



SKRIPSI

**SINTESIS MEMBRAN KARBON P84 KO-POLIIMIDA /
KOMPOSIT KARBON-ZEOLIT PADA PENDUKUNG ALUMINA
BERPORI DAN PERKIRAAN KINERJA PEMISAHAN GAS**

**MARIA ELIZABETH KUSUMA
NRP. 0121144000092**

**Dosen Pembimbing :
Nurul Widiastuti, Ph.D.**

**DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS ILMU ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2018**



SCRIPT

SYNTHESIS OF ZEOLITE COMPOSITE CARBON / P84 CO-POLYIMIDE CARBON MEMBRANES SUPPORTED ON THE POROUS ALUMINA TUBES AND THE PREDICTION FOR GAS SEPARATION

**MARIA ELIZABETH KUSUMA
NRP. 0121144000092**

**Supervisor :
Nurul Widiastuti, Ph.D.**

**CHEMISTRY DEPARTMENT
FACULTY OF NATURAL SCIENCE
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2018**

**SINTESIS MEMBRAN KARBON P84 KO-POLIIMIDA /
KOMPOSIT KARBON-ZEOLIT PADA PENDUKUNG
ALUMINA BERPORI DAN PERKIRAAN KINERJA
PEMISAHAN GAS**

SKRIPSI

Disusun Sebagai Syarat Untuk Menyelesaikan Mata Kuliah Tugas
Akhir di Departemen Kimia
Fakultas Ilmu Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya

Disusun Oleh:

MARIA ELIZABETH KUSUMA
NRP. 0121144000092

**DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS ILMU ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2018**

LEMBAR PENGESAHAN

**SINTESIS MEMBRAN KARBON P84 KO-POLIIMIDA /
KOMPOSIT KARBON-ZEOLIT PADA PENDUKUNG
ALUMINA BERPORI DAN PERKIRAAN KINERJA
PEMISAHAN GAS**

SKRIPSI

Oleh:

MARIA ELIZABETH KUSUMA

NRP. 0121144000092

Surabaya, 4 Juni 2018

Menyetujui,

Dosen Pembimbing,


Nurul Widiastuti, Ph.D.
NIP. 19710425 199412 2 001


Mengesahkan
Kepala Departemen Kimia

Prof. Dr. Didik Prasetyoko, S.Si., M.Sc.
NIP. 19710616 199703 1 002

I dedicated this work to

Papa, Mama, Vira, Lina, Matthew

– who always pray and pendukung

Bu Nurul

- my advisor lecturer

Mas Iyan, Tatak

- my 2nd advisor and partner gibah

AldoChan

– my backup support

Oten, Mere, Bimo, Om Zein

– for never ending hebeleh-miauw-ing my day

Ga14xy

– my 1st family in ITS

SINTESIS MEMBRAN KARBON P84 KO-POLIIMIDA / KOMPOSIT KARBON-ZEOLIT PADA PENDUKUNG ALUMINA BERPORI DAN PERKIRAAN KINERJA PEMISAHAN GAS

Nama : Maria Elizabeth Kusuma
NRP : 01211440000092
Departemen : Kimia
Pembimbing : Nurul Widiastuti, Ph.D.

ABSTRAK

Pada penelitian ini, membran karbon P84-kopoliimida / komposit karbon-zeolit (KKZ) pada *tubular* α -alumina dengan variasi komposisi KKZ telah disintesis melalui metode *dipcoating-evaporation* untuk pemisahan gas. Adanya perlakuan sintering dan pelapisan *interlayer* karbon pada *tubular* alumina yang digunakan menyebabkan pori alumina menyempit dan *interlayer* berfungsi sebagai jembatan penghubung antara membran dengan pendukung. Peningkatan kinerja pemisahan gas secara optimum terjadi pada penambahan KKZ sebesar 0,3% berat. CM P84/KKZ (0,3% berat) memiliki perkiraan kinerja pemisahan gas yang lebih baik daripada CM P84. Permeabilitas P84/KKZ (0,3% berat) adalah CO₂ (1502 x 10⁴ barrer), O₂ (868 x 10⁴ barrer), N₂ (153 x 10⁴ barrer), CH₄ (1,6 x 10⁴ barrer) dan selektivitasnya CO₂/CH₄ (935,49) > N₂/CH₄ (95,60) > CO₂/N₂ (9,79), dan O₂/N₂ (5,64). Dengan adanya pengaruh temperatur, transportasi gas mengikuti mekanisme *molecular sieving* karena permeasi meningkat dengan adanya kenaikan temperatur.

Kata Kunci : *tubular* α -alumina, membran karbon, pemisahan gas, P84-kopoliimida, komposit karbon-zeolit.

SYNTHESIS OF ZEOLITE COMPOSITE CARBON / P84 CO-POLYIMIDE CARBON MEMBRANES SUPPORTED ON THE POROUS ALUMINA TUBES AND THE PREDICTION FOR GAS SEPARATION

Name : Maria Elizabeth Kusuma
NRP : 01211440000092
Department : Chemistry
Supervisor : Nurul Widiastuti, Ph.D.

ABSTRACT

In this study, a P84-copolyimide/ zeolite composite carbon (ZCC) carbon membrane with various composition of ZCC have been prepared by dipcoating-evaporation method for gas separation. α -alumina tube was treated with sintering and carbon interlayer coating before dipcoating process. Consequently, the pore volume of alumina decreased by sintering and the interlayer acted as a bridge to link the membranes and support. Gas separation performance prediction of CM P84/ZCC have been studied from gas permeation of CH₄, CO₂, O₂, and N₂, and H₂. CM P84/ZCC with addition 0.3% wt of ZCC shows high selectivity. The permeability of CM P84/ZCC (0.3% wt) was CO₂ (1502 x 10⁴ barrer), O₂ (868 x 10⁴ barrer), N₂ (153 x 10⁴ barrer), CH₄ (1,6 x 10⁴ barrer). The selectivity of CM P84/ZCC (0.3% wt) was CO₂/CH₄ (935,49), O₂/N₂ (5,64), N₂/CH₄ (95,60), and CO₂/N₂ (9,79). Permeance increased with increasing of temperature, showed molecular sieving mechanism in gas transportation through membranes.

Keywords : α -alumina tube, carbon membrane, gas separation, P84-copolyimide, zeolite composite carbon.

KATA PENGANTAR

Puji syukur saya panjatkan kepada Tuhan yang Maha Esa karena atas berkat dan rahmat-Nya naskah skripsi yang berjudul **“Sintesis Membran Karbon P84 Ko-Poliimida / Komposit Karbon-Zeolit pada Pendukung Alumina Berpori dan Perkiraan Kinerja Pemisahan Gas”** dapat diselesaikan tepat waktu. Dalam kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih kepada pihak-pihak yang mendukung atas terselesaikannya naskah ini, yaitu :

1. Nurul Widiastuti, M.Si, Ph.D selaku dosen pembimbing yang telah memberikan bimbingan dan pengarahan dalam proses penyelesaian naskah.
2. Prof. Dr. Didik Prasetyoko, M.Sc selaku ketua jurusan kimia yang telah memberikan fasilitas sehingga naskah ini dapat diselesaikan.
3. Wahyu Prasetyo Utomo, S.Si, M.Si selaku dosen wali atas pengarahan dalam pengambilan mata kuliah.
4. Orang tua yang selalu memberikan doa dan dukungan hingga naskah ini selesai.
5. Semua pihak yang telah membantu selama proses penulisan skripsi dan selama kuliah.

Penulis menyadari bahwa penulisan naskah ini jauh dari kesempurnaan. Penulis menerima kritik dan saran yang membangun dari pembaca untuk meningkatkan kualitas dan perbaikan lebih lanjut.

Surabaya, 25 Mei 2018

Penulis

DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN.....	iv
ABSTRAK	vi
ABSTRACT.....	vii
KATA PENGANTAR.....	viii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR TABEL.....	xv
DAFTAR LAMPIRAN	xvi
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	5
1.3 Tujuan.....	6
1.4 Manfaat.....	6
1.5 Batasan Masalah	6
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	7
2.1 Perkembangan Membran Karbon.....	7
2.2 Struktur dan Mekanisme Transport Membran Karbon ..	10
2.2.1 Struktur Membran Karbon.....	10
2.2.2 Mekanisme transport membran karbon	10
2.3 Pemilihan Material Membran Karbon.....	13
2.4 Metode Sintesis Membran Karbon.....	18
2.5 Karakterisasi	21
2.5.1 <i>X-Ray Diffraction</i> (XRD)	21
2.5.2 Analisa Adsorpsi Desorpsi Gas N ₂ (BET)	24
2.5.3 <i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM)	25
2.6 Uji Perkiraan Kinerja Membran	28

BAB III	METODOLOGI PENELITIAN.....	31
3.1	Alat dan Bahan.....	31
3.1.1	Alat.....	31
3.1.2	Bahan	31
3.2	Prosedur	32
3.2.1	Sintesis Zeolit-Y dan Komposit Karbon-Zeolit ...	32
3.2.2	Karakterisasi Zeolit-Y dan Komposit Karbon-Zeolit	34
3.2.3	Preparasi Larutan Cetak Membran	35
3.2.4	Sintesis Membran Karbon P84 dan P84/KKZ pada <i>Tubular</i> Alumina Berpori	37
3.2.5	Karakterisasi Membran.....	39
3.2.6	Perkiraan Kinerja Pemisahan Gas.....	40
BAB IV	HASIL DAN PEMBAHASAN.....	43
4.1	Sintesis Zeolit-Y dan Komposit Karbon-Zeolit.....	43
4.2	Sintesis Membran <i>Tubular</i> CM P84 dan CM P84/KKZ..	49
4.2.1	Sintering	50
4.2.2	Pelapisan lapisan <i>interlayer</i>	51
4.2.3	<i>Dip-coating</i> CM P84 dan CM P84/KKZ	52
4.2.4	Karakterisasi Membran Karbon.....	55
4.3	Pengaruh Penambahan KKZ Terhadap Kinerja Pemisahan Gas CM P84 dan CM P84/KKZ.....	63
BAB V	KESIMPULAN	71
5.1	Kesimpulan	71
5.2	Saran	71
DAFTAR PUSTAKA.....		73
LAMPIRAN.....		85
BIODATA PENULIS.....		101

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2. 1	Struktur ideal pori dalam material karbon (Steel dan Koros, 2003).....	10
Gambar 2. 2	Mekanisme transportasi pada membran karbon (Hamm dkk., 2017)	11
Gambar 2. 3	Mekanisme <i>molecular sieving</i> (Ismail, dkk., 2011).	11
Gambar 2. 4	Struktur dari Poliimida P84 (Favvas dkk, 2008)..	15
Gambar 2. 5	Prosedur sintesis komposit karbon-zeolit (Nishihara dkk., 2008)	16
Gambar 2. 6	Molekul sukrosa (a) yang dapat masuk ke dalam pori window zeolit-Y, (b) yang tidak dapat masuk ke dalam pori window zeolit-Y (Gunawan, 2015)	17
Gambar 2. 7	Metode <i>dip-coating</i> (Mulder, 1996)	20
Gambar 2. 8	Skema pembentukan komposit membran karbon dengan metode <i>dip-coating</i> (Yin dkk., 2013)	20
Gambar 2. 9	Difraktogram XRD dari (a) komposit karbon-zeolit, (b) zeolit-Y (Youn dkk., 2011).....	22
Gambar 2. 10	Difraktogram WAXRD dari membran komposit CMS/SBA-15 dengan variasi 0 – 5% berat SBA-15 (Tseng dkk., 2011).....	23
Gambar 2. 11	Isoterm adsorpsi nitrogen membran karbon nanokomposit pada 77 K (-196,15°C), sisipan menunjukkan distribusi ukuran pori yang dihitung dengan metode HK (Liu dkk., 2006)	25
Gambar 2. 12	Hasil SEM dari zeolit-Y (Nishihara dan Kyotani, 2012).	26
Gambar 2. 13	Hasil FE-SEM dari membran komposit CMS/SBA-15 <i>cross-section</i> dan tampak permukaan dari (a) dan (b) SPEI-0, (c) dan (d) SPEI-0.5, (e) dan (f) SPEI-1.0, tampak permukaan dari (g) SPEI-3.0, dan (h) SPEI-5.0 (Tseng dkk., 2011)	27

Gambar 2. 14	Pengaruh diameter kinetik pada permeasi gas tunggal pada 200°C pada membran turunan BTESE yang dipreparasi dari sol dengan rasio H ₂ O/BTESE yang berbeda (Nagasawa dkk., 2014)	29
Gambar 2. 15	Pengaruh gas pada permeasi gas tunggal pada membran turunan BTESE dengan rasio H ₂ O/BTESE 120 (Nagasawa dkk., 2014)	30
Gambar 3. 1	Skema <i>dip-coating</i> membran	38
Gambar 3. 2	Diagram pirolisis membran	38
Gambar 3. 3	Proses pencetakan membran datar (Romadiansyah, 2017)	39
Gambar 4. 1	Zeolit-Y	44
Gambar 4. 2	Komposit karbon-zeolit	45
Gambar 4. 3	Difraktogram XRD dari (a) standar JCPDS No. 12-0228, (b) zeolit-Y, (c) komposit karbon-zeolit	46
Gambar 4. 4	Hasil SEM dari (a) zeolit-Y, (b) zeolit-Y yang diperbesar, (c) komposit karbon-zeolit, (d) karbon yang menyelimuti zeolit	47
Gambar 4. 5	Membran karbon yang tidak dapat menempel pada pendukung alumina	49
Gambar 4. 6	Membran karbon pada <i>tubular</i> alumina yang di sintering.....	50
Gambar 4. 7	Mikrograf SEM pada alumina non sintering pada perbesaran (a) 600x dan (b) 1000x serta alumina sesudah sintering pada perbesaran (c) 600x dan (d) 1000x.....	51
Gambar 4. 8	Lapisan <i>interlayer</i> pada <i>tubular</i> alumina (a) sebelum pirolisis dan (b) sesudah pirolisis.....	52
Gambar 4. 9	Hasil pencelupan (a) membran P84 dan (b) membran P84/KKZ (0,1% berat)	53
Gambar 4. 10	Membran <i>tubular</i> (a) CM P84, (b) CM P84/KKZ 0,1%, (c) CM P84/KKZ 0,2%, dan (d) CM P84/KKZ 0,3%	54

Gambar 4. 11	Membran karbon datar film tipis (a) CM P84, (b) CM P84/KKZ 0,1%, (c) CM P84/KKZ 0,2%, dan (d) CM P84/KKZ 0,3%	54
Gambar 4. 12	Difraktogram XRD dari (a) komposit karbon/zeolit-Y, (b) membran karbon P84, (c) CM P84/KKZ (0,1% berat), (d) CM P84/KKZ (0,2% berat), (e) CM P84/KKZ (0,3% berat)	56
Gambar 4. 13	Hasil SEM (1) penampang lintang dan (2) permukaan dari (a) CM P84, (b) CM P84/KKZ (0,1% berat), (c) CM P84/KKZ (0,2% berat), (d) CM P84/KKZ (0,3% berat)	58
Gambar 4. 14	Penampang lintang CM P84/KKZ (0,3% berat) (a) Hasil SEM (b) Hasil SEM-EDS, persebaran unsur pada penampang lintang CM P84/KKZ (0,3% berat) (c) unsur C, (d) unsur O, (e) unsur Al, dan (f) unsur Si	59
Gambar 4. 15	Distribusi pori komposit karbon-zeolit	60
Gambar 4. 16	Distribusi pori pada (a) CM P84, (b) CM P84/KKZ (0,1% berat).....	61
Gambar 4. 17	Distribusi pori pada (a) CM P84/KKZ (0,2% berat), (b) CM P84/KKZ (0,3% berat)	62
Gambar 4. 18	Perubahan relatif permeabilitas CM P84/KKZ terhadap CM P84.....	66
Gambar 4. 19	Perubahan relatif selektivitas CM P84/KKZ terhadap CM P84.....	67
Gambar 4. 20	Pengaruh diameter kinetik gas pada permeasi	67
Gambar 4. 21	Pengaruh temperatur pada perkiraan permeasi gas pada (a) CM P84, (b) CM P84/KKZ (0,1% berat).....	68
Gambar 4. 22	Pengaruh temperatur pada perkiraan permeasi gas pada (a) CM P84/KKZ (0,2% berat), (b) CM P84/KKZ (0,3% berat).....	69
Gambar A. 1	Diagram alir penelitian	85
Gambar A. 2	Skema kerja sintesis zeolit-Y.....	86

Gambar A. 3	Skema kerja sintesis komposit karbon-zeolit	87
Gambar A. 4	Skema kerja preparasi larutan cetak P84	88
Gambar A. 5	Skema kerja preparasi larutan cetak P84 / komposit karbon-zeolit.....	88
Gambar A. 6	Skema kerja sintesis dan karbonisasi membran tubular	89
Gambar A. 7	Skema kerja pencetakan dan karbonisasi membran karbon datar.....	90

DAFTAR TABEL

Tabel 2. 1	Kinerja pemisahan gas pada membran karbon dengan pengisi zeolit dengan variasi penambahan pengisi ...	8
Tabel 2. 2	Kinerja pemisahan gas pada membran karbon	9
Tabel 2. 3	Perbandingan prekursor polimer pada membran karbon	14
Tabel 3. 1	Komposisi larutan cetak membran (dalam 25 mL)	36
Tabel 3. 2	Energi aktivasi secara teori dan massa molekul relatif gas (Shelekhin dkk., 1995).....	42
Tabel 4. 1	Karakteristik pori dari hasil sintesis zeolit-Y dan komposit karbon-zeolit	48
Tabel 4. 2	Karakteristik pori dari CM P84 dan CM P84/KKZ (0,1-0,3% berat)	63
Tabel 4. 3	Parameter yang mempengaruhi perkiraan kinerja pemisahan gas	65
Tabel 4. 4	Permeabilitas gas pada CM P84 dan CMSM P84/KKZ.....	65
Tabel 4. 5	Selektivitas CM P84 dan CM P84/KKZ terhadap gas	66
Tabel 4. 6	Permeabilitas gas pada membran karbon dengan berbagai jenis pengisi.....	70
Tabel 4. 7	Selektivitas membran karbon dengan berbagai jenis pengisi terhadap gas	70
Tabel C. 1	Permeasi pada membran CM P84 dengan variasi suhu	98
Tabel C. 2	Permeasi pada membran CM P84/KKZ (0,1% berat) dengan variasi suhu	98
Tabel C. 3	Permeasi pada membran CM P84/KKZ (0,2% berat) dengan variasi suhu	98
Tabel C. 4	Permeasi pada membran CM P84/KKZ (0,3% berat) dengan variasi suhu	98

DAFTAR LAMPIRAN

LAMPIRAN A : SKEMA KERJA.....	85
LAMPIRAN B : PERHITUNGAN FORMULA ZEOLIT-Y	91
LAMPIRAN C : PERHITUNGAN PERKIRAAN KINERJA MEMBRAN	97

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Pemisahan gas merupakan aplikasi industri terbesar dari teknologi membran dalam 30 tahun terakhir (Baker, 2012). Teknologi membran banyak dipilih karena memiliki keunggulan dibandingkan cara pemisahan gas konvensional seperti distilasi kriogenik dan absorpsi kimia maupun fisika (He dan Hägg, 2012). Keunggulan membran diantaranya ramah lingkungan, mudah dioperasikan, dan konsumsi energi rendah (Takht Ravanchi dkk., 2009). Aplikasi pemisahan gas di industri yaitu penangkapan gas rumah kaca, pemisahan gas helium, pemisahan gas oksigen – nitrogen, dan dehidrasi gas alam (Goh dkk., 2011).

Terdapat dua membran yang sering digunakan dalam aplikasi pemisahan gas, yaitu membran polimer (organik) dan membran anorganik. Membran polimer memiliki kelebihan dalam sintesis dan fabrikasi mudah, harga produksi murah, stabilitas mekanik baik, tetapi memiliki kekurangan yaitu stabilitas kimia dan termal yang rendah, serta ukuran pori yang tidak dapat dikontrol sehingga terjadi kenaikan permeabilitas disertai penurunan selektivitas dalam pemisahan gas, dan sebaliknya (Vinoba dkk., 2017). Hal ini terjadi karena kinerja pemisahan gas membran polimer masih dibawah garis *upper bound* plot Robeson (Robeson, 1991). Sebaliknya, membran anorganik memiliki kelebihan stabilitas kimia, mekanik, dan termal yang baik, ukuran pori yang dapat dikontrol, serta dapat dioperasikan pada kondisi ekstrim yang dapat memperbaiki kinerja pemisahan gas dengan membran polimer. Namun, membran anorganik memiliki kekurangan yaitu rapuh, biaya yang mahal, serta produksi skala besar yang sulit (Vinoba dkk., 2017). Penggunaan membran anorganik menghasilkan permeabilitas dan selektivitas di atas *upper bound* plot Robeson pada penelitian menggunakan membran karbon Matrimid dan P84 (Tin dkk., 2004). Oleh karena itu, dipilih

membran anorganik sebagai membran yang akan diteliti dalam penelitian ini.

Membran anorganik terbagi menjadi dua, yaitu membran padat dan membran berpori. Membran berpori banyak dikembangkan diantaranya membran silika, zeolit, dan karbon (Fuertes dan Centeno, 1998). Membran silika sangat selektif memisahkan hidrogen dari gas lain, tetapi tidak bisa memisahkan molekul gas yang berukuran serupa, seperti O_2 dan N_2 . Membran zeolit dapat memisahkan isomer, tetapi sulit untuk mensintesis membran zeolit luas tanpa keretakan (Hayashi dkk., 1997). Sedangkan membran karbon dapat memiliki kekurangan mudah rapuh, tetapi dapat memisahkan banyak gas, oleh karena itu dipilihlah membran karbon yang memiliki keuntungan lebih dari membran anorganik lainnya (Ismail dan David, 2001).

Dalam pembuatan membran karbon, pendukung berpori digunakan untuk mengatasi membran karbon yang rapuh, seperti keramik atau bersifat logam. Membran yang dihasilkan akan memiliki kekuatan mekanik yang baik (Hamm dkk., 2017). Beberapa pendukung yang biasa digunakan, seperti α -alumina, γ -alumina, karbon makropori, dan logam berpori (Rajagopalan dkk., 2006). Pendukung yang tersedia secara komersial adalah α -alumina (G. Li dkk., 2011; Yin dkk., 2010; Zhou dkk., 2007). α -alumina memiliki diameter pori dalam kisaran $0,3 - 1 \mu m$ (Ismail, Rana, dkk., 2011), sehingga diperlukan modifikasi pendukung agar ukuran rata – rata pori pendukung berkurang (Rajagopalan dkk., 2006) dan membran dapat menempel. Dari beberapa penelitian sebelumnya, dilakukan *dip-coating tubular* dalam sol boehmite γ -AlO(OH) (B. S. Liu dkk., 2008) yang membentuk film dengan ukuran pori lebih kecil (4 nm) atau dengan modifikasi sifat fisik dengan teknik sintering (Wey dkk., 2014). Selain itu, modul *tubular* memiliki kelebihan, yaitu kemungkinan penyumbatan kecil dan mudah dibersihkan (Mulder, 1996), sehingga dalam penelitian ini *tubular* α -alumina diberi perlakuan untuk memodifikasi ukuran porinya agar membran dapat menempel pada pendukung.

Membran karbon disintesis dengan karbonisasi prekursor polimer dengan atmosfer inert atau kondisi vakum. Untuk mensintesis membran karbon dengan kinerja tinggi, ada tiga parameter yang perlu diperhatikan, yaitu: (i) pemilihan prekursor polimer yang merupakan polimer *thermosetting* (polimer yang tidak mengalir sebelum terdekomposisi), seperti poliimida, furfural alkohol, resin fenolik, polivinil klorida, dan lainnya (Barbosa-Coutinho dkk., 2003); (ii) kondisi karbonisasi, seperti laju pemanasan, atmosfer, dan suhu akhir (Geiszler dan Koros, 1996); dan (iii) modifikasi pra atau pasca *treatment*, seperti stabilisasi, aktivasi, maupun oksidasi (J. N. Barsema dkk., 2004).

