J. Štěpek & H. Daoust, 1983). Jumlah gugus hidroksi yang dihasilkan dari hidrolisis gugus alkoksi dapat dikontrol dengan mengatur laju hidrolisis dan kondensasi agen *coupling* silan untuk mencapai efek ikatan yang optimal (Premachandra dkk., 1998). Gambar 2. 10 mengilustrasikan mekanisme agen kopling silan untuk meningkatkan ikatan antarmuka antara dua fase.



Gambar 2. 10 Mekanisme Peningkatan Ikatan Antarmuka dengan Agen *Coupling* Silan (Kumudinie, 2001).

(3-Aminopropil)trimetoksisilan (APTMS) adalah salah satu agen kopling silan yang umum digunakan dalam studi untuk meningkatkan sifat antarmuka polimer dan *filler* membran. APTMS adalah silan amino-fungsional yang dapat digunakan pada berbagai aplikasi untuk memberikan peningkatan ikatan antara substrat yang bereaksi dengan gugus amino (National Center for Biotechnology Information, 2022). APTMS dapat dengan mudah dicangkokkan menjadi silanol dalam silika mesopori. Selain itu, karena APTMS lebih ringan dari APTES, ia memiliki keuntungan peningkatan kinerja, yang harus dinormalisasi oleh massa adsorben (Lee dkk., 2018). Struktur APTMS ditunjukkan pada Gambar 2. 11.



Gambar 2. 11 Struktur (3-Aminopropil)trimetoksisilan (APTMS) (National Center for Biotechnology Information, 2022).

#### 2.6 Karakterisasi

#### 2.6.1 Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR)

Karakterisasi menggunakan spektroskopi inframerah umumnya dilakukan untuk mendeteksi adanya gugus fungsi pada suatu senyawa organik maupun anorganik. Absorpsi inframerah didasarkan pada kenaikan energi vibrasi saat suatu sampel saat diberikan berkas radiasi IR. Sampel akan mengabsorpsi radiasi pada frekuensi tertentu yang sesuai dengan frekuensi vibrasionalnya. Spektrofotometer IR kemudian akan mengukur frekuensi dari radiasi yang terabsorpsi. Identifikasi senyawa dapat dilakukan karena perbedaan struktur kimia pada material yang dianalisa akan memberikan vibrasi yang khas dan menghasilkan spektra FTIR pada daerah khas masing-masing senyawa (Sibilia, 1988). Spektrum IR dari sejumlah besar fase telah tersedia melalui perpustakaan komersial dan telah banyak diterbitkan dalam literatur oleh banyak peneliti di seluruh dunia. Ketiga fase materi (padat, cair, dan gas) dapat dianalisis menggunakan FTIR. Analisis material film tipis juga dapat dilakukan menggunakan mode reflektansi (Nasrazadani & Hassani, 2016). Salah satu contoh spektrum IR ditunjukkan pada Gambar 2. 12. Pada penelitiannya, Farrokhara dan Dorosti ((Farrokhara & Dorosti, 2020) menggunakan metode karakterisasi FTIR untuk menganalisis interaksi antar intermolekular dan memastikan distribusi cairan ionik (IL) pada matriks polimer polisulfon.





#### 2.6.2 X-ray diffraction (XRD)

*X-Ray diffraction* (XRD) merupakan suatu metode karakterisasi yang digunakan untuk mempelajari struktur kristal dan kristalinitas dari suatu padatan. XRD merupakan karakterisasi yang mendasar untuk mengetahui fasa kristalin atau struktur kristal material, ukuran kristal, komposisi fasa, orientasi atom-atom, dan cacat yang dimiliki material yang dianalisis. XRD menggunakan sinar-X sebagai sumber sinar (Cullity, 1978).

Saat sinar-X ditembakkan ke sampel yang berupa padatan, sinar tersebut akan dipantulkan kembali oleh kisi kristal. Pantulan sinar ini kemudian diterima oleh detektor sehingga muncul puncak-puncak tertentu. Pantulan sudut datang sinar-X adalah spesifik dan berhubungan dengan jarak kisi dari kristal yang dikarakterisasi, sehingga setiap senyawa akan memiliki pola difraksi yang khas. Pola difraksi akan diplot berdasarkan intensitas puncak yang menyatakan peta parameter kisi kristal atau indeks Miller (hkl) sebagai fungsi 20. Hubungan antara sudut difraksi (20), jarak tiap bidang atomik kisi kristal (d), dan panjang gelombang sinar-X ( $\lambda$ ) dapat dijelaskan dengan Hukum Bragg (Nasrazadani & Hassani, 2016). Contoh pola difraksi sinar X ditunjukkan pada Gambar 2. 13.



Gambar 2. 13 Pola XRD dari Zeolit Y (a) Sebelum; dan (b) Setelah Modifikasi dengan Amino Silan (Wichidit dkk., 2020).

#### 2.6.3 Scanning electron microscopy/energy dispersive x-ray (SEM/EDX)

*Scanning Electron Microscopy* (SEM) merupakan mikroskop elektron yang dapat digunakan untuk mengamati morfologi permukaan suatu material dalam skala mikro dan nano. Teknik analisis SEM menggunakan elektron (100 nA) yang diproduksi oleh mekanisme emisi termionik atau medan sebagai sumber pencitraan, dan medan elektromagnetik sebagai lensanya. Elektron akan berinteraksi dengan atom-atom pada sampel sedemikian rupa sehingga sampel memantulkan elektron yang kemudian ditangkap oleh detektor dan memberikan informasi mengenai topografi permukaan sampel, komposisi, dan sifat-sifat lainnya seperti konduktivitas listrik (Voutou & Stefanaki, 2009).

Untuk pencitraan konvensional dengan SEM, sampel harus konduktif secara elektrik, setidaknya di permukaan, dan diarde secara elektrik untuk mencegah akumulasi muatan elektrostatik di permukaan. Benda logam memerlukan sedikit preparasi khusus untuk SEM kecuali untuk pembersihan dan pemasangan pada rintisan sampel. Fenomena *charging* cenderung terjadi pada sampel nonkonduktif ketika dipindai oleh berkas elektron, terutama

dalam mode pencitraan elektron sekunder. Hal ini dapat menyebabkan kesalahan pemindaian dan cacat gambar lainnya. Oleh karena itu, sampel non-konduktif biasanya dilapisi dengan lapisan ultra tipis dari bahan yang dapat menghantarkan listrik. Lapisan konduktif ini biasanya diendapkan pada sampel dengan pelapisan *sputter* vakum rendah atau dengan penguapan vakum tinggi. Bahan konduktif yang banyak digunakan saat ini untuk pelapisan sampel meliputi emas, paduan emas-paladium, platinum, osmium, iridium, tungsten, kromium, dan grafit (Uragami, 2017).

Pada penelitian mengenai membran, karakterisasi dengan SEM umumnya dilakukan untuk mengevaluasi morfologi, ukuran pori, ketebalan, dan *mixed state* membran pada metode fabrikasi *dry phase inversion* (Uragami, 2017). Contoh gambar SEM dari morfologi tampang lintang dan permukaan *mixed matrix membrane* yang terdiri dari polimer Pebax 1657 dan *filler* zeolit Y yang di *grafting* dengan diamino silan masing-masing ditunjukkan pada Gambar 2. 14 dan Gambar 2. 15.



Gambar 2. 14 Tampang Lintang MMM yang Tersusun dari Polimer Pebax 1657 dengan (a) 0
%berat, (b) 5 %berat, (c) 10 %berat, (d) 15 %berat dan (e) 20 %berat Zeolit Y yang Digrafting Diamino Silan (Wichidit dkk., 2020).



Gambar 2. 15 Morfologi permukaan MMM yang Tersusun dari Polimer Pebax 1657 dengan (a) 0 %berat, (b) 5 %berat, (c) 10 % berat, (d) 15 %berat dan (e) 20 %berat Zeolite Y yang Di-grafting Diamino Silan (Wichidit dkk., 2020).

Teknik analisisi spektroskopi *Energy Dispersive X-ray* (EDX) sebagian besar digunakan untuk analisis kualitatif material, tetapi juga mampu memberikan hasil semi-kuantitatif. Biasanya, instrumentasi SEM dilengkapi dengan sistem EDX untuk memungkinkan analisis kimia dari fitur yang diamati di monitor SEM. Sinyal yang dihasilkan dalam sistem SEM/EDX mencakup elektron sekunder dan hamburan balik yang digunakan dalam pembentukan citra untuk analisis morfologi serta sinar-X yang digunakan untuk identifikasi dan kuantifikasi bahan kimia yang ada pada konsentrasi yang dapat dideteksi (Nasrazadani & Hassani, 2016). Batas deteksi dalam analisis EDX tergantung pada kondisi permukaan sampel, semakin halus permukaan semakin rendah batas deteksi. EDX dapat mendeteksi elemen mayor dan minor dengan konsentrasi lebih tinggi dari 10% berat (mayor) dan konsentrasi minor (antara 1 dan 10% berat). Batas deteksi untuk bahan *bulk* adalah 0,1 %berat sehingga EDX tidak dapat mendeteksi elemen *trace* (konsentrasi di bawah 0,01 wt%) (Goldstein dkk., 2017).

Dalam studi membran, EDX digunakan untuk analisis unsur dan pemetaan untuk mengidentifikasi unsur-unsur penyusun dan menganalisis rasio dan distribusinya dalam membran. Spektrum dan hasil analisis *mapping* elemen EDX ditunjukkan pada Gambar 2. 16 dan Gambar 2. 17.



Gambar 2. 16 Spektra EDX dari Membran Polisulfon: (a) Murni, (b) 10 %berat IL, (c) 30 %berat IL dan (d) 40 %berat IL (Farrokhara & Dorosti, 2020).



Gambar 2. 17 *Mapping* Elemental dari Sampel Membran: (a) Nitrogen dalam 10 %berat IL
(b) Nitrogen dalam 30 %berat IL (c) Nitrogen 40 %berat IL, (d) Fluorin dalam 10 %berat IL
(e) Fluorin dalam 30 %berat IL (f) Fluorine dalam 40 %berat IL (Farrokhara & Dorosti, 2020).

### 2.7 Studi Literatur

### 2.7.1 Potensi palm oil mill effluent (POME) sebagai energi baru terbarukan (EBT)

Energi merupakan kebutuhan yang esensial untuk menunjang keberlangsungan hidup. Hingga hari ini, bahan bakar fosil masih menjadi sumber energi primer di banyak negara. Namun, karena sifatnya yang merupakan energi tidak terbarukan, ketersediaan bahan bakar fosil akan semakin menipis seiring dengan penggunaannya. Hal ini kemudian menyebabkan banyak ketidakpastian dan juga kenaikan harga bahan bakar. Oleh karena itu, muncul urgensi terhadap sumber energi alternatif, dimana pilihan sumber energi yang terbarukan dan lebih bersih akan lebih disukai.

Indonesia sebagai produsen dan pengekspor minyak sawit terbesar di dunia menghasilkan limbah pengolahan kelapa sawit, atau palm oil mill effluent (POME), dalam jumlah yang sangat besar sepanjang prosesnya. Sebagai limbah, POME dapat dimanfaatkan kembali menjadi sumber bioenergi dengan cara diolah menjadi biogas melalui proses anaerobic digester (AD). Menurut Deublein dan Steinhauser, biogas adalah salah satu sumber energi yang berharga dan terbarukan yang dapat dihasilkan melalui pencernaan anaerobik bahan organik yang dapat terurai secara alami (Deublein dan Steinhauser, 2011). Biogas yang dihasilkan selama pencernaan anaerobik limbah biologis biasanya terdiri dari 55-60% metana (biometana), 38-40% karbon dioksida, dan sejumlah kecil hidrogen sulfida. Ditemukan juga sejumlah kecil (ppm) elemen hidrogen, nitrogen, oksigen, dan senyawa volatil. Dalam sistem reaksi terkontrol, campuran gas yang dihasilkan dari reaksi pencernaan anaerobik ini dapat mengandung hingga 70% biometana yang kemudian dapat digunakan untuk aplikasi komersial (Rasi dkk., 2011, 2007). Metana yang berasal dari biogas (biometana) dapat dipertimbangkan sebagai sumber energi alternatif yang menjanjikan untuk bahan bakar fosil karena selain memiliki beberapa keuntungan dari segi sosio-ekonomi, juga merupakan sumber energi yang lebih ramah lingkungan (Weiland, 2010). Sebagai contoh, Uni Eropa adalah pemimpin dunia dalam produksi listrik dari biogas, dengan lebih dari 10 GW yang terpasang dan 17.400 pabrik biogas, dibandingkan dengan kapasitas biogas global yaitu 15 GW pada tahun 2015. Eropa adalah produsen biometana terkemuka di dunia baik untuk aplikasi bahan bakar kendaraan ataupun untuk injeksi ke jaringan gas alam. Pada tahun 2015, terdapat sekitar 697 stasiun pengisian biometana di Eropa untuk memastikan penggunaan 160 juta m<sup>3</sup> biometana sebagai bahan bakar transportasi (Scarlat dkk., 2018).

Meski sumbernya berlimpah, penggunaan biogas berbasis POME sebagai sumber energi alternatif di Indonesia masih sangat terbatas. Berdasarkan studi hasil kerjasama Direktorat Jenderal Energi Baru, Terbarukan, dan Konservasi Energi (EBTKE) dengan Kementerian Lingkungan Hidup, Konservasi Alam, Keamanan Nuklir, dan Perlindungan Konsumen (BMUV) Pemerintah Jerman, pemanfaatan biogas berbasis POME di Indonesia hingga tahun 2021 hanya mewakili 5,9 % dari target capaian Rencana Umum Energi Nasional (RUEN) sebesar 489,8 juta m<sup>3</sup> (Indonesia, 2014, 2017). Salah satu faktor yang menjadi kendala pemanfaatan biogas adalah gas pengotor yang terkandung didalamnya. Kehadiran pengotor, terutama CO<sub>2</sub>, dalam biogas, tidak hanya mengurangi nilai kalor dari biogas, tetapi sifat korosifnya juga mengurangi kemungkinan untuk penyimpanan dan transportasi gas (Basu dkk., 2010). Sehingga, pengolahan biogas lebih lanjut untuk menghilangkan pengotor menjadi proses yang penting untuk merealisasikan penggunaan biogas sebagai bahan bakar alternatif.

### 2.7.2 Membran untuk pemisahan gas

Revolusi teknologi pemisahan menggunakan membran dimulai dengan membran polimer, diikuti oleh membran anorganik, dan kemudian membran matriks campuran atau *mixed matrix membrane* (MMM). Dalam beberapa aspek, membran polimer lebih cocok digunakan dalam aplikasi pemisahan gas karena berbagai keunggulan yang ditawarkan seperti pemrosesan yang mudah, variasi struktur yang luas, dan kinerja pemisahan yang sangat baik di bawah kondisi gas umpan yang agresif (Ghosal dan Freeman, 1994). Material polimer yang sering digunakan dalam membran aplikasi pemisahan gas dirangkum pada Tabel 2. 5.

Membran	Uji Gas	Permeabilitas (Barrer)	Selektivitas	Referensi
PSf	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	(PCO <sub>2</sub> ) 6,3	29	Ahn dkk., 2008
PES	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	(PCO <sub>2</sub> ) 6,74	37,8	Wu dkk., 2019
P84	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	(PCO <sub>2</sub> ) 0,67	0,76	Gunawan dkk., 2019
PVAc	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	(PCO <sub>2</sub> ) 0,71	10,6	Majumdar dkk., 2020
CA	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	(PCO <sub>2</sub> ) 15,8	12,2	Mubashir dkk., 2021
Matrimid®	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	(PCO <sub>2</sub> ) 8,01	37,3	Sabetghadam dkk., 2016
6FDA-DAM	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	(PCO <sub>2</sub> ) 358,45	31,22	Sabetghadam dkk., 2016
Pebax	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	(PCO <sub>2</sub> ) 54,4	15,4	Meshkat dkk., 2018
Pebax	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	(PCO <sub>2</sub> ) 55,8	18	Murali dkk., 2014
6FDA–ODA	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	(PCO <sub>2</sub> ) 16,5	21	Nik dkk., 2011

Tabel 2. 5 Membran Polimer dalam Aplikasi Pemisahan Gas.

Salah satu material membran polimer glassy yang paling banyak dipelajari untuk pemisahan CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> adalah polisulfon (PSf) (Julian, 2012). Polisulfon dianggap sebagai polimer termoplastik yang paling stabil secara kimia dan termal (R. Guo & McGrath, 2012). Struktur PSf membuat polimernya memiliki kekuatan, kekakuan, suhu defleksi panas, stabilitas, dan ketahanan mulur yang sangat tinggi (McGrail, 1996). Song dkk. melaporkan proses hibrida baru yaitu kriogenik membran dingin menggunakan membran serat berongga PI dan PSf (Song dkk., 2018). Di sini, modulasi membran di bawah kondisi dingin terbukti menjadi metode yang menjanjikan untuk meningkatkan pemisahan CO2 dan mengurangi konsumsi energi pencairan atau desublimasi CO<sub>2</sub> berikutnya dalam proses hybrid. Min dkk. menggunakan membran serat berongga PSf untuk menentukan permeasi sepuluh gas berbeda termasuk O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, dan H<sub>2</sub>. Pada sistem CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> dan CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, selektivitas nya ditemukan masing-masing sebesar 45 dan 36, dengam permeasi gas CO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub> masing-masing sebesar 54 dan 79 GPU (Min dkk., 2017). Lim dkk. (Y.-G. Lim dkk., 2022) menyelidiki perilaku pemisahan dari modul membran serat berongga PSf untuk aplikasi pemurnian biogas. Hasil studinya melaporkan kehadiran sejumlah kecil senyawa sulfur pada hasil gas yang telah dipisahkan menunjukkan efek yang dapat diabaikan. Sehingga disimpulkan bahwa membran PSf menunjukkan afinitas tinggi untuk senyawa belerang, yang merupakan pengotor umum dalam biogas, dan berguna untuk pemurnian biogas tanpa perlakuan awal desulfurisasi; namun, penghilangan senyawa belerang dari biogas menggunakan membran PSf memerlukan proses pra-perlakuan dehidrasi. Hasil ini juga sesuai dengan yang dilaporkan oleh Lim dkk. (J. H. Lim dkk., 2015). Tabel 2. 6 menunjukkan data yang dikumpulkan terkait permeabilitas dan selektivitas gas umum pada membran polisulfon.

PCO2 (Barrer)	PCH4 (Barrer)	PO2 (Barrer)	PN2 (Barrer)	PCO <sub>2</sub> /PCH <sub>4</sub>	PCO <sub>2</sub> /PN <sub>2</sub>	Referensi
12.33	4.69	_	_	2,63	_	Mohamad dkk., 2016
7.3	0.3	1.6	0.3	24,33	24,33	Dey dkk., 2019
5.55	0.2	_	0.19	27,7	29,23	Waheed dkk., 2015
4.46	_	_	0.18	_	24,8	Kentish dkk., 2010

Tabel 2. 6 Permeabilitas dan Selektivitas dari Beberapa Gas Umum pada Membran PSf.

Namun, membran polimer menunjukkan perilaku *trade-off* dalam hubungan permeabilitas dan selektivitas gas nya (Maier, 1998). Ini diilustrasikan oleh Robeson pada tahun 1991 di mana kurva batas atas *trade-off* diplot antara selektivitas dan permeabilitas membran terhadap gas (Robeson, 1991). Selain itu, fleksibilitas segmental dari membran polimer juga sering membatasi kemampuannya untuk membedakan penetran berukuran sama atau mirip, dan sering kehilangan stabilitas kinerjanya pada suhu tinggi (Koros, 2002).

Di sisi lain, membran anorganik umumnya memiliki sifat pemisahan yang lebih baik, serta stabilitas kimia dan termal yang jauh lebih tinggi daripada membran polimer. Namun, membran anorganik membutuhkan biaya produksi tinggi, memiliki sifat mekanik yang buruk, dan pemrosesannya sulit (Basu dkk., 2010).

*Mixed matrix membrane* telah memperoleh perhatian besar sebagai alternatif untuk membran polimer dan anorganik. *Mixed matrix membrane* (MMM) merupakan nanokomposit polimer-anorganik, dimana *filler* anorganik di dispersikan kedalam matriks polimer. MMM telah banyak dipelajari untuk aplikasi pemisahan gas dan terbukti berpotensi sebagai solusi untuk masalah *trade-off* membran polimer dan mahalnya membran anorganik. Penggunaan MMM untuk pemisahan gas menawarkan pendekatan yang sesuai yaitu dengan menggabungkan fleksibilitas, biaya yang rendah, dan kemudahan dalam pemrosesan membran polimer, dengan selektivitas, ketahanan termal, dan permeabilitas membran anorganik yang lebih baik (Basu dkk., 2010; Caro dkk., 2000). Hasil studi yang signifikan untuk meningkatkan kinerja pemisahan gas menggunakan pendekatan MMM telah banyak dilaporkan selama dua dekade terakhir, dengan batas atas kurva Robeson masih dianggap sebagai kerangka acuan untuk perbaikan membran (Basu dkk., 2010). Oleh karena itu, MMM dilihat sebagai teknologi alternatif yang cocok untuk aplikasi pemisahan gas. Tabel 2. 7 dan Tabel 2. 8 masing-masing menunjukkan hasil studi pemisahan cO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> menggunakan MMM dan MMM berbasis PSf untuk aplikasi pemisahan gas.

Zeolit merupakan material yang banyak digunakan dalam aplikasi saringan molekuler, adsorbsi, membran anorganik, *filler* membran, pertukaran ion, dan katalisis, karena luas permukaannya yang tinggi, stabilitas hidrotermal, dan karakteristik selektif struktur (Qu dkk., 2020). Aplikasi zeolit umumnya bergantung terutama pada komposisi kerangka, seperti rasio Si/Al dan hidrofilisitas atau hidrofobisitas, dan morfologi kristalnya (Chen dan Zones, 2010). Zeolit sebagai saringan molekuler menunjukkan aksesibilitas yang lebih tinggi dan selektivitas serta difusivitas yang lebih tinggi yang dihasilkan dari distribusi bukaan pori yang sempit (Bastani dkk., 2013). Sedangkan untuk aplikasi MMM, zeolit banyak digunakan karena rongga

dan ukuran pori nya yang dapat disesuaikan, luas permukaan yang tinggi, stabilitas hidrotermal, biaya rendah, dan aksesibilitas yang tinggi.

Polimer	Filler	Uji Gas	Permeabilitas (Barrer)	Selektivitas	Referensi
Matrimid®	NH2-MIL- 53(Al) NP	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	(PCO <sub>2</sub> ) 9,35	34,7	Sabetghadam dkk., 2016
6FDA-DAM	NH2-MIL- 53(Al) NP	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	(PCO <sub>2</sub> ) 431,58	31,14	Sabetghadam dkk., 2016
Pebax	MIL-53	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	(PCO <sub>2</sub> ) 129	23,3	Meshkat dkk., 2018
Pebax	Zeolit 4A	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	(PCO <sub>2</sub> ) 71,4	32,2	Murali dkk., 2014
Matrimid®	Silicate	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	(PCO <sub>2</sub> ) 10,46	13,3	Carter dkk., 2017
Matrimid®	SAPO-34	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	(PCO <sub>2</sub> ) 12,52	9,4	Carter dkk., 2017
Matrimid®	ZIF-8	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	(PCO <sub>2</sub> ) 15,46	34,1	Carter dkk., 2017
Matrimid®	Zeolit NaY	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	(PCO <sub>2</sub> ) 17,52	43,3	Amooghin dkk., 2015
6FDA–ODA	Zeolit FAU/EMT	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	(PCO <sub>2</sub> ) 70,7	10,1	Nik dkk., 2011
PSf	Zeolit 4A	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	(PCO <sub>2</sub> ) 1	1,69	Pakizeh & Hokmabadi, 2017

Tabel 2. 7 MMM Pemisahan CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

Tabel 2. 8 MMM Berbasis PSf untuk Pemisahan Gas.