Poliimida merupakan polimer yang paling stabil dibandingkan polimer lainnya. Poliimida dapat digunakan pada suhu yang lebih tinggi dari 300°C dan terdekomposisi sebelum titik lelehnya tercapai. Poliimida merupakan prekursor yang baik untuk karbon yang bersifat *glassy* karena tidak melalui transisi fasa leleh dan tidak kehilangan bentuknya (Ismail, Rana, dkk., 2011). Poliimida yang digunakan untuk membran karbon adalah P84 (Favvas dkk., 2008; Tin dkk., 2004), Matrimid (Ning dan Koros, 2014; Tin dkk., 2004), dan Kapton (Su dan Lua, 2007). Permeabilitas H₂ dari membran P84 sebesar 8,2 GPU dengan selektivitas H₂/CH₄ 843 (Favvas dkk., 2008), permeabilitas CO₂ dari membran Matrimid sebesar 191 Barrer dengan selektivitas CO₂/CH₄ 169 (Tin dkk., 2004), dan selektivitas O₂/N₂ dari membran Kapton sebesar 17,76. Dari penelitian tersebut, P84 memberikan kinerja selektivitas terbaik. Untuk itu, dalam penelitian ini digunakan P84 sebagai prekursor karbon.

Dalam perkembangannya, kinerja membran tidak hanya bergantung pada pemilihan prekursor karbon dan kondisi pirolisis, sehingga perlu dikembangkan membran karbon komposit untuk meningkatkan permeasi dan selektivitasnya yaitu dengan menambahkan senyawa anorganik ditambahkan ke struktur karbon membran, yaitu zeolit (G. Li dkk., 2011), silika (Tseng dkk., 2011), dan *carbon molecular sieve* (CMS). Peningkatan permeabilitas pada karbon membran dipengaruhi adanya keteraturan pori pada

pengisi anorganik dan peningkatan selektivitas dipengaruhi adanya mikroporositas. Penelitian Barsema dkk., (2003; 2005) melakukan dispersi nanopartikel Ag ke prekursor P84 dan SPEEK dan mencapai nilai selektivitas O_2 / N_2 yang lebih tinggi dari 8,9 menjadi 13,5; peningkatan selektivitas pasangan gas yang diamati dikaitkan dengan jalur difusi selektif yang terjadi di sepanjang permukaan nanopartikel perak. Material pengisi yang menarik untuk diteliti adalah zeolit (G. Li dkk., 2011; Q. Liu dkk., 2006; Yin dkk., 2013) dimana zeolit memiliki kestabilan termal yang baik dan menyediakan jalur difusi transport untuk molekul gas (Q. Liu dkk., 2006). Hasil dari membran komposit karbon/zeolit ini menunjukkan kombinasi dari kelebihan membran karbon seperti distribusi pori sempit dan kecil dengan membran zeolit seperti jalur difusi yang berkurang dan interaksi kuat dengan molekul permeat (G. Li dkk., 2011). Namun, pengisi anorganik seperti zeolit dapat menimbulkan keretakan karena pembentukan pemisahan fasa atau keretakan mikro pada batas antarmuka pengisi yang terdispersi pada matriks membran (B. Zhang dkk., 2014), sehingga diperlukan material yang dapat meningkatkan kompabilitas dengan karbon, diantaranya silika yang dapat meningkatkan fluks gas tanpa menurunkan selektivitasnya (Tseng dkk., 2011), CMS yang memiliki struktur pori yang homogen, sehingga dapat meningkatkan kinerja pemisahan gas (X. Zhang dkk., 2006), dan OMC (*Ordered Mesoporous Carbon*) yang memiliki struktur pori teratur, sehingga dapat meningkatkan difusi gas melalui material karbon (B. Zhang dkk., 2014). Kesamaan sifat dengan karbon menyebabkan kompabilitas antara pengisi dan material karbon meningkat, sehingga dapat dihasilkan pengisi yang memiliki sifat yang lebih baik dengan mengombinasikan zeolit dengan karbon.

Komposit karbon-zeolit merupakan modifikasi material yang dikembangkan untuk menjadi pengisi karbon membran berdasarkan kelebihan sifat material yang sudah ada sebelumnya dimana memiliki kompabilitas dengan karbon serta memiliki keteraturan pori dan mikroporositas. Komposit karbon-zeolit merupakan material yang memiliki bentuk teratur seperti zeolit-Y

yang digunakan sebagai templat. Komposit karbon-zeolit yang kemudian dicuci dengan asam untuk penghilangan templatnya dan menghasilkan karbon tertemplat zeolit (KTZ) telah berhasil disintesis sebelumnya oleh Kayadoe (2013) dan Agustina (2013). Material komposit karbon-zeolit ini belum pernah digunakan sebagai pengisi pada membran karbon, sehingga dalam penelitian ini dilakukan sintesis membran karbon dengan komposit karbon-zeolit sebagai pengisi.

Perkiraan kinerja membran diperlukan untuk mengetahui bagaimana permeabilitas dan selektivitas yang dihasilkan. Perkiraan kinerja dapat dihitung dengan model translasi gas yang dimodifikasi (Nagasawa dkk., 2014). Pada penelitian tersebut berhasil diperkirakan permeasi gas melalui membran organosilika mikropori dan dapat diketahui perkiraan mekanisme transport gas yang terjadi. Dalam penelitian ini juga akan diprediksikan bagaimana kinerja membran karbon yang dihasilkan serta perkiraan mekanisme transport gas yang terjadi berdasarkan kinerja pemisahan gasnya.

Oleh karena itu, pada penelitian ini dilakukan modifikasi berupa sintering dan pelapisan *interlayer* pada pendukung *tubular* α -alumina untuk memperkecil ukuran pori, penambahan pengisi komposit karbon-zeolit pada membran karbon, serta dilakukan perkiraan kinerja pemisahan gas dari membran yang dihasilkan.

1.2 Rumusan Masalah

Modifikasi pada *tubular* α -alumina diteliti untuk mengetahui apakah perlakuan sintering dan pelapisan *interlayer* dapat memperkecil ukuran pori pada pendukung sehingga membran dapat menempel. Variasi jumlah penambahan komposit karbon-zeolit sebagai pengisi membran karbon diteliti untuk menghasilkan membran karbon P84 / komposit karbon-zeolit dengan kinerja tinggi. Oleh karena itu, perlu disintesis dan dipelajari kinerja pemisahan gas membran karbon P84 / komposit karbon-zeolit dengan modifikasi pada *tubular* α -alumina.

1.3 Tujuan

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk menghasilkan membran karbon *tubular* P84 / komposit karbon-zeolit dengan perlakuan sintering dan pelapisan *interlayer* pada *tubular* α -alumina agar membran dapat menempel pada pendukung serta mempelajari kinerja pemisahan gas yang akan dihasilkan.

1.4 Manfaat

Hasil dari penelitian ini diharapkan dapat memberikan kontribusi pada pengembangan material pengisi membran karbon untuk pemisahan gas dan perlakuan yang sesuai pada *tubular* α -alumina agar membran dapat menempel pada pendukung.

1.5 Batasan Masalah

Pada penelitian ini, membran karbon disintesis dengan metode *dip-coating* dengan perlakuan sintering dan pelapisan *interlayer* pada *tubular* α -alumina yang akan digunakan sebagai pendukung. Material yang digunakan pada membran karbon terdiri dari komposit karbon-zeolit sebagai pengisi dan P84-kopolimida sebagai matriks polimer. Pengaruh komposit karbon-zeolit pada karakteristik membran karbon P84 / komposit karbon-zeolit dipelajari menggunakan XRD, SEM, dan adsorpsi-desorpsi N₂, sedangkan pengaruh komposit karbon-zeolit pada kinerja pemisahan gas pada membran karbon / komposit karbon-zeolit dipelajari menggunakan perkiraan kinerja pemisahan gas yang akan dihasilkan.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Perkembangan Membran Karbon

Membran didefinisikan sebagai interfasa yang menjadi penghalang selektif antara dua fasa (Ulbricht, 2006). Membran dapat memiliki ketebalan, struktur, dan cara transport yang berbeda. Membran dapat berupa membran tipis maupun tebal, strukturnya homogen maupun heterogen, dan terdapat transport aktif dan transport pasif yang digerakkan oleh tekanan, konsentrasi, maupun perbedaan suhu (Mulder, 1996). Perkembangan teknologi membran untuk pemisahan gas 30 tahun terakhir. Teknologi membran memiliki beberapa keunggulan dibandingkan teknik pemisahan konvensional (seperti *pressure swing adsorption* dan distilasi kriogenik) yang membutuhkan banyak energi (Carta, 2015), yaitu konsumsi energi rendah, hemat biaya, dan fleksibel dalam operasionalnya (Vinoba dkk., 2017).

Membran polimer merupakan membran yang memiliki sintesis dan fabrikasi mudah, biaya produksi rendah, tetapi memiliki kekurangan dalam stabilitas kimia dan termal yang rendah. Untuk itu, dikembangkan membran anorganik yang memiliki kelebihan dalam stabilitas kimia, mekanik, dan termal yang baik, ukuran pori yang dapat dikontrol, serta dapat dioperasikan pada kondisi ekstrim yang dapat memperbaiki kinerja pemisahan gas dengan membran polimer (Vinoba dkk., 2017). Ada beberapa jenis membran anorganik, diantaranya silika (Kosinov dkk., 2014), zeolit (Fuertes dan Centeno, 1998), dan karbon (Fu dkk., 2017). Membran karbon dipilih karena dapat memisahkan banyak gas dibandingkan membran silika maupun membran zeolit.

Komposisi membran karbon terus dikembangkan untuk meningkatkan permeasi dan selektivitasnya yaitu berupa membran karbon komposit, dimana senyawa anorganik ditambahkan ke

struktur membran karbon. Material pengisi yang menarik untuk diteliti adalah zeolit (G. Li dkk., 2011; Q. Liu dkk., 2006; Yin dkk., 2013) dimana zeolit memiliki kestabilan termal yang baik dan menyediakan jalur difusi transport untuk molekul gas (Q. Liu dkk., 2006). Hasil dari membran komposit karbon/zeolit ini menunjukkan kombinasi dari kelebihan membran karbon seperti distribusi pori sempit dan kecil dengan membran zeolit seperti jalur difusi yang berkurang dan interaksi kuat dengan molekul permeat (G. Li dkk., 2011). Selain itu, dilakukan variasi jumlah pengisi pada membran karbon dan dihasilkan permeabilitas dan selektivitas yang lebih baik dengan adanya variasi pengisi, seperti yang ditunjukkan pada Tabel 2.1.

Tabel 2. 1 Kinerja pemisahan gas pada membran karbon dengan pengisi zeolit dengan variasi penambahan pengisi

Komposisi Membran	Gas	Banyak pengisi (% berat)	Kinerja Membran		Pustaka
			Permeabilitas	Selektivitas	
PFA/ Zeolit-T	H ₂ /CH ₄	0	P _{H2} = 778 ×10 ⁻¹⁰ mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹	α = 35,7	(Yin dkk., 2013)
		1	P _{H2} = 256 ×10 ⁻¹⁰ mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹	α = 52,2	
		2	P _{H2} = 87,9 ×10 ⁻¹⁰ mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹	α = 103	
		3	P _{H2} = 97,4 ×10 ⁻¹⁰ mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹	α = 93,7	
Resin fenolik/ SAPO-34	CO ₂ / CH ₄	0	P _{CO2} = 14 ×10 ⁻⁸ mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹	α = 50	(G. Li dkk., 2011)
		2	P _{CO2} = 8,7 ×10 ⁻⁸ mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹	α = 87	
		4	P _{CO2} = 63 ×10 ⁻⁸ mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹	α = 8,8	
PAA/ ZSM-5	O ₂ / N ₂	0	P _{O2} = 2,21 barrer	α = 13,8	(Q. Liu dkk., 2006)
		4,76	P _{O2} = 70 barrer	α = 12	
		9,09	P _{O2} = 431 barrer	α = 14,4	
		16,7	P _{O2} = 499 barrer	α = 12,6	

(PFA = polyfurfuryl alcohol, PAA = polyamic acid)

Penambahan pengisi pada membran karbon komposit menyebabkan adanya kenaikan permeabilitas dan selektivitas. Namun, penambahan material anorganik pada membran dapat menyebabkan keretakan pada permukaan membran karena pembentukan fasa pemisah / retakan kecil sepanjang pembatas dari fasa pengisi dalam matriks karbon. Untuk itu diperlukan pengisi yang memiliki kompatibilitas dengan matriks karbon. Beberapa pengisi yang memiliki kemiripan sifat dengan karbon adalah silica, CMS, dan OMC. Kompatibilitas sifat pengisi ini dapat meningkatkan permeabilitas dan selektivitas membran yang dihasilkan, seperti pada Tabel 2.2

Tabel 2. 2 Kinerja pemisahan gas pada membran karbon

Komposisi Membran	Gas	Kinerja Membran		Pustaka
		Polimer	Polimer/pengisi	
CMS /SBA-15	H ₂ /N ₂	$\alpha = 6,1$ P _{H₂} = 298,1 barrer	$\alpha = 75,0$ P _{H₂} = 667,5 barrer	(Tseng dkk., 2011)
PFNR/ CMS	H ₂ /CH ₄	$\alpha = 300,91$ P _{H₂} = 231,9 mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹ × 10 ¹⁰	$\alpha = 504,93$ P _{H₂} = 23,68 mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹ × 10 ¹⁰	(X. Zhang dkk., 2006)
BTDA- ODA/OMC	CO ₂ /N ₂	$\alpha = 17,1$ P _{CO₂} = 86,3 barrer	$\alpha = 31,4$ P _{CO₂} = 1289,6 barrer	(B. Zhang dkk., 2014)

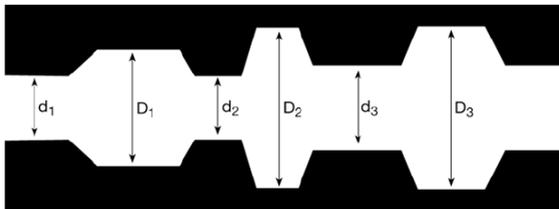
(PI/ZSM-5 = polyimide/ZSM-5; PFNR/CMS = *phenol formaldehyde novolac resin/ carbon molecular sieve*; BTDA-ODA/OMC = *benzophenone-3, 3', 4, 4'-tetracarboxylic acid dianhydride- 4, 4'-oxydianiline / ordered mesoporous carbon*)

Oleh karena itu, di dalam penelitian ini disintesis membran karbon dengan penambahan pengisi dari kombinasi zeolit dan karbon dengan variasi jumlah pengisi.

2.2 Struktur dan Mekanisme Transport Membran Karbon

2.2.1 Struktur Membran Karbon

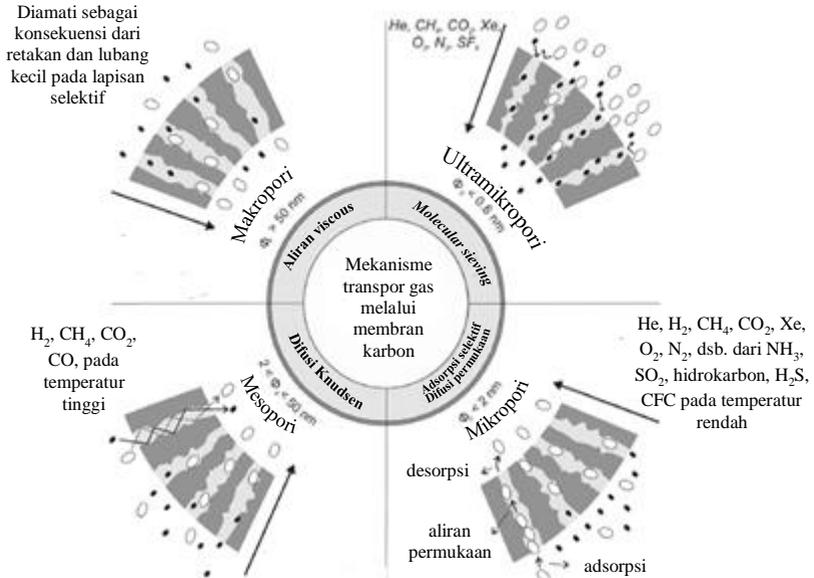
Struktur ideal pori dalam material karbon ditunjukkan pada Gambar 2.1. Mulut pori "d" sering disebut sebagai ultra-mikropori ($<10 \text{ \AA}$) yang memungkinkan *molecular sieving* dari molekul yang mengalami penetrasi, sedangkan mikropori yang lebih besar, "D" dari material ($6-20 \text{ \AA}$) dapat memungkinkan difusi molekul gas terjadi melalui bahan karbon (T. A. Centeno dan Fuertes, 2001; Steel dan Koros, 2005). Oleh karena itu, apabila material karbon disiapkan dengan baik mampu secara bersamaan menunjukkan kemampuan untuk melakukan *molecular sieving* dan juga memungkinkan fluks yang sangat tinggi dari molekul yang menembus melalui material (Steel dan Koros, 2003).



Gambar 2. 1 Struktur ideal pori dalam material karbon (Steel dan Koros, 2003)

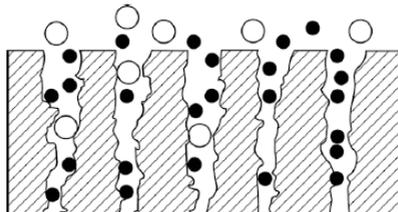
2.2.2 Mekanisme transport membran karbon

Transfer massa gas melalui membran berpori dapat melibatkan beberapa proses tergantung pada struktur pori dan padatan (Bird, 1981). Ada empat mekanisme transport yang berbeda: aliran Poiseuille; Difusi Knudsen; kondensasi parsial / difusi kapiler / adsorpsi selektif dan molecular sieving (Hsieh, 1988; Rao dan Sircar, 1993) seperti ditunjukkan pada Gambar 2.2.



Gambar 2. 2 Mekanisme transportasi pada membran karbon (Hamm dkk., 2017)

Mekanisme transportasi yang ditunjukkan oleh sebagian besar membran karbon adalah mekanisme *molekular sieving* seperti ditunjukkan pada Gambar 2.3. Membran karbon mengandung konstiksi dalam matriks karbon, yang mendekati dimensi molekuler spesi yang teradsorpsi (Jones dan Koros, 1995).



Gambar 2. 3 Mekanisme *molekular sieving* (Ismail, dkk., 2011)

Dengan cara ini, mereka dapat memisahkan molekul gas dengan ukuran yang serupa secara efektif. Menurut mekanisme ini, pemisahan ini disebabkan oleh pelepasan molekul campuran gas yang lebih kecil melalui pori-pori sementara molekul yang lebih besar terhambat. Ini menunjukkan selektivitas dan permeabilitas yang tinggi untuk komponen campuran gas yang lebih kecil (Rao dan Sircar, 1993). Matriks karbon menunjukkan bahwa permeasi melalui membran karbon dapat dikaitkan dengan sistem pori yang terdiri dari bukaan yang relatif luas dengan konstiksi sempit. Bukaan tersebut berkontribusi besar terhadap volume pori-pori dan dengan demikian bertanggung jawab atas kapasitas adsorpsi, sementara konstiksi bertanggung jawab atas stereoselektivitas penetrasi pori-pori oleh molekul induk dan untuk kinetika penetrasi (Koresh dan Soffer, 1987). Oleh karena itu, difusivitas gas dalam CMS dapat berubah secara tiba-tiba tergantung pada ukuran dan bentuk molekul karena CMS memiliki ukuran pori mendekati dimensi molekul gas (T. Centeno dan Fuertes, 1999).

Membran karbon merupakan teknologi yang menjanjikan untuk pemisahan gas, baik dari segi sifat pemisahan dan stabilitas. Saringan molekuler ini adalah padatan berpori yang mengandung konstiksi apertur yang mendekati dimensi molekuler dari molekul gas difusi. Pada konstiksi ini, energi interaksi antara molekul dan karbon terdiri dari interaksi dispersif. Ketika pembukaan menjadi cukup kecil dibandingkan dengan ukuran molekul yang berdifusi, kekuatan mendominasi dan molekul memerlukan energi aktivasi untuk melewati konstiksi. Di daerah difusi yang diaktifkan ini, molekul dengan sedikit perbedaan ukuran dapat dipisahkan secara efektif melalui *molecular sieving* (Jones dan Koros, 1994). Oleh karena itu, mekanisme permeasi gas dan serapan melalui padatan berpori berhubungan erat dengan luas permukaan internal dan, dimensi pori-pori dan sifat permukaan padatan, dan bukan sifat bulk padat seperti pada polimer (Koresh dan Soffer, 1987).

Membran CMS dengan diameter pori 3-5 Å memiliki faktor pemisahan ideal, berkisar antara 4 sampai lebih dari 170 untuk berbagai gas (Hsieh, 1988). Karakteristik permeasi membran karbon saringan molekuler dapat bervariasi dengan mengubah parameter perlakuan suhu tinggi (Koresh dan Soffer, 1986). Mekanisme transportasi membran karbon lainnya adalah mekanisme difusi adsorpsi selektif. Membran memisahkan gas yang tidak dapat diserap dari gas yang dapat diserap dengan mudah (O_2 , N_2 , CH_4) dari gas yang dapat teradsorpsi, seperti NH_3 , SO_2 , H_2S dan CFC.

2.3 Pemilihan Material Membran Karbon

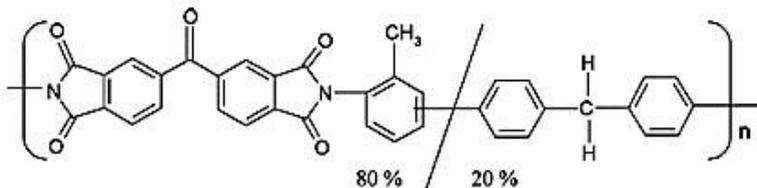
Ada beberapa faktor yang menentukan kinerja pemisahan membran karbon. Membran karbon dengan efek pengayak (*Carbon Molecular Sieve Membrane* atau *CMSM*) disintesis dengan karbonisasi prekursor polimer dengan atmosfer inert atau kondisi vakum. Untuk mensintesis membran karbon dengan kinerja tinggi, ada tiga parameter yang perlu diperhatikan, yaitu: (i) pemilihan prekursor polimer yang merupakan polimer termosetting (polimer yang tidak mengalir sebelum terdekomposisi), seperti poliimida, furfural alkohol, resin fenolik, polivinil klorida, dan lainnya (Barbosa-Coutinho dkk., 2003); (ii) kondisi karbonisasi, seperti laju pemanasan, atmosfer, dan suhu akhir (Geiszler dan Koros, 1996); dan (iii) modifikasi pra atau pasca *treatment*, seperti stabilisasi, aktivasi, maupun oksidasi (J. N. Barsema dkk., 2004).

Sifat prekursor polimer akan mempengaruhi kinerja membran yang dihasilkan. Selain memiliki ketahanan terhadap suhu tinggi, polimer termosetting tidak mencair atau melunak pada tahap pirolisis dan tidak menyebabkan lubang atau keretakan setelah pirolisis (Ismail dkk., 2011). Saat ini bahan polimer yang digunakan adalah poliimida dan turunannya, resin fenolik, polifurfural alkohol, resin fenol formaldehida, dan lain sebagainya seperti pada Tabel 2.3.

Tabel 2. 3 Perbandingan prekursor polimer pada membran karbon

Prekursor polimer	Sifat	Referensi
Poliimida	<ul style="list-style-type: none"> • Mekanisme transpor gas mengikuti <i>molecular sieving</i> • Baik untuk pemisahan banyak gas 	(Ning dan Koros, 2014; Tin dkk., 2004)
Polieterimida (PEI)	<ul style="list-style-type: none"> • Stabilitas kimia dan termal baik • Yield karbon tinggi • Baik untuk pemisahan CO₂/CH₄ 	(Tseng dkk., 2012)
Poliakrilonitril (PAN)	<ul style="list-style-type: none"> • Selektivitas O₂/N₂ rendah 	(David dan Ismail, 2003)
Resin fenolik	<ul style="list-style-type: none"> • Murah • Baik untuk pemisahan gas hidrokarbon 	(Teixeira dkk., 2011)
Polifurfuril alkohol (PFA)	<ul style="list-style-type: none"> • Struktur molekul dan mekanisme pembentukan sederhana • Hanya untuk membran dengan pendukung • Baik untuk pemisahan O₂/N₂ 	(Anderson dkk., 2008)
Campuran polimer	<ul style="list-style-type: none"> • Campuran 2 polimer dengan sifat termal berbeda (PPO/PVP, PEI/PVP) • Meningkatkan permeabilitas gas 	(Hosseini dan Chung, 2009)

Poliimida merupakan prekursor yang paling banyak dipakai dalam sintesis membran karbon karena sifat fisik yang baik dan komposisi kimia yang dapat diatur berdasarkan perbedaan struktur molekul yang terdiri dari monomer dianhidrida dan diamina. P84, ko-polimimida 3,3', 4,4'-benzofenon tetrakarboxilat dianhidrida dengan 80% toluenediisocyanate dan 20% methylphenylenediisocyanate (BTDA-TDI / MDI), memiliki suhu transisi gelas tinggi (T_g) 315°C , ketahanan yang baik terhadap banyak pelarut organik termasuk toluena, hidrokarbon, alkohol dan keton, serta ketahanan yang baik terhadap berbagai kondisi pH (Ba dkk., 2009), sehingga dalam penelitian ini digunakan P84 untuk membran karbon dengan pengisi komposit karbon-zeolit untuk menghasilkan kinerja membran yang baik dalam pemisahan gas. Struktur P84 terdapat pada Gambar 2.4.



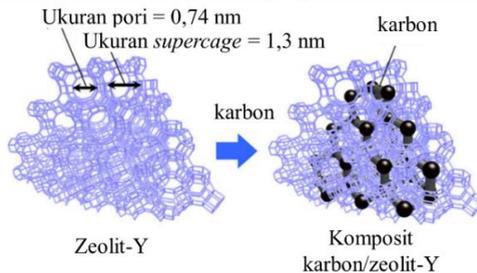
Gambar 2. 4 Struktur dari Poliimida P84 (Favvas dkk, 2008)

P84 merupakan material yang cukup menarik dalam pembuatan karbon membran, karena memiliki kombinasi selektivitas dan permeabilitas yang baik serta mudah dalam proses sintesisnya (J. N. Barsema dkk., 2003; Sazali dkk., 2017), dimana nilai permeabilitas H_2 dan selektivitas H_2/N_2 secara berturut-turut dapat mencapai 1399,66 GPU dan 434,68. Komposisi P84 yang digunakan dalam penelitian ini 12% (B. Zhang dkk., 2014).

Faktor lain yang dapat meningkatkan kinerja pemisahan gas pada karbon membran adalah pemilihan material pengisi. Material anorganik yang pernah diteliti untuk pengisi komposit karbon membran adalah silika, CMS, dan OMC. Silika dapat meningkatkan fluks gas tanpa menurunkan selektivitasnya (Tseng

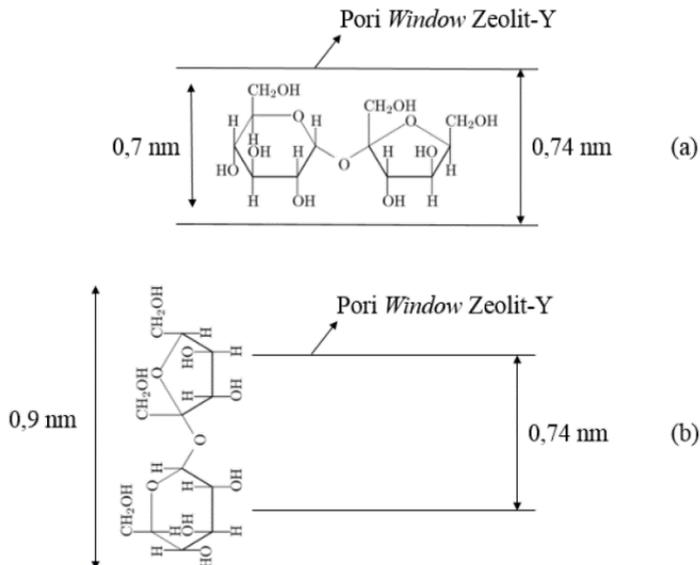
dkk., 2011), CMS memiliki struktur pori yang homogen yang dapat meningkatkan kinerja pemisahan gas (X. Zhang dkk., 2006), dan OMC (*Ordered Mesoporous Carbon*) yang memiliki struktur pori teratur yang dapat meningkatkan difusi gas melalui material karbon (B. Zhang dkk., 2014). Sehingga, dikembangkan material baru yang merupakan modifikasi dari kelebihan ketiga bahan yang sudah ada. Variasi komposisi pengisi yang ditambahkan sebesar 0-0,3%, mengacu pada penelitian sebelumnya yang menggunakan variasi penambahan pengisi dari 0,1% dan kinerja membran menurun ketika penambahan 0,4% ke atas (Zulhairun dkk., 2017).

Komposit karbon-zeolit merupakan material karbon jenis baru yang unik dan berpotensi serta belum digunakan sebagai pengisi pada karbon membran. Komposit karbon-zeolit disintesis menggunakan zeolit sebagai templat dan prekursor karbon dengan metode impregnasi. Salah satu jenis zeolit yang sering digunakan sebagai templat adalah zeolit-Y, karena sangat murah dan telah diproduksi dalam skala industri dan prekursor karbon yang dapat digunakan adalah sukrosa, karena memiliki ukuran molekul $0,7 \times 0,9$ nm (Ramm dkk., 1982). Ukuran molekul dari sukrosa sesuai dengan ukuran pori dari zeolit-Y, sehingga molekul sukrosa dapat masuk ke dalam pori dari zeolit-Y (0,74 nm) (Vinoba dkk., 2017). Prosedur sintesis komposit karbon-zeolit secara umum ditunjukkan oleh Gambar 2.5.



Gambar 2. 5 Prosedur sintesis komposit karbon-zeolit (Nishihara dkk., 2008)

Saat proses sintesis komposit karbon-zeolit terdapat kemungkinan karbon tidak dapat masuk ke dalam pori dari zeolit-Y seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 2.5. Karbon tersebut akan menghalangi karbon lain untuk masuk ke dalam pori zeolit-Y, sehingga karbon dapat membentuk lapisan rapat pada permukaan luar kristal zeolit-Y sebelum pori terisi penuh oleh karbon.



Gambar 2. 6 Molekul sukrosa (a) yang dapat masuk ke dalam pori window zeolit-Y, (b) yang tidak dapat masuk ke dalam pori window zeolit-Y (Gunawan, 2015)

Komposit karbon-zeolit yang berhasil disintesis menggunakan metode impregnasi ditunjukkan pada penelitian yang dilakukan oleh Kayadoe (2013) dan Agustina (2013). Namun, komposit karbon-zeolit belum pernah dipublikasikan untuk pengisi karbon membran. Komposit karbon-zeolit yang memiliki struktur seperti zeolit-Y diharapkan dapat meningkatkan permeabilitas dan selektivitas pada membran karbon.

2.4 Metode Sintesis Membran Karbon

Membran karbon tanpa atau dengan pendukung disintesis bergantung pada aplikasi yang diinginkan. Membran tanpa *pendukung* biasanya berupa film datar, serat berongga, dan *tubular* kapiler, sementara membran yang pendukung bisa berbentuk datar atau berbentuk *tubular*, tergantung bentuk pendukung yang digunakan. Beberapa pendukung yang komersial digunakan antara lain α -alumina, γ -alumina, karbon makropori, dan logam berpori (Rajagopalan dkk., 2006). Pendukung tersebut biasanya dilapisi dengan lapisan tipis dan seragam dari prekursor polimer untuk karbonisasi atau pirolisa berikutnya. Preparasi lapisan ini menggunakan berbagai teknik seperti *ultrasonic deposition*, *dip-coating*, *vapor deposition*, *spin-coating*, dan *spray coating* (He dan Hägg, 2012).

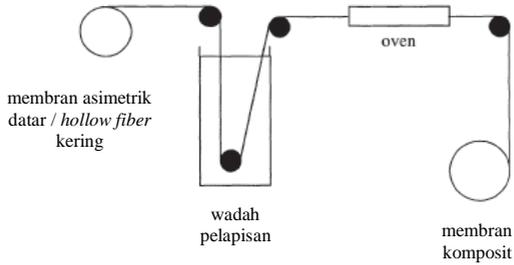
Membran dengan prinsip *self-supported* memiliki kekurangan dalam kekuatan mekanik lemah dalam aplikasi industri (Tseng dkk., 2011). Membran dengan lapisan tipis untuk pemisahan disertai pendukung dapat mengatasi masalah tersebut. Lapisan tipis karbon/NaA (Zhou dkk., 2007) menunjukkan selektivitas ideal CO_2/N_2 sebesar 6,04 dan permeasi CO_2 sebesar $3,39 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$. Membran karbon/zeolit-L (Yin dkk., 2010) menunjukkan selektivitas ideal CO_2/CH_4 sebesar 35,75 pada suhu ruang dan permeasi CO_2 sebesar $5,72 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$. Membran komposit mikropori tipis karbon/SAPO-34 (Li dkk., 2011) menunjukkan selektivitas ideal CO_2/CH_4 sebesar 87 pada suhu ruang dan permeasi CO_2 sebesar $8,7 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ pada 298 K. Untuk itu, dalam penelitian ini digunakan α -alumina sebagai pendukung (Sazali dkk., 2017).

Ukuran pori alumina yang terlalu besar ini memiliki permukaan yang kasar sehingga menyebabkan membran karbon yang memiliki kualitas rendah karena munculnya defek permukaan ketika pembentukan lapisan selektif. Dari masalah yang timbul tersebut, diperlukan pendukung dengan ukuran pori lebih kecil.

Tetapi biaya fabrikasi pendukung yang mahal merupakan masalah yang ditimbulkan dalam memproduksi membran komersial. Untuk itu diperlukan modifikasi sebagai solusi dalam mengatasi masalah tersebut.

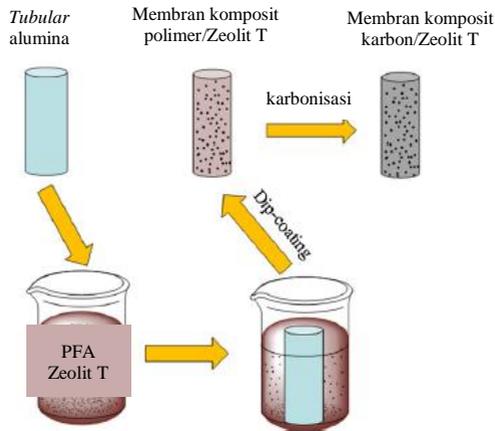
Beberapa modifikasi yang pernah dilakukan diantaranya adalah *dip-coating tubular* dalam sol boehmite γ -AlO(OH) (B. S. Liu dkk., 2008) yang membentuk film dengan ukuran pori lebih kecil (4 nm) atau dengan modifikasi sifat fisik dengan teknik sintering (Wey dkk., 2014). Untuk membuat membran menempel pada pendukung, perlu dilakukan proses sintering dan penambahan *interlayer*. Sintering pada pendukung membran berfungsi untuk densifikasi pendukung. Temperatur sintering sangat menentukan kerapatan pendukung dan mempengaruhi struktur porinya. Temperatur sintering bervariasi, mulai dari 900-1500°C. Pada penelitian ini menggunakan suhu sintering 900°C dengan waktu *holding* 2 jam (Tseng dkk., 2012). Selain itu, penambahan *interlayer* digunakan sebagai jembatan untuk menghubungkan lapisan membran dengan pendukung dengan improvisasi adhesi antarmuka antara membran dan pendukung. *Ordered mesoporous carbon* (OMC) menjadi *interlayer* yang baik sebagai jembatan karena struktur mesopori yang seragam, distribusi pori sempit, dan luas permukaan tinggi (L. Li dkk., 2014). Pada penelitian ini digunakan campuran larutan sukrosa dan asam sulfat encer sebagai *interlayer*.

Dip-coating merupakan teknik sederhana untuk sintesis membran komposit dengan lapisan yang tipis dan rapat. Membran yang dihasilkan biasa digunakan untuk *reverse osmosis*, pemisahan gas, dan pervinginasi. Setelah *dip-coating*, membran dikeringkan untuk menghilangkan pelarut. Polimer yang dilarutkan pada pelarut dicetak pada pendukung yang sesuai. Pelarut diuapkan untuk membentuk membran *rapat* yang homogen (Mulder, 1996). Prinsip teknik *dip-coating* ditunjukkan oleh Gambar 2.7.



Gambar 2.7 Metode *dip-coating* (Mulder, 1996)

Pada penelitian ini, sintesis membran karbon menggunakan metode *dip-coating* dengan pendukung *tubular alumina* dilanjutkan dengan proses pirolisis (Yin dkk., 2013). Skema pembentukan komposit membran karbon ditunjukkan pada Gambar 2.8.



Gambar 2.8 Skema pembentukan komposit membran karbon dengan metode *dip-coating* (Yin dkk., 2013)

2.5 Karakterisasi

2.5.1 X-Ray Diffraction (XRD)

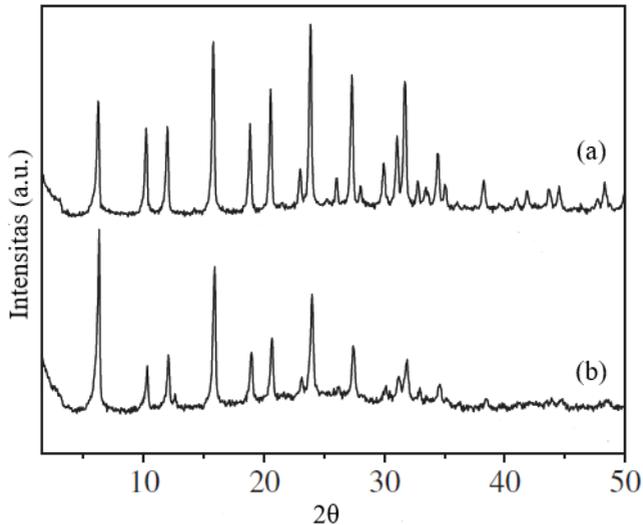
X-Ray Diffraction digunakan untuk menganalisis komposisi unsur dan struktur kristal suatu bahan. Jika berkas sinar-X monokromatik menumbuk suatu material, maka sinar-X akan dipantulkan oleh atom – atom penyusun material tersebut. Apabila atom – atom pada material tersebut tersusun dengan rapi dan berulang seperti pada material kristalin, maka akan diperoleh pantulan secara berulang serta mengikuti prinsip difraksi sinar tampak oleh cahaya sempit. Berkas sinar yang dipantulkan akan memenuhi Hukum Bragg yang ditunjukkan oleh persamaan 2.1.

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.1)$$

Dimana n adalah orde difraksi, d adalah jarak antar bidang pemantul, λ adalah panjang gelombang sinar X dan θ adalah sudut pantulan (Prasetyoko dkk., 2016).

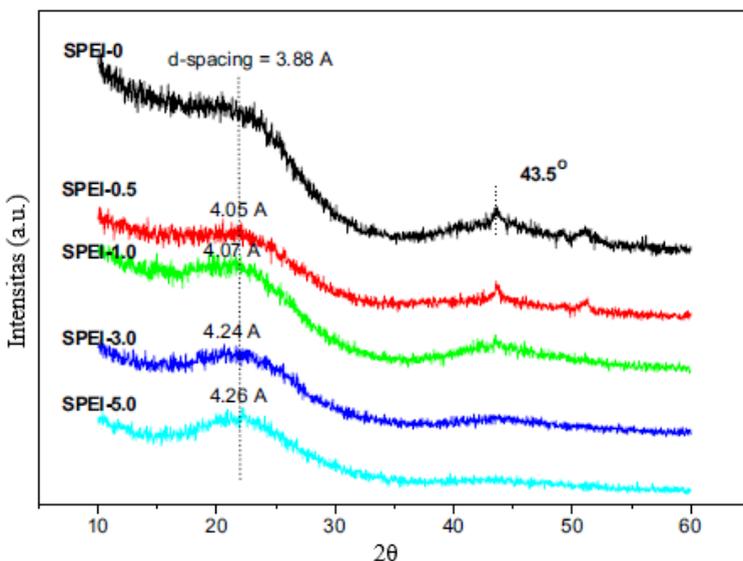
Intensitas puncak – puncak difraksi dikontrol oleh atom penyusun kristal dan jumlah bidang kristal yang memantulkan sinar-X. Elektron – elektron dari atom penyusun kristal akan memantulkan dan membelokkan sinar-X yang menimpa atom penyusun kristal. Semakin banyak dan rapat elektron pada atom penyusun kristal menyebabkan sinar-X yang dipantulkan semakin banyak. Semakin besar jumlah bidang yang memantulkan sinar maka semakin besar pula intensitas sinar-X yang dipantulkan, sehingga sinar-X dapat menentukan tingkat kekristalan dari suatu bahan (Prasetyoko dkk., 2016).

Saat proses karakterisasi, sinar-X yang dipakai pada umumnya adalah radiasi Cu-K α dengan panjang gelombang 1,54 Å. Gambar 2.9 merupakan hasil difraktogram XRD dari komposit karbon-zeolit dan zeolit-Y.



Gambar 2. 9 Difraktogram XRD dari (a) komposit karbon-zeolit, (b) zeolit-Y (Youn dkk., 2011)

Pada difraktogram XRD dari zeolit-Y memiliki puncak tajam dengan intensitas tertinggi pada $2\theta = 6^\circ$ (111) yang merupakan puncak khas dari zeolit-Y mengecil ketika proses pengisian karbon, tetapi intensitas dari puncak lain tidak terlalu banyak berubah (Youn dkk., 2011). Difraktogram dari komposit karbon-zeolit juga memiliki puncak khas dari zeolit-Y, hal tersebut menunjukkan bahwa sintesis komposit karbon-zeolit berhasil (Nishihara dan Kyotani, 2012).



Gambar 2. 10 Difraktogram WAXRD dari membran komposit CMS/SBA-15 dengan variasi 0 – 5% berat SBA-15 (Tseng dkk., 2011)

Pola XRD pada membran pernah diteliti oleh Tseng dkk (2011). Difraktogram WAXRD digunakan untuk membandingkan derajat dari perbedaan susunan struktur karbon (Kim dkk., 2004). Pada Gambar 2.10, puncak lebar dan puncak tajam kecil untuk membran SPEI-0 (CMS murni) diamati pada 21.5° and 43.5° . Nilai jarak d dari 3.88 \AA (pada $2\theta = 23.2^\circ$) mirip seperti nilai referensi 3.58 \AA berasal dari membran CMS turunan PEI dibawah kondisi yang sama (Jung dkk., 2007). Adanya puncak pada $2\theta = 43.5^\circ$ merepresentasikan jarak karbon-karbon pada bidang grafitik (Kim dkk., 2004). Ketika pengisi SBA-15 meningkat, nilai jarak d dari puncak lebar meningkat dan puncak tajam kecil pada $2\theta = 43.5^\circ$ melebar. Hal ini menunjukkan matriks karbon berubah menjadi struktur berpori (atau ultramikropori). Dari hasil WAXRD, membran komposit CMS/SBA-15 menunjukkan jarak *interlayer* yang meningkat karena adanya SBA-15. Secara umum, jarak d

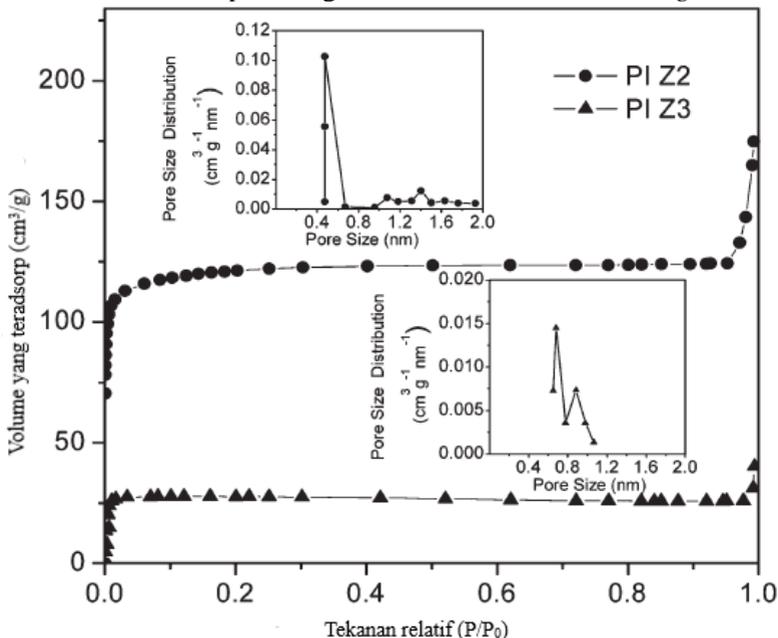
lebar atau jarak *interlayer* memberikan jalur penetrasi gas menuju membran CMS (Jung dkk., 2007).

2.5.2 Analisa Adsorpsi Desorpsi Gas N₂ (BET)

Adsorpsi gas kripton dan nitrogen biasa digunakan dalam analisa material mikropori dan mesopori. Dalam fisorpsi (adsorpsi fisis), gas inert dengan jumlah tertentu, pada temperatur yang sangat rendah (77 K / -196,15°C), dan tekanan vakum diadsorb pada permukaan material berpori. Fisorpsi tidak tergantung pada sifat dari sampel, tetapi hanya tergantung pada luas permukaan dan struktur pori. Luas permukaan material yang dianalisa diukur dari jumlah molekul yang teradsorp di monolayer. Sedangkan ukuran pori ditentukan oleh tekanan kondensasi gas dalam pori - pori. Dari analisa ini diperoleh luas area spesifik total, distribusi ukuran meso-mikropori, dan volume total meso-mikropori (Prasetyoko dkk., 2016). Isoterm adsorpsi desorpsi N₂ pada membran ditunjukkan pada Gambar 2.11.

Isoterm adsorpsi nitrogen membran komposit karbon, yang diukur pada 77 K (-196,15°C), memiliki tangkapan tajam pada tekanan relatif rendah $P / P_0 \sim 0,1$, yang menunjukkan tipe antara tipe I dan II menurut klasifikasi IUPAC, yang menunjukkan bahwa ultra-mikropori ada dalam membran karbon nanokomposit. Juga ditemukan bahwa membran nanokomposit memiliki distribusi ukuran pori yang sempit, yang diperoleh dari cabang adsorpsi isoterm dengan menggunakan metode Horvath-Kawazoe (HK). Untuk membran komposit PIZ2 (9,1% berat ZSM-5) dengan luas permukaan BET 408 m² g⁻¹ dan volume pori total 0,1691 cm³ g⁻¹, pusat distribusi ukuran pori pada 0,47 nm, sedangkan untuk PIZ3 (16,7% berat ZSM-5) pusat distribusi bergeser ke 0,71 nm seiring meningkatnya beban zeolit. Ukuran pori membran karbon murni adalah 0,4 nm sehingga mekanisme pemisahan gas pada membran karbon didasarkan pada efek pengayakan molekul. Membran yang mengandung konstiksi dalam matriks karbon memungkinkan molekul yang lebih kecil untuk melewati pori-pori sementara molekul yang lebih besar

ditutupi. Dalam kasus membran karbon nanokomposit, distribusi pori-pori sempit menyatakan bahwa mekanisme transportasi yang dominan terlibat dapat mengikuti skema *molecular sieving*.