Polimer	Filler	Pemuatan <i>Filler</i> (wt %)	Pasangan Gas	Selektivitas	Referensi
PSf	TiO2	5	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	5	Tan dkk., 2019
PSf	SiO2	8,5	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	27	Ahn dkk., 2008
PSf	ZnO	5	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	52,29	Moradihamedani dkk., 2014
PSf	TiO2	15	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	15,13	Jamshidi dkk., 2017
PSf	NH2-MIL- 53	25	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	117	Zornoza dkk., 2011
PSf	Zeolit Cloisite 15A®	0,5	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	32,85	Zulhairun dkk., 2014
PSf	ZCC	1	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	0,914	Larasati dkk., 2019

Zeolit telah banyak digunakan dalam aplikasi penghilangan CO<sub>2</sub>, contohnya zeolit A, β, Y, 13X, ZSM, dan chabazite, untuk memisahkan CO<sub>2</sub> dari N<sub>2</sub> (Akhtar dkk., 2012). Zeolit NaY dan 13X umumnya digunakan dalam penangkapan CO<sub>2</sub> pasca proses pembakaran karena kapasitas adsorpsinya yang tinggi, sedangkan zeolit NaA memiliki selektivitas CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> yang tinggi karena ukuran porinya yang sempit (Akhtar dkk., 2012). Adams dkk menggunakan poli(vinil asetat) (PVAc) sebagai matriks inang untuk mensintesis MMM dengan konsentrasi zeolit 4A yang tinggi. Untuk membran yang mengandung 50% volume zeolit, ditemukan peningkatan selektivitas CO<sub>2</sub> sebesar 63% tanpa perubahan permeabilitas (Adams dkk., 2011). Mohamad dkk. menginkorporasikan partikel zeolit T ke dalam membran PSf untuk meningkatkan kinerja pemisahan CO<sub>2</sub> dari CH<sub>4</sub> (Mohamad dkk., 2016). Ditemukan permeabilitas CO<sub>2</sub> meningkat dari 12,33 GPU untuk membran PSf murni menjadi 82,30 GPU setelah penambahan partikel zeolit T sebanyak 4% berat; sedangkan selektivitas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> tertinggi mencapai 3,37 setelah penambahan 3% berat partikel zeolit T. Kontribusi positif zeolit dalam berbagai literatur menunjukkan bahwa zeolit merupakan kandidat filler MMM yang baik untuk aplikasi pemisahan CO<sub>2</sub> dari CH<sub>4</sub> pada biogas.

Sintesis MMM bebas cacat memiliki beberapa tantangan yang signifikan untuk meningkatkan kinerja pemisahannya (Suhaimi dkk., 2019). Dispersi filler yang tidak memadai dalam matriks polimer akan menyebabkan pembentukan aglomerat dan buruknya kinerja pemisahan MMM, terutama saat menggunakan *filler* anorganik dalam konsentrasi yang tinggi. Interaksi adhesi antarfasa polimer-filler yang lemah juga dapat menyebabkan terbentuknya rongga antar muka, polimer yang kaku, dan penyumbatan pori (Junaidi dkk., 2013; Mahajan dkk., 2002; Mahajan & Koros, 2002). Seperti yang ditunjukkan dalam studi Murali dkk., penambahan zeolit 4A dalam jumlah banyak meningkatkan permeabilitas MMM, tetapi menekan selektivitas akibat terciptanya rongga antar muka mikroskopis antara fase Pebax dan zeolit 4A (Surya Murali dkk., 2014). Dorosti dkk. (Dorosti dkk., 2015) mendispersikan partikel ZSM-5 hingga 30% berat ke dalam matriks Matrimid melalui pendekatan inversi fase. Ditunjukkan bahwa pemuatan partikel ZSM-5 yang lebih tinggi menyebabkan pembentukan rongga pada antarmuka *filler*-polimer akibat ketidakcocokan dengan rantai Matrimid. Permeabilitas yang lebih tinggi dengan selektivitas yang baik diperoleh pada pemuatan ZSM-5 sebanyak 6 %berat. Hillock dkk. juga mengamati rongga tersebut dengan mendispersikan zeolit SSZ-13 ke dalam polimida (PI) yang dimodifikasi dengan 1,3-propanadiol melalui cross-link (Hillock dkk., 2008).

Banyak upaya telah dilakukan untuk mengatasi tantangan diatas, termasuk penggunaan berbagai agen kopling silan untuk memodifikasi permukaan *filler* secara kimia, dan mengikat fasa polimer dan *filler* secara kovalen (Nik dkk., 2011; Pechar dkk., 2006; Sanaeepur dkk., 2014; Suhaimi dkk., 2019). Modifikasi ini memperbaiki sifat interaksi antarfasa polimer-*filler*, sehingga mengurangi pembentukan aglo merat, dan mencegah terbentuknya rongga antar muka non-selektif antara polimer dengan *filler*, serta meningkatkan homogenitas membran (Zagho dkk., 2021). Jenis yang paling popular dari agen kopling aminosilan adalah 3-aminopropil trietoksisilan (APTES) (Pechar dkk., 2006), 3-aminopropil(dimetil) etoksisilan (APDMES) (Kulkarni dkk., 2003; Sanaeepur dkk., 2014), atau 3-aminopropil dietoksimetil silan (APDEMS) (Ebadi Amooghin dkk., 2015; Li dkk., 2006), dan 3-aminopropil trimetoksilan (APTMS) (Laghaei dkk., 2016).

Clarizia dkk. (Clarizia dkk., 2008) membuat beberapa MMM untuk pemisahan O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> dan CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, dengan menggunakan metode yang berbeda untuk meningkatkan afinitas antara *filler* zeolit NaA dan polimer polieterketon yang dimodifikasi (PEEK-WC). Mereka menggunakan dua agen kopling, APMDES dan dietanolamin (DEA) untuk memodifikasi permukaan zeolit dan resin poli-alfa-pinena sebagai aditif untuk meningkatkan sifat antarmuka. Dalam studi lain,

Li dkk. (Y. Li dkk., 2006) menggunakan APMDES sebagai agen silan untuk menambatkan permukaan *filler* (zeolit 3A, 4A, dan 5A) ke matriks polimer PES. Hasil mereka menunjukkan peningkatan permeabilitas dan selektivitas membran tanpa penyumbatan besar pori-pori zeolit. Sanaepur dkk. memodifikasi zeolit NaY berukuran mikro dengan APDMES dan mendispersikan partikel yang diperoleh ke dalam membran CA homogen untuk mencapai adhesi polimer-zeolit yang lebih baik pada MMM. Hasil studinya menunjukkan peningkatan permeabilitas CO<sub>2</sub> sekitar 122%, dengan peningkatan pemuatan NaY hingga 20% berat ke dalam membran CA, tanpa penurunan selektivitas CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (Sanaeepur dkk., 2014). Amooghin dkk. juga memodifikasi zeolit NaY oleh APDEMS, dan mendispersikan partikel yang dimodifikasi ke dalam matriks Matrimid® 5218 untuk menyiapkan MMM dengan antarmuka polimer-*filler* yang bebas cacat (Ebadi Amooghin dkk., 2015). Studi yang dilakukan oleh Laghaei dkk. juga menunjukkan bahwa partikel MCM-41 yang telah di modifikasi APTMS mengalami interaksi yang baik dengan matriks polimer, bahkan hingga penambahan *filler* dengan jumlah tinggi (hingga 20% berat) (Laghaei dkk., 2016).

Untuk meningkatkan permeabilitas gas, penting untuk menghasilkan membran bebas cacat yang lebih tipis dalam bentuk membran asimetris (Chung dkk., 1992). Proses post-treatment telah terbukti menjadi pendekatan yang efektif untuk memperbaiki cacat permukaan pada membran (X. Guo dkk., 2017). Pelapisan membran dengan lapisan tipis polimer polidimetilsiloksan (PDMS) telah terbukti mampu menutup cacat permukaan non-selektif pada membran secara efektif tanpa berkontribusi besar terhadap resistensi perpindahan massa secara keseluruhan (Park dkk., 2020; Wang dkk., 2021). Li dkk. (G. Li dkk., 2021) berhasil memperbaiki cacat pada membran PEI dengan cara melapisi mebran dengan PDMS menggunakan metode dip-coat, dan hasilnya menunjukkan bahwa 21 selektivitas CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> meningkat 13 kali lipat dibandingkan dengan membran PEI yang tidak dilapisi dengan PDMS. Chong dkk. (Chong dkk., 2018) juga meningkatkan selektivitas O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> dengan melapisi membran PSf dengan lapisan PDMS untuk menghilangkan lubang pada membran. Widiastuti dkk. (Widiastuti dkk., 2020) menunjukkan bahwa terjadi peningkatan selektivitas O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> sebesar 19,71% pada membran P84/ZCC yang diperoleh dengan mengisi PDMS ke dalam cacat minor yang ada pada permukaan membran P84/ZCC. Haider dkk. dalam studinya juga melaporkan bahwa lapisan PDMS dapat meningkatkan selektivitas CO2 sambil mengurangi permeasi gasgas lain (Haider dkk., 2020).

# BAB III METODOLOGI PENELITIAN

#### 3.1 Alat dan Bahan

### 3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini dibagi menjadi beberapa bagian antara lain: (1) alat untuk sintesis dan modifikasi zeolit NaY yaitu, botol *polypropylene*, botol timbang, kaca arloji, labu leher tiga 250 ml, kondenser refluks, neraca analitik, spatula, *hotplate*, *magnetic stirrer*, reaktor hidrotermal (*stainless steel autoclave*), oven, pompa vakum, kertas saring, kertas pH meter, dan corong Buchner; (2) alat untuk fabrikasi membran yaitu, botol kaca 100 mL (Schott, Duran), gelas beaker, *stirrer* mekanik, membran *casting plate*, membran *casting machine*, bak koagulasi, dan sonikator ultrasonic; (3) alat untuk uji permeasi gas pada membran yaitu reaktor gas tunggal; dan (4) alat untuk karakterisasi zeolit NaY, zeolit NaY hasil modifikasi, dan membran antara lain, *X-Ray Diffraction* (XRD, Xpert PRO PANalytical), *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR, Thermo Scientific Nicolet iS10), *Scanning Electron Microscopy* (SEM, CARL ZEISS Evo MA10, HITACHI FLEXSEM 1000) dan *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* (EDX, Bruker).

### 3.1.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini dibagi menjadi: (1) bahan untuk mensintesis zeolit NaY yaitu, padatan natrium aluminat (NaAlO<sub>2</sub>, Sigma Aldrich), larutan natrium silikat (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Sigma Aldrich), dan pelet natrium hidroksida (NaOH, Sigma Aldrich, 99%), aqua demineralisasi (aqua-DM); (2) bahan untuk memodifikasi zeolit NaY yaitu, (3-aminopropil)trimetoksilan (APTMS, Sigma Aldrich, 97%) dan etanol (Merck, 99,9%); (3) bahan untuk fabrikasi membran antara lain, padatan polisulfon (PSf, Solvay Udel<sup>®</sup> P-3500 LCD MB7, 77000-83000 g/mol), 1-metil-2-pirolidon (NMP, Sigma Aldrich, 99%), dan polidimetilsiloksan (PDMS, Sylgard, tanpa *curing agent*); dan (4) bahan untuk uji permeasi gas yaitu, gas CH<sub>4</sub> (UHP 99,99%, Samator Gas) dan gas CO<sub>2</sub> (UHP 99,99%, Samator Gas).

#### 3.2 Prosedur

Penelitian ini terdiri atas beberapa tahapan yaitu sintesis zeolit NaY, karakterisasi zeolit NaY, modifikasi zeolit NaY, karakterisasi zeolit NaY hasil modifikasi, persiapan larutan cetak membran, fabrikasi membran, uji permeasi gas pada membran, dan karakterisasi membran. Sintesis zeolit NaY dilakukan dengan metode hidrotermal, dilanjutkan dengan preparasi larutan cetak, kemudian sintesis membran *flat sheet* dengan metode inversi fasa.

### 3.2.1 Sintesis zeolit NaY

Sintesis zeolit NaY pada penelitian ini dilakukan menurut tesis Kayadoe, yaitu dibagi menjadi beberapa tahap termasuk persiapan *seed gel*, persiapan *feedstock gel*, pencampuran menjadi *overall gel*, kemudian diikuti dengan proses hidrotermal (Kayadoe, 2013).

### Seed gel

Seed gel dibuat dengan cara mencampurkan 23,991 g air demineralisasi, 3,469 g natrium hidroksida (NaOH), dan 1,924 g natrium aluminat (NaAlO<sub>2</sub>) ke dalam botol polipropilen 50 mL, diikuti dengan pegadukan sampai campuran homogen. Larutan homogen yang terbentuk selanjutnya ditambahkan 17,518 g natrium silikat (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) diikuti proses pengadukan menggunakan *hotplate* dan *magnetic stirrer* pada suhu ruang dan kecepatan 600 rpm selama 10

menit. Campuran selanjutnya diperam pada suhu ruang selama 24 jam dalam keadaan botol tertutup.

#### Feedstock gel

*Feedstock gel* dibuat dengan cara mencampurkan 154,785 g air demineralisasi, 0,1 g natrium hidroksida (NaOH), dan 12,397 g natrium aluminat (NaAlO<sub>2</sub>) ke dalam botol polipropilen 500 mL, diikuti pengadukan sampai campuran homogen. Larutan homogen yang terbentuk selanjutnya ditambahkan 113,014 g natrium silikat (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) diikuti proses pengadukan menggunakan *hotplate* dan *magnetic stirrer* pada suhu ruang dan kecepatan 600 rpm selama 10 menit.

### Overall gel

*Overall gel* dibuat dengan cara mencampurkan 16,5 g *seed gel* ke dalam *feedstock gel* secara perlahan, diikuti proses pengadukan menggunakan *hotplate* dan *magnetic stirrer* pada suhu ruang dan kecepatan 600 rpm selama 20 menit.

### Proses hidrotermal

Sebelum dilakukan proses hidrotermal, *overall gel* terlebih dahulu diperam di dalam autoklaf selama 24 jam agar terjadi kristalisasi. Setelah 24 jam, autoklaf dimasukkan ke dalam oven pada suhu 100°C selama 7 jam untuk proses hidrotermal. Proses hidrotermal menghasilkan padatan zeolit NaY dan filtrat yang kemudian disaring menggunakan pompa vakum. Padatan yang dihasilkan selanjutnya dicuci dengan air deionisasi hingga pH kurang dari 9 dan dikeringkan dalam oven pada suhu 110°C selama 12 jam.

### 3.2.2 Modifikasi zeolit NaY dengan APTMS

Modifikasi zeolit NaY dengan agen kopling silan dilakukan menurut metode yang digunakan pada studi Sanaeepur dkk. dan Amooghin dkk. (Amooghin dkk., 2015b; Sanaeepur dkk., 2014). Zeolit NaY hasil sintesis pertama-tama dikeringkan dengan oven pada suhu 100 °C selama satu hari, diikuti dengan pengeringan lebih lanjut dengan oven vakum pada suhu 150 °C selama dua hari. Selanjutnya, 2 g zeolit yang telah dikeringkan dilarutkan dalam 100 mL etanol (sebagai media polar) dalam labu alas bulat dan diaduk selama 1 jam pada suhu 80 °C. Setelah satu jam pengadukan, 8 mL APTMS dengan rasio 4 mL (3,966 g) APTMS/g zeolit ditambahkan secara perlahan kedalam campuran sambil tetap diaduk. Reaksi dibiarkan berjalan hingga 24 jam. Setelah selesai, campuran dibiarkan mendingin hingga suhu ruangan lalu disaring dan cuci dengan etanol. Padatan yang diperoleh (Sm-NaY) kemudian dikeringkan dengan oven pada suhu 100 °C selama 24 jam.

### 3.2.3 Preparasi mixed matrix membrane

#### 3.2.3.1 Persiapan larutan cetak membran

Persiapan larutan cetak membran dilakukan menggunakan beberapa bahan seperti polimer PSf, larutan NMP, padatan zeolit Sm-NaY, dan padatan zeolit NaY. Proses persiapan larutan cetak membran diawali dengan tahap optimasi PSf:NMP dan diikuti dengan proses persiapan larutan cetak *mixed matrix membrane* (MMM). Persiapan larutan cetak membran dilakukan menurut metode yang digunakan pada studi Wijiyanti dkk. dengan beberapa modifikasi (Wijiyanti dkk., 2019). PSf yang akan digunakan pada proses persiapan larutan cetak terlebih dahulu dikeringkan dengan oven pada suhu 80 °C untuk mengeliminasi uap air.

Proses optimasi dilakukan dengan variasi rasio PSf 18, 20, dan 22 %berat terhadap total larutan cetak seperti yang ditunjukkan pada Tabel 3. 1. Untuk menyiapkan larutan cetak, sejumlah PSf yang sudah ditentukan dilarutkan dalam larutan NMP sedikit demi sedikit sambil

diaduk. Pengadukan diteruskan sampai didapatkan larutan yang homogen. Larutan cetak yang sudah homogen kemudian diberi perlakuan sonikasi ultrasonik selama 4 jam dan didiamkan selama 24 jam untuk menghilangkan gelembung udara pada larutan cetak (Mohamad dkk., 2016).

PSf:NMP	PSf (g)	NMP (g)
18:82	3,6	16,4
20:80	4	16
22:78	4,4	15,6

Tabel 3. 1 Variasi Rasio untuk Optimasi PSf:NMP.

Setalah ditemukan rasio optimum, dilakukan persiapan larutan cetak *mixed matrix membrane* dengan variasi *filler* zeolit Sm-NaY 0,5, 1, dan 1,5 %berat relatif terhadap berat PSf. Larutan cetak MMMs disiapkan dengan mendispersikan padatan zeolit Sm-NaY sesuai jumlah yang telah ditentukan ke dalam larutan NMP dan diberi perlakuan sonikasi ultrasonik sampai tidak terdapat lagi endapan. Setelah zeolit Sm-NaY terdispersi dengan baik, sejumlah PSf ditambahkan sedikit demi sedikit ke dalam campuran hingga mencapai jumlah PSf yang telah ditentukan. Penambahan PSf dilakukan dengan pengadukan agar tidak terjadi aglomerasi partikel. Pengadukan diteruskan hingga didapatkan larutan cetak yang homogen. Setelah homogen, larutan diberi perlakuan sonikasi ultrasonik selama 4 jam dan didiamkan selama 24 jam untuk menghilangkan gelembung udara pada larutan cetak. Larutan cetak MMMs dengan *filler* zeolit NaY 1,5 %berat dan filler zeolit Sm-NaY 15 %berat (dari total berat PSf) juga disiapkan untuk menjadi pembanding. Kedua larutan cetak MMMs pembanding ini disiapkan dengan motode yang sama yang digunakan untuk menyiapkan larutan cetak MMMs dengan *filler* zeolit Sm-NaY.

### 3.2.3.2 Fabrikasi membran

Proses fabrikasi membran dilakukan dengan metode inversi fasa. Larutan cetak yang telah dihilangkan gelembung udaranya dituangkan ke atas pelat kaca untuk dicetak menggunakan *membrane casting machine*. Larutan yang telah dicetak kemudian direndam dalam penangas *non-sovent* sleama 24 jam agar terjadi pertukaran *solvent* dan *non-solvent*. Setelah 24 jam, dilakukan *post-treatment* untuk memastikan semua pelarut sudah hilang dengan merendam membran dalam larutan etanol selama 6 jam (Wijiyanti dkk., 2019). Membran selanjutnya dikeringkan di udara terbuka selama 24 jam.

# 3.2.3.3 Post-treatment membran

Pada beberapa membran yang telah difabrikasi, dilakukan *post-treatment* tambahan berupa penambahan lapisan PDMS pada permukaan membran. Lapisan PDMS diperoleh dengan metode *dip-coating* membran dalam larutan PDMS. Membran dicelupkan dalam larutan PDMS selama 10 menit. Setelah 10 menit, membran kemudian diangkat untuk dikeringkan pada udara terbuka. Proses *dip-coating* PDMS dilakukan tanpa *curing agent*.

# 3.2.4 Uji permeasi gas

Uji permeasi gas dilakukan dengan instrumen seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3. 1. Membran dengan diameter 2,3-5,3 cm dipotong dan diletakkan pada reaktor *stainless steel*. Sifat transport gas pada membran diuji menggunakan gas murni (CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub>) dengan kemurnian 99,99%. Uji permeasi gas dilakukan pada tekanan 2-4 bar dan kondisi suhu ruangan. Untuk tiap membran dilakukan dua replika pengujian. Reaktor permeasi ditutup dengan rapat untuk mencegah kebocoran. Bagian atas membran kemudian dialiri gas. Gas akan menembus ke bagian bawah membran. Sisi permeat dari membran (bawah) disambungkan dengan *bubble flow meter* untuk mengukur laju aliran gas yang melewati membran. Perhitungan permeansi gas dilakukan dengan persamaan:

$$\frac{P_i}{l} = \frac{Q_i}{A \,\Delta P} \tag{6}$$

Dimana  $P_i/I$  adalah permeabilitas gas dalam satuan permeasi gas (1 GPU = 1 × 10<sup>-6</sup> cm<sup>3</sup> (STP)/cm<sup>2</sup> s cm Hg) dengan *i* mewakili gas penetran,  $Q_i$  adalah laju volumetrik gas (cm<sup>3</sup>/s, STP), A adalah luas efektif membran (cm<sup>2</sup>), dan  $\Delta P$  adalah perbedaan tekanan pada membran (cmHg). Selektivitas ideal dari gas diperoleh dari rasio permeabilitas komponen gas *i* dan *j*, seperti yang ditunjukkan pada persamaan:

$$\alpha_{i/j} = \frac{(P_i/l)}{(P_j/l)} \tag{7}$$

Selain itu, permeabilitas juga ditentukan dalam satuan Barrer (1 Barrer =  $1 \times 10^{-10}$  cm<sup>3</sup> (STP) cm/cm<sup>2</sup> s cm Hg).



Gambar 3. 1 Ilustrasi Sistem Pengujian Permeasi Gas.

### 3.2.5 Karakterisasi material

#### 3.2.5.1 X-ray diffraction (XRD)

Karakterisasi XRD (Xpert PRO PANanalytical) dilakukan pada material zeolit NaY dan Sm-NaY untuk untuk mengetahui fasa kristal yang terbentuk dan perubahan yang terjadi pada fasa kristal zeolit setelah di modifikasi. Identitas fasa kristal dalam bentuk puncak-puncak khas yang muncul pada difraktogram zeolit NaY dianalisis dengan cara dibandingkan dengan difraktogram standar untuk zeolit Y yang diperoleh dari *International Zeolite Association* (IZA). Perubahan pada material zeolit Sm-NaY diamati dengan membandingkan hasil difraktogram Sm-NaY dengan difraktogram zeolit NaY hasil sintesis. Karakterisasi XRD pada membran juga dilakukan untuk mengidentifikasi fasa kristal dan jarak intermolekular (d*spacing*) dari polimer pada membran. Sampel membran dipotong dengan ukurna 1×1 cm untuk diletakkan pada *holder* sampel. Jarak basal dapat ditentukan dengan persamaan Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{8}$$

Pengujian dilakukan pada sudut 20 5-50° dengan menembakkan sinar Cu  $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 1,54060$  Å, 40 kV, 30 mA) sehingga diperoleh gambaran pola difraksi sinar-X dalam bentuk grafik hubungan intensitas relatif terhadap 20.