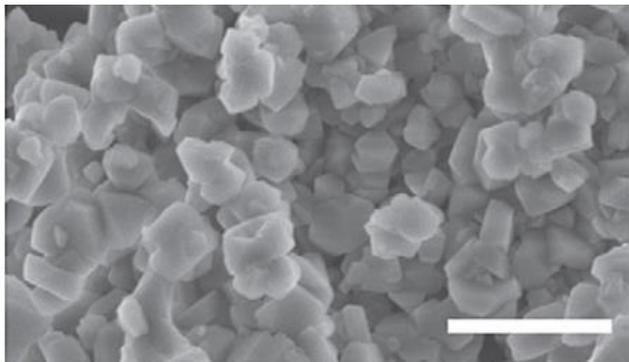


Gambar 2. 11 Isoterm adsorpsi nitrogen membran karbon nanokomposit pada 77 K (-196,15°C), sisipan menunjukkan distribusi ukuran pori yang dihitung dengan metode HK (Liu dkk., 2006)

2.5.3 Scanning Electron Microscopy (SEM)

SEM merupakan suatu instrumen yang digunakan untuk mengamati dan mempelajari topografi, yaitu tekstur atau sifat – sifat permukaan suatu obyek, morfologi, bentuk, ukuran, dan susunan partikel penyusun obyek yang berada pada permukaan sampel, komposisi unsur-unsur dan senyawa penyusun sampel, mendapatkan informasi kristalografi dan susunan atom dalam sampel. Gambar SEM dibentuk oleh berkas elektron yang sangat

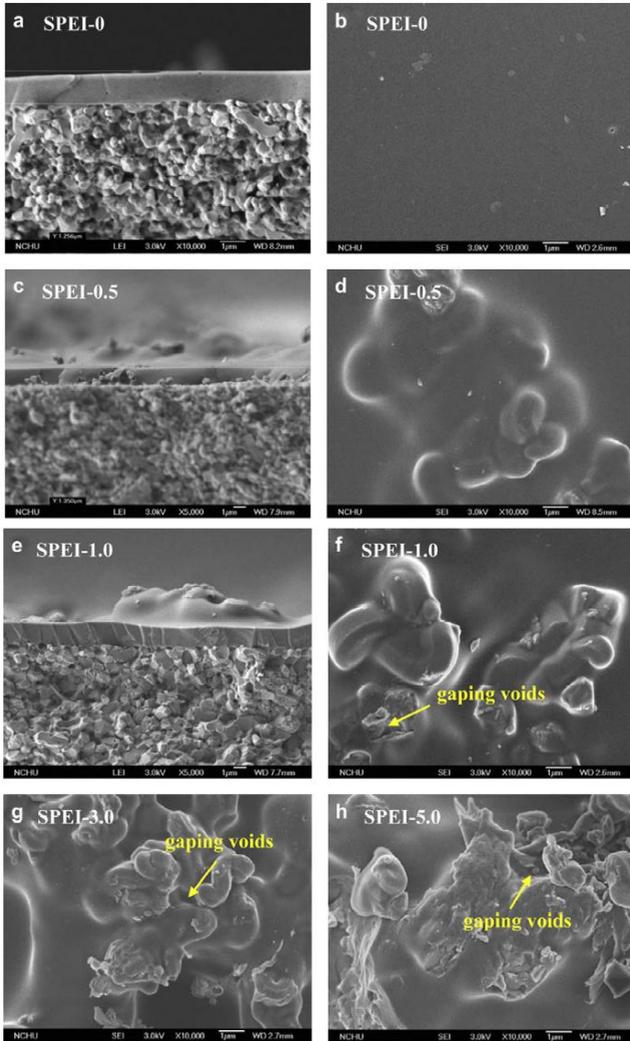
halus yang difokuskan pada permukaan material. sifat-sifat permukaan suatu obyek, morfologi, bentuk, ukuran dan susunan partikel penyusun obyek (Prasetyoko dkk., 2016).



Gambar 2. 12 Hasil SEM dari zeolit-Y (Nishihara dan Kyotani, 2012).

Zeolit-Y memiliki bentuk padat (*bulk*) template yang akan direplikasi oleh komposit karbon-zeolit. Gambar 2.12 menunjukkan hasil SEM dari zeolit-Y. Dengan demikian, bentuk padat komposit karbon-zeolit dapat dikontrol dengan mengubah morfologi templat zeolit.

Gambar 2.13 menunjukkan adanya pengaruh material anorganik SBA-15 terhadap morfologi permukaan pada membran komposit CMS. Dengan adanya kenaikan konsentrasi pengisi, SBA-15 membentuk agregat pada matriks karbon, terutama di sekitar SBA-15. Penyatuan SBA-15 dengan larutan cetak memiliki dampak signifikan pada morfologi membran dan menghasilkan struktur pori ketika SBA-15 yang ditambahkan lebih dari 1% berat (Tseng dkk., 2011).



Gambar 2. 13 Hasil FE-SEM dari membran komposit CMS/SBA-15 *cross-section* dan tampak permukaan dari (a) dan (b) SPEI-0, (c) dan (d) SPEI-0.5, (e) dan (f) SPEI-1.0, tampak permukaan dari (g) SPEI-3.0, dan (h) SPEI-5.0 (Tseng dkk., 2011)

2.6 Uji Perkiraan Kinerja Membran

Untuk mengetahui mekanisme transpor gas dalam membran anorganik berpori, distribusi ukuran pori penting untuk diketahui. Penentuan pori membran diketahui menggunakan beberapa metode, seperti nonlocal density function theory (NLDFT) untuk menganalisa data isoterm adsorpsi desorpsi N₂ (Gao dkk., 2013), metode *normalized Knudsen-based permeance* (NKP), dan penentuan ukuran pori berdasarkan temperatur dari permeasi gas (Nagasawa dkk., 2014).

Permeasi gas melalui membran mikropori melalui kombinasi difusi Knudsen, difusi permukaan, dan mekanisme *molecular sieving*. Model translasi gas (GT) atau difusi Knudsen aktif dikembangkan untuk memprediksi permeabilitas gas pada membran mikropori *molecular sieve* (Shelekhin dkk., 1995). Pada model GT, molekul permeat tetap menjaga karakter gas, tetapi pergerakan gas dibatasi karena adanya pengaruh bidang potensial dari dinding pori, sehingga harus mengatasi hambatan energi tertentu untuk melalui pori. Permeasi dapat dihitung dengan persamaan 2.2.

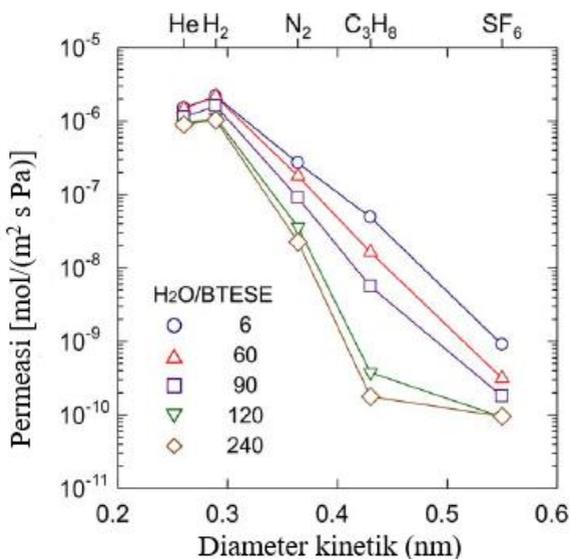
$$P_{GT,i} = \rho_g \frac{\varepsilon}{\tau L} d_p \sqrt{\frac{8}{\pi M_i RT}} \exp\left(-\frac{E_{P,i}}{RT}\right) \quad (2.2)$$

Teori model GT mengalami modifikasi karena rasio dari luas efektif dari sebuah pori pada komponen ke i (A_i) dibandingkan luas fisik cross-sectional dari pori (A_0), dan faktor acak $1/3$ dalam bidang 3 dimensi. Selain itu, diasumsikan bentuk mikropori adalah silinder, sehingga persamaan permeasi dapat disederhanakan menjadi persamaan 2.3.

$$P_{m-GT,i} = \frac{1}{3} \frac{\varepsilon}{\tau L} (d_p - d_i) \frac{(d_p - d_i)}{d_p^2} \sqrt{\frac{8}{\pi M_i RT}} \exp\left(-\frac{E_{P,i}}{RT}\right) \quad (2.3)$$

Prediksi permeasi gas pada membran organosilica mikropori berhasil diperkirakan dengan teori translasi gas. Ada 5 gas yang diperkirakan permeasinya, yaitu He, H₂, N₂, C₃H₈, dan SF₆. Permeasi pada molekul kecil seperti He ($d_i = 0,26$ nm) dan H₂

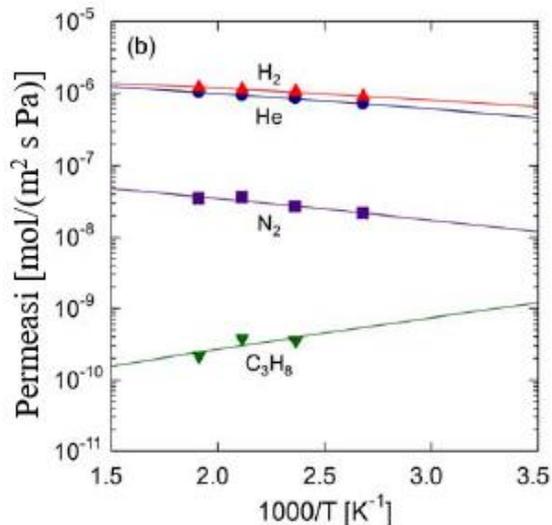
(0,289 nm) dipengaruhi oleh rasio H₂O/BTESE, dimana terjadi penurunan 2 kali lipat dengan kenaikan rasio H₂O/BTESE dari 6 hingga 240. Sebaliknya, permeasi molekul besar seperti N₂, C₃H₈, dan SF₆ menurun secara signifikan, terutama pada rasio H₂O/BTESE naik dari 60 menjadi 120. Pada permeasi C₃H₈ menurun 100 kali lipat ketika rasio H₂O/BTESE naik dari 6 menjadi 240. Pada rasio H₂O/BTESE yang lebih tinggi, ukuran pori rata – rata menurun dan mencapai ukuran molekul C₃H₈ (Nagasawa dkk., 2014).



Gambar 2. 14 Pengaruh diameter kinetik pada permeasi gas tunggal pada 200°C pada membran turunan BTESE yang dipreparasi dari sol dengan rasio H₂O/BTESE yang berbeda (Nagasawa dkk., 2014)

Pengaruh temperatur pada permeasi gas juga diamati pada Gambar 2.15 untuk menentukan perkiraan mekanisme transportasi gas yang berlangsung. Ketika permeasi gas He, H₂, dan N₂ meningkat dengan kenaikan temperatur, mekanisme yang terjadi

pada rasio $H_2O/BTESE = 120$ adalah mekanisme permeasi aktif. Sedangkan pada permeasi gas C_3H_8 , permeasi meningkat dengan penurunan suhu yang dikategorikan dalam mekanisme difusi permukaan (Nagasawa dkk., 2014).



Gambar 2.15 Pengaruh gas pada permeasi gas tunggal pada membran turunan BTESE dengan rasio $H_2O/BTESE = 120$ (Nagasawa dkk., 2014)

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini dibagi berdasarkan 3 tahap, yaitu:

- (1) Alat untuk sintesis zeolit-Y dan komposit karbon-zeolit meliputi neraca analitik, *magnetic stirrer*, *hot plate*, reaktor hidrotermal (*autoclave stainless steel*), oven, pipet plastik, gelas beker 250 mL, kaca arloji, kertas saring, pompa vakum, *crucible stainless steel*, dan *tube furnace*.
- (2) Alat untuk sintesis membran karbon antara lain spatula besi, botol duran 100 mL, *hot plate*, *magnetic stirrer*, gelas ukur 25 mL, *crucible stainless steel*, *roller tube*, *glass plate*, *muffle furnace*, dan *tube furnace*.
- (3) Alat untuk karakterisasi zeolit-Y, komposit karbon-zeolit membran meliputi *X-ray Diffraction* (XRD) Expert Pan Analytical, *Scanning Electron Microscopy* (SEM) Carl Zeiss EVO® MA 10, dan adsorpsi-desorpsi N₂ (BET) ASAP 2040.

3.1.2 Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini dibagi menjadi 2 tahap yaitu : (1) Bahan untuk sintesis zeolit-Y dan komposit karbon-zeolit yang meliputi padatan natrium aluminat (NaAlO₂, Sigma Aldrich), larutan natrium silikat (Na₂SiO₃, Sigma Aldrich), natrium hidroksida (NaOH 99% p.a, Merck), asam sulfat (H₂SO₄ 98% p.a, Smart Lab), sukrosa (C₁₂H₂₂O₁₁ 98%, Sigma Aldrich), gas N₂ *ultra high purity* (99,99% N₂), dan air demineralisasi, (2) bahan yang digunakan untuk sintesis membran karbon P84 / komposit karbon-zeolit adalah komposit karbon-zeolit hasil sintesis, *tubular α-alumina* (70% , diameter luar 13 mm, diameter dalam 10 mm, panjang 80 mm), P84 (BTDA-TDI/MDI, kopoliimida 3,3',4,4'-benzofenon tetrakarboxilat dianhidrida dan 80% metilfenilena-diamina + 20% metilena diamina, HP Polymer GmbH), serta

N-metil-2-pirrolidon (NMP, Sigma Aldrich), aquades, dan metanol (Merck).

3.2 Prosedur

Penelitian ini terdiri atas beberapa tahapan, yaitu sintesis zeolit-Y, sintesis komposit karbon-zeolit, sintesis membran karbon, dan karakterisasi membran. Sintesis zeolit-Y dengan metode hidrotermal dilanjutkan sintesis komposit karbon-zeolit menggunakan metode impregnasi dan karbonisasi, preparasi larutan cetak dan sintesis membran *tubular* dengan metode *dip-coating* dilanjutkan dengan evaporasi, serta preparasi membran datar dengan metode inversi fasa untuk keperluan karakterisasi.

3.2.1 Sintesis Zeolit-Y dan Komposit Karbon-Zeolit

Sintesis zeolit-Y pada penelitian ini didasarkan pada penelitian yang dilakukan oleh Kayadoe (2013) dan Agustina (2013) dengan metode hidrotermal. Tahapan pada metode hidrotermal diantaranya adalah *seed gel*, *feedstock gel*, dan *overall gel*.

a. Seed Gel

Natrium hidroksida dengan massa 3,469 g dilarutkan dengan 23,991 g air demineralisasi dalam botol polipropilen 50 mL dan natrium aluminat dengan massa 1,924 g dimasukkan ke dalam larutan NaOH dan diaduk menggunakan pengaduk magnet hingga homogen. Selanjutnya, 17,518 g natrium silikat dengan massa ditambahkan ke dalam campuran tersebut. Campuran diaduk perlahan selama kurang lebih 10 menit. Setelah pengadukan, larutan dalam botol ditutup dan diperam pada suhu ruang selama 1 hari.

b. *Feedstock Gel*

Natrium hidroksida dengan massa 0,100 g dilarutkan dengan air demineralisasi sebanyak 157,518 g dalam botol polipropilen 500 mL dan natrium aluminat dengan massa 13,851 g dimasukkan ke dalam larutan NaOH dan diaduk menggunakan pengaduk magnet hingga homogen. Selanjutnya, 107,212 g natrium silikat ditambahkan ke dalam campuran tersebut sambil diaduk dengan kecepatan 600 rpm. Gel kemudian ditutup hingga penambahan *seed gel* pada proses pembuatan *overall gel*.

c. *Overall Gel*

Seed gel yang telah dibuat ditimbang sebanyak 16,500 g dan ditambahkan secara perlahan ke dalam *feedstock gel* dan diaduk dengan kecepatan 600 rpm selama 20 menit. Gel kemudian dipindahkan ke *autoklaf* dan *overall gel* diperam selama 1 hari pada suhu ruang. Selanjutnya, *overall gel* dimasukkan ke dalam oven untuk proses kristalisasi dengan metode hidrotermal. Kemudian *overall gel* dilakukan proses hidrotermal pada suhu 100°C selama 7 jam. Hasil hidrotermal yang terbentuk disaring dan dicuci dengan air deionisasi hingga pH filtrat dibawah 9. Selanjutnya, hasil hidrotermal yang telah dicuci dikeringkan pada suhu 110°C selama 12 jam. Pada proses ini telah dihasilkan zeolit-Y. Kemudian zeolit-Y dikarakterisasi sebelum digunakan untuk sintesis komposit karbon-zeolit.

Sintesis komposit karbon-zeolit dilakukan dengan metode impregnasi sukrosa pada zeolit-Y. Material komposit karbon-zeolit disintesis menggunakan zeolit-Y hasil sintesis dengan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10,0$ sebagai templat dan sukrosa sebagai prekursor karbon. Sintesis material ini dilakukan dengan 2 tahapan metode yaitu impregnasi sukrosa pada zeolit-Y dan karbonisasi templat.

- Impregnasi sukrosa pada zeolit-Y

10,000 g zeolit-Y dimasukkan ke dalam holder *stainless steel* dan dilakukan proses *degas* terlebih dahulu dalam *tubular furnace* dengan laju kenaikan panas $1^{\circ}\text{C}/\text{menit}$ pada suhu 200°C selama 4 jam. *Degas* dilakukan sebelum proses impregnasi untuk membersihkan pori zeolit-Y. Setelah itu, zeolit-Y hasil *degas* didinginkan hingga suhu ruang. Selama proses *degas* dan pendinginan, lingkungan dijaga dalam aliran nitrogen. Selanjutnya, sukrosa sebanyak 12,500 g dilarutkan dalam 50 mL asam sulfat 0,35 M. Zeolit-Y hasil *degas* kemudian dimasukkan ke dalam larutan, dan campuran diaduk menggunakan *magnetic stirrer* dengan kecepatan 250 rpm selama 72 jam pada suhu kamar. Setelah itu, campuran disaring hingga diperoleh padatan hasil impregnasi.

- Karbonisasi templat

Padatan hasil impregnasi dimasukkan ke dalam *holder stainless steel* yang telah diampelas hingga bersih. Kemudian *holder stainless steel* tersebut dimasukkan ke dalam *furnace tubular* untuk proses karbonisasi pada suhu 800°C selama 4 jam dibawah aliran gas N_2 dengan laju alir $30 \text{ cm}_3/\text{menit}$, serta laju kenaikan panas $2^{\circ}\text{C}/\text{menit}$. Hasil dari proses ini adalah komposit karbon-zeolit. Komposit karbon-zeolit selanjutnya digunakan untuk pengisi membran karbon pada penelitian ini.

3.2.2 Karakterisasi Zeolit-Y dan Komposit Karbon-Zeolit

3.2.2.1 X-Ray Diffraction (XRD)

Zeolit-Y dan komposit karbon-zeolit hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan *X-Ray Diffraction (XRD)* untuk mengetahui fasa kristal yang terbentuk. Fasa kristal yang ditandai dengan puncak-puncak khas yang muncul pada difraktogram zeolit-Y dibandingkan dengan standard dari zeolit-Y (JCPDS) dan difraktogram dari komposit karbon-zeolit dibandingkan dengan difraktogram dari zeolit-Y hasil sintesis. Pada pengujiannya,

sampel zeolit-Y dan komposit karbon-zeolit dikarakterisasi pada sudut 5 hingga 50° dengan cara ditembak dengan sinar-X (panjang gelombang Cu K α = 1,54060 Å), sehingga diperoleh gambaran pola difraksi sinar-X dalam bentuk grafik hubungan intensitas relatif terhadap 2 θ . Dari pola difraksi tersebut dapat dianalisa struktur dan kualitas kristal dari zeolit-Y dan komposit karbon-zeolit yang telah disintesis.

3.2.2.2 Scanning Electron Microscopy (SEM)

Scanning Electron Microscopy (SEM) digunakan untuk mengetahui struktur morfologi zeolit-Y dan komposit karbon-zeolit. Sampel zeolit-Y dan komposit karbon-zeolit ditempelkan pada *specimen holder* untuk proses karakterisasi. Kemudian sampel dibersihkan menggunakan *hand blower* dan diberi lapisan tipis (*coating*) berupa Au-Pd (emas-paladium). Setelah proses *coating*, sampel dimasukkan dalam *specimen chamber* untuk diamati gambar struktur mikro dari zeolit-Y dan komposit karbon-zeolit pada layar SEM.

3.2.2.3 Adsorpsi desorpsi N₂ (BET)

Zeolit-Y dan komposit karbon-zeolit hasil sintesis dianalisa menggunakan adsorpsi-desorpsi N₂ untuk mengetahui luas permukaan dan sifat pori dari zeolit-Y dan komposit karbon-zeolit. Sampel zeolit-Y dan komposit karbon-zeolit sebesar 0,030 gram diuji untuk adsorpsi-desorpsi N₂ dengan suhu analisis pada -195,815°C selama 4 jam. Pengukuran luas permukaan dan pori zeolit-Y dan komposit karbon-zeolit.

3.2.3 Preparasi Larutan Cetak Membran

Proses preparasi larutan cetak membran karbon P84 / komposit karbon-zeolit menggunakan beberapa material berupa P84-kopoliimida dan NMP dengan perbandingan 12% : 88% berat (B. Zhang dkk., 2014), serta serbuk komposit karbon-zeolit yang

ditambahkan sesuai variasi yaitu 0,1; 0,2 dan 0,3% berat per total padatan (polimer + komposit karbon-zeolit) (Tseng dkk., 2011; Zulhairun dkk., 2017). Variasi komposisi larutan cetak membran secara lengkap ditunjukkan oleh Tabel 3.1.

Larutan cetak membran karbon P84/KKZ (komposit karbon-zeolit) dipreparasi dengan cara mencampurkan serbuk komposit karbon-zeolit yang telah dioven pada suhu 80°C selama 24 jam yang bertujuan untuk menghilangkan *moisture* ke dalam larutan NMP dan diaduk selama 30 menit, diikuti dengan proses sonikasi selama 30 menit pada suhu ruang agar komposit karbon-zeolit terdispersi dalam NMP. Kemudian P84 yang telah dikeringkan pada suhu 80°C selama 24 jam yang bertujuan untuk menghilangkan *moisture* ditambahkan secara bertahap dengan diikuti pengadukan pada suhu 80°C dengan kecepatan 800 rpm selama 24 jam. Selanjutnya dilakukan sonikasi kembali selama 2 jam untuk menghilangkan gelembung.

Sebagai pembanding, larutan cetak membran P84 dipreparasi menggunakan material dan perbandingan material yang sama dengan membran karbon P84/KKZ, namun tanpa adanya komposit karbon-zeolit. Preparasi larutan cetak membran P84 dimulai dengan melarutkan serbuk P84 yang telah dikeringkan pada suhu 80°C selama 24 jam untuk menghilangkan *moisture* ke dalam larutan NMP dengan diikuti proses pengadukan pada suhu 80°C dengan kecepatan 800 rpm selama 24 jam. Selanjutnya dilakukan sonikasi selama 2 jam untuk menghilangkan gelembung.