#### **3.2.5.2** Fourier-transform infrared (FTIR)

Karakterisasi FTIR (Thermo Scientific Nicolet iS10) dilakukan pada sampel zeolit NaY dan Sm-NaY untuk mengetahui gugus fungsional yang ada dalam padatan hasil sintesis dan mengkonfirmasi perubahan gugus fungsi yang terjadi pada zeolit setelah dimodifikasi dengan APTMS. Karakterisasi FTIR juga dilakukan untuk membran *pristine* PSf dan MMM untuk mengetahui perbedaan gugus fungsional antar membran. Membran dipotong dengan ukuran  $1\times1$  cm untuk kemudian diletakkan pada pelat analisis FTIR. Karakterisasi FTIR dilakukan pada rentang bilangan gelombang 400-4000 cm<sup>-1</sup> dan menggunakan instrumen yang memiliki aksesoris *attenuated total reflection* (ATR) sehingga tidak diperlukan preparasi lebih lanjut terhadap sampel.

### 3.2.5.3 Scanning electron microscope/energy dispersive x-ray (SEM/EDX)

Karakterisasi SEM (CARL ZEISS Evo MA10) dilakukan pada sampel zeolit NaY dan Sm-NaY untuk mengetahui morfologi, distribusi ukuran partikel, dan perubahan morfologi yang terjadi setelah zeolit dimodifikasi. Sebelum diamati, sampel terlebih dahulu dilapisi dengan lapisan Pd-Au. Pencitraan SEM untuk zeolit NaY dan Sm-NaY dioperasikan pada 20 kV dan diambil pada perbesaran 10.000 untuk mengamati fasa ruah, lalu diamati pula pada perbesaran 20.000, 30.000, dan 40.000. Karakterisasi EDX (Bruker) juga dilakukan pada sampel zeolit Sm-NaY untuk mengetahui komposisi kimia, dan persebaran elemen karbon (C), nitrogen (N), oksigen (O), silikon (Si), aluminium (Al), dan natrium (Na) pada padatan Sm-NaY hasil sintesis. Morfologi permukaan dan tampang lintang membran juga diamati dengan SEM (HITACHI FLEXSEM 1000). Untuk memperoleh pencitraan tampang lintang yang baik, membran dipatahkan dalam nitrogen cair. Potongan membran kemudian di *coating* dengan Au dan ditempelkan pada *tape* untuk diamati. Untuk MMM dengan *filler* Sm-NaY 0,5, 1, 1,5 %berat dan MMM PSf/Sm-NaY 0,5 %berat yang dilapisi PDMS, dilakukan juga spektroskopi *energy dispersive x-ray* untuk mengetahui komposisi dan persebaran elemen pada membran. Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian dituliskan dalam bagian bahan. "Halaman ini sengaja dikosongkan"

# BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

### 4.1 Sintesis Zeolit NaY dan Modifikasi Zeolit NaY dengan APTMS

Zeolit NaY terbentuk melalui beberapa tahap. Tahap pertama adalah pembentukan inti kristal zeolit NaY dalam seed gel. Seed gel terdiri dari natrium aluminat (NaAlO<sub>2</sub>) sebagai sumber aluminat, natrium silikat (Na2SiO3) sebagai sumber silikat, dan natrium hidroksida (NaOH) sebagai pemberi suasana basa agar terjadi polimerisasi. Seed gel yang telah disiapkan kemudian perlu diperam agar terbentuk inti kristal zeolit NaY. Pada tahap kedua, feedstock gel disiapkan dengan material yang sama dengan seed gel, namun dengan jumlah yang lebih banyak dan tanpa pemeraman. Pada tahap ketiga, sebagian seed gel dicampurkan ke dalam feedstock gel untuk menyiapkan overall gel. Perbandingan optimum campuran seed gel dan feedstock gel untuk pembuatan overall gel adalah 1:18. Perbandingan ini adalah salah satu faktor yang menentukan keberhasilan dalam sintesis zeolit NaY (Kayadoe, 2013). Jumlah feedstock gel berlebih akan menurunkan kristalinitas zeolit NaY. Hal in dapat terjadi karena reaksi antara seed gel dan feedstock gel akan berlangsung lebih cepat, menghasilkan kristal yang tidak teratur. Proses pemeraman diperlukan saat mempersiapan overall gel agar terjadi pembentukan dan pertumbuhan inti sekunder kristal zeolit NaY yang berukuran mikro melalui proses polimerisasi dan depolimerisasi. Overall gel yang telah diperam selanjutnya dihidrotermal pada suhu 100 °C. Reaksi keseluruhan pembentukan zeolit NaY adalah sebagai berikut:

$$\begin{split} Na_{2}SiO_{3(s)} + 3H_{2}O_{(l)} \rightarrow Na_{2}SiO_{3(aq)} \\ NaAlO_{2(s)} + 2H_{2}O_{(l)} \rightarrow NaAl(OH)_{4(aq)} \\ NaOH_{(aq)} + NaAl(OH)_{4(aq)} \rightarrow Na_{2}SiO_{3} \xrightarrow{suhu\ ruang} \\ \\ [Na_{x}(AlO_{2})_{y}(SiO_{2})_{z}NaOH.H_{2}O]_{(gel)} \xrightarrow{\Delta} [Na_{j}(AlO_{2})_{j}(SiO_{2})_{192-j}].kH_{2}O_{(s)} \\ [Na_{56}(AlO_{2})_{56}(SiO_{2})_{136}].250H_{2}O_{(s)} = \text{Zeolit NaY} \end{split}$$

(Manurung dkk., 2011)

Hidrotermal *overall gel* menghasilkan produk padatan putih dan filtrat tidak berwarna yang kemudian dipisahkan melalui proses penyaringan. Padatan putih yang dihasilkan dicuci menggunakan air demineralisasi hingga pH < 9 untuk menghilangkan sisa NaOH. Padatan putih selanjutnya dikeringkan dengan oven pada suhu 110 °C selama 12 jam untuk menghilangkan kandungan air fisik sisa proses pencucian. Padatan hasil sintesis dapat dilihat pada Gambar 4. 1. Padatan putih ini kemudian di karakterisasi dengan XRD, FTIR, dan SEM mengetahui keberhasilan sintesis melalui analisis fasa kristal, gugus fungsional, dan morfologi padatan hasil sintesis.



Gambar 4. 1 Padatan Hasil Sintesis Zeolit NaY (a) Sebelum Dikeringkan (b) Setelah Dikeringkan.

Padatan zeolit NaY hasil sintesis kemudian dimodifikasi dengan APTMS. Sebelum dimodifikasi, zeolit NaY hasil sintesis terlebih dahulu dikeringkan dengan oven untuk menghilangkan moisture. Reaksi modifikasi zeolit NaY dengan APTMS dilakukan dalam medium polar etanol. Sebelum reaksi dilakukan, zeolit terlebih dahulu 'dibasahkan' dalam etanol sambil diaduk dan dan dipanaskan pada suhu 80 °C selama 1 jam. Setelah satu jam, APTMS ditambahkan secara perlahan tanpa menghentikan pengadukan. Seluruh rangkaian metode modifikasi dilangsungkan pada sistem tertutup selama 24 jam, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4. 2. Hal ini dilakukan agar pelarut etanol tidak menguap dan berkurang sampai jangka waktu 24 jam. Setelah reaksi selesai, campuran dibiarkan mendingin hingga suhu ruangan. Hasil reaksi berupa padatan putih dan larutan bening kekuningan. Padatan hasil reaksi lalu disaring dan dicuci dengan etanol untuk menghilangkan sisa dari APTMS yang tidak ikut bereaksi. Padatan yang diperoleh (Sm-NaY) kemudian dikeringkan dengan oven pada suhu 100 °C selama 24 jam. Berdasarkan Plueddemann, modifikasi permukaan zeolit dengan APTMS berlangsung karena pelepasan gugus metoksi dari APTMS akibat hidrolisis dalam larutan polar etanol. Hidrolisis metoksi ini kemudian menghasilkan gugus Si-OH yang akan bereaksi dengan mineral hidroksida (M-OH) pada zeolit dan kemudian membentuk ikatan oksan M-O-Si (Plueddemann, 1991). Padatan zeolit yang telah dimodifikasi kemudian di karakterisasi dengan XRD, FTIR, dan SEM/EDX untuk mengetahui keberhasilan modifikasi melalui analisis fasa kristal, gugus fungsional, dan morfologi padatan hasil modifikasi.



Gambar 4. 2 (a) Reaksi Modifikasi Zeolit NaY dengan APTMS dan (b) Padatan Hasil Reaksi Modifikasi Zeolit NaY dengan APTMS.

### 4.2 Karakterisasi Zeolit NaY dan Sm-NaY

### 4.2.1 Hasil XRD zeolit NaY dan Sm-NaY

Zeolit NaY dan Sm-NaY dikarakterisasi dengan XRD untuk mengetahui tingkat keberhasilan dalam mensintesis zeolit NaY dan Sm-NaY dengan mengamati fasa kristal yang terbentuk. Pola difraksi sinar-x dari zeolit NaY hasil sintesis menunjukkan kecocokan yang tinggi dengan data standar dari database struktur International Zeolite Association seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4. 3. Kecocokan ini mengindikasikan bahwa zeolit NaY berhasil di sintesis. Di antara pola-pola yang didapatkan, puncak terkuat terdeteksi pada  $2\theta = 6.1^{\circ}$  yang ditetapkan untuk difraksi (111) (Wijiyanti dkk., 2019). Selanjutnya, semua puncak difraksi zeolit NaY masih dapat diamati pada pola hasil difraksi sampel Sm-NaY; ini menunjukkan bahwa struktur zeolit NaY dapat dipertahankan dalam proses modifikasi silan. Namun, intensitas puncak difraksi (111) zeolit Sm-NaY mengalami penurunan jika dibandingkan dengan zeolit yang belum dimodifikasi. Perlu dicatat bahwa sifat kristalin tinggi menunjukkan intensitas puncak yang tinggi pada spektrum XRD. Di sisi lain, sifat amorf ditentukan dengan intensitas puncak yang lebih rendah dan atau luas (J. H. Kim & Lee, 2001). Penurunan intensitas puncak ini disebabkan oleh modifikasi permukaan zeolit NaY oleh APTMS, yang mengganggu sedikit dari struktur kristal zeolit NaY. Dengan kata lain, penurunan intensitas puncak kristal NaY ini juga dapat dijelaskan oleh perubahan substansial yang disebabkan oleh reaksi modifikasi di permukaan, bukaan, dan atau saluran dalam zeolit, dimana APTMS tidak hadir dalam bentuk kristal (Amooghin dkk., 2015b). Ini juga dapat diterjemahkan sebagai indikasi bahwa APTMS memblokir sebagian pori-pori zeolit, seperti yang dilaporkan dalam studi oleh Pechar dkk. (Pechar dkk., 2006).



Gambar 4. 3 Difraktogram Sinar-X dari Zeolit NaY dan Sm-NaY terhadap Diffraktogram Standar Zeolit NaY.

### 4.2.2 Hasil FTIR zeolit NaY dan Sm-NaY

APTMS, zeolit NaY, dan Sm-NaY dikarakterisasi FTIR-ATR untuk mengetahui gugus fungsional pada masing-masing bahan serta keberhasilan sintesis zeolit NaY dan modifikasinya menjadi Sm-NaY. Spektrum inframerah APTMS, zeolit NaY, dan Sm-NaY ditunjukkan pada Gambar 4. 4. Pita serapan khas alkoksi dapat diamati pada spektrum inframerah APTMS sebagai serapan kuat sekitar 1000-1150 cm<sup>-1</sup>. Serapan ini muncul berdekatan dengan serapan lemah pada ~1189 cm<sup>-1</sup> yang merupakan milik vibrasi *stretching* Si–O–CH<sub>3</sub> (C–O alkoksi). Peregangan C–O lainnya juga diamati sebagai dua pita serapan sekitar 750 - 950 cm<sup>-1</sup>, yang muncul di zona yang sama dengan vibrasi *rocking* CH<sub>3</sub> dan *stretching* Si–C milik Si–CH<sub>2</sub> pada 750-800 cm<sup>-1</sup>. Hasil ini menunjukkan kemiripan dengan apa yang diamati dari APDEMS dalam studi Amooghin dkk. dan Sanaepur dkk. (Amooghin dkk., 2015b; Sanaeepur dkk., 2014). Vibrasi *stretching* –NH<sub>2</sub> amina primer dalam spektrum dapat diamati pada 3200-3400 cm<sup>-1</sup>. Puncak serapan pada 2800-3000 cm<sup>-1</sup> dapat dihubungkan dengan vibrasi *stretching* asimetris milik –CH<sub>3</sub> dan –CH<sub>2</sub>, sedangkan vibrasi *bending* nya terletak pada 1459 dan 1411 cm<sup>-1</sup>.

Pita serapan indikatif zeolit NaY dapat diamati pada 448, 563, dan 687 cm<sup>-1</sup> yang dapat dihubungkan dengan vibrasi *bending* dan *stretching* kerangka struktur zeolit NaY (Si–Al–O). Puncak tajam dengan intensitas rendah pada 448 cm<sup>-1</sup> dapat dikaitkan dengan mode *bending* dari Si–Al–O. Selain itu, pita pada 687 cm<sup>-1</sup> dapat dianggap berasal dari getaran *stretching* simetris Si–Al–O. Hidrogen O–H yang terikat pada ion oksigen kerangka (*stretching* Si–OH), ditunjukkan oleh pita serapan lebar pada 3100-3650 cm<sup>-1</sup> dalam spektrum inframerah zeolit NaY. Vibrasi *bending* Si–OH (~850–950 cm-1) muncul bersamaan dengan vibrasi Si–O–Si dan vibrasi *stretching* asimetris Si–Al–O (900–1100 cm<sup>-1</sup>) sebagai puncak karakteristik zeolit lainnya yang terletak pada 850–1100 cm<sup>-1</sup>. Selain itu, pita serapan intens pada 1641 cm<sup>-1</sup> dapat dikaitkan dengan mode vibrasi *stretching* dan *bending* antarlapisan dalam molekul air. Hasil ini mendekati hasil yang diperoleh Sanaeepur dkk. dan Amooghin dkk. dalam studinya (Amooghin dkk., 2015b; Sanaeepur dkk., 2014).

Secara kasat mata, spektrum FTIR Sm-NaY tidak menunjukkan adanya puncak baru yang dapat dikaitkan dengan spektrum APTMS. Namun, ditemukan beberapa peningkatan intensitas adsorbansi pada area yang valid, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4. 4. Hasil FTIR Sm-NaY menunjukkan peningkatan intensitas adsorpsi pada 1601 cm<sup>-1</sup>, hal ini dapat menunjukkan

adanya vibrasi bending dan scissoring N-H pada zeolit yang dimodifikasi dengan APTMS (Jusoh dkk., 2017). Selanjutnya, walaupun tidak terlihat perubahan signifikan pada daerah 3000-3500 cm<sup>-1</sup> (dimana seharusnya terjadi overlap vibrasi Si-OH, O-H, dan N-H), terjadi sedikit pergeseran bilangan gelombang dengan intensitas maksimum pada daerah tersebut. Pada sampel zeolit NaY, intensitas maksimum terdapat pada 3385 cm<sup>-1</sup>, Sedangkan, pada sampel zeolit sm-NaY intensitas maksimum pada daerah tersebut terdeteksi pada bilangan gelombang 3369 cm<sup>-1</sup>. Pergeseran intensitas maksimum ke bilangan gelombang yang lebih kecil ini dapat menunjukkan keberadaan ikatan hidrogen akibat penambahan gugus amina primer dari APTMS yang tercangkok ke permukaan zeolit (Pechar dkk., 2006). Perubahan yang saangat minimum ini juga dapat berarti bahwa hanya sedikit amina yang tercangkok ke permukaan zeolit, sehingga tidak cukup untuk melemahkan adsorpsi O-H dalam spektrum (Amooghin dkk., 2015b). Adsorpsi yang lebih tinggi pada 1066 cm<sup>-1</sup> dan 767 cm<sup>-1</sup> (milik vibrasi stretching Si-O-Si) dapat mengindikasikan peningkatan Si-O-Si. Peningkatan intensitas penyerapan lainnya pada 450-550 cm<sup>-1</sup> (vibrasi kopling ion logam Si-O-M dan M-O) menunjukkan bahwa kerangka dasar zeolit tidak berubah selama proses modifikasi, melainkan memperoleh lebih banyak Si-O M dan M-O dari modifikasi (Dong dkk., 2022). Dibandingkan dengan zeolit NaY, terjadi peningkatan adsorpsi pada rentang 2800-3000 cm<sup>-1</sup>, daerah ini termasuk dalam daerah puncak serapan vibrasi stretching C-H pada -CH3 dan -CH2. Selain itu, peningkatan puncak serapan pada 1390 cm<sup>-1</sup> diperkuat oleh vibrasi regangan Si-CH<sub>2</sub> dari gugus yang dicangkok (Amooghin dkk., 2015b; Sanaeepur dkk., 2014). Secara keseluruhan, keberadaan ikatan C-H ini dalam partikel NaY zeolit yang dicangkok aminosilan menegaskan bahwa APTMS berhasil melekat pada partikel zeolit NaY.



Gambar 4. 4 Spektra Inframerah (a) APTMS (b) Sm-NaY (c) Zeolit NaY.

#### 4.2.3 Hasil SEM/EDX zeolit NaY dan Sm-NaY

Zeolit NaY dikarakterisasi SEM untuk mengetahui morfologi partikel hasil sintesis, sedangkan Sm-NaY dikarakterisasi SEM/EDX untuk mengetahui pengaruh modifikasi terhadap morfologi zeolit serta mengetahui komposisi dan pemetaan elemen yang berhasil dicangkok pada zeolit NaY. Gambar 4. 5 menunjukkan gambar SEM dari zeolit NaY dan Sm-NaY. Dari Gambar 4. 5 dapat dilihat bahwa zeolit NaY hasil sintesis memiliki morfologi kristal oktahedral tiga dimensi dan tidak berubah setelah dimodifikasi dengan APTMS. Hasil in serupa dengan yang dilaporkan oleh Chen dkk. saat memodifikasi permukaan zeolit FAU/EMT dengan APTES (X. Y. Chen dkk., 2012). Berdasarkan hasil SEM, diketahui ukuran partikel rata-rata zeolit NaY dan Sm-NaY masing-masing adalah 869 nm dan 792 nm. Distribusi ukuran partikel zeolit NaY dan Sm-NaY ditunjukkan pada Gambar 4. 6. Mengecilnya rata-rata ukuran partikel ini bisa jadi merupakan bentuk berkurangnya aglomerasi partikel-partikel berukuran lebih kecil akibat panjangnya rantai APTMS yang bertindak sebagai pengatur jarak, sehingga meningkatkan jarak antarpartikel (Laghaei, Sadeghi, Ghalei, & Dinari, 2016). Sebagai tambahan, tidak teramati tanda-tanda berkurangnya kristalinitas pada Sm-NaY seperti informasi yang diperoleh dari hasil karakterisasi XRD.

Gambar 4. 7 menunjukkan hasil analisis elemental dari partikel Sm-NaY. Dari hasil tersebut diketahui bahwa terdapat fraksi elemen nitrogen dan karbon pada partikel hasil sintesis. Namun, hasil analisis komposisi elemen tidak menunjukkan adanya fraksi intensitas nitrogen. Hal ini dapat terjadi karena kecilnya jumlah nitrogen pada sampel yang diamati. Hal ini mendukung hasil yang diperoleh dari pemetaan elemental dimana hanya terdapat sedikit nitrogen terdeteksi jika dibandingkan elemen lainnya. Hasil ini juga mendukung hasil FTIR dimana tidak muncul puncak baru yang signifikan untuk amina primer, melainkan hanya peningkatan adsorbansi pada area tertentu saja. Menurut hasil analisis komposisi, diperoleh fraksi berat karbon pada sampel yaitu sebesar 15,69 %berat. Hal ini dapat membuktikan bahwa APTMS berhasil dicangkokkan pada zeolit NaY.



Gambar 4. 5 Hasil SEM dari (a) Zeolit Nay, (b) Perbesaran Zeolit NaY, (c) Sm-Nay, (d) Perbesaran Sm-NaY.



Gambar 4. 6 Distribusi Ukuran Partikel (a) Zeolit NaY (b) Sm-NaY.



Gambar 4. 7 Pemetaan Elemen Nitrogen (N), Karbon (C), Silikon (Si), Oksigen (O), Aluminium (Al), dan Natrium (Na) pada Partikel Sm-NaY.

# 4.3 Persiapan Larutan Cetak Membran

Larutan cetak membran PSf, MMM PSf/Sm-NaY, dan MMM pembanding PSf/NaY pada penelitian ini disiapkan dengan beberapa material yaitu PSf, NMP, zeolit Sm-NaY, dan zeolit

NaY. Untuk setiap larutan cetak, PSf digunakan sebagai polimer dan NMP sebagai pelarut PSf. Sm-NaY digunakan sebagai *filler* MMM dan variasi penambahannya bertujuan untuk mengetahui efek Sm-NaY terhadap performa pemisahan gas membran. Zeolit NaY juga digunakan sebagai *filler* pada MMM yang berguna sebagai pembanding yang dibuat untuk mempelajari pengaruh modifikasi zeolit NaY sebagai *filler* pada MMM untuk pemisahan gas.

Untuk mempersiapkan larutan cetak membran *pristine* PSf, polimer PSf dilarutkan dalam NMP sedikit demi sedikit sambil diaduk sampai mencapai jumlah yang diinginkan. Pengadukan dilanjutkan hingga diperoleh larutan yang homogen. Setelah homogen, larutan cetak di sonikasi ultrasonik dan didiamkan terlebih dahulu untuk menghilangkan gelembung udara. Ini dilakukan untuk mencegah terbentuknya cacat pada membran akibat gelembung udara pada larutan cetak. Optimasi komposisi PSf:NMP dilakukan untuk mengetahui komposisi larutan cetak yang akan mengahasilkan membran *pristine* PSf dengan kinerja pemisahan gas terbaik. Disiapkan 3 larutan cetak membran *pristine* PSf dengan variasi komposisi PSf 18, 20, dan 22 %berat dengan rincian seperti yang ditunjukkan pada Tabel 3. 1.

Pada persiapan larutan cetak MMM, filler zeolit Sm-NaY (dan NaY) terlebih dahulu dilarutkan pada NMP dan diberi perlakuan sonikasi ultrasonik untuk mencegah aglomerasi saat penambahan polimer. Diperlukan sekitar 4 jam sonikasi untuk memperoleh larutan NMP-filler yang homogen tanpa endapan dibagian bawah botol. Penambahan polimer PSf pada larutan NMP-filler dilakukan sedikit demi sedikit dengan pengadukan menggunakan stirrer mekanik untuk menghindari terbentuknya aglomerasi partikel. Berdasarkan hasil uji permeasi gas membran pristine PSf, diperoleh komposisi PSf:NMP yang optimum yaitu 22 %berat PSf dan 78 %berat NMP (dijelaskan pada sub-bab 4.6). Sehingga, larutan cetak MMM PSf/Sm-NaY dengan variasi pemuatan Sm-NaY sebesar 0,5, 1 dan, 1,5 % berat disiapkan menurut komposisi yang ditunjukkan pada Tabel 4. 1. Campuran larutan cetak MMM diaduk hingga homogen sebelum disonikasi dan didiamkan untuk menghilangkan gelembung udara. Pembuatan larutan cetak MMM pembanding PSf/Sm-NaY 15 %berat dan PSf/NaY 1,5 %berat dilakukan dengan cara yang sama dan dengan komposisi yang ditunjukkan pada Tabel 4. 1. Larutan cetak yang telah disiapkan ditunjukkan pada Gambar 4.8. Dapat dilihat pada Gambar 4.8 bahwa larutan cetak MMM memiliki warna yang lebih keruh dibandingkan larutan cetak membran pristine PSf. Hal ini terjadi karena filler yang didispersikan kedalam larutan cetak MMM berwarna putih sehingga menyebabkan larutan cetak menjadi keruh.