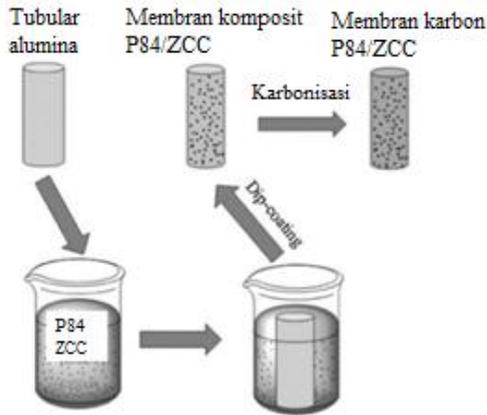
Tabel 3. 1 Komposisi larutan cetak membran (dalam 25 mL)

	KKZ (0% berat)	KKZ (0,1% berat)	KKZ (0,2% berat)	KKZ (0,3% berat)
KKZ (g)	0	0,025	0,050	0,075
P84 (g)	3	3	3	3
NMP (mL)	22,616	22,616	22,616	22,616

3.2.4 Sintesis Membran Karbon P84 dan P84/KKZ pada *Tubular* Alumina Berpori

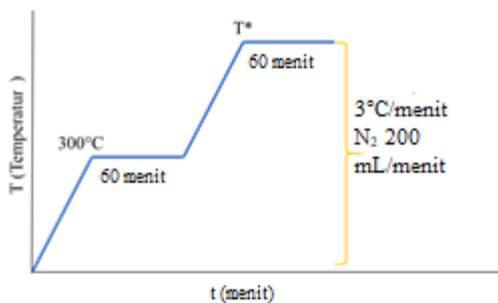
Ada dua modifikasi pada *tubular* alumina yang akan digunakan, yaitu sintering dan pelapisan *interlayer*, kemudian pendukung alumina di *dipcoat* dengan larutan cetak membran.

- (a) Pada proses awal, *tubular* alumina yang akan digunakan terlebih dahulu dicuci dengan air agar bebas dari pengotor. *Tubular* diletakkan pada holder dan di sintering pada suhu 900°C selama 2 jam di *muffle furnace*. Larutan cetak P84 di *dip-coating* pada *tubular* alumina setelah sintering selama 30 detik kemudian dievaporasi agar pelarutnya menghilang dan dipirolisis pada 800°C dengan stabilisasi pada 300°C seperti pada Gambar 3.2.
- (b) Kemudian dilanjutkan dengan proses pelapisan *interlayer*. *Interlayer* dibuat dengan cara melarutkan 12,500 g sukrosa pada 50 mL H₂SO₄ 0,35 M dan diaduk hingga homogen selama 30 menit. *Tubular* yang sudah di sintering dilapisi *interlayer* dengan cara *dipcoating* larutan *interlayer* selama 5 menit dan dikeringkan pada suhu ruang. *Tubular* dengan *interlayer* kemudian dipirolisis pada suhu 800°C selama 4 jam.
- (c) Setelah alumina diberi perlakuan agar porinya menjadi lebih kecil, membran dapat dicetak pada *tubular*. Larutan cetak P84 dan P84/KKZ dituang pada gelas ukur 25 mL dan *tubular* di *dip-coating* pada larutan membran selama 30 detik kemudian di evaporasi (diangin – anginkan pada suhu ruang). Larutan cetak membran (P84 dan P84/KKZ) dicetak pada modul membran *tubular* seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 3. 1.



Gambar 3. 1 Skema *dip-coating* membran

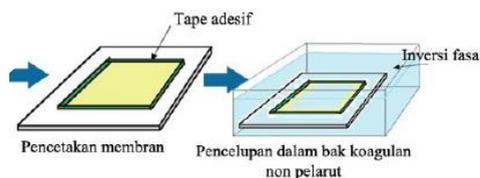
Membran P84 dan P84/KKZ diletakkan pada holder *stainless steel* dan dikarbonasi pada suhu 800°C dengan tahapan seperti Gambar 3.2. Stabilisasi membran dilakukan pada suhu 300°C dilanjutkan dinaikkan suhunya hingga 800°C . Membran diberi nama CM P84 untuk membran P84, CM P84/KKZ 0,1% untuk membran P84 dengan pengisi 0,1% berat, CM P84/KKZ 0,2% untuk membran P84 dengan pengisi 0,2% berat, dan CM P84/KKZ 0,3% untuk membran P84 dengan pengisi 0,3% berat.



Gambar 3. 2 Diagram pirolisis membran

3.2.5 Karakterisasi Membran

Ada beberapa karakterisasi membran yang dilakukan, yaitu XRD, SEM, dan adsorpsi-desorpsi N_2 . Pada SEM penampang lintang, digunakan membran *tubular* yang sudah dipotong. Pada SEM permukaan membran, XRD dan adsorpsi-desorpsi N_2 digunakan membran datar. Pada tahap pencetakan membran datar, larutan cetak dituangkan ke dalam *glass plate* untuk dicetak dalam bentuk *flat sheet*, yang diikuti oleh proses inversi fasa pada bak koagulan yang berisi air sebagai non pelarut. Setelah tahap pencetakan, membran yang didapat dikeringkan pada wadah bebas udara, dilanjutkan dengan *post-treatment* dengan pencelupan metanol selama 2 jam. Proses pencetakan membran datar ditunjukkan oleh Gambar 3.3.



Gambar 3. 3 Proses pencetakan membran datar (Romadiansyah, 2017)

3.2.5.1 X-Ray Diffraction (XRD)

X-ray diffraction (XRD) digunakan untuk mengetahui struktur membran karbon P84 dan P84/KKZ. Sampel diletakkan pada sampel *holder*, kemudian sampel *holder* diletakkan pada sampel *injector* dan dianalisa pada sudut 2θ dari 5 hingga 50° . $CuK\alpha$ ($\lambda = 0,1541$ nm, 40 kV, 30 nm) yang digunakan sebagai sumber radiasi.

3.2.5.2 Scanning Electron Microscopy (SEM)

Scanning electron microscopy (SEM) digunakan untuk mengetahui struktur morfologi pada penampang permukaan dan penampang lintang dari membran karbon P84 dan P84/KKZ. Untuk mengetahui morfologi penampang permukaan maka membran berbentuk film dengan ukuran (0,5 x 0,5) cm² dan diletakkan pada sampel *holder* dan ditempel dengan solasi karbon (*carbon tape*). Sedangkan untuk mengetahui morfologi penampang lintang maka *tubular* membran dipatahkan untuk mendapatkan penampang permukaan yang halus, dengan ukuran (0,5 x 0,5) cm². Kemudian membran dilapisi dengan lapisan tipis Au-Pd dan dimasukkan ke dalam *specimen chamber* untuk dianalisa struktur morfologinya.

3.2.5.3 Adsorpsi desorpsi N₂ (BET)

Membran karbon P84 dan P84/KKZ hasil sintesis dianalisa menggunakan adsorpsi-desorpsi N₂ untuk mengetahui luas permukaan dan sifat pori dari membran. Sampel membran sebesar 0,030 gram diuji untuk adsorpsi-desorpsi N₂ dengan suhu analisis pada -195,815°C selama 4 jam. Pengukuran luas permukaan dan pori membran dilakukan pada suhu 77 K (-196,15°C) dalam keadaan vakum.

3.2.6 Perkiraan Kinerja Pemisahan Gas

Permeasi untuk komponen ke i pada model GT, $P_{GT,i}$, menggunakan parameter struktural membran, yaitu porositas (ϵ), tortusity (τ), dan ketebalan membran (L) seperti pada persamaan 2.2, dimana ρ_i adalah probabilitas difusi untuk komponen ke i , sehingga probabilitas molekul gas akan bergerak pada jalur permeasi yang dilambangkan dengan faktor pre-eksponensial (ρ_g), energi aktivasi ($E_{p,i}$) yang bergantung pada ukuran pori dan dari interaksi molekul permeat dengan matriks membran, d_e adalah panjang difusi efektif, yaitu jarak rata – rata antara tumbukan, M_i

adalah berat molekul komponen ke i , R adalah konstanta gas, dan T adalah temperatur absolut. Porositas (ε) didapatkan dari luas membran (A_m), jumlah pori (N_p), diameter pori rata – rata (d_p), dan luas fisik *cross-sectional* pori (A_0), seperti ditunjukkan pada persamaan 3.1.

$$\varepsilon = \frac{N_p A_0}{A_m} = \frac{N_p \pi d_p^2 / 4}{A_m} \quad (3.1)$$

Tortuositas bernilai 1 pada media berpori (Yong dkk., 2014). Jumlah pori dapat dihitung berdasarkan hasil analisa adsorpsi-desorpsi N_2 dengan cara luas permukaan membran (m^2/g) dibagi dengan [luas per pori (m^2) dikali dengan massa sampel (g)]. Luas membran diperoleh dari keliling selimut *tubular* ($1,3 \times 6$) cm^2 .

Pada modifikasi model GT, rasio dari luas efektif dari sebuah pori pada komponen ke i (A_i) dibandingkan luas fisik *cross-sectional* dari pori (A_0) dan faktor acak $1/3$ dalam bidang 3 dimensi, mengikuti persamaan 3.2.

$$\rho_{g,i} = \frac{1A_i}{3A_0} \quad (3.2)$$

Untuk penyederhanaan, asumsikan bentuk mikropori adalah silinder dengan diameter (d_p). Karena bagian tengah molekul permeat tidak dapat mencapai dinding pori, luas efektif *cross-sectional* dari sebuah pori (A_i), menjadi lingkaran dengan diameter yang sebanding dengan panjang difusi efektif ($d_{e,i}$), yang dapat diasumsikan seperti persamaan 3.3 (Nagasawa dkk., 2014).

$$d_{e,i} = d_p - d_i \quad (3.3)$$

Dimana d_i adalah diameter kinetik dari komponen i , sehingga persamaan 2.2 dapat disederhanakan menjadi persamaan 2.3.

Energi aktivasi pada tiap gas berbeda, diperoleh dari perhitungan teori (Shelekhin dkk., 1995). Energi aktivasi dan massa molekul relatif dari gas yang digunakan terdapat pada Tabel 3.2.

Tabel 3. 2 Energi aktivasi secara teori dan massa molekul relatif gas (Shelekhin dkk., 1995)

Gas	Energi aktivasi (kJ/mol)	M _i (g/mol)
CO ₂	10,3	44
O ₂	11,9	32
N ₂	16,2	28
CH ₄	28,3	16

Faktor pemisahan ideal (atau selektivitas) dari membran karbon dihitung dari tingkat permeasi dengan menggunakan Persamaan 3.4.

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{\left(\frac{P}{l}\right)_A}{\left(\frac{P}{l}\right)_B} \quad (3.4)$$

Dimana $(P/l)_i$ adalah permeasi dan $\alpha_{A/B}$ adalah faktor pemisahan atau selektivitas yang ideal. Unit permeasi gas (GPU) sering digunakan sebagai unit untuk permeasi ($1 \text{ GPU} = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ (STP)} / \text{cm}^2 \text{ s cmHg}$). Ketika ketebalan membran l diketahui, permeabilitas P juga bisa didapatkan. Barrer sering digunakan sebagai unit untuk permeabilitas ($1 \text{ Barrer} = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP)} \text{ cm} / \text{cm}^2 \text{ s cmHg}$) (Ismail, Rana, dkk., 2011).

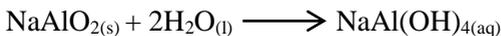
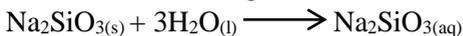
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

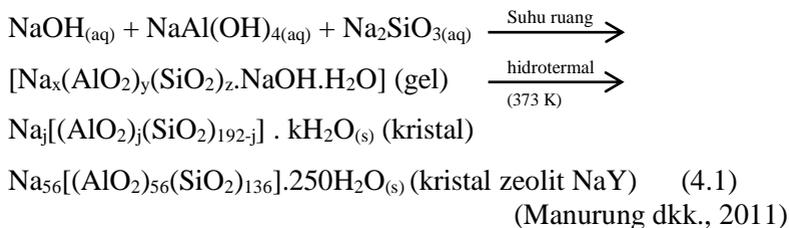
Pada penelitian ini dilakukan sintesis zeolit-Y (dengan metode hidrotermal) dan komposit karbon-zeolit (dengan metode impregnasi dan karbonisasi), dan sintesis membran karbon P84 dan karbon P84 / komposit karbon-zeolit (dengan metode *dip-coating* dan evaporasi) kemudian dikarakterisasi menggunakan XRD, SEM, dan adsorpsi-desorpsi N₂. Selanjutnya kinerja pemisahan gas pada membran diperkirakan dengan modifikasi model translasi gas.

4.1 Sintesis Zeolit-Y dan Komposit Karbon-Zeolit

Sintesis zeolit-Y terdiri dari tiga tahap, yaitu pembuatan gel, nukleasi, dan kristalisasi (Gonçalves dkk., 2008). Pembuatan gel dilakukan dengan metode hidrotermal yang meliputi tiga tahap, pembuatan *seed gel*, *feedstock gel*, dan *overall gel* (Robson dan Lillerud, 2001).

Ada beberapa faktor yang mempengaruhi sintesis zeolit-Y. Semakin banyak *feedstock gel* yang ditambahkan, kristalinitas zeolit-Y akan semakin menurun, karena reaksi antara *seed gel* dan *feedstock gel* berlangsung cepat dan menyebabkan kristal zeolit-Y tidak teratur (Kayadoe, 2013). Suhu hidrotermal yang optimum dalam sintesis zeolit-Y adalah 100°C. Apabila proses hidrotermal dilakukan dalam suhu rendah (40°C) akan menghasilkan zeolit-Y dalam bentuk amorf yang mengindikasikan zeolit-Y belum terbentuk, sedangkan dalam suhu tinggi (120°C) akan menghasilkan zeolit-P (Sang dkk., 2006). Reaksi dalam sintesis zeolit-Y adalah sebagai berikut:





Hasil sintesis zeolit berupa padatan putih seperti pada Gambar 4.1 dikarakterisasi untuk mengetahui fasa dan morfologi zeolit-Y. Zeolit-Y yang dihasilkan digunakan untuk sintesis komposit karbon-zeolit.

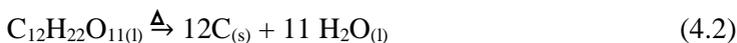


Gambar 4. 1 Zeolit-Y

Sintesis komposit karbon-zeolit dilakukan dengan metode impregnasi. Tahap impregnasi sukrosa menggunakan perbandingan sukrosa dan zeolit-Y sebesar 1,25 : 1 sesuai dengan penelitian Kayadoc, (2013), diawali dengan proses *degassing* zeolit-Y di bawah aliran gas N_2 pada suhu 200°C yang bertujuan untuk menghilangkan gas atau pengotor yang mengisi pori zeolit-Y. Zeolit-Y hasil *degassing* kemudian dimasukkan ke dalam larutan sukrosa. Larutan sukrosa dibuat dengan cara mencampurkan sukrosa ke dalam asam sulfat encer 0,35 M, asam sulfat encer tersebut berperan sebagai agen penghidrasi untuk mengubah sukrosa menjadi karbon (Yu dkk., 2001). Saat

impregnasi, larutan karbon mengisi pori zeolit-Y. Campuran zeolit sukrosa selanjutnya disaring dan dikarbonasi.

Karbonisasi sukrosa menggunakan suhu 800°C di bawah aliran gas N₂ untuk membentuk karbon dalam pori zeolit-Y dengan melepaskan material volatil dari sukrosa. Gas N₂ digunakan untuk menghindari terjadinya pembakaran sempurna yang dapat mengakibatkan rusaknya struktur pori yang telah terbentuk. Hasil dari proses karbonisasi sukrosa merupakan komposit karbon-zeolit berwarna hitam seperti Gambar 4.2. Proses pembentukan karbon ditunjukkan dengan reaksi berikut.

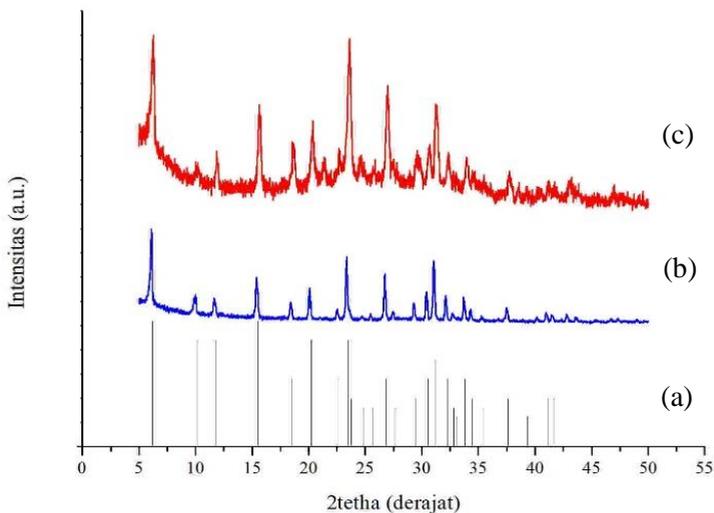


Gambar 4. 2 Komposit karbon-zeolit

Zeolit-Y dan komposit karbon-zeolit kemudian dikarakterisasi menggunakan XRD untuk mengetahui fasa dan morfologi zeolit-Y dan komposit karbon-zeolit yang terbentuk. Hasil karakterisasi menggunakan XRD pertama kali ditunjukkan oleh difraktogram XRD dari zeolit-Y dengan puncak-puncak pada $2\theta = 6,18; 10,07; 11,82; 20,22; 23,48; 26,85; 30,54; 31,17^\circ$ (Gambar 4.3(b)), pada hasil difraktogram tersebut terdapat puncak dengan intensitas tertinggi pada $2\theta = 6,18^\circ$, yang menunjukkan adanya bidang kristal zeolit-Y (111) (Nishihara dan Kyotani, 2012).

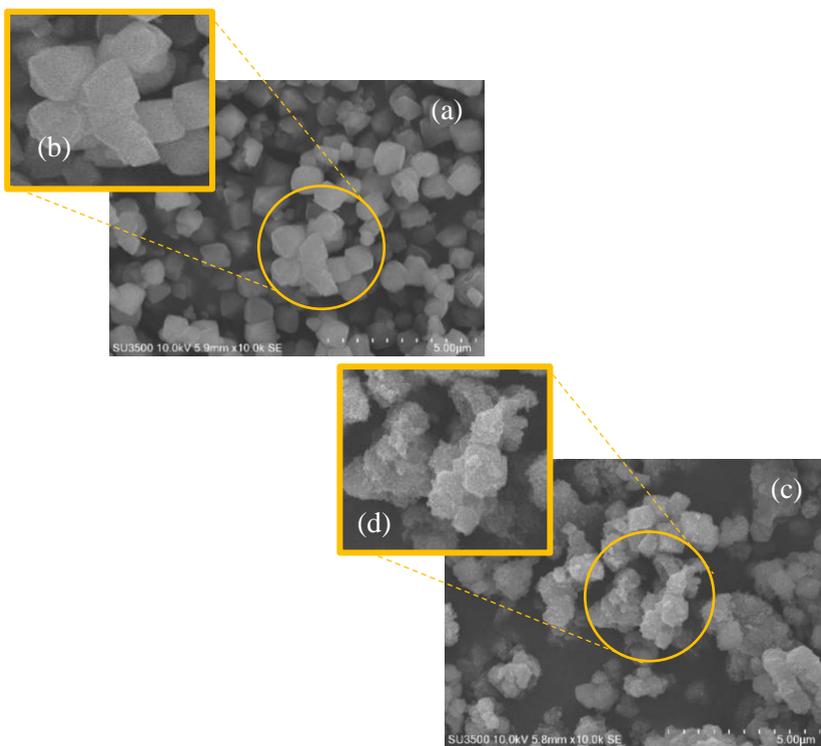
Hasil difraktogram XRD dari zeolit-Y sesuai dengan penelitian yang dilakukan Nishihara dan Kyotani (2012), dimana zeolit-Y memiliki puncak tajam dengan intensitas tinggi pada $2\theta \sim 6^\circ$ (111). Hasil difraktogram XRD dari zeolit-Y juga sesuai dengan *Powder Diffraction File* (PDF) yang diperoleh dari *Data Base Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) nomor 12-0228 (Gambar 4.3(a)). Sehingga, dapat disimpulkan bahwa zeolit-Y berhasil disintesis dan tidak terdapat fasa lain yang terbentuk.

Difraktogram XRD dari komposit karbon-zeolit ditunjukkan pada Gambar 4.3(c). Komposit karbon-zeolit memiliki puncak-puncak khas dari zeolit-Y yang menunjukkan karbon dapat memasuki pori zeolit-Y tanpa merusak struktur kristal dari zeolit-Y (Youn dkk., 2011). Adanya penurunan intensitas pada difraktogram komposit karbon-zeolit terjadi karena ada sukrosa yang menyelimuti karbon (Konwar dan De, 2013).



Gambar 4. 3 Difraktogram XRD dari (a) standar JCPDS No. 12-0228, (b) zeolit-Y, (c) komposit karbon-zeolit

Karakterisasi dengan SEM dibutuhkan untuk mendukung hasil XRD untuk membandingkan morfologi zeolit-Y dan komposit karbon-zeolit hasil sintesis. Gambar 4.4(c) menunjukkan bahwa komposit karbon-zeolit memiliki morfologi yang menyerupai zeolit-Y seperti Gambar 4.4(b). Namun, terdapat bagian yang menggumpal (terjadi aglomerasi) dan adanya karbon yang menyelimuti zeolit seperti Gambar 4.4(d) sehingga komposit karbon-zeolit berukuran lebih besar daripada zeolit-Y (Konwar dan De, 2013).



Gambar 4. 4 Hasil SEM dari (a) zeolit-Y, (b) zeolit-Y yang diperbesar, (c) komposit karbon-zeolit, (d) karbon yang menyelimuti zeolit

Karakteristik pori pada komposit karbon-zeolit dikarakterisasi dengan adsorpsi desorpsi N₂ (BET). Tabel 4.1 menunjukkan luas permukaan BET, volume mikropori, mikroporositas, dan diameter pori rata-rata dari komposit karbon-zeolit.

Tabel 4. 1 Karakteristik pori dari hasil sintesis zeolit-Y dan komposit karbon-zeolit

Parameter	Zeolit-Y	Komposit Karbon-Zeolit
Luas permukaan BET (m ² /g)	678,48	133,293
t-Plot Luas Mikropori (m ² /g)	620	96,003
t-Plot Luas Permukaan Eksternal	35,77	37,289
Volume Pori (cm ³ /g)	0,344	0,097
t-Plot Volume Mikropori (cm ³ /g)	0,312	0,048
Diameter pori rata-rata (nm)	1,024	1,032
Ukuran partikel rata-rata (nm)	9,144	45,013
Jumlah Mikropori (%)	91,433	72,024

Data dari adsorpsi desorpsi N₂ (BET) menunjukkan bahwa komposit karbon-zeolit memiliki luas permukaan lebih kecil jika dibandingkan dengan zeolit-Y. Luas permukaan yang lebih kecil pada komposit karbon-zeolit disebabkan karbon amorf yang menutupi permukaan zeolit. Material dari prekursor silika dan alumina jika ditambahkan material lain yang bersifat amorf, menyebabkan luas permukaan menurun karena tertutupnya pori hingga pada bagian luar kristal (Yates, 1968) seperti pada Gambar 2.5. Kandungan mikropori pada komposit karbon-zeolit lebih

rendah jika dibandingkan zeolit-Y. Kandungan mikropori yang lebih rendah ini dipengaruhi adanya material karbon yang berukuran mesopori yang menyebabkan volume total mikropori menjadi berkurang. Diameter pori rata-rata pada komposit karbon-zeolit lebih besar dibandingkan zeolit-Y, tetapi masih berada dalam rentang mikropori, sehingga bisa digunakan sebagai pengisi dalam sintesis membran karbon.

4.2 Sintesis Membran *Tubular* CM P84 dan CM P84/KKZ

Preparasi larutan cetak membran (membran P84 dan membran karbon P84/ komposit karbon-zeolit) pada penelitian kali ini menggunakan beberapa material berupa P84 sebagai polimer, NMP sebagai pelarut, dan komposit karbon-zeolit sebagai pengisi. Adanya variasi penambahan komposit karbon-zeolit digunakan untuk mengetahui pengaruh komposit karbon-zeolit terhadap kinerja pemisahan gas pada membran.