Label Sampel	NMP (g)	PSf (g)	Filler (g)
PSf/Sm-NaY 0,5 %berat	15,6	4,4	0,022
PSf/Sm-NaY 1 %berat	15,6	4,4	0,044
PSf/Sm-NaY 1,5 %berat	15,6	4,4	0,066
PSf/Sm-NaY 15 %berat	15,6	4,4	0,66
PSf/NaY 1,5 %berat	15,6	4,4	0,066

Tabel 4. 1 Komposisi Larutan Cetak Mixed Matrix Membrane.


Gambar 4. 8 Larutan Cetak (a) Membran pristine PSf dan (b) MMM PSf/Sm-NaY (0,5, 1 dan 1,5 %berat).

### 4.4 Fabrikasi Membran

Pada penelitian ini, membran difabrikasi dalam bentuk lembaran datar menggunakan metode inversi fasa. Inversi fasa terjadi saat larutan cetak membran yang telah dicetak pada pelat kaca dimasukan kedalam penangas non-solvent. Non-solvent yang digunakan pada penelitian ini adalah air. Saat terendam dalam larutan non-solvent, pertukaran pelarut antara NMP dengan air terjadi karena larutan menjadi tidak stabil dan mengalami demixing. Hal ini kemudian mengakibatkan perubahan fasa PSf dari liquid menjadi padat sehingga membentuk membran. Pelarut yang digunakan, NMP, merupakan larutan yang volatil. Penguapan parsial NMP sebelum larutan cetak direndam dalam penangas non-solvent dapat terjadi dan menciptakan suatu lapisan padat tidak berpori pada membran yang disebut dense layer. Mekanisme ini disebut dengan delayed demixing. Sedangkan pada situs yang masih terdapat NMP, akan terbentuk struktur berpori pada bagian dimana NMP tergantikan oleh non-solvent, atau dikenal dengan mekanisme instaneous demixing (Mulder & Mulder, 1996). Setelah perendaman dalam air, dilakukan post-treatment berupa perendaman membran dalam etanol untuk memastikan tidak ada sisa pelarut pada membran. Etanol digunakan karena memiliki tekanan uap yang tinggi sehingga dengan mudah dapat menguap dari membran dan membentuk luas permuakaan serta volume pori yang lebih besar. Membran kemudian dikeringkan pada udara terbuka. Membran hasil fabrikasi ditunjukkan pada Gambar 4. 9. Pada beberapa sampel membran, dilakukan coating dengan PDMS untuk menutup cacat mebran dan mempelajari pengaruh coating PDMS pada kinerja pemisahan gas nya. Coating dilakukan dengan cara mencelupkan membran yang sudah kering ke dalam larutan pdms selama 10 menit, dilanjutkan dengan pengeringan pada udara terbuka. Coating PDMS pada penelitian ini dilakukan tanpa curing agent dengan maksud melaksanakan green chemistry. Membran yang telah selesai melalui serangkaian proses fabrikasi kemudian dikarakterisasi dan di uji permeasi gas untuk mempelajari hasil fabrikasi dan kinerja pemisahan gasnya.



Gambar 4. 9 Membran PSf.

# 4.5 Karakterisasi Membran

### 4.5.1 Hasil XRD membran

Membran hasil fabrikasi dikarakterisasi XRD untuk mengetahui keberhasilan fabrikasi membran dan mempelajari efek penambahan filler pada membran PSf. Pola difraktogram membran yang telah difabrikasi ditunjukkan pada Gambar 4. 10. Puncak difraksi karakteristik untuk membran PSf murni muncul pada  $2\theta = 17,67$  ° sebagai puncak yang melebar, menunjukkan struktur PSf amorf dengan jarak intersegmental (d-spacing) 0,50 nm. Jarak antarlapisan ini sesuai dengan yang ditemukan dalam penelitian oleh Wijiyanti dkk. (Wijiyanti dkk., 2019). Setelah pendispersian partikel *filler* ke dalam membran, tidak ada perubahan mencolok pada puncak difraksi karakteristik PSf pada 17,76–18,33° yang terdeteksi, dan tanpa perubahan intensitas yang signifikan. Tidak adanya puncak baru yang signifikan ini dapat disebabkan oleh persentase pengisian *filler* yang rendah. Pergeseran 20 kecil dari puncak difraksi polimer menunjukkan sedikit penurunan dalam jarak antarlapisan, yaitu 0,49–0,48 nm. Hal ini dapat dikaitkan dengan berkurangnya jarak antar rantai polimer akibat interaksi yang baik antara material *filler* dan matriks polimer (Wijiyanti dkk., 2019). Menurut Ismail dkk., sedikit penurunan pada nilai *d-spacing* dapat mempengaruhi permeabilitas membran karena berkaitan dengan volume bebas. Untuk mencapai selektivitas yang baik, membran membutuhkan *d-spacing* yang rendah sehingga menghasilkan jarak bidang atom yang rendah dan selanjutnya memperoleh selektivitas pemisahan gas yang unggul (Ismail dkk., 2018). Selain itu, perubahan minimum pada intensitas puncak menunjukkan bahwa filler memiliki efek minimum pada struktur amorf polimer PSf (Ismail dkk., 2016). Membran mixed matrix tidak menunjukkan puncak karakteristik Sm-NaY ataupun zeolit NaY karena penambahan partikel dengan pemuatan kecil, kecuali sangat sedikit dengan meningkatnya pemuatan *filler* sampai 1,5 %berat. Tidak adanya puncak khas zeolit NaY dan atau Sm-NaY pada MMM ini juga menunjukkan dispersi filler yang baik dalam matriks PSf pada konsentrasi yang rendah (Ionita dkk., 2014). Sedangkan, pada difraktogram MMM dengan muatan filler Sm-NaY 15 %berat dapat dilihat dengan jelas keberadaan puncak-puncak milik filler. Puncak-puncak khas milik Sm-NaY yang muncul pada difraktogram yaitu pada 20 6, 15, 18, 20, 23, 27, 29, 30, 31, 32, 34, 37, dan 41°. Selain karena komposisi Sm-NaY pada MMM yang jauh lebih besar, kemunculan puncak-puncak baru ini dapat juga diartikan sebagai buruknya dispersi filler pada matriks polimer pada pemuatan besar. Puncak khas PSf pada MMM PSf/Sm-NaY 15 %berat

mengalami sedikit pergeseran ke  $2\theta$  18,77° dengan jarak intersegmental (*d-spacing*) sebesar 0,47 nm. Pergeseran puncak dan perubahan *d-spacing* ini tidak signifikan jika dibandingkan dengan MMM dengan variasi pemuatan *filler* kecil yaitu 0,5-1,5 % berat. Dari aspek jarak intersegmental, dapat disimpulkan bahwa pemuatan *filler* dalam jumlah besar tidak memiliki pengaruh yang signifikan.

Untuk MMM dengan lapisan PDMS, didapatkan puncak khas PSf terletak pada  $2\theta$  18,56°. Posisi ini tidak jauh berbeda dengan hasil yang diperoleh untuk MMM PSf/Sm-NaY 0,5 %berat sebelum dilapisi PDMS yaitu pada  $2\theta$  18,33°. Hasil ini menunjukkan bahwa pelapisan dengan PDMS tidak mempengaruhi matriks polimer PSf secara signifikan. Hasil ini sesuai dengan yang dilaporkan pada studi oleh Sari dkk. (Sari dkk., 2019). Selain itu, pelapisan PDMS menghasilkan satu puncak baru yang lebar pada  $2\theta$  12,16° dengan besar *d-spacing* 0,72 nm. Menurut Ji dkk. puncak ini adalah puncak khas milik PDMS dengan bentuk puncak yang melebar mengkonfirmasi sifat amorf dari PDMS (Ji dkk., 2019).



Gambar 4. 10 Difraktogram Sinar-X dari Membran Hasil Fabrikasi.

### 4.5.2 Hasil FTIR membran

Membran hasil fabrikasi dikarakterisasi FTIR-ATR untuk mengetahui keberhasilan dan efek penambahan *filler* pada membran melalui gugus-gugus fungsional nya. Spektra inframerah membran ditunjukkan pada Gambar 4. 11. PSf murni dan membran PSf menghasilkan beberapa puncak serapan pada 830, 852 dan 872 cm<sup>-1</sup> yang merupakan vibrasi *rocking* C–H, pada 1012, 1079, 1102, dan 1168 cm<sup>-1</sup> yang mengindikasikan vibrasi *stretching* C–C, pada 1146 dan 1322 cm<sup>-1</sup> milik vibrasi *stretching* simetris Ar–SO<sub>2</sub>–Ar (Ar: aromatik), pada 1233 cm<sup>-1</sup> milik vibrasi *stretching* Ar–O–Ar, 1293 cm<sup>-1</sup> yang mengindikasikan vibrasi *stretching* simetris S=O, dan pada 1583 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan vibrasi *stretching* C=C aromatik. Puncak-puncak serupa untuk PSf murni diamati dalam penelitian yang dilaporkan oleh Wijiyanti dkk. (Wijiyanti dkk., 2019). Spektrum yang diperoleh untuk PSf/Sm-NaY menunjukkan kemiripan tinggi dengan spektrum membran PSf murni. Penambahan *filler* zeolit Sm-NaY tidak mengakibatkan kemunculan puncak khas milik *filler* maunpun pergeseran bilangan gelombang selain yang terdeteksi untuk spektrum PSf. Hal ini dapat terjadi karena penambahan Sm-NaY pada PSf

sangat kecil. Namun, pada spektrum MMM PSf/Sm-NaY 15 %berat, muncul puncak serapan baru pada 454 cm<sup>-1</sup>. Puncak yang tidak muncul pada penambahan *filler* Sm-NaY dalam jumlah kecil ini dapat dikaitkan dengan keberadaan Si–Al–O (mode *bending*) milik kerangka *filler* zeolit Sm-NaY. Puncak ini tidak terdeteksi pada spektrum lainnya akibat kecilnya penambahan *filler* zeolit Sm-NaY. Selain itu, pada MMM PSf/Sm-NaY 15 %berat juga terjadi peningkatan intensitas serapan pada daerah 900-1000 cm<sup>-1</sup> jika dibandingkan dengan MMM lainnya. Daerah ini merupakan daerah vibrasi stretching asimetris milik Si–Al–O, menjelaskan bahwa peningkatan intensitas terjadi karena meningkatnya jumlah pemuatan *filler* zeolit Sm-NaY. Pada spektrum inframerah milik MMM dengan lapisan PDMS, didapatkan puncak serapan baru pada 789 cm<sup>-1</sup> dan daerah 1000-1200 cm<sup>-1</sup>. Puncak-puncak baru ini dapat dikaitkan dengan vibrasi *stretching* Si–O–Si, sehingga mengindikasikan keberadaan rantai PDMS pada membran (G. Li dkk., 2022). Selain itu, pada semua spektra MMM diamati peningkatan intensitas puncak pada sekitar 2960 cm<sup>-1</sup> seiring dengan peningkatan pemuatan *filler* Sm-NaY. Hal ini dapat dikatikan dengan meningkatnya jumlah vibrasi *stretching* C–H pada Si–CH<sub>2</sub> akibat peningkatan jumlah muatan partikel *filler* (Zakariya dkk., 2022).



Gambar 4. 11 Spektra Inframerah dari Membran Hasil Fabrikasi.

# 4.5.3 Hasil SEM dan EDX membran

Morfologi membran yang telah difabrikasi akan mempengaruhi kinerja pemisahan gas membran secara keseluruhan. Pengaruh penambahan *filler* Sm-NaY terhadap morfologi membran dipelajari melalui hasil karakterisasi SEM. Gambar SEM untuk permukaan dan *cross section* variasi MMM PSf/Sm-NaY 0,5-1,5 %berat, serta membran *pristine* PSf sebagai pembanding, ditunjukkan pada Gambar 4. 12 dan Gambar 4. 13. Berdasarkan Gambar 4. 12(d), dapat dilihat bahwa MMM dengan *filler* Sm-NaY 1,5 %berat menunjukkan adanya aglomerasi partikel *filler* pada permukaan membran. Aglomerasi ini kemudian membuat permukaan membran terlihat lebih tidak rata dan kasar. Aglomerasi partikel dapat terjadi karena kesalahan pada preparasi larutan cetak membran (*priming method* dan pelarutan polimer), ataupun karena jumlah pemuatan partikel yang tinggi. Untuk semua variasi membran ditemukan beragam tingkat kecacatan berupa *void* di permukaan. *Void* pada permukaan membran. Salah satunya yaitu

adanya gelembung udara pada larutan cetak membran. Cacat seperti ini dapat mempengaruhi kinerja pemisahan gas membran secara keseluruhan seperti yang akan dijelaskan pada subbab selanjutnya. Keberadaan gelembung udara pada larutan cetak membran ini dapat dicegah dengan memberikan perlakuan sonikasi dan mendiamkan larutan cetak membran selama beberapa waktu sebelum dicetak. Berdasarkan Gambar 4. 13 dapat diamati bahwa membran yang telah difabrikasi memiliki struktur asimetris yaitu, terdiri dari lapisan *dense* yang terletak pada bagian atas dan struktur berpori yang terletak di bagian bawah. Dari gambar-gambar ini juga dapat diperoleh data kuantitatif yaitu ketebalan *dense layer* membran seperti yang ditunjukkan pada Tabel 4. 2. Data ketebalan *dense layer* ini selanjutnya dapat digunakan untuk menghitung permeabilitas gas pada membran dalam satuan Barrer.



Gambar 4. 12 Gambar SEM Permukaan (a) Membran *Pristine* PSf, dan MMM PSf/Sm-NaY (b) 0,5 %berat, (c) 1 %berat, dan (d) 1,5 %berat.



Gambar 4. 13 Gambar SEM *Cross Section* (a) Membran *Pristine* PSf, dan MMM PSf/Sm-NaY (b) 0,5 %berat, (c) 1 %berat, dan (d) 1,5 %berat.

Membran	Dense Layer (µm)	
Pristine PSf	1,95	
PSf/Sm-NaY 0,5 %berat	1,33	
PSf/Sm-NaY 1 %berat	1,88	
PSf/Sm-NaY 1,5 %berat	1,49	

Tabel 4. 2 Data Tebal *Dense Layer* Membran.

Dispersi partikel *filler* Sm-NaY pada membran tidak dapat dijelaskan dengan detail melalui gambar SEM permukaan dan *cross section* sehingga dilakukan analisis lebih lanjut dengan hasil karakterisasi EDX. Hasil *mapping* elemental pada MMM yang telah difabrikasi ditunjukkan pada Gambar 4. 14. Gambar 4. 14 menununjukkan kesesuaian dimana warna untuk elemen Si dan N semakin intens seiring dengan kenaikan pemuatan *filler*, yang berarti terdapat lebih banyak dari kedua elemen tersebut. Dari hasil EDX juga dapat diamati bahwa partikel Sm-NaY lebih banyak terdistribusi pada matriks polimer dibandingkan pada struktur pori. Selanjutnya, hasil dari uji permeasi gas perlu dibahas untuk lebih lanjut memahami hubungan antara penambahan *filler* terhadap morfologi dan sekaligus kinerja pemisahan gas membran.



Gambar 4. 14 *Mapping* Elemen Silikon (Si) dan Nitrogen (N) pada MMM PSf/Sm-NaY (a) 0,5 %berat, (b) 1 %berat, dan (c) 1,5 %berat.

### 4.6 Uji Permeasi Gas

Uji permeasi gas dilakukan dengan sistem *dead-end* dimana gas umpan mengalir dalam aliran yang tegak lurus terhadap membran, sehingga material yang tersaring akan terakumulasi pada permukaan membran. Membran *flat sheet* hasil yang akan diuji terlebih dahulu dipotong membentuk lingkaran kecil sesuai dengan ukuran reaktor uji permeasi gas. Kinerja pemisahan gas untuk semua membran diuji menggunakan gas tunggal CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub> dengan kemurnian tinggi (99,999%) pada suhu ruang dan tekanan gas umpan 1-4 bar.

### 4.6.1 Optimasi komposisi larutan cetak

Sebelum mempelajari pengaruh penambahan partikel Sm-NaY pada membran PSf, terlebih dahulu dilakukan optimasi komposisi larutan cetak. Optimasi dilakukan pada rentang komposisi PSf 18, 20, dan 22 %berat, untuk mengetahui komposisi yang akan menghasilkan membran dengan kinerja pemisahan gas paling baik. Hasil uji permeasi gas untuk proses optimasi komposisi larutan cetak ditunjukkan pada Gambar 4. 15 Kinerja Pemisahan Gas Membran PSf Terhadap Komposisi Larutan Cetak Membran.



Gambar 4. 15 Kinerja Pemisahan Gas Membran PSf Terhadap Komposisi Larutan Cetak Membran.

Hasil yang diperoleh menunjukkan tren yang konsisten dimana terjadi penurunan permeabilitas baik untuk CO2 maupun CH4 seiring peningkatan komposisi PSf dalam larutan cetak. Untuk selektivitas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, diperoleh masing-masing 1.65, 1.32, dan 3.43 untuk PSf 18, 20, dan 22 %berat. Tren penurunan permeabilitas dapat terjadi karena peningkatan konsentrasi polimer pada larutan cetak membran dapat secara signifikan mempengaruhi ukuran pori dan ketebalan membran, sehingga mempengaruhi fluks permeat (Madaeni & Taheri, 2011; Uragami, 2017). Hasil penelitian terdahulu yang dapat menjelaskan fenomena ini ditemukan pada hasil studi Sapka dkk dan Hasbullah dkk (Hasbullah dkk., 2013; Sapkal & Baba, 2011). Sapkal dkk. menyiapkan membran PES melalui proses inversi fasa dengan larutan cetak yang terdiri dari resin PES komersial, N,N-dimetilformamida, dan polietilen glikol (PEG). Larutan cetak diformulasikan dengan variasi konsentrasi polimer PES dalam kisaran 19-23 %berat. PEG dengan berbagai berat molekul digunakan untuk mengkarakterisasi fluks dan penolakan membran. Hasil penelitiannya menunjukkan bahwa fluks membran menurun dengan meningkatnya konsentrasi polimer pada larutan cetak. Hasil ini mengindikasikan bahwa lapisan kulit luar dari membran menjadi lebih tebal dan padat dengan meningkatnya konsentrasi polimer (Sapkal & Baba, 2011). Hasbullah dkk. menyiapkan MMM dari campuran poliemr PSf dan resin akrilonitril-butadiena-stirena (ABS) untuk pemisahan O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Membran asimetris berhasil difabrikasi dengan metanol sebagai media koagulasi kedua. Dalam menyiapkan larutan cetak, konsentrasi polimer divariasikan antara 20 sampai 23,5 %berat untuk mendorong pembentukan morfologi membran dan mempengaruhi kinerja pemisahan gas yang diinginkan. Hasilnya menunjukkan bahwa ketika konsentrasi polimer ditingkatkan, dihasilkan membran yang lebih teratur dengan lapisan kulit yang lebih padat sehingga menyebabkan peningkatan pada faktor pemisahan gas dengan sedikit penurunan pada permeabilitas (Hasbullah dkk., 2013). Berdasarkan hasil kinerja pemisahan gas ini, 22 %berat PSf dianggap sebagai komposisi membran yang paling optimum sehingga seterusnya digunakan untuk pembuatan MMM.

#### 4.6.2 Pengaruh penambahan *filler* Sm-NaY terhadap kinerja pemisahan gas membran

Variasi dalam jumlah pemuatan Sm-NaY dilakukan untuk mempelajari pengaruh penambahan Sm-NaY terhadap kinerja pemisahan gas membran PSf. Secara umum, pengaruh penambahan *filler* Sm-NaY terhadap kinerja pemisahan gas membran ditunjukkan pada Tabel 4. 3. Dari uji permeasi gas yang dilakukan didapatkan bahwa permeabilitas dan selektivitas membran terhadap gas CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub> berubah seiring dengan berubahnya pemuatan Sm-NaY pada membran, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4. 16 dan Gambar 4. 17.

Mombran	Permeabilit	Selektivitas	
	CO <sub>2</sub>	CH4	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>
Pristine PSf	11,91	3,47	3,47
PSf/Sm-NaY 0,5 %berat	1,05	0,79	1,33
PSf/Sm-NaY 1 %berat	2,63	1,88	1,40
PSf/Sm-NaY 1,5 %berat	0,97	0,24	4,00

Tabel 4. 3 Data Hasil Uji Permeasi Gas Terhadap Membran Pristine PSf.



Gambar 4. 16 Perubahan Permeabilitas MMM untuk CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub> terhadap Jumlah Penambahan *Filler* Sm-NaY.



Gambar 4. 17 Perubahan Selektivitas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> MMM terhadap Jumlah Pemuatan *Filler* Sm-NaY.

Dapat diamati bahwa inkorporasi *filler* zeolit Sm-NaY pada matriks polimer PSf menyebabkan penurunan pemeabilitas gas CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub> pada MMM jika dibandingkan dengan membran *pristine* PSf. Hal ini menguatkan asumsi yang diperoleh dari hasil hasil XRD, dimana diperkirakan terjadi kekakuan rantai polimer akibat interaksi antarafasa partikel *filler* dan matriks polimer. Interaksi antarfasa ini dapat menunjukkan kompatibilitas antara *filler* dengan

matriks polimer akibat modifikasi dengan APTMS. Interaksi yang baik antara partikel filler dan matriks polimer dapat menyebabkan penurunan permeabilitas karena menyebabkan penurunan volume bebas pada membran. Dapat diamati bahwa hubungan antara jumlah pemuatan *filler* Sm-NaY dengan permeabilitas gas CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub> pada Gambar 4. 16 tidak dapat disimpulkan secara sederhana. Permeabilitas gas CO2 dan CH4 meningkat seiring dengan meningkatnya jumlah *filler* Sm-NaY hingga 1 %berat dan kemudian menurun saat jumlah *filler* sebanyak 1,5 %berat. Peningkatan permeabilitas CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub> pada pemuatan *filler* 0,5 sampai 1 %berat dapat terjadi karena ukuran pori dari zeolit Y (7.4 Å) lebih besar daripada diameter kinetik dari gas CO2 dan CH4, sehingga peningkatan jumlah zeolit dalam MMM seharusnya meningkatkan permeabilitas kedua gas (Y. Li dkk., 2006). Namun seperti yang telah disebutkan diatas, modifikasi zeolit NaY dengan APTMS dapat menyebabkan kekakuan pada rantai polimer dan berkurangnya volume bebas pada membran akibat interaksi yang kuat antara Sm-NaY dengan matriks polimer. Hal ini yang kemudian menyebabkan turunnya permeabilitas membran untuk kedua gas penetran pada pemuatan *filler* zeolit Sm-NaY yang lebih tinggi. Sebagai tambahan, penyumbatan parsial pori zeolit juga dapat menjadi alasan dari turunnya permeabilitas gas pada MMM. Penyumbatan parsial pori zeolit ini dapat terjadi akibat tingginya jumlah titik kopling pada permukaan zeolit akibat mencangkokkan APTMS pada permukaan zeolit (Clarizia dkk., 2008). Fenomena serupa dilaporkan pada studi Pechar dkk. dimana peningkatan tekanan gas umpan untuk MMM berbasis 6FDA-6FpDADABA dengan filler zeolit L termodifikasi APTES tidak menyebabkan peningkatan permeabilitas baik CO<sub>2</sub> maupun CH<sub>4</sub> (Pechar dkk., 2006). Tanpa penyumbatan pori, peningkatan tekanan gas umpan diperkirakan mampu meningkatkan permeabilitas CO2 dan CH4. Namun sebaliknya, permeabilitas CH4 dan CO2 dilaporkan menurun dengan meningkatnya tekanan gas umpan, menunjukkan bahwa gas tidak dapat mengakses pori-pori zeolit. Hal ini menunjukkan bahwa modifikasi zeolit dengan amino silan dapat menyebabkan penyumbatan sebagian pori-pori zeolit. Sedangkan untuk selektivitas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> didapatkan tren peningkatan seiring dengan meningkatnya pemuatan Sm-NaY pada membran, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4. 17. Selektivitas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> yang tertinggi diperoleh dari MMM PSf/Sm-NaY 1,5 %berat yaitu sebesar 4, atau meningkat sebanyak 15,13% dari selektivitas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> membran pristine PSf.

Hasil uji permeasi gas untuk MMM pembanding ditunjukkan pada Tabel 4. 4. MMM PSf/Sm-NaY 15 %berat menunjukkan nilai permeabilitas yang tinggi untuk CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub> jika dibandingkan dengan MMM dengan pemuatan Sm-NaY yang lebih kecil. Permeabilitas yang lebih tinggi ini dapat disebabkan karena lebih banyaknya jumlah zeolit pada MMM, sehingga lebih banyak pori yang dapat diakses oleh gas penetran. Namun, peningkatan permeabilitas ini tidak dibarengi dengan peningkatan selektivitas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> yang signifikan. Berdasarkan hasil ini, dapat disimpulkan bahwa penambahan *filler* dalam jumlah besar pada MMM tidak diperlukan karena tidak memberikan keuntungan yang signifikan dalam meningkatkan kinerja pemisahan gas membran.

Sedangkan untuk MMM PSf/NaY 1,5 %berat, didapatkan nilai permeabilitas yang bahkan jauh lebih besar yaitu mencapai 91,2 dan137,66 untuk masing-masing CH<sub>4</sub> dan CO<sub>2</sub>. Hal ini dapat disebabkan oleh adanya *void* non-selektif dengan ukuran lebih besar daripada gas penetran yang terbentuk akibat kurangnya kompatibitas antara partikel zeolit dengan matriks PSf. Cacat *void* non-selektif ini kermudian dapat dilewati oleh gas penetran sehingga menghasilkan permeabilitas yang tinggi pada membran. Penjelasan ini sangat mungkin terjadi pada MMM PSf/NaY 1,5 %berat karena meskipun permebilitasnya jauh lebih tinggi, selektvitas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> yang didapatkan relatif rendah jika dibandingkan dengan selektivitas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> pada MMM dengan *filler* zeolit Sm-NaY. Fenomena serupa juga dilaporkan pada studi Nik dkk. dimana terbentuk *void* non-selektif pada MMM berbasis 6FDA-ODA dengan *filler* zeolit FAU/EMT tanpa modifikasi amino silan. *Void* ini kemudian menyebabkan MMM memiliki

permeabilitas CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub> yang jauh lebih tinggi, namun dengan selektivitas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> yang rendah jika dibandingkan dengan MMM dengan *filler* zeolit FAU/EMT termodifikasi amino silan (Nik dkk., 2011). Hasil ini kemudian dapat mendukung argumen dimana modifikasi partikel *filler* dengan agen kopling silan dapat meningkatkan interaksi antarfasa polimer dengan partikel anorganik, sehingga meningkatkan morfologi membran dan secara keseluruhan juga kinerja pemisahan gas membran.

Membran	Permeab	Selektivitas		
	CH4	CO <sub>2</sub>		
PSf/NaY 1,5 %berat	91,20	137,66	1,51	
PSf/Sm-NaY 0,5 %berat	0,61	0,81	1,33	
PSf/Sm-NaY 1 %berat	0,99	1,38	1,40	
PSf/Sm-NaY 1,5 %berat	0,16	0,65	4,00	
PSf/Sm-NaY 15 %berat	5,25	12,18	2,32	

Tabel 4. 4 Data Hasil Uji Permeasi Gas Terhadap MMM Pembanding.

### 4.6.3 Pengaruh pelapisan dengan PDMS terhadap kinerja pemisahan gas membran

Pelapisan membran dengan PDMS dilakukan dengan tujuan menutup cacat yang terdapat pada membran sehingga mencegah gas mengalir melalui area cacat. Pengaruh pelapisan membran dengan PDMS terhadap kinerja pemisahan gas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> ditunjukkan pada Gambar 4. 18 dan Gambar 4. 19. Berdasarkan Gambar 4. 18, diperoleh sebuah tren dimana pelapisan membran dengan PDMS konstan menyebabkan penurunan permeabilitas. Permeabilitas yang lebih tinggi pada membran sebelum dilapisi PDMS dapat terjadi karena adanya cacat permukaan yang terbentuk pada membran selama proses fabrikasi. Hal ini sesuai dengan hasil SEM yang diperoleh dimana terdapat cacat berupa void pada permukaan membran. Hasil ini juga didukung dengan tren konstan peningkatan selektivitas CO2/CH4 setelah membran dilapisis dengan PDMS seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4. 19. Selektivitas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> untuk tiap sampel membran meningkat dengan selektivitas tertinggi sebesar 7,17 untuk MMM PDMS/PSf/Sm-NaY 0,5 %berat. Hasil ini lebih tinggi 79,3% dari selektivitas tertinggi untuk MMM PSf/Sm-NaY vaitu sebesar 4 pada pemuatan Sm-NaY 1,5%, dan meningkat sebesar 106,6% jika dibandingkan dengan membran pristine PSf. Penurunan permeabilitas CO2 dan CH4, serta peningkatan selektivitas CO2/CH4 yang diamati pada tiap sampel membran ini dapat mengindikasikan bahwa pelapisan membran dengan PDMS berhasil menutupi cacat-cacat nonselektif pada membran. Gambar 4. 20 menunjukkan perbedaan morfologi permukaan antara MMM PSf/Sm-NaY yang tidak terlapisi PDMS dengan membran PSf lainnya (terinkorporasi filler graphene) yang dilapisi dengan PDMS. Dapat dilihat pada Gambar 4. 20(b) bahwa permukaan membran setelah dilapisi dengan PDMS menjadi lebih halus dan bebas cacat. Morfologi membran yang bebas cacat menyebabkan proses transportasi gas pada membran dipengaruhi sebagian besar oleh mekanisme difusi-larutan. Dengan kata lain, kinerja pemisahan gas membran setelah dilapisi dengan PDMS adalah sifat intrinsik dari membran (Sari dkk., 2019; Widiastuti dkk., 2020).



Gambar 4. 18 Pengaruh Pelapisan Membran dengan PDMS Terhadap Permeabilitas Gas CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub>.



Gambar 4. 19 Pengaruh Pelapisan Membran dengan PDMS Terhadap Selektivitas Gas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.



Gambar 4. 20 Gambar SEM Permukaan MMM Berbasis PSf (a) Tidak Terlapisi dan (b) Terlapisi PDMS.

# 4.7 Kinerja Pemisahan Gas Membran Terhadap Aplikasi Upgrading Biogas

Hasil kinerja pemisahan gas yang diperoleh digunakan untuk memprediksi hasil pemurnian biogas dengan menghitung fraksi mol CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub> yang tersisa pada retentat sebagai selisih dari permeat. Hasil kinerja pemisahan gas yang diperoleh kemudian digunakan untuk memprediksi kinerja membran dalam memurnikan biogas. Pada skenario aplikasi *upgrading* biogas, biogas yang telah dimurnikan akan berada pada sisi retentat karena CH<sub>4</sub> adalah gas yang lebih tidak permeabel pada membran yang dipelajari. Dari hasil selektivitas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> yang diperoleh, kemurnian retentat dapat dihitung untuk memperkirakan kinerja membran dalam memurnikan biogas dengan mengabaikan kandungan *trace gas*. Prediksi kinerja semua sampel membran teruji untuk memurnikan biogas berdasarkan selektivitas ditunjukkan pada Tabel 4. 5. Berdasarkan hasil ini, diamati bahwa beberapa hasil menunjukkan kinerja positif dimana terjadi peningkatan prosentase CH<sub>4</sub>, mengingat biogas berbasis POME tanpa proses pemurnian umumnya mengandung 50-75% CH<sub>4</sub>. Kemurnian biogas paling tinggi dicapai dengan MMM PDMS/PSf/Sm-NaY 0,5 %berat yaitu sebesar 87,76%. Namun, hasil ini belum mencapai target Kementrian ESDM dimana biogas sebagai energi alternatif perlu mencapai kemurnian 95% agar bisa digunakan sebagai bahan bakar rumah tangga, kendaraan, dan industri.

Membran	α CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	Kemurnian Biogas (% CH <sub>4</sub> )
PSf 18 %berat	1,66	62,42
PSf 20 %berat	1,33	57,03
PSf 22 %berat	3,47	77,63
PDMS/PSf 22 %berat	4,96	83,23
PSf/Sm-NaY 0,5 %berat	1,33	57,02
PSf/Sm-NaY 1 %berat	1,40	58,34
PSf/Sm-NaY 1,5 %berat	4,00	79,99
PDMS/PSf/Sm-NaY 0,5 %berat	7,17	87,76
PDMS/PSf/Sm-NaY 1,5 %berat	5,54	84,71
PSf/Sm-NaY 15 %berat	2,32	69,86
PSf/NaY 1,5 %berat	1,53	60,43

Tabel 4. 5 Kinerja Membran untuk Upgrading Biogas.

#### 4.8 Kinerja Pemisahan Gas Membran Terhadap Plot Robeson

Plot Robeson dibuat untuk menilai kinerja membran dalam keterbatasan trade-off yang umumnya ditemukan pada membran polimer. Plot Robeson terdiri dari plot log-log selektivitas versus permeabilitas gas vang lebih permeabel (Robeson, 1991). Garis hitam pekat pada plot Robeson menunjukkan kombinasi "batas atas" dari permeabilitas dan selektivitas dari banyak polimer untuk pasangan gas tertentu. Material yang menunjukkan efisiensi pemisahan gas yang semakin baik akan mengarah semakin ke kanan dan ke atas mendekati batas atas. Membandingkan data hasil uji permeasi gas yang telah diperoleh ke dalam plot Robeson dilakukan sebagai tolok ukur untuk menilai kinerja pemisahan gas membran. Gambar 4. 21 menggambarkan kinerja membran yang dipelajari pada penelitian ini, serta hasil studi lain untuk membran berbasis PSf, terhadap batas atas Robeson untuk pasangan gas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Dapat diamati bahwa MMM PSf/Sm-NaY masih terletak pada bagian bawah dari plot dan relatif jauh dari batas atas jika dibandingkan dengan membran lainnya dari literatur. Namun, kinerja PSf/Sm-NaY dapat bersaing mengingat kelebihannya dimana jumlah *filler* yang ditambahkan relatif kecil. Pada penelitiannya, Amooghin dkk. memperoleh nilai selektivitas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> tertinggi sebesar 57,1 untuk membran mixed matrix berbasis Matrimid dengan filler zeolit NaY termodifikasi 3-aminopropil(dietoksi)metilsilan (APDEMS) dengan pemuatan filler sebesar 20 %berat terhadap Matrimid (Amooghin dkk., 2015b). MMM ini juga menunjukkan permeabilitas CO<sub>2</sub> yang tinggi yaitu sebesar 9,7 Barrer, meningkat 16% dari hasil untuk membran Matrimid murni. Hasil kinerja pemisahan gas pada penelitian ini dapat lebih lanjut dibandingkan dengan hasil lain menurut jumlah pemuatan *filler* nya seperti yang ditunjukkan pada Tabel 4. 6.



Gambar 4. 21 Kinerja Pemisahan CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Membran Terhadap Plot Robeson.

Membran	Pemuatan <i>filler</i> (%berat)	P(CO <sub>2</sub> )	a CO2/CH4	Referensi
PSf/Sm-NaY	1,5	0,97	4	Penelitian ini
PDMS/PSf/Sm-NaY	0,5	7,17 <sup>a</sup>	7,17	Penelitian ini
Matrimid/Sm-NaY	15	9,7	57,1	(Amooghin dkk., 2015a)
Matrimid/NaY	15	17,52	43,3	(Amooghin dkk., 2015b)
6FDA-ODA/Sm-FAU/EMT	25	17,6	80	(Nik dkk., 2011)
PSf/MCM-41	10	6,6	23	(S. Kim & Marand, 2008)
PSf/MCM-41	20	7,8	23	(S. Kim & Marand, 2008)
PSf/MCM-41	40	14,8	15	(S. Kim & Marand, 2008)
Matrimid® 5218/Zeolite 5A	10	1495	34,4	(W. Li dkk., 2020)

Tabel 4. 6 Perbandingan Hasil Kinerja Pemisahan Gas.

PCO<sub>2</sub> disajikan dalam Barrer kecuali <sup>a</sup> dalam GPU.

"Halaman ini sengaja dikosongkan"

# BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

### 5.1 Kesimpulan

Pada penelitian ini, mixed matrix membrane (MMM) flat sheet yang terdiri dari matriks polisulfon (PSf) dan material filler zeolit NaY termodifikasi APTMS (Sm-NaY) berhasil dipreparasi dengan variasi penambahan Sm-NaY 0,5, 1 dan 1,5 %berat relatif terhadap polisulfon. Karakterisasi MMM PSf/Sm-NaY dengan X-Ray Diffraction (XRD) menunjukkan adanya penurunan *d-spacing* matriks polimer PSf akibat penambahan Sm-NaY, mengindikasikan berkurangnya volume bebas dalam matriks polimer. Hasil karakterisasi Scanning Electron Microscopy (SEM) menunjukkan adanya pengaruh penambahan filler Sm-NaY terhadap morfologi MMM. Penambahan Sm-NaY 1,5 %berat menyebabkan aglomerasi partikel pada permukaan MMM. Uji permeasi gas CO2 dan CH4 menunjukkan bahwa permeabilitas MMM untuk kedua gas lebih rendah jika dibandingkan dengan membran pristine PSf dengan kemungkinan terjadinya penyumbatan parsial pori zeolit. Permeabilitas CO<sub>2</sub> dan CH4 masing-masing menunjukkan tren yang sama yaitu paling tinggi saat pemuatan Sm-NaY 1 %berat yaitu 2,64 dan 1,88 Barrer, diikuti 0,5 %berat sebesar 1,05 dan 0,79 Barrer, dan kemudian1,5 %berat sebesar 0,97 dan 0,24 Barrer. Selektivitas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> menunjukkan peningkatan seiring dengan kenaikan pemuatan Sm-NaY yaitu sebesar untuk 0,5 %berat Sm-NaY, untuk 1 %berat Sm-NaY, dan untuk 1,5 %berat Sm-NaY. Hasil selektivitas yang terbaik menunjukkan peningkatan sebesar 15,13% dari membran pristine PSf. Pelapisan membran dengan PDMS terbukti dapat menutupi cacat pada permukaan membran dan meningkatkan kinerja pemisahan gas MMM. Permeabilitas CO2 dan CH4 untuk semua sampel membran konstan menurun setelah dilapisi PDMS, namun menujukkan kenaikan selektivitas yang siginifikan. Selektivitas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> tertinggi pada membran yang dilapisi PDMS diperoleh sebesar 7,17, meningkat sebesar 106,6% dari membran pristine PSf dan 79,3% lebih tinggi dibandingkan selektivitas tertinggi MMM PSf/Sm-NaY. Jika dibandingkan dalam plot Robeson, kinerja pemisahan gas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> MMM PSf/Sm-NaY masih belum mendekati batas atas. Namun, MMM PSf/Sm-NaY dapat bersaing mengingat jumlah penambahan filler nya yang relatif kecil. Kinerja membran untuk aplikasi upgrading biogas diprediksi melalui selektivitas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> dan kandungan retentat dari proses pemisahan. Diperoleh beragam hasil kemurnian biogas dalam rentang 57,02-87,76%. Hasil ini menunjukkan beberapa kinerja positif, mengingat kandungan CH<sub>4</sub> dalam biogas berbasis POME tanpa proses kemurnian berkisar antara 50-75%. Kemurnian biogas paling tinggi dicapai dengan membran PDMS/PSf/Sm-NaY 0,5% yaitu sebesar 87,76%. Namun, hasil ini belum mencapai target yang ditetapkan Kementrian ESDM untuk kemurnian biogas sebagai energi alternatif yaitu sebesar 95%.

#### 5.2 Saran

Optimasi pemuatan partikel zeolit NaY termodifikasi APTMS perlu dilakukan untuk lebih lanjut meningkatkan potensi penggunaan Sm-NaY sebagai *filler* untuk MMM pemisahan gas, terutama CO2/CH4. Pengaruh struktur agen kopling silan terhadap sifat pemisahan gas zeolit setelah dimodifikasi juga perlu dipelajari lebih lanjut dengan cara melakukan modifikasi zeolit dengan agen kopling silan yang memiliki jumlah gugus alkoksi berbeda (seperti APTES, APMDES, dll). Proses modifikasi zeolit juga dapat dilakukan dalam pelarut yang lebih polar seperti isopropanol untuk mencegah penyumbatan parsial pori zeolit.

"Halaman ini sengaja dikosongkan"

# **DAFTAR PUSTAKA**

- Adams, R. T., Lee, J. S., Bae, T.-H., Ward, J. K., Johnson, J. R., Jones, C. W., Nair, S., & Koros, W. J. (2011). CO2–CH4 permeation in high zeolite 4A loading mixed matrix membranes. *Journal of Membrane Science*, 367(1), 197–203. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.10.059
- Ahn, J., Chung, W.-J., Pinnau, I., & Guiver, M. D. (2008). Polysulfone/silica nanoparticle mixed-matrix membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 314(1), 123–133. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.01.031
- Akhtar, F., Liu, Q., Hedin, N., & Bergström, L. (2012). Strong and binder free structured zeolite sorbents with very high CO2-over-N2 selectivities and high capacities to adsorb CO2 rapidly. *Energy & Environmental Science*, 5(6), 7664–7673. https://doi.org/10.1039/C2EE21153J
- Amooghin, A. E., Omidkhah, M., & Kargari, A. (2015a). Enhanced <sub>CO2</sub> transport properties of membranes by embedding nano-porous zeolite particles into Matrimid®5218 matrix. *RSC Advances*, 5(12), 8552–8565. https://doi.org/10.1039/C4RA14903C
- Amooghin, A. E., Omidkhah, M., & Kargari, A. (2015b). The effects of aminosilane grafting on NaY zeolite–Matrimid®5218 mixed matrix membranes for CO2/CH4 separation. *Journal of Membrane Science*, 490, 364–379. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.04.070
- Aroon, M. A., Beheshti, H., Barzin, J., & Shariaty-Niassar, M. (2018). Purified and Functionalized MWCNTs: Application In CO2/CH4 Separation Using Mixed Matrix Membranes. 16.
- Aroon, M. A., Ismail, A. F., Matsuura, T., & Montazer-Rahmati, M. M. (2010). Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: A review. *Separation and Purification Technology*, 75(3), 229–242. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.08.023
- Baerlocher, C., McCusker, L. B., & Olson, D. H. (2007). Atlas of Zeolite Framework Types. Elsevier.
- Bastani, D., Esmaeili, N., & Asadollahi, M. (2013). Polymeric mixed matrix membranes containing zeolites as a filler for gas separation applications: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(2), 375–393. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.09.019
- Basu, S., Khan, A. L., Cano-Odena, A., Liu, C., & Vankelecom, I. F. J. (2010). Membrane-based technologies for biogas separations. *Chemical Society Reviews*, 39(2), 750–768. https://doi.org/10.1039/B817050A
- Bos, A., Pünt, I. G. M., Wessling, M., & Strathmann, H. (1999). CO2-induced plasticization phenomena in glassy polymers. *Journal of Membrane Science*, 155(1), 67–78. https://doi.org/10.1016/S0376-7388(98)00299-3
- Budd, P. M., & McKeown, N. B. (2010). Highly permeable polymers for gas separation membranes. *Polymer Chemistry*, 1(1), 63–68. https://doi.org/10.1039/B9PY00319C
- Caro, J., Noack, M., Kölsch, P., & Schäfer, R. (2000). Zeolite membranes state of their development and perspective. *Microporous and Mesoporous Materials*, 38(1), 3–24. https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00295-4
- Carter, D., Tezel, F. H., Kruczek, B., & Kalipcilar, H. (2017). Investigation and comparison of mixed matrix membranes composed of polyimide matrimid with ZIF – 8, silicalite, and SAPO – 34. *Journal of Membrane Science*, 544, 35–46. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.08.068
- Chen, C.-Y., & Zones, S. I. (2010). Post-Synthetic Treatment and Modification of Zeolites. Dalam Zeolites and Catalysis (hlm. 155–170). John Wiley & Sons, Ltd. https://doi.org/10.1002/9783527630295.ch6
- Chen, X. Y., Nik, O. G., Rodrigue, D., & Kaliaguine, S. (2012). Mixed matrix membranes of aminosilanes grafted FAU/EMT zeolite and cross-linked polyimide for CO2/CH4 separation. *Polymer*, 53(2012), 3269–3280. http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2012.03.017
- Cheng, X., Pan, F., Wang, M., Li, W., Song, Y., Liu, G., Yang, H., Gao, B., Wu, H., & Jiang, Z. (2017). Hybrid membranes for pervaporation separations. *Journal of Membrane Science*, 541, 329–346. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.07.009
- Chong, K. C., Lai, S. O., Lau, W. J., Thiam, H. S., Ismail, A. F., & Roslan, R. A. (2018). Preparation, Characterization, and Performance Evaluation of Polysulfone Hollow Fiber Membrane with PEBAX or PDMS Coating for Oxygen Enhancement Process. *Polymers*, 10(2), 126. https://doi.org/10.3390/polym10020126

- Chung, T.-S., Kafchinski, E. R., & Foley, P. (1992). Development of asymmetric hollow fibers from polyimides for air separation. *Journal of Membrane Science*, 75(1), 181–195. https://doi.org/10.1016/0376-7388(92)80016-D
- Clarizia, G., Algieri, C., Regina, A., & Drioli, E. (2008). Zeolite-based composite PEEK-WC membranes: Gas transport and surface properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115(1), 67–74. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.01.048
- Cullity, B. D. (1978). *Elements of x-ray diffraction* (2d ed). Addison-Wesley Pub. Co.
- De Meis, D. (2017). Overview on porous inorganic membranes for gas separation. https://doi.org/10.13140/RG.2.2.35571.53287
- Deublein, D., & Steinhauser, A. (2011). *Biogas from Waste and Renewable Resources: An Introduction*. John Wiley & Sons.
- Dong, S., Huang, W., Li, X., Wang, X., Yan, B., Zhang, Z., & Zhong, J. (2022). Synthesis of dualfunctionalized APTES-Bentonite/PVDF mixed-matrix membranes for the efficient separation of CO2/CH4 and CO2/N2. *Materials Today Communications*, 31, 103431. https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103431
- Dorosti, F., Omidkhah, M., & Abedini, R. (2015). Enhanced CO2/CH4 separation properties of asymmetric mixed matrix membrane by incorporating nano-porous ZSM-5 and MIL-53 particles into Matrimid®5218. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 25, 88–102. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.04.033
- Duval, J.-M., Folkers, B., Mulder, M. H. V., Desgrandchamps, G., & Smolders, C. A. (1993). Adsorbent filled membranes for gas separation. Part 1. Improvement of the gas separation properties of polymeric membranes by incorporation of microporous adsorbents. *Journal of Membrane Science*, 80(1), 189–198. https://doi.org/10.1016/0376-7388(93)85143-K
- ESDM, K. (2017). *Handbook of Energy and Economic Statistics of Indonesia 2017*. Kementrian Energi dan Sumber Daya Mineral.
- ESDM, K. (2020). Peraturan Meteri Energi dan Sumber Daya Mineral Republik Indonesia Nomor 16 Tahun 2020 tentang Rencana Strategis Kementrian Energi dan Sumber Daya Mineral.
- Esposito, E., Dellamuzia, L., Moretti, U., Fuoco, A., Giorno, L., & C. Jansen, J. (2019). Simultaneous production of biomethane and food grade CO 2 from biogas: An industrial case study. *Energy* & *Environmental Science*, 12(1), 281–289. https://doi.org/10.1039/C8EE02897D
- Farrokhara, M., & Dorosti, F. (2020). New high permeable polysulfone/ionic liquid membrane for gas separation. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 28(9), 2301–2311. https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.04.002
- Feliczak-Guzik, A. (2018). Hierarchical zeolites: Synthesis and catalytic properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 259, 33–45. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.09.030
- Freeman, B. D. (1999). Basis of Permeability/Selectivity Tradeoff Relations in Polymeric Gas Separation Membranes. *Macromolecules*, 32(2), 375–380. https://doi.org/10.1021/ma9814548
- Ghosal, K., & Freeman, B. D. (1994). Gas separation using polymer membranes: An overview. *Polymers for Advanced Technologies*, 5(11), 673–697. https://doi.org/10.1002/pat.1994.220051102
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W. M., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2017). Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Springer.
- Golmakani, A., Ali Nabavi, S., Wadi, B., & Manovic, V. (2022). Advances, challenges, and perspectives of biogas cleaning, upgrading, and utilisation. *Fuel*, 317, 123085. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.123085
- Guo, R., & McGrath, J. E. (2012). 5.17—Aromatic Polyethers, Polyetherketones, Polysulfides, and Polysulfones. Dalam K. Matyjaszewski & M. Möller (Ed.), *Polymer Science: A Comprehensive Reference* (hlm. 377–430). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00153-9
- Guo, X., Liu, D., Han, T., Huang, H., Yang, Q., & Zhong, C. (2017). Preparation of thin film nanocomposite membranes with surface modified MOF for high flux organic solvent nanofiltration. AIChE Journal, 63(4), 1303–1312. https://doi.org/10.1002/aic.15508
- Hachisuka, H., & Ikeda, K. (1999). Polysulfone Semipermeable Membrane and Method of Manufacturing the Same (Patent No. 5888605).