Metode yang digunakan dalam sintesis membran *tubular* adalah *dip-coating* dilanjutkan dengan evaporasi. *Tubular* tanpa modifikasi dicelupkan pada larutan cetak kemudian diangin – anginkan dan dipirolysis pada suhu 800°C. Dihasilkan membran yang tidak menempel pada *tubular* seperti Gambar 4.5. Adanya membran yang pecah ini dikarenakan ukuran pori alumina yang masih terlalu besar, sehingga alumina perlu dimodifikasi, seperti dijelaskan pada sub bab 2.4. Beberapa modifikasi yang telah dilakukan adalah dengan sintering dan pelapisan larutan *interlayer*.



Gambar 4. 5 Membran karbon yang tidak dapat menempel pada pendukung alumina

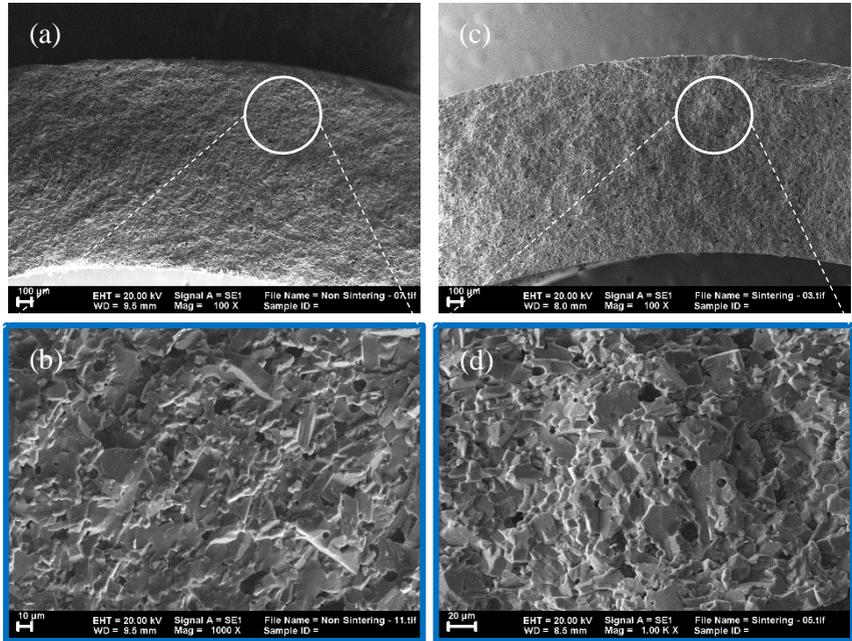
4.2.1 Sintering

Sintering dilakukan untuk memodifikasi sifat permukaan dari alumina yang digunakan. Pada penelitian ini, digunakan temperatur 900°C dengan waktu *holding* selama 2 jam (Tseng dkk., 2012). *Tubular* alumina yang sudah di sintering kemudian di *dip-coat* pada larutan cetak P84, kemudian di pirolisis pada suhu 800°C. Lapisan abu – abu mengkilat namun kurang merata pada seluruh permukaan *tubular* dihasilkan setelah pirolisis membran seperti Gambar 4.6.



Gambar 4.6 Membran karbon pada *tubular* alumina yang di sintering

Adanya lapisan tidak rata namun sudah menempel mengindikasikan adanya permukaan *tubular* alumina yang sudah berubah menjadi lebih kasar dan ukuran porinya lebih kecil ketika proses sintering dibuktikan dari mikrograf SEM yang menunjukkan adanya permukaan alumina yang semakin kasar pada alumina sesudah sintering jika dibandingkan dengan alumina yang tidak di sintering seperti pada Gambar 4.7. Selain itu, tebal alumina juga berkurang dari 1,525 cm sampai 1,436 cm serta meningkatnya kekasaran permukaan menandakan adanya densifikasi alumina (Wey dkk., 2014). Kekasaran relatif dari permukaan alumina menjadi heterogen ketika densitas alumina meningkat. Hasil ini sesuai dengan penelitian Wey dkk. (2014). Untuk memaksimalkan penempelan membran yang masih berupa lapisan tidak rata perlu perlakuan tambahan seperti pelapisan *interlayer*.



Gambar 4. 7 Mikrograf SEM pada alumina non sintering pada perbesaran (a) 600x dan (b) 1000x serta alumina sesudah sintering pada perbesaran (c) 600x dan (d) 1000x

4.2.2 Pelapisan lapisan *interlayer*

Untuk memaksimalkan penempelan membran pada *tubular* alumina, dilapiskan *interlayer* pada *tubular* alumina sebelum dipirolisis. Penambahan *interlayer* ini menggunakan larutan campuran dari sukrosa dan asam sulfat encer. Asam sulfat encer digunakan untuk menghidrasi sukrosa (Yu dkk., 2001) sehingga hanya karbon yang tertinggal pada alumina membentuk *interlayer ordered mesoporous carbon (OMC)*. *Tubular* alumina *dip-coating* pada larutan *interlayer* tidak berwarna kemudian dikeringkan pada suhu ruang menghasilkan lapisan tak berwarna yang jika disinari cahaya akan menampakkan lapisan mengkilat.

Setelah itu *tubular* yang dilapisi dengan *interlayer* dipirolisis dengan suhu 800°C selama 4 jam. Lapisan karbon berwarna abu – abu kehitaman terbentuk pada *tubular* alumina seperti Gambar 4.8. Lapisan yang dihasilkan merata pada permukaan alumina. Penambahan *interlayer* digunakan sebagai jembatan untuk menghubungkan lapisan membran dengan pendukung dengan improvisasi adhesi antarmuka antara membran dan pendukung. *Ordered mesoporous carbon* (OMC) menjadi *interlayer* yang baik sebagai jembatan karena struktur mesopori yang seragam, distribusi pori sempit, dan luas permukaan tinggi (L. Li dkk., 2014). Dapat disimpulkan bahwa *interlayer* karbon melapisi *tubular* alumina secara merata dan dapat dilanjutkan dengan proses *dip-coating* membran P84 dan P84/KKZ.

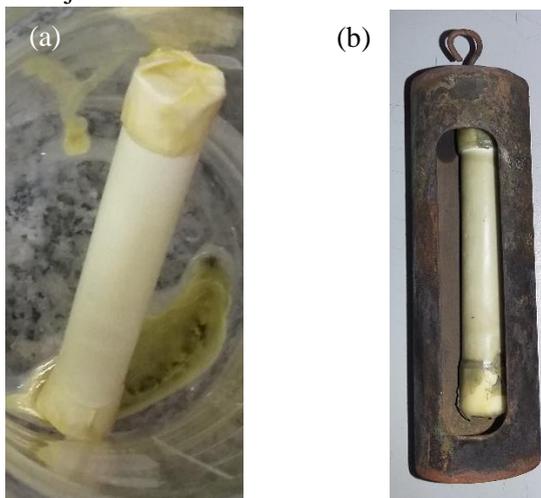


Gambar 4. 8 Lapisan *interlayer* pada *tubular* alumina (a) sebelum pirolisis dan (b) sesudah pirolisis

4.2.3 *Dip-coating* CM P84 dan CM P84/KKZ

Tubular alumina yang sudah di sintering dan dilapisi dengan *interlayer* (tanpa proses pirolisis *interlayer*) kemudian digunakan untuk pendukung membran. Larutan cetak P84 dan P84/KKZ terlebih dahulu disonikasi untuk menghilangkan gelembung. Apabila masih ada gelembung dan dilakukan *dip-coating* maka akan terbentuk membran *tubular* yang tidak merata pada alumina karena adanya gelembung yang menempel. *Tubular*

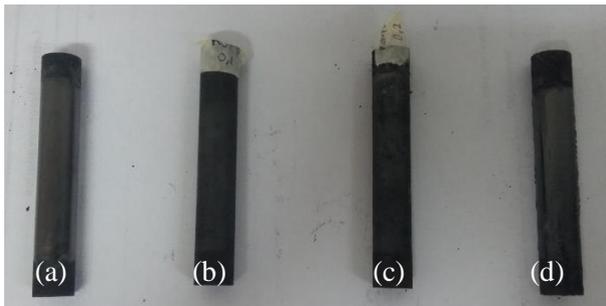
alumina kemudian di *dip-coating* pada larutan cetak membran P84 yang berwarna coklat bening dan dikeringkan pada suhu ruang. Hasil pencelupan lapisan tipis berwarna kuning muda. Untuk larutan cetak P84/KKZ (0,1-0,3% berat) berwarna hitam agak kehijauan, *tubular* alumina kemudian di *dip-coating* pada larutan cetak tersebut dan dikeringkan pada suhu ruang, menghasilkan lapisan tipis berwarna hijau *olive*. Pengeringan pada suhu ruang berfungsi untuk menguapkan pelarut NMP. Hasil pencelupan membran ditunjukkan oleh Gambar 4.9.



Gambar 4. 9 Hasil pencelupan (a) membran P84 dan (b) membran P84/KKZ (0,1% berat)

Tubular alumina yang sudah di *dip-coating* dipirolisis pada suhu 800°C untuk mengubah polimer menjadi karbon. Membran karbon berwarna hitam dihasilkan dari proses pirolisis seperti Gambar 4.10 dan diberi nama CM P84 untuk membran P84, CM P84/KKZ 0,1% untuk membran P84 dengan pengisi 0,1% berat, CM P84/KKZ 0,2% untuk membran P84 dengan pengisi 0,2% berat, dan CM P84/KKZ 0,3% untuk membran P84 dengan

pengisi 0,3% berat. *Tubular* alumina dikarakterisasi dengan SEM untuk mengetahui penampang lintangnya.



Gambar 4. 10 Membran *tubular* (a) CM P84, (b) CM P84/KKZ 0,1%, (c) CM P84/KKZ 0,2%, dan (d) CM P84/KKZ 0,3%

Untuk karakterisasi dengan XRD, SEM tampak permukaan, dan adsorpsi-desorpsi N_2 digunakan CM P84 dan CM P84/KKZ dipreparasi dalam bentuk modul datar dengan metode inversi fasa air, di *post-treatment* dengan metanol selama 2 jam, kemudian dipirolisis seperti pada membran *tubular*. Dihasilkan membran karbon berbentuk film tipis seperti Gambar 4.11.



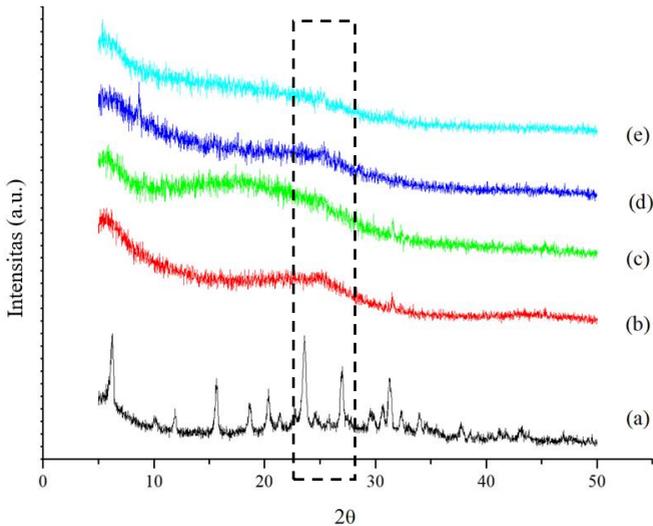
Gambar 4. 11 Membran karbon datar film tipis (a) CM P84, (b) CM P84/KKZ 0,1%, (c) CM P84/KKZ 0,2%, dan (d) CM P84/KKZ 0,3%

Inversi fasa terjadi ketika membran datar dimasukkan ke dalam wadah koagulasi yang berisi air (non pelarut), dalam proses tersebut terjadi pertukaran pelarut yang disebabkan oleh perbedaan

kelarutan. Selama proses pertukaran pelarut, larutan menjadi tidak stabil dan mengalami *demixing*, sehingga terjadi perubahan fasa dari liquid menjadi padat. Terdapat 2 proses *demixing*, yaitu *instaneous demixing* (terjadi pada saat wadah koagulasi eksternal berisi air, sehingga pertukaran pelarut dan non pelarut secara cepat dapat terjadi dan membentuk struktur membran berpori, berbentuk *finger-like*) dan *delayed demixing* (terjadi pada saat wadah koagulasi eksternal tidak berisi air, sehingga pertukaran pelarut dan non pelarut terjadi secara lambat dan menyebabkan struktur membran rapat, berbentuk *sponge-like*) (Guillen dkk., 2011; Mulder, 1996).

4.2.4 Karakterisasi Membran Karbon

CM P84/KKZ dikarakterisasi menggunakan XRD yang bertujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan komposit karbon/zeolit pada perubahan struktur membran P84. Gambar 4.12(b) menunjukkan struktur membran karbon P84 yang berbentuk amorf dengan puncak lebar pada $2\theta = 21,51^\circ$ ($d\text{-spacing} = 4,13 \text{ \AA}$). Namun, pada CM P84/KKZ terjadi pergeseran puncak lebar membran P84 yang agak signifikan menjadi $2\theta = 25,15^\circ$ ($d\text{-spacing} = 3,54 \text{ \AA}$) (CM P84/KKZ 0,1% berat), $25,26^\circ$ ($d\text{-spacing} = 3,52 \text{ \AA}$) (CM P84/KKZ 0,2% berat), dan $25,43^\circ$ ($d\text{-spacing} = 3,50 \text{ \AA}$) (CM P84/KKZ 0,3% berat) seperti pada Gambar 4.12(c-e). Dari sampel CM P84 hingga CM P84/KKZ 0,3%, rata – rata nilai $d\text{-spacing}$ meningkat dari 3,50 menjadi 3,52 \AA (Kim dkk., 2004). Pergeseran tersebut menandakan adanya interaksi yang kuat diantara matriks polimer dan pengisi, sehingga menimbulkan pengurangan jarak yang sangat kecil antar rantai polimer. Adanya penambahan pengisi yang semakin banyak juga mengakibatkan penurunan intensitas puncak membran P84 pada CM P84/KKZ. Penurunan intensitas puncak tersebut menunjukkan adanya susunan rantai polimer yang telah terganggu oleh pengisi (Zulhairun dkk., 2014).



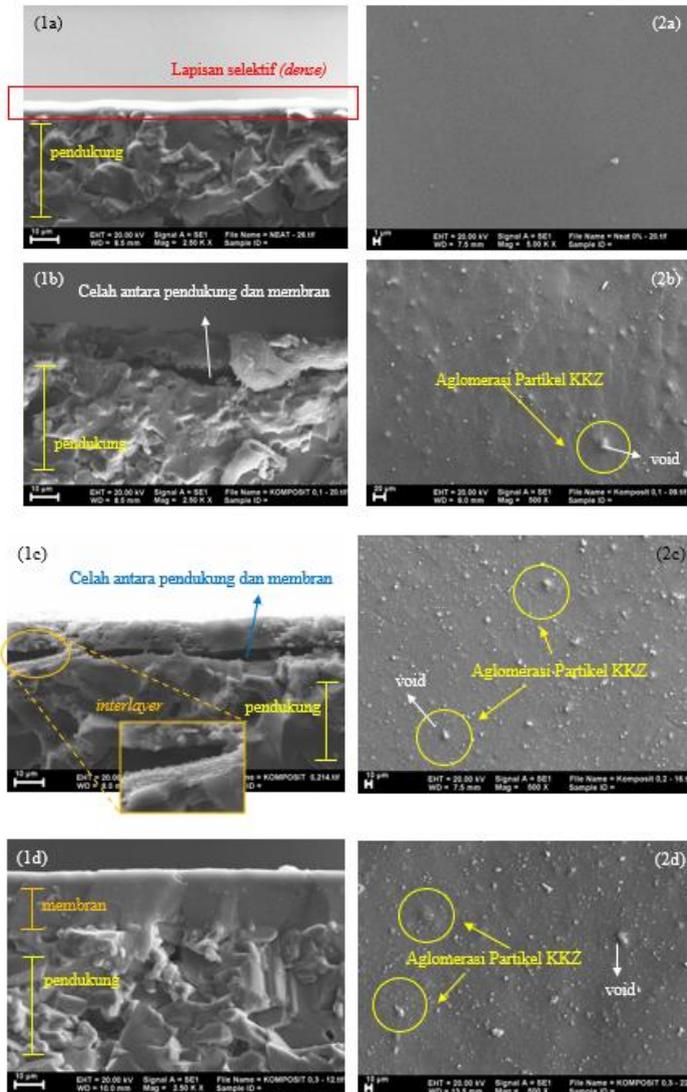
Gambar 4. 12 Difraktogram XRD dari (a) komposit karbon/zeolit-Y, (b) membran karbon P84, (c) CM P84/KKZ (0,1% berat), (d) CM P84/KKZ (0,2% berat), (e) CM P84/KKZ (0,3% berat)

Hasil karakterisasi menggunakan XRD sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Sazali dkk., (2018), dimana terdapat puncak lebar membran karbon P84 pada $2\theta = \sim 23-27^\circ$.

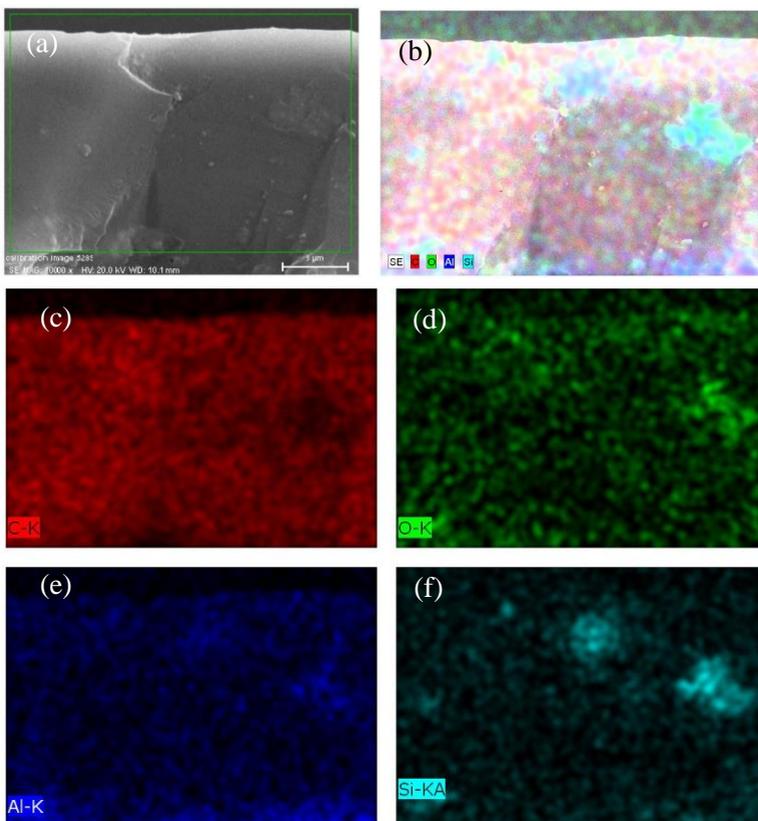
Karakterisasi menggunakan SEM bertujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan komposit karbon/zeolit-Y pada perubahan struktur morfologi dari membran karbon P84/KKZ. Seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.13(2a), membran karbon P84 tanpa adanya KKZ memiliki permukaan yang lebih halus, sedikit cacat dan tidak ada *void*. Lapisan atas membran membentuk lapisan selektif yang *dense* seperti Gambar 4.13(1a). Pada Gambar 4.13(b-c), terdapat celah diantara membran CM P84/KKZ (0,1%

dan 0,2% berat) dan pendukung yang digunakan. Hal ini terjadi karena adanya penetrasi terbatas dari fasa polimer menuju pori – pori dasar dari pendukung alumina (Bissett dan Krieg, 2013). Proses treatment sintering pada alumina menyebabkan pori – pori alumina menjadi lebih rapat dan ukuran membran menjadi mampat atau lebih kecil, sedangkan pelapisan *interlayer* terlihat jelas pada Gambar 4.13(1c) yang membentuk lapisan kasar namun merata. Pada Gambar 4.13(1d) menunjukkan membran yang menempel pada pendukung. Sedangkan CM P84/KKZ (0,1, 0,2 dan 0,3% berat) seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.13(2b-2d) menunjukkan adanya aglomerasi partikel pada permukaan yang semakin banyak dengan bertambahnya komposisi KKZ. Aglomerasi yang semakin banyak menyebabkan permukaan membran cenderung kasar dengan adanya peningkatan komposisi pengisi (A. F. Ismail, Rahim, dkk., 2011; Tseng dkk., 2011). Penambahan jumlah pengisi merata pada permukaan membran. Aglomerasi partikel KKZ dapat meningkatkan jumlah *void*.

Terbentuknya *void* pada permukaan membran karbon dengan pengisi disebabkan oleh dua faktor, (1) rendahnya kompatibilitas antara polimer dan permukaan partikel (2) terjadinya *stress* dan *force* saat fabrikasi membran (Ismail, Rahim, dkk., 2011). Rendahnya kompatibilitas antara P84-KKZ disebabkan oleh rantai P84 yang tidak dapat berpenetrasi ke dalam pori-pori KKZ. Selain itu, *stress* yang dihasilkan selama proses pertukaran pelarut, *stress* akan cenderung lebih besar pada polimer P84 yang bersifat *glassy* (Ismail dan Lorna, 2002) dan akan menghasilkan *shrinkage* pada permukaan membran (Ismail dkk., 2011).



Gambar 4. 13 Hasil SEM (1) penampang lintang dan (2) permukaan dari (a) CM P84, (b) CM P84/KKZ (0,1% berat), (c) CM P84/KKZ (0,2% berat), (d) CM P84/KKZ (0,3% berat)



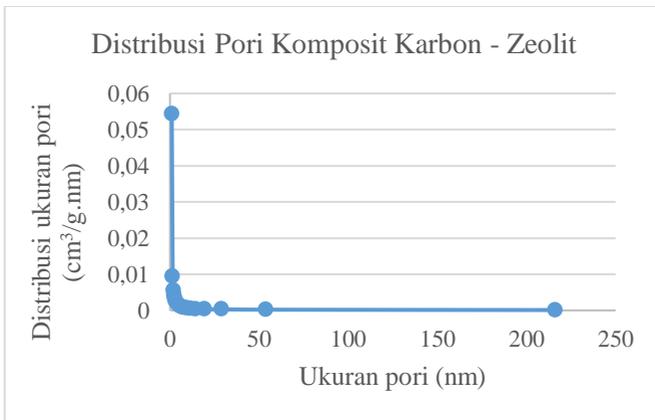
Gambar 4. 14 Penampang lintang CM P84/KKZ (0,3% berat) (a) Hasil SEM (b) Hasil SEM-EDS, persebaran unsur pada penampang lintang CM P84/KKZ (0,3% berat) (c) unsur C, (d) unsur O, (e) unsur Al, dan (f) unsur Si

Ketebalan membran yang dihasilkan adalah 6,483 μm untuk CM P84, 8,941 μm untuk CM P84/KKZ (0,1% berat), 9,336 μm untuk CM P84/KKZ (0,2% berat), dan 18,090 μm untuk CM P84/KKZ (0,3% berat). Ketebalan membran semakin meningkat

dengan adanya penambahan pengisi KKZ, sesuai dengan penelitian Yin dkk., (2013).

Dari hasil karakterisasi menggunakan SEM-EDS (Gambar 4.14) pengisi tersebar pada membran karbon dan membran karbon menempel merata pada permukaan pendukung. Dapat disimpulkan bahwa penambahan KKZ dapat mempengaruhi morfologi dari CM P84/KKZ yang nantinya akan berpengaruh pada kinerja pemisahan gas pada CM P84/KKZ.