- Haider, B., Dilshad, M. R., Atiq ur Rehman, M., Akram, M. S., & Kaspereit, M. (2020). Highly permeable innovative PDMS coated polyethersulfone membranes embedded with activated carbon for gas separation. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 81, 103406. https://doi.org/10.1016/j.jngse.2020.103406
- Hamid, M. R. A., & Jeong, H.-K. (2018). Recent advances on mixed-matrix membranes for gas separation: Opportunities and engineering challenges. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 35(8), 1577–1600. https://doi.org/10.1007/s11814-018-0081-1
- Hasbullah, H., Ng, B. C., Ibrahim, N., Kasmani, R., rasit ali, R., & Ismail, A. (2013). Mindel S-1000 Based Asymmetric Membranes for O-2/N-2 Separation: Effect of Polymer Concentration. 32, 2035–2040. https://doi.org/sapk
- Hattori, H., & Ono, Y. (2018). 4—Catalysts and catalysis for acid–base reactions. Dalam J. C. Védrine (Ed.), Metal Oxides in Heterogeneous Catalysis (hlm. 133–209). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811631-9.00004-1
- Henis, J. M. S., & Tripodi, M. K. (1981). Composite hollow fiber membranes for gas separation: The resistance model approach. *Journal of Membrane Science*, 8(3), 233–246. https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)82312-1
- Hillock, A. M. W., Miller, S. J., & Koros, W. J. (2008). Crosslinked mixed matrix membranes for the purification of natural gas: Effects of sieve surface modification. *Journal of Membrane Science*, 314(1), 193–199. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.01.046
- Indonesia, P. (2014). *Peraturan Pemerintah Nomor 79 Tahun 2014 tentang Kebijakan Energi Nasional*. https://jdih.esdm.go.id/peraturan/PP%20No.%2079%20Thn%202014.pdf
- Indonesia, P. (2017). Peraturan Presiden Republik Indonesia Nomor 22 Tahun 2017 tentang Rencana Umum Energi Nasional. https://jdih.esdm.go.id/storage/document/Lampiran%20I%20Perpres%20Nomor%2022%20Ta hun%202017.pdf
- Ionita, M., Pandele, A. M., Crica, L., & Pilan, L. (2014). Improving the thermal and mechanical properties of polysulfone by incorporation of graphene oxide. *Composites Part B: Engineering*, 59, 133–139. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.11.018
- Ismail, N. H., Salleh, W. N. W., Sazali, N., & Ismail, A. F. (2018). Development and characterization of disk supported carbon membrane prepared by one-step coating-carbonization cycle. *Journal* of Industrial and Engineering Chemistry, 57, 313–321. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.08.038
- J. Štěpek & H. Daoust. (1983). *Additives for Plastics* (1 ed.). Springer New York. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-8481-4
- Jamshidi, M., Pirouzfar, V., Abedini, R., & Pedram, M. Z. (2017). The influence of nanoparticles on gas transport properties of mixed matrix membranes: An experimental investigation and modeling. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34(3), 829–843. https://doi.org/10.1007/s11814-016-0302-4
- Ji, Y., Zhang, M., Guan, K., Zhao, J., Liu, G., & Jin, W. (2019). High-Performance CO2 Capture through Polymer-Based Ultrathin Membranes. *Advanced Functional Materials*, 29(33), 1900735. https://doi.org/10.1002/adfm.201900735
- Johnson, J. R., & Koros, W. J. (2009). Utilization of nanoplatelets in organic–inorganic hybrid separation materials: Separation advantages and formation challenges. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 40(3), 268–275. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2009.03.003
- Julian, H. (2012). Polysulfone membranes for CO2/CH4 separation: State of the art. *IOSR Journal of Engineering*, 02(03), 484–495. https://doi.org/10.9790/3021-0203484495
- Junaidi, M. U. M., Leo, C. P., Kamal, S. N. M., Ahmad, A. L., & Chew, T. L. (2013). Carbon dioxide removal from methane by using polysulfone/SAPO-44 mixed matrix membranes. *Fuel Processing Technology*, 112, 1–6. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.02.014
- Jusoh, N., Yeong, Y. F., Chew, T. L., Lau, K. K., & Shariff, A. M. (2016). Current Development and Challenges of Mixed Matrix Membranes for CO2/CH4 Separation. Separation & Purification Reviews, 45(4), 321–344. https://doi.org/10.1080/15422119.2016.1146149
- Jusoh, N., Yeong, Y. F., Lau, K. K., & Shariff, A. M. (2017). Fabrication of 6FDA-durene membrane incorporated with zeolite T and aminosilane grafted zeolite T for CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> separation. *IOP*

*Conference* Series: Materials Science and Engineering, 226, 012169. https://doi.org/10.1088/1757-899X/226/1/012169

- Kamble, A. R., Patel, C. M., & Murthy, Z. V. P. (2021). A review on the recent advances in mixed matrix membranes for gas separation processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 145, 111062. https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111062
- Kayadoe, V. (2013). Sintesis dan Karakterisasi Karbon Ter-template Zeolit NaY dengan Prekursor Sukrosa Sebagai Material Penyimpan Hidrogen [Doctoral dissertation]. Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Kim, J. H., & Lee, Y. M. (2001). Gas permeation properties of poly(amide-6-b-ethylene oxide)–silica hybrid membranes. *Journal of Membrane Science*, 193(2), 209–225. https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00514-2
- Kim, S., & Marand, E. (2008). High permeability nano-composite membranes based on mesoporous MCM-41 nanoparticles in a polysulfone matrix. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1– 3(114), 129–136. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.12.028
- Klaysom, C., & Shahid, S. (2019). Chapter 6—Zeolite-based mixed matrix membranes for hazardous gas removal. Dalam W.-J. Lau, A. F. Ismail, A. Isloor, & A. Al-Ahmed (Ed.), Advanced Nanomaterials for Membrane Synthesis and its Applications (hlm. 127–157). Elsevier. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814503-6.00006-9
- Koros, W. J. (2002). Gas separation membranes: Needs for combined materials science and processing approaches. *Macromolecular Symposia*, 188(1), 13–22. https://doi.org/10.1002/1521-3900(200211)188:1<13::AID-MASY13>3.0.CO;2-W
- Kulkarni, S. S., Hasse, D. J., Corbin, D. R., & Patel, A. N. (2003). *Gas separation membrane with organosilicon-treated molecular sieve* (United States Patent No. US6508860B1). https://patents.google.com/patent/US6508860B1/en
- Kusworo, T. D., Johari Seno, I N. Widiasa, A.F. Ismail, & Budiyono. (2012). The Uses of Carbon Nanotubes Mixed Matrix Membranes (MMM) for Biogas Purification. *International Journal of WASTE RESOURCES* (*IJWR*), 2(1), Article 1. http://www.ijwr.co/index.php/ijwr/article/view/22/26
- Laghaei, M., Sadeghi, M., Ghalei, B., & Dinari, M. (2016). The effect of various types of post-synthetic modifications on the structure and properties of MCM-41 mesoporous silica. *Progress in Organic Coatings*, *90*, 163–170. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.10.007
- Laghaei, M., Sadeghi, M., Ghalei, B., & Shahrooz, M. (2016). The role of compatibility between polymeric matrix and silane coupling agents on the performance of mixed matrix membranes: Polyethersulfone/MCM-41. *Journal of Membrane Science*, *513*, 20–32. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.04.039
- Larasati, Z. S., Wijiyanti, R., Karim, Z. A., Ismail, A. F., & Widiastuti, N. (2019). Fabrication of Mixed Matrix Membrane Polysulfone—Zeolite Carbon Composites (ZCC) For Gas Separation. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 546(4), 042020. https://doi.org/10.1088/1757-899X/546/4/042020
- Lee, J., Kim, J.-H., Choi, K., Kim, H.-G., Park, J.-A., Cho, S.-H., Hong, S. W., Lee, J.-H., Lee, J. H., Lee, S., Lee, S. Y., & Choi, J.-W. (2018). Investigation of the mechanism of chromium removal in (3-aminopropyl)trimethoxysilane functionalized mesoporous silica. *Scientific Reports*, 8(1), 12078. https://doi.org/10.1038/s41598-018-29679-x
- Li, G., Knozowska, K., Kujawa, J., Tonkonogovas, A., Stankevičius, A., & Kujawski, W. (2021). Fabrication of Polydimethysiloxane (PDMS) Dense Layer on Polyetherimide (PEI) Hollow Fiber Support for the Efficient CO2/N2 Separation Membranes. *Polymers*, 13(5), 756. https://doi.org/10.3390/polym13050756
- Li, G., Si, Z., Yang, S., Xue, T., Baeyens, J., & Qin, P. (2022). Fast layer-by-layer assembly of PDMS for boosting the gas separation of P84 membranes. *Chemical Engineering Science*, 253, 117588. https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117588
- Li, W., Chuah, C. Y., Kwon, S., Goh, K., Wang, R., Na, K., & Bae, T.-H. (2020). Nanosizing zeolite 5A fillers in mixed-matrix carbon molecular sieve membranes to improve gas separation performance. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2, 100016. https://doi.org/10.1016/j.ceja.2020.100016

- Li, Y., Guan, H.-M., Chung, T.-S., & Kulprathipanja, S. (2006). Effects of novel silane modification of zeolite surface on polymer chain rigidification and partial pore blockage in polyethersulfone (PES)-zeolite A mixed matrix membranes. *Journal of Membrane Science*, 275(1), 17–28. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.08.015
- Lim, J. H., Lee, C. S., Kim, H. E., Bae, M. W., Mo, Y. G., & Ha, S. Y. (2015). Separation and Simulation for Carbon Dioxide from Flaring Gas Using Polysulfone Hollow Fiber Membrane. *Membrane Journal*, 25(2), 99–106. https://doi.org/10.14579/MEMBRANE\_JOURNAL.2015.25.2.99
- Lim, Y.-G., Bak, C., & Kim, Y.-D. (2022). Comprehensive experimental and theoretical insights into the performance of polysulfone hollow-fiber membrane modules in biogas purification process. *Chemical Engineering Journal*, 433, 134616. https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.134616
- Liu, Q., Mace, A., Bacsik, Z., Sun, J., Laaksonen, A., & Hedin, N. (2010). NaKA sorbents with high CO2-over-N2 selectivity and high capacity to adsorb CO2. *Chemical Communications*, 46(25), 4502–4504. https://doi.org/10.1039/C000900H
- Luis, P., Van Gerven, T., & Van der Bruggen, B. (2012). Recent developments in membrane-based technologies for CO2 capture. *Progress in Energy and Combustion Science*, 38(3), 419–448. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2012.01.004
- Madaeni, S. S., & Taheri, A. H. (2011). Effect of Casting Solution on Morphology and Performance of PVDF Microfiltration Membranes. *Chemical Engineering & Technology*, 34(8), 1328–1334. https://doi.org/10.1002/ceat.201000177
- Mahajan, R., Burns, R., Schaeffer, M., & Koros, W. J. (2002). Challenges in forming successful mixed matrix membranes with rigid polymeric materials. *Journal of Applied Polymer Science*, 86(4), 881–890. https://doi.org/10.1002/app.10998
- Mahajan, R., & Koros, W. J. (2000). Factors Controlling Successful Formation of Mixed-Matrix Gas Separation Materials. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(8), 2692–2696. https://doi.org/10.1021/ie990799r
- Mahajan, R., & Koros, W. J. (2002). Mixed matrix membrane materials with glassy polymers. Part 1. *Polymer Engineering & Science*, 42(7), 1420–1431. https://doi.org/10.1002/pen.11041
- Maier, G. (1998). Gas Separation with Polymer Membranes. *Angewandte Chemie International Edition*, 37(21), 2960–2974. https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19981116)37:21<2960::AID-ANIE2960>3.0.CO;2-5
- Manurung, T. W., Sunardi, S., & Irawati, U. (2011). KAJIAN PENGARUH KONSENTRASI NaOH TERHADAP KARAKTER ZEOLIT SINTETIK DARI KAOLIN LOKAL KALIMANTAN SELATAN. Jurnal Ilmiah Berkala Sains Dan Terapan Kimia, 5(1), 76–83. https://doi.org/10.20527/jstk.v5i1.2091
- McGrail, P. T. (1996). Polyaromatics. *Polymer International*, 41(2), 103–121. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199610)41:2<103::AID-PI602>3.0.CO;2-1
- Meshkat, S., Kaliaguine, S., & Rodrigue, D. (2018). Mixed matrix membranes based on amine and nonamine MIL-53(Al) in Pebax® MH-1657 for CO2 separation. Separation and Purification Technology, 200, 177–190. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.02.038
- Min, K.-J., Lee, W. G., Kang, S. W., & Kim, J.-K. (2017). Evaluation the separation performance of various gases for polysulfone hollow fiber membrane module as a function of stage cut. *Macromolecular Research*, 25(4), 352–356. https://doi.org/10.1007/s13233-017-5043-7
- Mohamad, M. B., Fong, Y. Y., & Shariff, A. (2016). Gas Separation of Carbon Dioxide from Methane Using Polysulfone Membrane Incorporated with Zeolite-T. *Procedia Engineering*, 148, 621– 629. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.526
- Moore, T. T., & Koros, W. J. (2005). Non-ideal effects in organic–inorganic materials for gas separation membranes. *Journal of Molecular Structure*, 739(1), 87–98. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.05.043
- Moradihamedani, P., Ibrahim, N. A., Ramimoghadam, D., Yunus, W. M. Z. W., & Yusof, N. A. (2014). Polysulfone/zinc oxide nanoparticle mixed matrix membranes for CO2/CH4 separation. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(16). https://doi.org/10.1002/app.39745
- Mulder, M., & Mulder, J. (1996). *Basic Principles of Membrane Technology*. Springer Science & Business Media.

- Murali, R. S., Ismail, A. F., Rahman, M. A., & Sridhar, S. (2014). Mixed matrix membranes of Pebax-1657 loaded with 4A zeolite for gaseous separations. *Separation and Purification Technology*, 129, 1–8. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.03.017
- Nasir, R., Mukhtar, H., Shima Shaharun, M., & Man, Z. (2015). Effect of Carbon Molecular Sieve (CMS) Concentration on Mixed Matrix Membranes (MMMs) Performance for Carbon Dioxide Removal. Applied Mechanics and Materials, 754–755, 869–873. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.754-755.869
- Nasrazadani, S., & Hassani, S. (2016). Chapter 2—Modern analytical techniques in failure analysis of aerospace, chemical, and oil and gas industries. Dalam A. S. H. Makhlouf & M. Aliofkhazraei (Ed.), *Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Oil and Gas Industry* (hlm. 39–54). Butterworth-Heinemann. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100117-2.00010-8
- National Center for Biotechnology Information. (2022). *PubChem Compound Summary for CID 83756, 3-Aminopropyltrimethoxysilane.* Aminopropyltrimethoxysilane.
- Nguyen, L. N., Kumar, J., Vu, M. T., Mohammed, J. A. H., Pathak, N., Commault, A. S., Sutherland, D., Zdarta, J., Tyagi, V. K., & Nghiem, L. D. (2021). Biomethane production from anaerobic co-digestion at wastewater treatment plants: A critical review on development and innovations in biogas upgrading techniques. *Science of The Total Environment*, 765, 142753. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142753
- Nik, O. G., Chen, X. Y., & Kaliaguine, S. (2011). Amine-functionalized zeolite FAU/EMT-polyimide mixed matrix membranes for CO2/CH4 separation. *Journal of Membrane Science*, 379(1), 468– 478. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.06.019
- Park, J., Yoon, H. W., Paul, D. R., & Freeman, B. D. (2020). Gas transport properties of PDMS-coated reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science*, 604, 118009. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118009
- Pechar, T. W., Kim, S., Vaughan, B., Marand, E., Tsapatsis, M., Jeong, H. K., & Cornelius, C. J. (2006). Fabrication and characterization of polyimide-zeolite L mixed matrix membranes for gas separations. *Journal of Membrane Science*, 277(1), 195–202. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.10.029
- Perkebunan, D. J. (2017). Statistik Perkebunan Indonesia 2015-2017: Kelapa Sawit. Kementrian Pertanian.
- Plueddemann, E. P. (1991). Adhesion Through Silane Coupling Agents. Dalam L.-H. Lee (Ed.), Fundamentals of Adhesion (hlm. 279–290). Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-2073-7\_9
- Premachandra, J. K., Van Ooij, W. J., & Mark, J. E. (1998). Reaction kinetics of y ureidopropyltrimethoxysilane in the water-methanol system studied by FTIR spectroscopy. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 12(12), 1361–1376. https://doi.org/10.1163/156856198X00498
- Qu, H., Ma, Y., Li, B., & Wang, L. (2020). Hierarchical zeolites: Synthesis, structural control, and catalytic applications. *Emergent Materials*, 3(3), 225–245. https://doi.org/10.1007/s42247-020-00088-z
- Rahayu, A. S., Karsiwulan, D., Yuwono, H., Trisnawati, I., Mulyasari, S., Rahardjo, S., Hokermin, S., & Paramita, V. (2015). Konversi POME Menjadi Biogas: Pengembangan Proyek di Indonesia. Winrock International.
- Rasi, S., Läntelä, J., & Rintala, J. (2011). Trace compounds affecting biogas energy utilisation A review. *Energy Conversion and Management*, 52(12), 3369–3375. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2011.07.005
- Rasi, S., Veijanen, A., & Rintala, J. (2007). Trace compounds of biogas from different biogas production plants. *Energy*, 32(8), 1375–1380. https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.10.018
- Robeson, L. M. (1991). Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. *Journal of Membrane Science*, 62(2), 165–185. https://doi.org/10.1016/0376-7388(91)80060-J
- Robeson, L. M. (2008). The upper bound revisited. *Journal of Membrane Science*, 320(1), 390–400. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.04.030

- Robeson, L. M., Burgoyne, W. F., Langsam, M., Savoca, A. C., & Tien, C. F. (1994). High performance polymers for membrane separation. *Polymer*, 35(23), 4970–4978. https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90651-3
- Ryckebosch, E., Drouillon, M., & Vervaeren, H. (2011a). Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass and Bioenergy*, *35*(5), 1633–1645. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.02.033
- Ryckebosch, E., Drouillon, M., & Vervaeren, H. (2011b). Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass and Bioenergy*, *35*(5), 1633–1645. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.02.033
- Sabetghadam, A., Seoane, B., Keskin, D., Duim, N., Rodenas, T., Shahid, S., Sorribas, S., Guillouzer, C. L., Clet, G., Tellez, C., Daturi, M., Coronas, J., Kapteijn, F., & Gascon, J. (2016). Metal Organic Framework Crystals in Mixed-Matrix Membranes: Impact of the Filler Morphology on the Gas Separation Performance. *Advanced Functional Materials*, 26(18), 3154–3163. https://doi.org/10.1002/adfm.201505352
- Sanaeepur, H., Kargari, A., & Nasernejad, B. (2014). Aminosilane-functionalization of a nanoporous Y-type zeolite for application in a cellulose acetate based mixed matrix membrane for CO2 separation. *RSC Advances*, 4(109), 63966–63976. https://doi.org/10.1039/C4RA08783F
- Sanders, D. F., Smith, Z. P., Guo, R., Robeson, L. M., McGrath, J. E., Paul, D. R., & Freeman, B. D. (2013). Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review. *Polymer*, 54(18), 4729–4761. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.05.075
- Sapkal, V., & Baba, S. (2011). DEVELOPMENT OF CASTING TECHNIQUES FOR POLYETHERSULFONE ULTRA FILTRATION MEMBRANES AND THEIR EFFECTS ON FLUX AND REJECTION. Undefined. https://www.semanticscholar.org/paper/DEVELOPMENT-OF-CASTING-TECHNIQUES-FOR-ULTRA-AND-ON-Sapkal-Baba/e7b9926bb0bda4f27245216bee7658834f14f1fa
- Sari, P., Gunawan, T., Wan Salleh, W. N., Ismail, A. F., & Widiastuti, N. (2019). Simple Method to Enhance O 2 /N 2 Separation on P84 co-polyimide Hollow Fiber Membrane. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 546(4), 042042. https://doi.org/10.1088/1757-899X/546/4/042042
- Scarlat, N., Dallemand, J.-F., & Fahl, F. (2018). Biogas: Developments and perspectives in Europe. *Renewable Energy*, 129, 457–472. https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.03.006
- Seymour, R. B., & Deanin, R. D. (1987). History of Polymeric Composites. VSP.
- Sibilia, J. P. (1988). A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis (2 ed.). https://www.wiley.com/enus/A+Guide+to+Materials+Characterization+and+Chemical+Analysis%2C+2nd+Edition-p-9780471186335
- Singhal, S., Agarwal, S., Arora, S., Sharma, P., & Singhal, N. (2017). Upgrading techniques for transformation of biogas to bio-CNG: A review. *International Journal of Energy Research*, 41(12), 1657–1669. https://doi.org/10.1002/er.3719
- Song, C., Fan, Z., Li, R., Liu, Q., Sun, Y., & Kitamura, Y. (2018). Intensification of CO2 separation performance via cryogenic and membrane hybrid process—Comparison of polyimide and polysulfone hollow fiber membrane. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 133, 83–89. https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.09.015
- Sridhar, S., Bee, S., & Bhargava, S. (2014). Membrane-based Gas Separation: Principle, Applications and Future Potential. *Chemical Engineering Digest*, 2014.
- Statistik, B. P. (2020). Statistik Kelapa Sawit Indonesia 2020.
- Su, B.-L., Vause, K., Roussel, M., Shi, L., Zou, X. D., Leonova, E., & Edén, M. (2007). Organic-bridged faujasite X zeolites ZOF-X. Dalam R. Xu, Z. Gao, J. Chen, & W. Yan (Ed.), *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 170, hlm. 539–545). Elsevier. https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80889-5
- Suhaimi, N. H., Yeong, Y. F., Ch'ng, C. W. M., & Jusoh, N. (2019). Tailoring CO2/CH4 Separation Performance of Mixed Matrix Membranes by Using ZIF-8 Particles Functionalized with Different Amine Groups. *Polymers*, 11(12), 2042. https://doi.org/10.3390/polym11122042

- Tan, G. Y. E., Oh, P. C., Lau, K. K., & Low, S. C. (2019). Dispersion of Titanium(IV) Oxide Nanoparticles in Mixed Matrix Membrane Using Octaisobutyl Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane for Enhanced CO2/CH4 Separation Performance. *Chinese Journal of Polymer Science*, 37(7), 654–663. https://doi.org/10.1007/s10118-019-2246-8
- Uragami, T. (2017). Science and Technology of Separation Membranes. John Wiley & Sons, Ltd. https://doi.org/10.1002/9781118932551
- Valappil, R. S. K., Ghasem, N., & Al-Marzouqi, M. (2021). Current and future trends in polymer membrane-based gas separation technology: A comprehensive review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 98, 103–129. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.03.030
- Voutou, B., & Stefanaki, E. (2009). Electron Microscopy: The Basics written by. /paper/Electron-Microscopy-%3A-The-Basics-written-by-Voutou-Stefanaki/576e399e87efc2da56c2dc78c4c88d762e191886
- Vrbová, V., & Ciahotný, K. (2017). Upgrading Biogas to Biomethane Using Membrane Separation. Energy & Fuels, 31(9), 9393–9401. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00120
- Wang, D.-P., Zhao, Z.-H., & Li, C.-H. (2021). Universal Self-Healing Poly(dimethylsiloxane) Polymer Crosslinked Predominantly by Physical Entanglements. ACS Applied Materials & Interfaces, 13(26), 31129–31139. https://doi.org/10.1021/acsami.1c06521
- Weiland, P. (2010). Biogas production: Current state and perspectives. Applied Microbiology and Biotechnology, 85(4), 849–860. https://doi.org/10.1007/s00253-009-2246-7
- Widiastuti, N., Gunawan, T., Fansuri, H., Salleh, W. N. W., Ismail, A. F., & Sazali, N. (2020). P84/ZCC Hollow Fiber Mixed Matrix Membrane with PDMS Coating to Enhance Air Separation Performance. *Membranes*, 10(10), 267. https://doi.org/10.3390/membranes10100267
- Wijiyanti, R., Kumala Wardhani, A. R., Roslan, R. A., Gunawan, T., Abdul Karim, Z., Ismail, A. F., & Widiastuti, N. (2020). Enhanced gas separation performance of polysulfone membrane by incorporation of zeolite-templated carbon. *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 16(2), 128–134. https://doi.org/10.11113/mjfas.v16n2.1472
- Wijiyanti, R., Ubaidillah, A. N., Gunawan, T., Karim, Z. A., Ismail, A. F., Smart, S., Lin, R., & Widiastuti, N. (2019). Polysulfone mixed matrix hollow fiber membranes using zeolite templated carbon as a performance enhancement filler for gas separation. *Chemical Engineering Research and Design*, 150, 274–288. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.08.004
- Zagho, M. M., Hassan, M. K., Khraisheh, M., Al-Maadeed, M. A. A., & Nazarenko, S. (2021). A review on recent advances in CO2 separation using zeolite and zeolite-like materials as adsorbents and fillers in mixed matrix membranes (MMMs). *Chemical Engineering Journal Advances*, 6, 100091. https://doi.org/10.1016/j.ceja.2021.100091
- Zakariya, S., Yeong, Y. F., Jusoh, N., & Tan, L. S. (2022). Performance of Multilayer Composite Hollow Membrane in Separation of CO2 from CH4 in Mixed Gas Conditions. *Polymers*, 14(7), 1480. https://doi.org/10.3390/polym14071480
- Zimmerman, C. M., Singh, A., & Koros, W. J. (1997). Tailoring mixed matrix composite membranes for gas separations. *Journal of Membrane Science*, 137(1), 145–154. https://doi.org/10.1016/S0376-7388(97)00194-4
- Zornoza, B., Martinez-Joaristi, A., Serra-Crespo, P., Tellez, C., Coronas, J., Gascon, J., & Kapteijn, F. (2011). Functionalized flexible MOFs as fillers in mixed matrix membranes for highly selective separation of CO2 from CH4 at elevated pressures. *Chemical Communications*, 47(33), 9522– 9524. https://doi.org/10.1039/C1CC13431K
- Zulhairun, A. K., Ismail, A. F., & Mustafaa, A. (2014). Asymmetric Polysulfone-Cloisite 15A® Nanocomposite Membrane for Gas Separation. Jurnal Teknologi, 69(9), Article 9. https://doi.org/10.11113/jt.v69.3398

# LAMPIRAN

# LAMPIRAN A: SKEMA KERJA

# 1. Diagram Alir Penelitian



Gambar A. 1 Diagram Alir Penelitian.

# 2. Sintesis Zeolit NaY



Gambar A. 2 Skema Kerja Sintesis Zeolit NaY.

### 3. Modifikasi Zeolit NaY dengan APTMS



Gambar A. 3 Skema Kerja Modifikasi Zeolit NaY dengan APTMS.

# 4. Persiapan Larutan Cetak Membran Neat PSf



Gambar A. 4 Skema Kerja Persiapan Larutan Cetak Membran Neat PSf.

# 5. Persiapan Larutan Cetak MMM PSf/Sm-NaY



Gambar A. 5 Skema Kerja Persiapan Larutan Cetak MMM PSf/Sm-NaY.



# 6. Persiapan Larutan Cetak MMM PSf/NaY

Gambar A. 6 Skema Kerja Persiapan Larutan Cetak MMM PSf/NaY.

# LAMPIRAN B: PERHITUNGAN FORMULA ZEOLIT NaY

#### 1. Prosentase Komposisi Bahan

a. Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 35,5%
Perbandingan Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> = 1:1, Prosentase = 21-50%, rata-rata = 35,5% sehingga Na<sub>2</sub>O:SiO<sub>2</sub> = 17,75%:17,75%
SiO<sub>2</sub> = 16-17%, rata-rata = 16,5% (Mr = 60,09 g/mol)
H<sub>2</sub>O = 33-63%, rata-rata = 48% (Mr = 18 g/mol)
b. NaAlO<sub>2</sub>
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 50-56%, rata-rata = 53% (Mr = 101,96 g/mol)
Na<sub>2</sub>O = 40-45%, rata-rata = 42,5% (Mr = 62 g/mol)
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,05%
c. NaOH pelet = 99% (Mr = 40 g/mol) **2. Pembuatan Seed Gel**Komposisi molar bahan untuk pembuatan seed gel

 $Na_2O : Al_2O_3 : SiO_2 : H_2O = 10,67 : 1 : 10 : 180$ a. Massa NaAlO<sub>2</sub> yang dibutuhkan Massa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> =  $n \times Mr$  $= 1 \text{ mol} \times 101,96 \text{ g/mol}$ = 101,96 gProsentase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dalam NaAlO<sub>2</sub> adalah 53%, sehingga massa NaAlO<sub>2</sub> yang harus diambil adalah: Massa NaAlO<sub>2</sub> = massa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> × 53%  $= 101,96 \text{ g} \times 53\%$ = 192,38 g b. Massa Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> yang diperlukan Massa SiO<sub>2</sub> =  $n \times Mr$  $= 10 \text{ mol} \times 60,09 \text{ g/mol}$ = 600,90 gProsentase SiO<sub>2</sub> dalam Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> = 17,75% + 16,5% = 34,25%, sehingga massa Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> yang harus ditambahkan adalah Massa Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> = gram SiO<sub>2</sub>  $\times$  34,25%  $= 600,90 \text{ g} \times 34,25\%$ = 1752,07 g c. Massa H<sub>2</sub>O yang diperlukan Massa  $H_2O = n \times Mr$  $= 180 \text{ mol} \times 18 \text{ g/ mol}$ = 3240 gProsentase H<sub>2</sub>O dalam Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> adalah 48% Massa H<sub>2</sub>O =  $48\% \times \text{massa Na}_2\text{SiO}_3$  $= 48\% \times 1752,07$  g = 840,99 g Sehingga kekurangan massa H<sub>2</sub>O yang harus ditambahkan adalah Massa  $H_2O = 3240 - 840,99 g$ = 2399.01 g d. Massa NaOH yang diperlukan Prosentase Na<sub>2</sub>O dalam NaAlO<sub>2</sub> adalah 42,5% Massa Na<sub>2</sub>O =  $42,5\% \times \text{massa NaAlO}_2$  $= 42.5\% \times 192.38$  g

= 81,76 g Mol Na<sub>2</sub>O =  $81,76 \text{ g} \times 62 \text{ g/mol}$ = 1,32 molProsentase Na<sub>2</sub>O dalam Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> adalah 17,75% Massa Na<sub>2</sub>O =  $17,75\% \times massa Na_2SiO_3$ = 17,75% × 1752,07 g = 310,99 g Mol Na<sub>2</sub>O =  $310,99 \text{ g} \times 62 \text{ g/mol}$ = 5.02 molSehingga, total mol Na<sub>2</sub>O dari NaAlO<sub>2</sub> dan Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> adalah = 1,32 + 5,02 mol = 6,34 molMaka penambahan mol Na<sub>2</sub>O yang dibutuhkan adalah = 10,67 - 6,34 mol = 4,33 mol (ditambahkan dari NaOH) Penambahan Na<sub>2</sub>O dari NaOH =  $2 \times 4,33$  mol = 8,67 molMassa NaOH yang harus ditambahkan =  $8,67 \text{ mol} \times 40 \text{ g/mol}$ = 346,82 g

Semua massa bahan dalam seed gel dibagi dengan 100, sehingga

NaAlO2	= 192,38 g	: 100	= 1,92 g
Na2SiO3	= 1752,07  g	: 100	= 17,52 g
H2O	= 2399,01 g	: 100	= 23,99 g
NaOH	= 346,82 g	: 100	= 3,47 g

Sehingga massa total seed gel teoritis adalah 46,03 g.

Untuk membuat *overall gel*, massa *seed gel* yang harus ditambahkan ke dalam *feedstock gel* adalah 16,5 g. Sehingga komposisi molar masing-masing bahan dalam 16,5 g *seed gel* adalah

Bahan	Mol	Massa
Na <sub>2</sub> O	0,1067	$0,1067 \text{ mol} \times 62 \text{ g/mol} = 6,62 \text{ g}$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	$0,01 \text{ mol} \times 101,96 \text{ g/mol} = 1,02 \text{ g}$
SiO <sub>2</sub>	0,1	$0,1 \text{ mol} \times 60 \text{ g/mol} = 6 \text{ g}$
H <sub>2</sub> O	1,8	$1,8 \text{ mol} \times 18 \text{ g/mol} = 32,4 \text{ g}$

Maka mol komponen dalam 16,5 g seed gel adalah

Mol Na <sub>2</sub> O	$= (16,5 \text{ g}/46,03 \text{ g}) \times 0,1067 \text{ mol}$
101011020	= 0,0382  mol
Mol Al-O-	$= (16,5 \text{ g}/46,03 \text{ g}) \times 0,01 \text{ mol}$
1v101 A12O3	= 0,0036  mol
Mal SiO	$= (16,5 \text{ g}/46,03 \text{ g}) \times 0,1 \text{ mol}$
1v101 SIO <sub>2</sub>	= 0,0358  mol
Mal H.O	$= (16,5 \text{ g}/46,03 \text{ g}) \times 0,1067 \text{ mol}$
	= 0,6452  mol

### 3. Pembuatan Feedstock Gel

Perbandingan *feedstock gel:seed gel* yang harus ditambahkan untuk membentuk *overall gel* adalah 18:1

Rasio perbandingan  $SiO_2 + Al_2O_3$  pada feedstock gel : seed gel = (0,0645 + 0,6452) : (0,0036 + 0,0358)= 0,7097 : 0,0394= 18 : 1

Spesi	Mol Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mol SiO <sub>2</sub>	Mol H <sub>2</sub> O
Seed gel	0,0036	0, 0358	0,6452
Feedstock gel	0,0645	0,6451	11,6129
Rasio terhadap Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	10	180

a. Massa NaAlO<sub>2</sub> yang diperlukan Gram  $Al_2O_3 = n \times Mr$  $= 0.0645 \text{ mol} \times 101.96 \text{ gr/mol}$ = 6,5777 g Prosentase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dalam NaAlO<sub>2</sub> adalah 53%, maka massa NaAlO<sub>2</sub> yang harus diambil adalah Massa NaAlO<sub>2</sub> = massa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> × 53%  $= 6,5777 \text{ g} \times 53\%$ = 12,4106 gb. Massa Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> yang diperlukan Massa SiO<sub>2</sub> =  $n \times Mr$  $= 0.6451 \text{ mol} \times 60.09 \text{ g/mol}$ = 38,7072 g Prosentase SiO<sub>2</sub> dalam Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> = 17,75% + 16,5% = 34,25%, maka massa Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> yang harus diambil adalah Massa Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> = massa SiO<sub>2</sub>  $\times$  34,25% = 38,7072 g × 34,25% = 113,0137 g c. Massa H<sub>2</sub>O Massa  $H_2O = n \times Mr$  $= 11,6129 \text{ mol} \times 18 \text{ g/ mol}$ = 209,0318 g Prosentase H<sub>2</sub>O dalam NaSiO<sub>3</sub> adalah 48% Massa  $H_2O = 48\% \times \text{gram NaSiO}_3$ = 48% × 113,0137 g = 54.2466 g Sehingga kekurangan massa H<sub>2</sub>O yang masih harus ditambahkan adalah Massa  $H_2O = 209,0318 - 54,2466 \text{ g}$ = 154,7852 g d. Massa NaOH Prosentase Na<sub>2</sub>O dalam NaAlO<sub>2</sub> adalah 42,5% Massa Na<sub>2</sub>O =  $42,5\% \times \text{massa NaAlO}_2$  $=42,5\% \times 12,4106$  g = 5,2745 gMol Na<sub>2</sub>O = 5,2745 g × 62 g/mol = 0.0851 molProsentase Na<sub>2</sub>O dalam Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> adalah 17,75% Massa Na<sub>2</sub>O =  $17,75\% \times \text{massa Na}_2\text{SiO}_3$ = 17,75% × 113,0137 g

= 20,0599 gMol Na<sub>2</sub>O = 20,0599 g × 62 g/mol = 0,3235 mol Sehingga, total mol Na<sub>2</sub>O yang sudah ada dari NaAlO<sub>2</sub> dan Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> adalah = 0,0851 + 0,3235 mol = 0,4086 mol Rasio Na<sub>2</sub>O : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,4086 : 0,0645 = 6,334

Karena rasio Na<sub>2</sub>O 6,334 lebih besar dari perbandingan 4,30 maka jumlah NaOH yang harus ditambahkan adalah 0,1 g.

Sehingga massa zat yang harus digunakan dalam pembuatan feedstock gel dan seed gel adalah

Campuran	NaAlO <sub>2</sub> (g)	Na2SiO3 (g)	H <sub>2</sub> O (g)	NaOH (g)
Seed gel	1,9238	17,5207	23,9901	3,4682
Feedstock gel	12,4106	113,0137	154,7852	0,1

# LAMPIRAN C: DATA UJI PERMEASI GAS

# **1. PERMEABILITAS**

Contoh Perhitungan Permeabilitas:

Permeabilitas PSf 22 %berat untuk gas CH4

Parameter tetap: T = 303,15 K

 $T_0 = 273,15 \text{ K}$ 

diketahui

P = 150,012 cmHg (2 bar) A = 1,131 cm<sup>2</sup>  $l = 1,9 \times 10^{-4}$  cm Q (CH<sub>4</sub>)= 0,028 cm<sup>3</sup>/s

$$\begin{split} P_{CH4} &= \frac{Q}{A \times P \times T} \times l \times \frac{T_0 \times 10^{10}}{76} \\ P_{CH4} &= \frac{0,028 \ cm^3/s}{1,131 \ cm^2 \times 150,012 \ cmHg \times 303,15 \ K} \times 1,9 \times 10^{-4} \ cm \times \frac{273,15 \ K \times 10^{10}}{76} \\ P_{CH4} &= 3,76 \ cmHg^{-1} \ cm^2 \ s^{-1} \\ P_{CH4} &= 3,76 \ Barrer \end{split}$$
Gas	$\begin{array}{c} Q\\ (cm^{3}/s) \end{array}$	$\begin{array}{c} A \\ (cm^2) \end{array}$	P (cmHg)	P (GPU)	rata- rata	Standar Deviasi
	0,080	1,131	150,012	5,588		
	0,087	1,131	150,012	6,074		0,416
CH4	0,086	1,131	150,012	6,022	6,161	
	0,093	1,131	150,012	6,468	-	
	0,095	1,131	150,012	6,653		
	0,142	1,131	150,012	9,936		
	0,148	1,131	150,012	10,333		
CO2	0,163	1,131	150,012	11,376	10,181	0,730
-	0,137	1,131	150,012	9,556		
	0,139	1,131	150,012	9,702		

Tabel C. 1 Nilai Permeabilitas Membran PSf 18 %berat.

Tabel C. 2 Nilai Permeabilitas Membran PSf 20 %berat.

Gas	$\begin{array}{c} Q\\ (cm^{3}/s) \end{array}$	$\begin{array}{c} A \\ (cm^2) \end{array}$	P (cmHg)	P (GPU)	rata- rata	Standar Deviasi	
	0,070	1,131	150,012	4,858			
	0,066	1,131	150,012	4,617			
CH4	0,072	1,131	150,012	5,036	5,036	0,319	
	0,075	1,131	150,012	5,240			
	0,078	1,131	150,012	5,432			
	1,786	21,492	150,012	6,567			
	1,818	21,492	150,012	6,686			
CO2	1,852	21,492	150,012	6,810	6,663	0,101	
	1,818	21,492	150,012	6,686			
	1,786	21,492	150,012	6,567			

Tabel C. 3 Nilai Permeabilitas Membran PSf 22 %berat.

Gas	Q (cm <sup>3</sup> /s)	A (cm <sup>2</sup> )	<i>l</i> (cm)	P (cmHg)	P (GPU)	P (Barrer)	rata- rata	Standar Deviasi
	0,080	1,131	0,00019	150,012	5,588	3,447		
	0,087	1,131	0,00019	150,012	6,074	3,606		0,338
CH4	0,086	1,131	0,00019	150,012	6,022	2,898	3,469	
	0,093	1,131	0,00019	150,012	6,468	3,636		
	0,095	1,131	0,00019	150,012	6,653	3,760		
	0,142	1,131	0,00019	150,012	9,936	13,970		
	0,148	1,131	0,00019	150,012	10,333	11,541		
CO2	0,163	1,131	0,00019	150,012	11,376	12,065	11,910	1,277
	0,137	1,131	0,00019	150,012	9,556	10,533		
	0,139	1,131	0,00019	150,012	9,702	11,441		

Gas	Q (cm <sup>3</sup> /s)	A (cm <sup>2</sup> )	P (cmHg)	P (GPU)	rata- rata	Standar Deviasi	
	0,011	1,131	300,025	0,398			
	0,011	1,131	300,025	0,391			
CH4	0,012	1,131	300,025	0,419	0,408	0,013	
	0,012	1,131	300,025	0,410			
	0,012	1,131	300,025	0,421			
	0,056	1,131	300,025	1,962			
	0,056	1,131	300,025	1,940			
CO2	0,055	1,131	300,025	1,930	2,025	0,170	
-	0,056	1,131	300,025	1,962			
	0,067	1,131	300,025	2,328			

Tabel C. 4 Nilai Permeabilitas Membran PDMS/PSf 22 %berat.

Tabel C. 5 Nilai Permeabilitas MMM PSf/Sm-NaY 0,5 %berat.

Gag	Q	А	l (am)	Р	Р	D (Dormor)	rata-	Standar
Gas	$(cm^3/s)$	$(cm^2)$	<i>t</i> (cm)	(cmHg)	(GPU)	r (Darrer)	rata	Deviasi
	0,165	21,492	0,00013	150,012	0,608	0,790		
	0,170	21,492	0,00013	150,012	0,625	0,813		0,020
CH4	0,159	21,492	0,00013	150,012	0,586	0,761	0,792	
	0,168	21,492	0,00013	150,012	0,618	0,803		
	0,166	21,492	0,00013	150,012	0,610	0,793		
	0,220	21,492	0,00013	150,012	0,808	1,051		
	0,220	21,492	0,00013	150,012	0,808	1,051		
CO2	0,223	21,492	0,00013	150,012	0,821	1,067	1,050	0,011
	0,217	21,492	0,00013	150,012	0,799	1,039		
	0,218	21,492	0,00013	150,012	0,803	1,044		

Tabel C. 6 Nilai Permeabilitas MMM PSf/Sm-NaY 1 %berat.

Gas	Q (cm <sup>3</sup> /s)	A (cm <sup>2</sup> )	<i>l</i> (cm)	P (cmHg)	P (GPU)	P (Barrer)	rata- rata	Standar Deviasi
	0,275	21,492	0,00019	150,012	1,013	1,925		
	0,274	21,492	0,00019	150,012	1,007	1,914		0,044
CH4	0,260	21,492	0,00019	150,012	0,955	1,815	1,879	
	0,270	21,492	0,00019	150,012	0,991	1,883		
	0,266	21,492	0,00019	150,012	0,978	1,858		
	0,380	21,492	0,00019	150,012	1,398	2,657		
	0,373	21,492	0,00019	150,012	1,372	2,607		
CO2	0,373	21,492	0,00019	150,012	1,372	2,607	2,631	0,025
	0,376	21,492	0,00019	150,012	1,382	2,627		
	0,380	21,492	0,00019	150,012	1,398	2,657		

Gas	Q (cm <sup>3</sup> /s)	A (cm <sup>2</sup> )	<i>l</i> (cm)	P (cmHg)	P (GPU)	P (Barrer)	rata- rata	Standar Deviasi
	0,088	21,492	0,00015	300,025	0,161	0,242		0,001
	0,088	21,492	0,00015	300,025	0,162	0,243		
CH4	0,088	21,492	0,00015	300,025	0,162	0,242	0,243	
	0,088	21,492	0,00015	300,025	0,162	0,243		
	0,088	21,492	0,00015	300,025	0,162	0,243		
	0,177	21,492	0,00015	150,012	0,651	0,976		
	0,175	21,492	0,00015	150,012	0,644	0,966		
CO2	0,177	21,492	0,00015	150,012	0,651	0,976	0,969	0,013
	0,172	21,492	0,00015	150,012	0,632	0,948		
	0,178	21,492	0,00015	150,012	0,653	0,980		

Tabel C. 7 Nilai Permeabilitas MMM PSf/Sm-NaY 1,5 %berat.