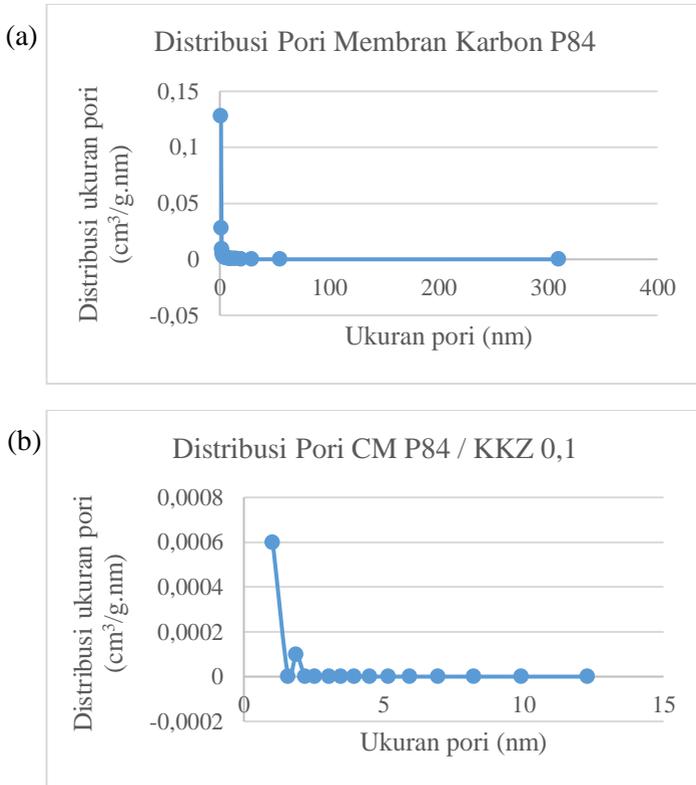
Porositas pengisi yang digunakan dalam membran karbon adalah faktor penting untuk menentukan kinerja membran. Distribusi ukuran pori KKZ diperkirakan menggunakan teori fungsi kerapatan non lokal (NLDFT) dengan mengasumsikan pori silinder. Plot lebar pori terhadap diferensial volume pori yang diperoleh dari data adsorpsi-desorpsi N_2 akan menunjukkan grafik NLDFT, seperti pada Gambar 4.15.



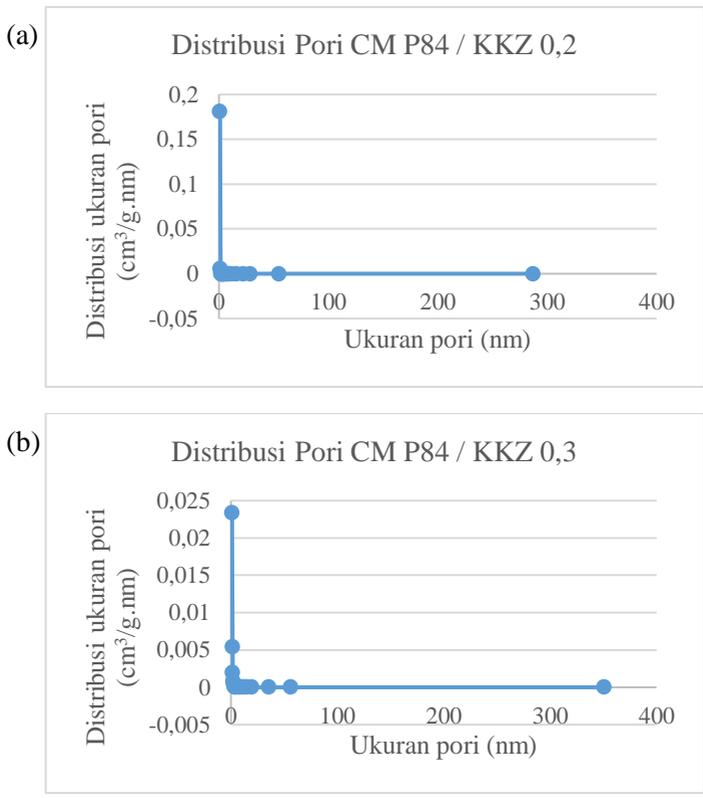
Gambar 4. 15 Distribusi pori komposit karbon-zeolit

Seperti dapat dilihat pada Gambar 4.15, KKZ mengandung pori-pori dalam kisaran 1-6 nm. Ukuran pori rata-rata adalah 1,032

nm yang berada dalam kisaran mikropori. Pori mesopori berasal dari lapisan karbon permukaan yang tidak menembus pori zeolit. KKZ yang mengandung mikropori sesuai untuk pengisi pada membran karbon.



Gambar 4. 16 Distribusi pori pada (a) CM P84, (b) CM P84/KKZ (0,1% berat)



Gambar 4. 17 Distribusi pori pada (a) CM P84/KKZ (0,2% berat), (b) CM P84/KKZ (0,3% berat)

Dari Gambar 4.16 dan Gambar 4.17, menunjukkan bahwa membran karbon memiliki pori dominan berupa mikropori dalam kisaran kurang dari 2 nm kecuali untuk CM P84/KKZ (0,1% berat) memiliki diameter pori mesopori. Distribusi pori ini akan mempengaruhi perkiraan kinerja gas yang dihasilkan.

Karakteristik pori pada membran karbon CM P84 maupun CM P84/KKZ (0,1-0,3% berat) dikarakterisasi dengan adsorpsi desorpsi N₂. Tabel 4.2 menunjukkan luas permukaan BET, volume mikropori, mikroporositas, dan diameter pori rata-rata dari membran karbon.

Tabel 4. 2 Karakteristik pori dari CM P84 dan CM P84/KKZ (0,1-0,3% berat)

Parameter	CM P84	CM P84/KKZ (0,1% berat)	CM P84/KKZ (0,2% berat)	CM P84/KKZ (0,3% berat)
Luas permukaan BET (m ² /g)	306,532	1,095	43,466	55,341
t-Plot Luas Mikropori (m ² /g)	260,378	1,978	42,209	50,403
Volume Pori (cm ³ /g)	0,167	0,005	0,024	0,029
t-Plot Volume Mikropori (cm ³ /g)	0,131	0,001	0,021	0,025
Diameter pori rata-rata (nm)	1,095	10,548	1,133	1,068
Jumlah Mikropori (%)	84,943	100	97,109	91,077

4.3 Pengaruh Penambahan KKZ Terhadap Kinerja Pemisahan Gas CM P84 dan CM P84/KKZ

CM P84 dan CM P84/KKZ (0,1-0,3% berat) diperkirakan kinerjanya terhadap gas tunggal CH₄, CO₂, N₂, dan O₂ pada suhu ruang. Permeasi gas melalui membran mikropori melalui kombinasi difusi Knudsen, difusi permukaan, dan mekanisme *molecluar sieving*. Model translasi gas (GT) atau difusi Knudsen

aktif dikembangkan untuk memprediksi permeabilitas gas pada membran mikropori *molecular sieve* (Shelekhin dkk., 1995). Pada modifikasi model GT, rasio dari luas efektif dari sebuah pori pada komponen ke i (A_i) dibandingkan luas fisik cross-sectional dari pori (A_0), dan faktor acak $1/3$ dalam bidang 3 dimensi. Pori diasumsikan berbentuk silinder.

Kinerja pemisahan gas pada membran dapat dilihat dari nilai permeabilitas dan selektivitas. Hasil permeabilitas ditunjukkan oleh Tabel 4.3 dan Gambar 4.18, dari hasil tersebut menunjukkan adanya permeabilitas untuk CM P84/KKZ dengan urutan $0,1 > 0,3 > 0,2\%$ berat, tetapi masih berada dibawah CM P84. Penurunan permeabilitas terjadi karena adanya porositas (ϵ) CM P84/KKZ (0,1-0,3% berat) yang lebih sedikit dibandingkan dengan CM P84, besar diameter pori rata – rata (d_p) pada membran seperti ditunjukkan pada Tabel 4.3. Adanya penurunan permeabilitas juga dapat terjadi karena lapisan membran yang semakin tebal (L) pada penambahan KKZ pada CM P84/KKZ, seperti dijelaskan pada karakterisasi dengan SEM (Yin dkk., 2013). Selektivitas pada CM P84 dan CM P84/KKZ (0,1-0,3% berat) diamati pada Tabel 4.4 dan Gambar 4.19 dimana selektivitas dari penambahan 0,1-0,3% berat meningkat. Selektivitas memiliki urutan dari yang paling besar $0,3 > 0,1 > 0,2\%$, akan tetapi selektivitas CM P84/KKZ (0,3% berat) menunjukkan nilai yang lebih tinggi dibandingkan dengan CM P84. Membran CM P84/KKZ dengan variasi 0,1 dan 0,2% berat menunjukkan selektivitas yang rendah dibandingkan CM P84 dan CM P84/KKZ 0,3% berat. Hal tersebut terjadi karena adanya celah antara membran dan pendukung yang menandakan penetrasi terbatas fasa polimer pada pendukung seperti pada mikrograf SEM.

Urutan permeabilitas gas pada membran CM P84 adalah $\text{CO}_2 (7914 \times 10^4 \text{ barrer}) > \text{O}_2 (4586 \times 10^4 \text{ barrer}) > \text{N}_2 (812 \times 10^4 \text{ barrer}) > \text{CH}_4 (8,5 \times 10^4 \text{ barrer})$ seperti pada Tabel 4.4. Hal tersebut menunjukkan penurunan permeabilitas gas yang sebanding dengan

peningkatan diameter kinetik gas, CO_2 (3.33 Å) > O_2 (3.46 Å) > N_2 (3.64 Å) > CH_4 (3.8 Å) seperti Gambar 4.20. Hal ini sesuai dengan penelitian Shelekhin dkk., (1995).

Tabel 4. 3 Parameter yang mempengaruhi perkiraan kinerja pemisahan gas

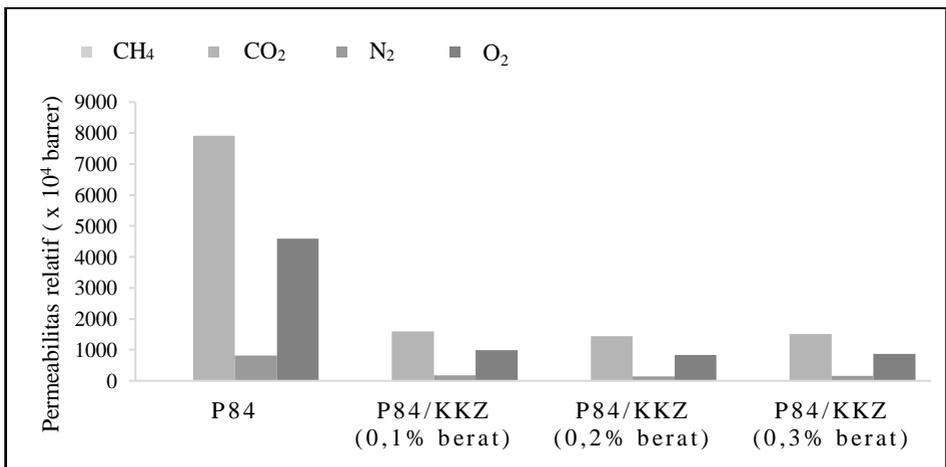
Membran	Parameter		
	ϵ	d_p (x 10^{-8} m)	L (x 10^{-6} m)
P84	86792,9	0,109	6,483
P84/KKZ (0,1% berat)	684,934	1,054	8,941
P84/KKZ (0,2% berat)	14611,05	0,113	9,336
P84/KKZ (0,3% berat)	17447,22	0,106	18,09

Tabel 4. 4 Permeabilitas gas pada CM P84 dan CMSM P84/KKZ

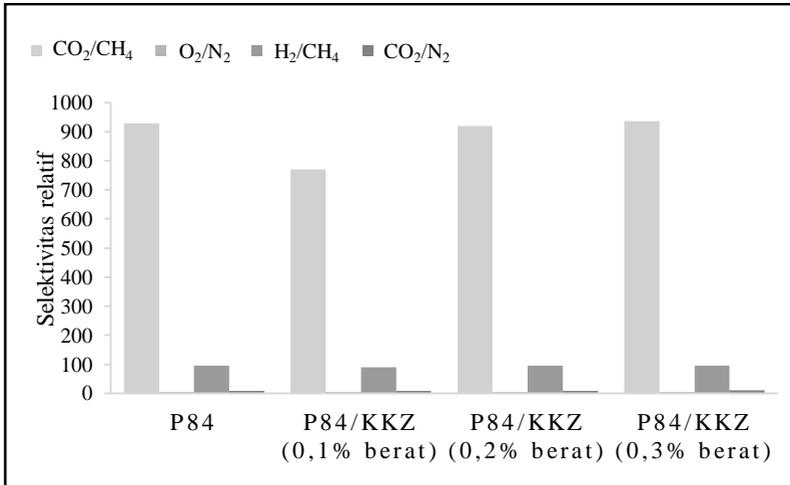
Membran	Permeabilitas ($\times 10^4$ barrer)			
	CH_4	CO_2	N_2	O_2
P84	8,525	7914,977	812,9634	4586,470
P84/KKZ (0,1% berat)	2,083	1603,060	186,825	985,064
P84/KKZ (0,2% berat)	1,567	1440,480	148,942	837,268
P84/KKZ (0,3% berat)	1,606	1502,397	153,535	868,569

Tabel 4. 5 Selektivitas CM P84 dan CM P84/KKZ terhadap gas

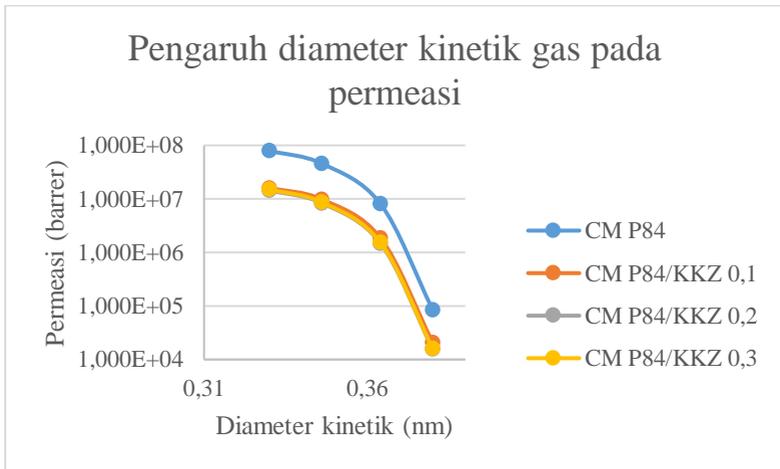
Membran	Selektivitas			
	CO ₂ /CH ₄	O ₂ / N ₂	N ₂ / CH ₄	CO ₂ / N ₂
P84	928,389	5,641	95,356	9,735
P84/KKZ (0,1% berat)	769,293	5,272	89,655	8,580
P84/KKZ (0,2% berat)	919,148	5,621	95,038	9,671
P84/KKZ (0,3% berat)	935,485	5,657	95,600	9,785



Gambar 4.18 Perubahan relatif permeabilitas CM P84/KKZ terhadap CM P84

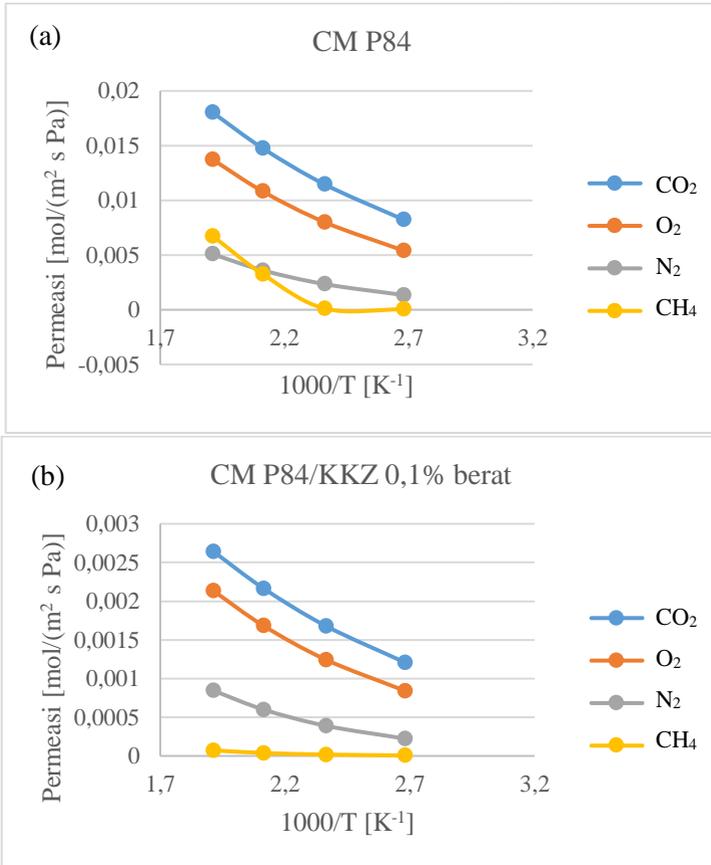


Gambar 4. 19 Perubahan relatif selektivitas CM P84/KKZ terhadap CM P84

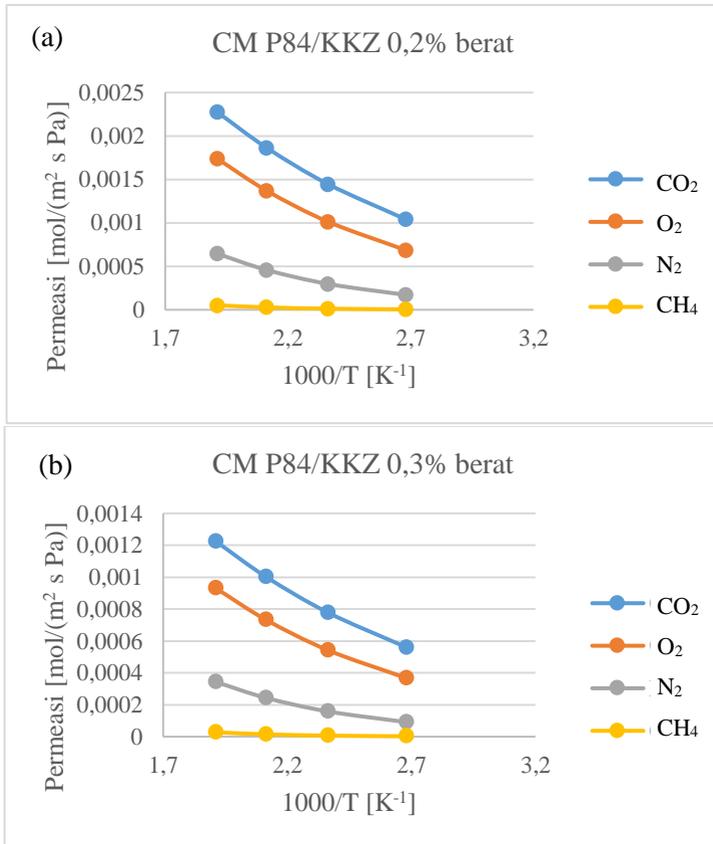


Gambar 4. 20 Pengaruh diameter kinetik gas pada permeasi

Mekanisme transport pada gas dapat diperkirakan dengan plot pengaruh temperatur dengan permeasinya. Hasil plot ditunjukkan oleh Gambar 4.21 dan Gambar 4.22 menunjukkan plot pada membran CM P84 dan CM P84/KKZ (0,1-0,3% berat).



Gambar 4. 21 Pengaruh temperatur pada perkiraan permeasi gas pada (a) CM P84, (b) CM P84/KKZ (0,1% berat)



Gambar 4. 22 Pengaruh temperatur pada perkiraan permeasi gas pada (a) CM P84/KKZ (0,2% berat), (b) CM P84/KKZ (0,3% berat)

Pada Gambar 4.21 dan Gambar 4.22, kecenderungan permeasi meningkat dengan adanya kenaikan temperatur. Hal ini sesuai dengan penelitian Nagasawa dkk., (2014) yang dapat memperkirakan mekanisme transport gas pada membran yang disintesis. Dengan adanya kenaikan permeasi pada peningkatan temperatur menunjukkan mekanisme transport yang terjadi pada

membran karbon adalah mekanisme permeasi aktif atau yang dikenal dengan *molecular sieving*. Mekanisme ini didasarkan pada pemisahan gas berdasarkan ukuran pori, dimana membran memiliki pori sempit dan lebar yang memiliki dimensi serupa dengan gas difusi (Hamm dkk., 2017).

Komposit karbon/zeolit merupakan material karbon jenis baru yang belum diketahui kinerjanya terhadap pemisahan gas pada membran karbon, sehingga diperlukan adanya perbandingan dengan kinerja pemisahan gas pada membran karbon yang berbeda material pengisinya. Tabel 4.6 dan Tabel 4.7 menunjukkan kinerja pemisahan gas pada CM P84/KKZ yang dapat bersaing dengan membran karbon dengan pengisi jenis lain seperti silika mesopori SBA-15 dan ZSM-5.

Tabel 4. 6 Permeabilitas gas pada membran karbon dengan berbagai jenis pengisi

Pengisi	Variasi optimum (% berat)	Permeabilitas (Barrer)				Pustaka
		CH ₄	CO ₂	N ₂	O ₂	
KKZ	0,3	1,606 × 10 ⁴	1502 × 10 ⁴	153 × 10 ⁴	868 × 10 ⁴	Penelitian ini
SBA-15	0,5	8,9	222,5	8,9	57,8	(Tseng dkk., 2011)
ZSM-5	9,09	-	3020	59	671	(Q. Liu dkk., 2006)

Tabel 4. 7 Selektivitas membran karbon dengan berbagai jenis pengisi terhadap gas

Pengisi	Variasi optimum (% berat)	Selektivitas				Pustaka
		CO ₂ /C H ₄	O ₂ / N ₂	N ₂ / CH ₄	CO ₂ / N ₂	
KKZ	0,5	935,48	5,65	95,60	9,78	Penelitian ini
SBA-15	0,5	25	6,49	1	25	(Tseng dkk., 2011)
ZSM-5	9,09	-	11,4	-	51	(Q. Liu dkk., 2006)

BAB V

KESIMPULAN

5.1 Kesimpulan

Membran karbon yang terdiri dari matriks P84-kopoliimida dan pengisi komposit karbon-zeolit berhasil disintesis dengan metode *dipcoating* dilanjutkan dengan evaporasi. Adanya perlakuan sintering dan pelapisan *interlayer* karbon pada *tubular* alumina yang digunakan menyebabkan pori alumina menyempit dan *interlayer* digunakan sebagai jembatan penghubung antara membran dengan pendukung. Penambahan pengisi komposit karbon/zeolit dapat mempengaruhi struktur dan pori, meningkatkan aglomerasi, serta mempengaruhi perkiraan kinerja pemisahan gas pada CM P84/KKZ. Pada penelitian ini, peningkatan kinerja pemisahan gas secara optimum terjadi pada penambahan KKZ sebesar 0,3% berat. CM P84/KKZ (0,3% berat) memiliki perkiraan kinerja pemisahan gas yang lebih baik daripada CM P84. Permeabilitas P84/KKZ (0,3% berat) adalah CO_2 (1502×10^4 barrer) > O_2 (868×10^4 barrer) > N_2 (153×10^4 barrer) > CH_4 ($1,6 \times 10^4$ barrer) dan selektivitasnya CO_2/CH_4 (935,49) > N_2/CH_4 (95,60) > CO_2/N_2 (9,79), dan O_2/N_2 (5,64). Dengan adanya pengaruh temperatur, transportasi gas mengikuti mekanisme *molecular sieving* karena permeasi meningkat dengan adanya kenaikan temperatur.

5.2 Saran

Kinerja membran perlu diuji lebih lanjut untuk mengetahui perbandingan hasil apabila diperkirakan dengan teori modifikasi translasi gas dengan kondisi nyatanya (dengan pengaruh tekanan dan suhu). Pada CM P84/KKZ terdapat *void* pada permukaan membran, sehingga perlu dilakukan penelitian lebih lanjut untuk mengurangi *void* tersebut dengan cara melapisi CM P84/KKZ menggunakan polidimetilsiloksan (PDMS).