Tabel C. 8 Nilai Permeabilitas MMM PSf/NaY 1,5 %berat.

Cas	Q	А	1(000)	Р	Р	D (Domon)	rata-	Standar
Gas	$(cm^3/s)$	$(cm^2)$	<i>l</i> (cm)	(cmHg)	(GPU)	P (Barrer)	rata	Deviasi
	28,571	21,492	0,00025	150,012	105,067	262,668		
	23,810	21,492	0,00025	150,012	87,556	218,890		21,849
CH4	23,256	21,492	0,00025	150,012	85,520	213,799	228,005	
	22,727	21,492	0,00025	150,012	83,576	208,940		
	25,641	21,492	0,00025	150,012	94,291	235,728		
	34,483	21,492	0,00025	150,012	126,805	317,013		
	43,478	21,492	0,00025	150,012	159,885	399,712		
CO2	31,250	21,492	0,00025	150,012	114,917	287,293	344,149	52,153
	43,478	21,492	0,00025	150,012	159,885	399,712		
	34,483	21,492	0,00025	150,012	126,805	317,013		

Gas	Q	A	P (am Ha)	P	rata-	Standar
	$(cm^{3}/s)$	(cm)	(cmHg)	(GPU)	rata	Deviasi
	0,003	21,492	300,025	0,005		
	0,003	21,492	300,025	0,005		
CH4	0,003	21,492	300,025	0,006	0,005	0,000
	0,003	21,492	300,025	0,005		
	0,003	21,492	300,025	0,005		
	0,021	21,492	300,025	0,039		
	0,021	21,492	300,025	0,038		
CO2	0,021	21,492	300,025	0,039	0,039	0,000
	0,021	21,492	300,025	0,039		
	0,021	21,492	300,025	0,039		

Tabel C. 9 Nilai Permeabilitas MMM PDMS/PSf/Sm-NaY 0,5 %berat.

Tabel C. 10 Nilai Permeabilitas MMM PDMS/PSf/Sm-NaY 1,5 %berat.

Car	Q	A	Р	Р	rata-	Standar
Gas	$(cm^3/s)$	$(cm^2)$	(cmHg)	(GPU)	rata	Deviasi
	0,010	21,492	300,025	0,018		
	0,010	21,492	300,025	0,018		
CH4	0,010	21,492	300,025	0,018	0,018	0,000
	0,010	21,492	300,025	0,018		
	0,010	21,492	300,025	0,018		
	0,053	21,492	300,025	0,098		
	0,054	21,492	300,025	0,099		
CO2	0,053	21,492	300,025	0,098	0,098	0,001
	0,054	21,492	300,025	0,099		
	0,054	21,492	300,025	0,099		

Cas	Q	A	Р	Р	rata-	Standar
Gas	$(cm^3/s)$	$(cm^2)$	(cmHg)	(GPU)	rata	Deviasi
	1,429	21,492	150,012	5,253		
	1,429	21,492	150,012	5,253		
CH4	1,429	21,492	150,012	5,253	5,253	0,000
	1,429	21,492	150,012	5,253		
	1,429	21,492	150,012	5,253		
	3,226	21,492	150,012	11,862		
	3,333	21,492	150,012	12,258		
CO2	3,333	21,492	150,012	12,258	12,179	0,177
	3,333	21,492	150,012	12,258		
	3,333	21,492	150,012	12,258		

Tabel C. 11 Nilai Permeabilitas MMM PSf/Sm-NaY 15 %berat.

# 2. SELEKTIVITAS

Contoh Perhitungan Selektivitas

Selektivitas CO2/CH4 pada PSf 22 %berat

Diketahui  $P_{CO2} = 11,91$  Barrer

 $P_{CH4} = 3,47$  Barrer

 $\begin{aligned} \alpha_{CO_2/CH_4} &= \frac{P_{CO_2}}{P_{CH_4}} \\ \alpha_{CO_2/CH_4} &= \frac{11,91 \ Barrer}{3,47 \ Barrer} \\ \alpha_{CO_2/CH_4} &= 3,43 \end{aligned}$ 

Membran	PCH4 (GPU)	PCO <sub>2</sub> (GPU)	α CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	rata-rata	Standar Deviasi
	5,5881	9,9362	1,7781		
	6,0740	10,3331	1,7012		
PSf 18 %berat	6,0217	11,3765	1,8893	1,66	0,19
	6,4677	9,5556	1,4774		
	6,6525	9,7016	1,4583		
	4,8575	6,5667	1,3519		
	4,6168	6,6861	1,4482		
PSf 20 %berat	5,0362	6,8099	1,3522	1,33	0,09
	5,2402	6,6861	1,2759		
	5,4317	6,5667	1,2090		
	1,8143	7,3528	4,0526		
	1,8981	6,0740	3,2000		
PSf 22 %berat	1,5251	6,3501	4,1636	3,47	0,59
	1,9137	5,5438	2,8968		
	1,9788	6,0217	3,0431		
	0,3978	1,9621	4,9326		
	0,3911	1,9403	4,9611		
PDMS/PSt 22	0,4193	1,9296	4,6022	4,96	0,35
/0001111	0,4099	1,9621	4,7865		
	0,4208	2,3284	5,5333		
	0,6078	0,8082	1,3297		
DOF/G., N.V.O.5	0,6254	0,8082	1,2923		
PSI/SIII-INAY 0,5 %berat	0,5856	0,8208	1,4018	1,33	0,04
7000141	0,6180	0,7994	1,2935		
	0,6098	0,8029	1,3166		
	1,0130	1,3982	1,3802		
DGf/G N-V 1	1,0075	1,3721	1,3619		
PSI/SM-INAY I %berat	0,9552	1,3721	1,4366	1,40	0,03
7000141	0,9912	1,3825	1,3947		
	0,9780	1,3982	1,4297		
	0,1611	0,6509	4,0389		
DSf/Sm NoV 15	0,1623	0,6440	3,9685		
PSI/SIII-INd Y 1,5 %berat	0,1616	0,6509	4,0283	4,00	0,06
%Derat	0,1617	0,6318	3,9072		
	0,1617	0,6532	4,0391		
	0,0052	0,0386	7,3697		
PDMS/PSf/Sm-	0,0055	0,0385	7,0418	7 17	0,16
NaY 0,5 %berat	0,0055	0,0389	7,0677	/,1/	
	0,0053	0,0389	7,3298		

Tabel C. 12 Nilai Selektivitas CO2/CH4 Membran.

Membran	PCH4 (GPU)	PCO <sub>2</sub> (GPU)	α CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	rata-rata	Standar Deviasi
	0,0055	0,0386	7,0420		
	0,0177	0,0978	5,5106		
	0,0177	0,0989	5,5806		
PDMS/PSI/Sm- NaV 1.5 %berat	0,0177	0,0978	5,5213	5,54	0,04
Na 1 1,5 70001at	0,0179	0,0989	5,5108		
	0,0177	0,0989	5,5753		
	5,2534	11,8624	2,2581		
DOCO NIX 15	5,2534	12,2578	2,3333		
PSI/Sm-Nay 15	5,2534	12,2578	2,3333	2,32	0,03
700C1at	5,2534	12,2578	2,3333		
	5,2534	12,2578	2,3333		
	105,0672	126,8052	1,2069		
PSf/NaY 1,5 %berat	87,5560	159,8848	1,8261		
	85,5198	114,9172	1,3438	1,53	0,32
	83,5762	159,8848	1,9130		
	94,2911	126,8052	1,3448		

# LAMPIRAN D: HASIL XRD

# 1. XRD Zeolit NaY



Gambar D. 1 Difraktogram Sinar-X Zeolit NaY.

Pos.	Height	FWHM Left d-spacing		Rel. Int.
[°2Th.]	[cts]	[°2Th.]	[Å]	[%]
6.1288	1428.97	0.1506	14.42134	100.00
9.9737	434.43	0.0669	8.86879	30.40
11.7443	306.50	0.1338	7.53538	21.45
12.4394	53.40	0.3346	7.11582	3.74
15.3979	550.70	0.0836	5.75462	38.54
15.5096	675.23	0.0836	5.71346	47.25
17.4964	31.16	0.2676	5.06886	2.18
18.4940	278.08	0.2007	4.79763	19.46
20.1842	443.17	0.1338	4.39954	31.01
21.5513	46.48	0.2007	4.12346	3.25
22.6096	174.95	0.0836	3.93278	12.24
23.3075	576.07	0.0669	3.81658	40.31
23.4575	850.77	0.1338	3.79251	59.54
24.7595	44.88	0.1673	3.59595	3.14
25.5593	88.24	0.1673	3.48521	6.18
26.7274	621.88	0.0816	3.33274	43.52
26.8209	713.76	0.1171	3.32407	49.95
27.5218	129.58	0.1004	3.24099	9.07
27.9160	89.93	0.2676	3.19612	6.29
29.4075	220.99	0.0836	3.03732	15.47
30.4021	369.36	0.0816	2.93775	25.85
30.4940	428.23	0.0669	2.93154	29.97
31.0548	812.58	0.1224	2.87748	56.86
31.1499	925.22	0.1171	2.87129	64.75
32.1495	373.01	0.0836	2.78426	26.10
32.7941	130.85	0.1004	2.73099	9.16
33.8405	311.36	0.0836	2.64890	21.79
34.4172	147.49	0.1004	2.60582	10.32
35.3096	59.00	0.1338	2.54198	4.13
36.8777	43.41	0.2007	2.43742	3.04
37.6029	199.80	0.0836	2.39206	13.98
40.1798	52.50	0.1673	2.24440	3.67
41.0798	135.49	0.1004	2.19728	9.48
41.5475	83.82	0.2007	2.17362	5.87
42.8349	98.05	0.2342	2.11123	6.86
43.6634	54.13	0.2342	2.07307	3.79
45.4196	22.10	0.2007	1.99692	1.55
46.7557	52.38	0.2342	1.94292	3.67
47.3270	62.98	0.2007	1.92079	4.41
49.0483	39.44	0.2007	1.85734	2.76

Tabel D. 1 Hasil XRD Zeolit NaY.

# 2. Standard IZA untuk Zeolit FAU

2θ (°)	Intensitas						
6,18276	100	28,8468	0,01134	37,6707	0,00076	44,3578	0,00012
6,19775	49,7608	28,9182	0,00564	37,6707	0,06971	44,3578	0,09367
10,1046	9,81262	29,5302	1,24068	37,7581	1,10965	44,471	0,00006
10,1291	4,88278	29,6033	0,61714	37,7581	0,07911	44,471	0,04658
11,8545	7,76925	29,7548	0,03797	37,853	0,5518	45,1468	0,00331
11,8833	3,8659	29,8285	0,01889	37,853	0,03934	45,1468	0,00384
12,3836	0,24178	30,6382	1,29773	39,0105	0,03462	45,2622	0,00165
12,4137	0,12031	30,6382	0,75138	39,1088	0,01721	45,2622	0,00191
14,3087	0,25063	30,7143	0,64549	39,1866	0,08199	45,615	0,11801
14,3435	0,12471	30,7143	0,37373	39,2854	0,04077	45,615	0,02955
15,6002	10,94288	31,286	3,56207	39,8847	0,00077	45,7317	0,05867
15,6382	5,44478	31,286	0,43977	39,9854	0,00038	45,7317	0,01469
17,5475	0,11837	31,3637	1,77173	40,4016	0,1359	46,3871	0,03157
17,5903	0,05889	31,3637	0,21874	40,4016	0,3374	46,5061	0,0157
18,6211	0,08806	31,4993	0,00227	40,5037	0,06759	46,8457	0,0183
18,6211	4,05903	31,5776	0,00113	40,5037	0,16778	46,9659	0,0091
18,6666	0,04382	32,3397	1,27186	41,2512	0,33616	46,9978	0,15138
18,6666	2,01951	32,4202	0,63259	41,3557	0,16713	46,9978	0,1928
20,2888	4,18514	32,9575	0,51392	41,7541	0,0022	47,1185	0,07525
20,3385	2,08219	32,9575	0,15537	41,7541	0,11612	47,1185	0,09584
21,2291	0,1621	33,0396	0,2556	41,7541	0,09528	47,6024	0,58285
21,2811	0,08065	33,0396	0,07727	41,86	0,00109	47,7248	0,28978
21,5338	0,09544	33,1611	0,18281	41,86	0,05773	48,0521	0,02955
21,5866	0,04748	33,2438	0,09092	41,86	0,04738	48,0521	0,00584
22,7137	0,7081	33,9649	2,19284	41,9207	0,04944	48,0521	0,01934
22,7695	0,35229	34,0496	1,09063	41,9207	0,00019	48,0521	0,00079
23,5619	6,65001	34,5569	0,83439	42,027	0,02458	48,1758	0,01469
23,6197	3,30824	34,6432	0,41498	42,027	0,0001	48,1758	0,00291
23,8382	0,01602	35,5243	0,24075	42,5816	0,10786	48,1758	0,00962
23,8968	0,00797	35,6132	0,11974	42,5816	0,02663	48,1758	0,00039
24,9149	0,20353	36,0939	0,10371	42,6897	0,05364	48,2013	0,01989
24,9762	0,10125	36,0939	0,00042	42,6897	0,01324	48,3254	0,00989
25,6946	1,08699	36,0939	0,02059	43,0718	0,2772	48,7946	0,01138
25,6946	0,0005	36,1843	0,05159	43,0718	0,20243	48,9205	0,00566
25,7579	0,54074	36,1843	0,00021	43,1813	0,13781	49,2361	0,15461
25,7579	0,00025	36,1843	0,01024	43,1813	0,10065	49,2361	0,17198
26,9473	3,93861	37,0264	0,22641	43,2342	0,08926	49,2361	0,0534
27,0138	1,95923	37,0264	0,03106	43,3442	0,04438	49,3633	0,07686
27,6737	0,08639	37,1193	0,11261	43,8791	0,15227	49,3633	0,0855

Tabel D. 2 Standar XRD IZA untuk Zeolit FAU.

2θ (°)	Intensitas						
27,6737	0,40757	37,1193	0,01544	43,8791	0,62771	49,3633	0,02655
27,742	0,04297	37,5763	0,00152	43,9909	0,07572	49,3826	0,04341
27,742	0,20274	37,5763	0,14018	43,9909	0,3121	49,5102	0,02158
						49,9654	0,12149

# 3. XRD Zeolit Sm-NaY



Gambar D. 2 Difraktogram Sinar-X Zeolit Sm-NaY.

Pos.	Height	FWHM Left	d-spacing	Rel. Int.
[°2Th.]	[cts]	[°2Th.]	[Å]	[%]
6.0766	360.30	0.1004	14.54509	52.95
9.9577	186.51	0.1004	8.88298	27.41
11.7108	190.19	0.1004	7.55684	27.95
15.4353	440.77	0.1004	5.74077	64.78
18.4326	212.99	0.1004	4.81349	31.30
20.0909	331.71	0.1171	4.41977	48.75
21.5588	20.31	0.5353	4.12203	2.99
22.4984	94.16	0.1004	3.95197	13.84
23.3502	680.43	0.1338	3.80970	100.00
25.4907	52.20	0.1338	3.49444	7.67
26.7214	456.37	0.1171	3.33623	67.07
27.4584	76.88	0.1004	3.24834	11.30
29.3037	131.68	0.1004	3.04784	19.35
30.4075	226.33	0.1171	2.93968	33.26
31.0361	475.81	0.1338	2.88156	69.93
32.1029	177.42	0.1171	2.78819	26.07
32.7150	45.13	0.1338	2.73741	6.63
33.7351	185.32	0.1506	2.65694	27.24
34.3145	86.03	0.1338	2.61339	12.64
35.2820	23.14	0.2007	2.54391	3.40
37.5186	90.72	0.1673	2.39724	13.33
40.1399	22.97	0.2007	2.24654	3.38
40.9849	79.92	0.0836	2.20215	11.75
41.5004	38.07	0.1673	2.17598	5.59
42.7954	43.05	0.1673	2.11309	6.33
43.5878	36.08	0.1338	2.07649	5.30
46.7490	20.18	0.2007	1.94318	2.97
47.3392	21.36	0.2676	1.92032	3.14
50.1411	18.36	0.2007	1.81939	2.70
51.3017	22.03	0.2007	1.78092	3.24
51.9909	35.00	0.2007	1.75893	5.14
53.4640	68.48	0.1338	1.71389	10.06

Tabel D. 3 Hasil XRD Zeolit Sm-NaY.

### 4. XRD Membran Pristine PSf 22 %berat



Gambar D. 3 Difraktogram Sinar-X Membran Pristine PSf 22 %berat.

Tabel D. 4 Hasil XRD Membran Pristine PSf 22 %berat.

Pos.	Height	FWHM Left	d-spacing	Rel. Int.
[°2Th.]	[cts]	[°2Th.]	[Å]	[%]
17.6771	81.23	0.0900	5.01332	100.00

## 5. XRD MMM PSf/Sm-NaY 0,5 %berat



Gambar D. 4 Difraktogram Sinar-X MMM PSf/Sm-NaY 0,5 %berat.

Tabel D. 5 Hasil XRD MMM PSf/Sm-NaY 0,5 %berat.

Pos.	Height	FWHM Left	d-spacing	Rel. Int.
[°2Th.]	[cts]	[°2Th.]	[Å]	[%]
18.3271	110.17	0.0900	4.83694	100.00

#### 6. XRD MMM PSf/Sm-NaY 1 %berat



Gambar D. 5 Difraktogram Sinar-X MMM PSf/Sm-NaY 1 %berat.

Pos.	Height	FWHM Left	d-spacing	Rel. Int.
[°2Th.]	[cts]	[°2Th.]	[Å]	[%]
17.8396	118.37	0.0900	4.96801	100.00

Tabel D. 6 Hasil XRD MMM PSf/Sm-NaY 1 %berat.

# 7. XRD MMM PSf/Sm-NaY 1,5 %berat



Gambar D. 6 Difraktogram Sinar-X MMM PSf/Sm-NaY 1,5 %berat.

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
6.1757	64.68	0.4896	14.29990	50.05
17.7583	129.21	0.0900	4.99056	100.00

Tabel D. 7 Hasil XRD MMM PSf/Sm-NaY 1,5 %berat.





Gambar D. 7 Difraktogram Sinar-X MMM PSf/Sm-NaY 15 %berat.

Tabel D. 8 Hasil XRD MMM PSf/Sm-NaY 15 %berat.

Pos.	Height	FWHM Left	d-spacing	Rel. Int.
[°2Th.]	[cts]	[°2Th.]	[Å]	[%]
6.4253	159.57	0.1004	13.75634	82.29
10.2686	29.39	0.2007	8.61473	15.15
15.8225	154.07	0.1338	5.60117	79.45
18.7730	193.91	0.2007	4.72696	100.00
20.4775	130.25	0.1004	4.33720	67.17
23.6753	121.17	0.2007	3.75812	62.49
27.1561	84.69	0.2007	3.28380	43.68
29.7379	28.36	0.2676	3.00433	14.62
30.8661	33.14	0.1338	2.89704	17.09
31.4122	74.11	0.2676	2.84791	38.22
32.4662	31.40	0.2007	2.75782	16.19
34.1430	19.72	0.2676	2.62612	10.17
37.8532	21.74	0.2676	2.37682	11.21
41.6292	8.36	0.8029	2.16954	4.31

# 9. XRD MMM PDMS/PSf/Sm-NaY 0,5 %berat



Gambar D. 8 Difraktogram Sinar-X MMM PDMS/PSf/Sm-NaY 0,5 %berat.

Tabel D. 9 Hasil XRD MMM PDMS/PSf/Sm-NaY 0,5 %berat.

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM Left [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
12.1565	46.24	0.0900	7.27475	76.88
18.5608	60.14	0.0900	4.77656	100.00

#### LAMPIRAN E: HASIL FTIR

#### 1. FTIR Zeolit NaY



Gambar E. 1 Spektrum Inframerah Zeolit NaY.

# 2. FTIR Zeolit Sm-NaY



Gambar E. 2 Spektrum Inframerah Zeolit Sm-NaY.

# **3. FTIR APTMS**



Gambar E. 3 Spektrum Inframerah APTMS.

4. FTIR Membran Pristine PSf 22 %berat



Gambar E. 4 Spektrum Inframerah Membran Pristine PSf 22 %berat.

#### 130 120 110 3068.30 1910.02 2045.21 100 90 2967.26 635.42 80 70 690.16 60 % Transmittance 1013.10 72.6 293.7 50 714.99 852.78 831.69 40 079.81 1322.54 555.57 1584.23 30 103.9 20 1236.70 1503.84 1486.71 10 1168.58 1148.07 0 1363.79 -10 -20 -30 2000 ers (cm-1) 1500 1000 3500 3000 2500 500 4000 Wave

# 5. FTIR MMM PSf/Sm-NaY 0,5 %berat

Gambar E. 5 Spektrum Inframerah MMM PSf/Sm-NaY 0,5 %berat.

6. FTIR MMM PSf/Sm-NaY 1 %berat



Gambar E. 6 Spektrum Inframerah MMM PSf/Sm-NaY 1 %berat.

#### 7. FTIR MMM PSf/Sm-NaY 1,5 %berat



Gambar E. 7 Spektrum Inframerah MMM PSf/Sm-NaY 1,5 %berat.

8. FTIR MMM PSf/Sm-NaY 15 %berat



Gambar E. 8 Spektrum Inframerah MMM PSf/Sm-NaY 15 %berat.



# 9. FTIR MMM PDMS/PSf/Sm-NaY 0,5 %berat

Gambar E. 9 Spektrum Inframerah MMM PDMS/PSf/Sm-NaY 0,5 %berat.

"Halaman ini sengaja dikosongkan."

## **BIODATA PENULIS**



Penulis memiliki nama lengkao Shalita Nafisah Putri Wahyudhie dan biasa dipanggil Salsa. Penulis dilahirkan di Makassar, 22 Oktober 2000 dan merupakan anak pertama dari tiga bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal yaitu di SD Athirah Makassar (2006-2012), SMPN 6 Makassar (2012-2015), dan SMA IIBS Al-Izzah Batu (2015-2018). Setelah lulus SMA, Penulis mengikuti SNMPTN dan diterima di Departemen Kimia, Fakultas Sains dan Analitika Data Institut Teknologi Sepuluh Nopember pada tahun 2018 dan terdaftar dengan Nomor Registrasi Pokok (NRP) 01211840000025. Selama masa studi di ITS, penulis aktif di beberapa organisasi dan kegiatan kepanitiaan, diantaranya menjadi pengurus di Society of Petroleum Engineering (SPE), PETROLIDA, dan

Chemistry Week. Penulis juga berpartisipasi dalam kegiatan Departemen Kimia dengan menjadi Asisten Praktikum. Selama masa studi di Departemen Kimia, Penulis mengambil bidang penelitian kimia material dan energi. Penulis dapat dihubungi melalui surat elektronik (*e-mail*) dengan alamat salsa.wahyudhie@gmail.com.