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

DAFTAR PUSTAKA

- Agustina, E. (2013): *Karbon Teremplat Zeolit-Y dengan Aktivasi ZnCl₂ Sebagai Material Penyimpanan Hidrogen*, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.
- Anderson, C. J., Pas, S. J., Arora, G., Kentish, S. E., Hill, A. J., Sandler, S. I., dan Stevens, G. W. (2008): Effect of pyrolysis temperature and operating temperature on the performance of nanoporous carbon membranes, *Journal of Membrane Science*, **322**(1), 19–27.
- Ba, C., Langer, J., dan Economy, J. (2009): Chemical modification of P84 copolyimide membranes by polyethylenimine for nanofiltration, *Journal of Membrane Science*, **327**(1–2), 49–58.
- Baker, R. W. (2012): *Membrane Technology and Applications, Membrane Technology*.
- Barbosa-Coutinho, E., Salim, V. M. M., dan Borges, C. P. (2003): Preparation of carbon hollow fiber membranes by pyrolysis of polyetherimide, *Carbon*, **41**(9), 1707–1714.
- Barsema, J. N., Balster, J., Jordan, V., Van Der Vegt, N. F. A., dan Wessling, M. (2003): Functionalized Carbon Molecular Sieve membranes containing Ag-nanoclusters, *Journal of Membrane Science*, **219**(1–2), 47–57.
- Barsema, J. N., Klijnstra, S. D., Balster, J. H., Van Der Vegt, N. F. A., Koops, G. H., dan Wessling, M. (2004): Intermediate polymer to carbon gas separation membranes based on Matrimid PI, *Journal of Membrane Science*, **238**(1–2), 93–102.
- Barsema, J. N., Van Der Vegt, N. F. A., Koops, G. H., dan Wessling, M. (2005): Ag-functionalized carbon molecular-sieve membranes based on polyelectrolyte/polyimide blend

- precursors, *Advanced Functional Materials*, **15**(1), 69–75.
- Bird, A. J. (1981): Gas Separation Membranes, 177–180.
- Bissett, H., dan Krieg, H. M. (2013): Synthesis of a composite inorganic membrane for the separation of nitrogen, tetrafluoromethane and hexafluoropropylene, *South African Journal of Science*, **109**(9–10), 1–11.
- Carta, M. (2015): *Gas Separation by Membrane Operations*, (E. Drioli dan L. Giorno, Ed.) *Encyclopedia of membranes*, Springer Berlin Heidelberg.
- Centeno, T. A., dan Fuenes, A. B. (2001): Carbon molecular sieve membranes derived from a phenolic resin supported on porous ceramic tubes, *Separation and Purification Technology*, **25**(1–3), 379–384.
- Centeno, T., dan Fuenes, A. (1999): Supported carbon molecular sieve membranes based on phenolic resin, *Journal of Membrane Science*, **160**(2), 201–211.
- Choi, S., Kim, H., Lee, S., Wang, Y., Ercan, C., Othman, R., dan Choi, M. (2015): Large-scale synthesis of high-quality zeolite-templated carbons without depositing external carbon layers, *Chemical Engineering Journal*, **280**, 597–605.
- David, L. I. B., dan Ismail, A. F. (2003): Influence of the thermastabilization process and soak time during pyrolysis process on the polyacrylonitrile carbon membranes for O₂/N₂ separation, *Journal of Membrane Science*, **213**(1–2), 285–291.
- Favvas, E. P., Kouvelos, E. P., Romanos, G. E., Pilatos, G. I., Mitropoulos, A. C., dan Kanellopoulos, N. K. (2008): Characterization of highly selective microporous carbon hollow fiber membranes prepared from a commercial copolyimide precursor, *Journal of Porous Materials*, **15**(6),

625–633.

- Fu, Y. J., Hu, C. C., Lin, D. W., Tsai, H. A., Huang, S. H., Hung, W. S., Lee, K. R., dan Lai, J. Y. (2017): Adjustable microstructure carbon molecular sieve membranes derived from thermally stable polyetherimide/polyimide blends for gas separation, *Carbon*, **113**, 10–17.
- Fuertes, A. B., dan Centeno, T. A. (1998): Preparation of supported asymmetric carbon molecular sieve membranes, *Journal of Membrane Science*, **144**(1–2), 105–111.
- Gao, X., Bonilla, M. R., da Costa, J. C. D., dan Bhatia, S. K. (2013): The transport of gases in a mesoporous γ -alumina supported membrane, *Journal of Membrane Science*, **428**, 357–370.
- Geiszler, V. C., dan Koros, W. J. (1996): Effects of polyimide pyrolysis conditions on carbon molecular sieve membrane properties, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **35**(9), 2999–3003.
- Goh, P. S., Ismail, A. F., Sanip, S. M., Ng, B. C., dan Aziz, M. (2011): Recent advances of inorganic fillers in mixed matrix membrane for gas separation, *Separation and Purification Technology*, **81**(3), 243–264.
- Gonçalves, M. L., Dimitrov, L. D., Jordão, M. H., Wallau, M., dan Urquieta-González, E. A. (2008): Synthesis of mesoporous ZSM-5 by crystallisation of aged gels in the presence of cetyltrimethylammonium cations, *Catalysis Today*, **133–135**(1–4), 69–79.
- Guillen, G. R., Pan, Y., Li, M., dan Hoek, E. M. V. (2011): Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation: A review, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **50**(7), 3798–3817.
- Gunawan, T. (2015): *Adsorpsi-Desorpsi CO₂ pada Material*

Karbon Tertemplat Zeolit-Y dengan Variasi Suhu, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.

- Hamm, J. B. S., Ambrosi, A., Griebeler, J. G., Marcilio, N. R., Tessaro, I. C., dan Pollo, L. D. (2017): Recent advances in the development of supported carbon membranes for gas separation, *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**(39), 24830–24845.
- Hayashi, J., Mizuta, H., Yamamoto, M., Kusakabe, K., dan Morooka, S. (1997): Pore size control of carbonized BPDA-pp' ODA polyimide membrane by chemical vapor deposition of carbon, *Journal of Membrane Science*, **124**(2), 243–251.
- He, X., dan Hägg, M. B. (2012): Membranes for environmentally friendly energy processes, *Membranes*, **2**(4), 706–726.
- Hosseini, S. S., dan Chung, T. S. (2009): Carbon membranes from blends of PBI and polyimides for N₂/CH₄ and CO₂/CH₄ separation and hydrogen purification, *Journal of Membrane Science*, **328**(1–2), 174–185.
- Hsieh, H. (1988): Inorganic membranes, *AIChE Symp Ser*, **84**(261), 1–18.
- Ismail, A. F., dan David, L. I. B. (2001): A review on the latest development of carbon membranes for gas separation, *Journal of Membrane Science*, **193**(1), 1–18.
- Ismail, A. F., dan Lorna, W. (2002): Penetrant-induced plasticization phenomenon in glassy polymers for gas separation membrane, *Separation and Purification Technology*, **27**(3), 173–194.
- Ismail, A. F., Rahim, N. H., Mustafa, A., Matsuura, T., Ng, B. C., Abdullah, S., dan Hashemifard, S. A. (2011): Gas separation performance of polyethersulfone/multi-walled carbon nanotubes mixed matrix membranes, *Separation and*

Purification Technology, **80**(1), 20–31.

- Ismail, A. F., Rana, D., Matsuura, T., dan Foley, H. C. (2011): *Carbon-based Membranes for Separation Processes*.
- Jones, C., dan Koros, W. (1994): Carbon molecular sieve gas separation membranes-1. Preparation and characterization based on polyimide precursors, *Carbon*, **32**(8), 1419–1425.
- Jones, C., dan Koros, W. (1995): Characterization of ultramicroporous carbon membranes with humidified feeds, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **34**(1), 158–163.
- Jung, C. H., Kim, G. W., Han, S. H., dan Lee, Y. M. (2007): Gas Separation of Pyrolyzed Polymeric Membranes: Effect of Polymer Precursor and Pyrolysis Conditions, *Macromolecular Research*, **15**(6), 565–574.
- Kayadoe, V. (2013): *Sintesis dan Karakterisasi Karbon Ter-template Zeolit NaY dengan Prekursor Sukrosa sebagai Material Penyimpan Hidrogen*, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.
- Kim, Y. K., Lee, J. M., Park, H. B., dan Lee, Y. M. (2004): The gas separation properties of carbon molecular sieve membranes derived from polyimides having carboxylic acid groups, *Journal of Membrane Science*, **235**(1–2), 139–146.
- Konwar, R. J., dan De, M. (2013): Microporous and Mesoporous Materials Effects of synthesis parameters on zeolite templated carbon for hydrogen storage application, *Microporous and Mesoporous Materials*, **175**, 16–24.
- Koresh, J., dan Soffer, A. (1986): Mechanism of permeation through molecular-sieve carbon membrane. Part 1. The effect of adsorption and the dependence on pressure, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, **82**(7), 2057–2063.

- Koresh, J., dan Soffer, A. (1987): The carbon molecular sieve membranes. General properties and the permeability of CH₄/H₂ mixtures, *Separation Science and Technology*, **22**(2–3), 973–982.
- Kosinov, N., Auffret, C., Gücüyener, C., Szyja, B. M., Gascon, J., Kapteijn, F., dan Hensen, E. J. M. (2014): High flux high-silica SSZ-13 membrane for CO₂ separation, *J. Mater. Chem. A*, **2**(32), 13083–13092.
- Li, G., Yang, J., Wang, J., Xiao, W., Zhou, L., Zhang, Y., Lu, J., dan Yin, D. (2011): Thin carbon/SAPO-34 microporous composite membranes for gas separation, *Journal of Membrane Science*, **374**(1–2), 83–92.
- Li, L., Song, C., Jiang, H., Qiu, J., dan Wang, T. (2014): Preparation and gas separation performance of supported carbon membranes with ordered mesoporous carbon interlayer, *Journal of Membrane Science*, **450**, 469–477.
- Liu, B. S., Wang, N., He, F., dan Chu, J. X. (2008): Separation performance of nanoporous carbon membranes fabricated by catalytic decomposition of CH₄ using Ni/polyamideimide templates, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **47**(6), 1896–1902.
- Liu, Q., Wang, T., Liang, C., Zhang, B., Liu, S., Cao, Y., dan Qiu, J. (2006): Zeolite married to carbon: A new family of membrane materials with excellent gas separation performance, *Chemistry of Materials*, **18**(26), 6283–6288.
- Manurung, T. W., Sunardi, dan Irawati, U. (2011): Kajian Pengaruh Konsentrasi NaOH Terhadap Karakter Zeolit Sintetik dari Kaolin Lokal Kalimantan Selatan, *Sains dan Terapan Kimia*, **5**(1), 76–83.
- Mulder, M. (1996): *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publisher.

- Nagasawa, H., Niimi, T., Kanezashi, M., Yoshioka, T., dan Tsuru, T. (2014): Modified Gas-Translation Model for Prediction of Gas Permeation Through Microporous Organosilica Membranes, *60*(12).
- Ning, X., dan Koros, W. J. (2014): Carbon molecular sieve membranes derived from Matrimid® polyimide for nitrogen/methane separation, *Carbon*, **66**, 511–522.
- Nishihara, H., dan Kyotani, T. (2012): *Zeolite-Templated Carbon - Its Unique Characteristics and Applications, Novel Carbon Adsorbents*, Elsevier Ltd.
- Nishihara, H., Yang, Q., Hou, P., Unno, M., Yamauchi, S., Saito, R., Paredes, J. I., Marti, A., dan Tasco, J. M. D. (2008): A possible buckybowll-like structure of zeolite templated carbon, *7*.
- Prasetyoko, D., Fansuri, H., Ni'mah, Y. L., dan Fadlan, A. (2016): *Karakterisasi Struktur Padatan*, 1 ed., Yogyakarta: Deepublish Publisher.
- Rajagopalan, R., Merritt, A., Tseytlin, A., dan Foley, H. C. (2006): Modification of macroporous stainless steel supports with silica nanoparticles for size selective carbon membranes with improved flux, *Carbon*, **44**(10), 2051–2058.
- Ramm, L. E., Whitlow, M. B., dan Mayer, M. M. (1982): Transmembrane channel formation by complement: Functional analysis of the number of C5b6, C7, C8, and C9 molecules required for a single channel Immunology :, **79**(August), 4751–4755.
- Rao, M., dan Sircar, S. (1993): Nanoporous carbon membranes for separation of gas mixtures by selective surface flow, *Journal of Membrane Science*, **85**(3), 253–264.

- Robeson, L. M. (1991): Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes, **62**, 165–185.
- Robson, H., dan Lillerud, K. P. (2001): *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, Second edi, Elsevier.
- Romadiansyah, T. Q. (2017): *Preparasi dan Karakterisasi Mixed Matrix Membrane P84 (BTDA-TDI/MDI)/Karbon Tertemplat Zeolit untuk Aplikasi Pemisahan Gas*, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Sang, S., Liu, Z., Tian, P., Liu, Z., Qu, L., dan Zhang, Y. (2006): Synthesis of small crystals zeolite NaY, **60**, 1131–1133.
- Sazali, N., Salleh, W. N. W., dan Ismail, A. F. (2017): Carbon tubular membranes from nanocrystalline cellulose blended with P84 co-polyimide for H₂ and He separation, *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**(15), 9952–9957.
- Sazali, N., Salleh, W. N. W., Ismail, A. F., Aziz, F., Yusof, N., dan Hasbullah, H. (2018): Effect of stabilization temperature during pyrolysis process of P84 co-polyimide-based tubular carbon membrane for H₂/N₂ and He/N₂ separations, *Materials Science and Engineering*, **342**, 1-9.
- Shelekhin, A. B., Dixon, A. G., dan Ma, Y. H. (1995): Theory of gas diffusion and permeation in inorganic molecular sieve membranes, *AIChE Journal*, **41**(1), 58–67.
- Steel, K. M., dan Koros, W. J. (2003): Investigation of porosity of carbon materials and related effects on gas separation properties, *Carbon*, **41**(2), 253–266.
- Steel, K. M., dan Koros, W. J. (2005): An investigation of the effects of pyrolysis parameters on gas separation properties of carbon materials, *Carbon*, **43**(9), 1843–1856.
- Su, J., dan Lua, A. C. (2007): Effects of carbonisation atmosphere

- on the structural characteristics and transport properties of carbon membranes prepared from Kapton® polyimide, *Journal of Membrane Science*, **305**(1–2), 263–270.
- Takht Ravanchi, M., Kaghazchi, T., dan Kargari, A. (2009): Application of membrane separation processes in petrochemical industry: a review, *Desalination*, **235**(1–3), 199–244.
- Teixeira, M., Campo, M. C., Pacheco Tanaka, D. A., Llosa Tanco, M. A., Magen, C., dan Mendes, A. (2011): Composite phenolic resin-based carbon molecular sieve membranes for gas separation, *Carbon*, **49**(13), 4348–4358.
- Tin, P. S., Chung, T.-S., dan Hill, A. J. (2004): Advanced Fabrication of Carbon Molecular Sieve Membranes by Nonsolvent Pretreatment of Precursor Polymers, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **43**(20), 6476–6483.
- Tseng, H. H., Shih, K., Shiu, P. T., dan Wey, M. Y. (2012): Influence of support structure on the permeation behavior of polyetherimide-derived carbon molecular sieve composite membrane, *Journal of Membrane Science*, **405–406**, 250–260.
- Tseng, H. H., Shiu, P. T., dan Lin, Y. S. (2011): Effect of mesoporous silica modification on the structure of hybrid carbon membrane for hydrogen separation, *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**(23), 15352–15363.
- Ulbricht, M. (2006): Advanced functional polymer membranes, **47**(7), 2217–2262.
- Vinoba, M., Bhagiyalakshmi, M., Alqaheem, Y., Abdulaziz, A., Pérez, A., dan Rana, M. S. (2017): Recent Progress of Fillers in Mixed Matrix Membranes for CO₂ Separation: A Review, *Separation and Purification Technology*.

- Wey, M. Y., Tseng, H. H., dan Chiang, C. kai (2014): Improving the mechanical strength and gas separation performance of CMS membranes by simply sintering treatment of α -Al₂O₃ support, *Journal of Membrane Science*, **453**, 603–613.
- Yates, D. J. C. (1968): Studies on the surface area of zeolites, as determined by physical adsorption and X-ray crystallography, *Canadian Journal of Chemistry*, **46**(10), 1695–1701.
- Yin, X., Chu, N., Yang, J., Wang, J., dan Li, Z. (2013): Thin zeolite T/carbon composite membranes supported on the porous alumina tubes for CO₂ separation, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **15**, 55–64.
- Yin, X., Wang, J., Chu, N., Yang, J., Lu, J., Zhang, Y., dan Yin, D. (2010): Zeolite L/carbon nanocomposite membranes on the porous alumina tubes and their gas separation properties, *Journal of Membrane Science*, **348**(1–2), 181–189.
- Yong, Y., Lou, X., Li, S., Yang, C., dan Yin, X. (2014): Direct simulation of the influence of the pore structure on the diffusion process in porous media, *Computers and Mathematics with Applications*, **67**(2), 412–423.
- Youn, H., Kim, J., Chandrasekar, G., Jin, H., dan Ahn, W. (2011): High pressure carbon dioxide adsorption on nanoporous carbons prepared by Zeolite Y templating, *Materials Letters*, **65**(12), 1772–1774.
- Yu, J. S., Yoon, S. B., dan Chai, G. S. (2001): Ordered uniform porous carbon by carbonization of sugars [8], *Carbon*, **39**(9), 1442–1446.
- Zhang, B., Shi, Y., Wu, Y., Wang, T., dan Qiu, J. (2014): Towards the Preparation of Ordered Mesoporous Carbon/Carbon Composite Membranes for Gas Separation, *Separation Science and Technology*, **49**(2), 171–178.

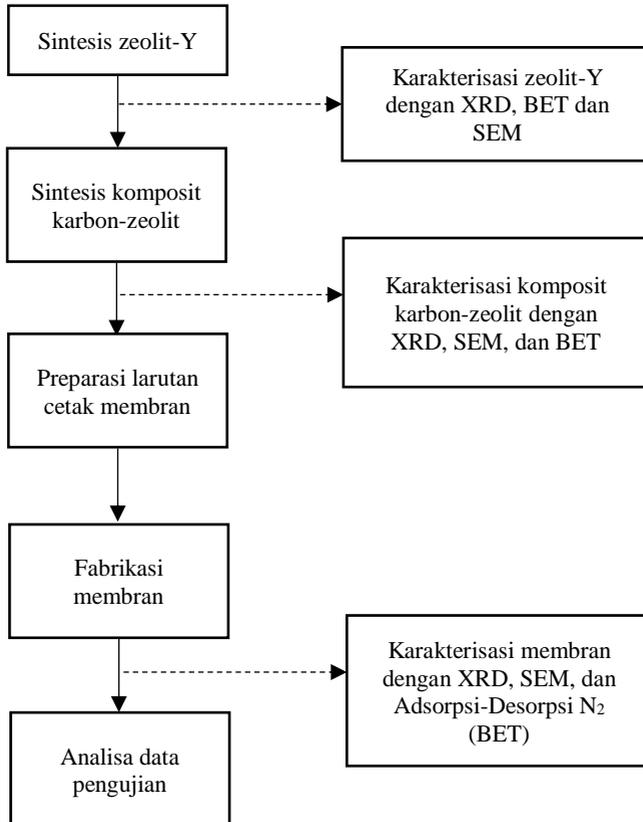
- Zhang, X., Hu, H., Zhu, Y., dan Zhu, S. (2006): Effect of carbon molecular sieve on phenol formaldehyde novolac resin based carbon membranes, *Separation and Purification Technology*, **52**(2), 261–265.
- Zhou, Z., Yang, J., Zhang, Y., Chang, L., Sun, W., dan Wang, J. (2007): NaA zeolite/carbon nanocomposite thin films with high permeance for CO₂/N₂ separation, *Separation and Purification Technology*, **55**(3), 392–395.
- Zulhairun, A. K., Ismail, A. F., Matsuura, T., Abdullah, M. S., dan Mustafa, A. (2014): Asymmetric mixed matrix membrane incorporating organically modified clay particle for gas separation, *Chemical Engineering Journal*, **241**, 495–503.
- Zulhairun, A. K., Subramaniam, M. N., Samavati, A., Ramli, M. K. N., Krishparao, M., Goh, P. S., dan Ismail, A. F. (2017): High-flux polysulfone mixed matrix hollow fiber membrane incorporating mesoporous titania nanotubes for gas separation, *Separation and Purification Technology*, **180**, 13–22.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

LAMPIRAN

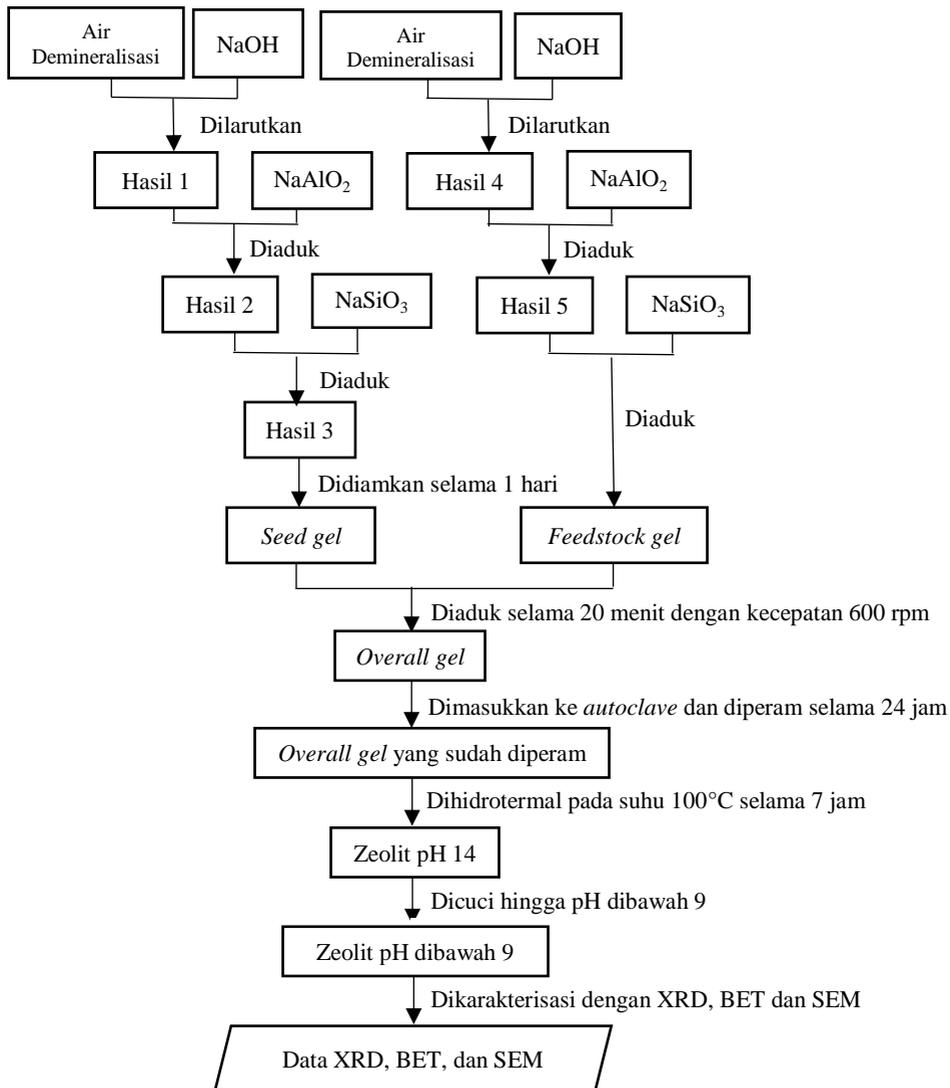
LAMPIRAN A : SKEMA KERJA

1. Diagram Alir Penelitian



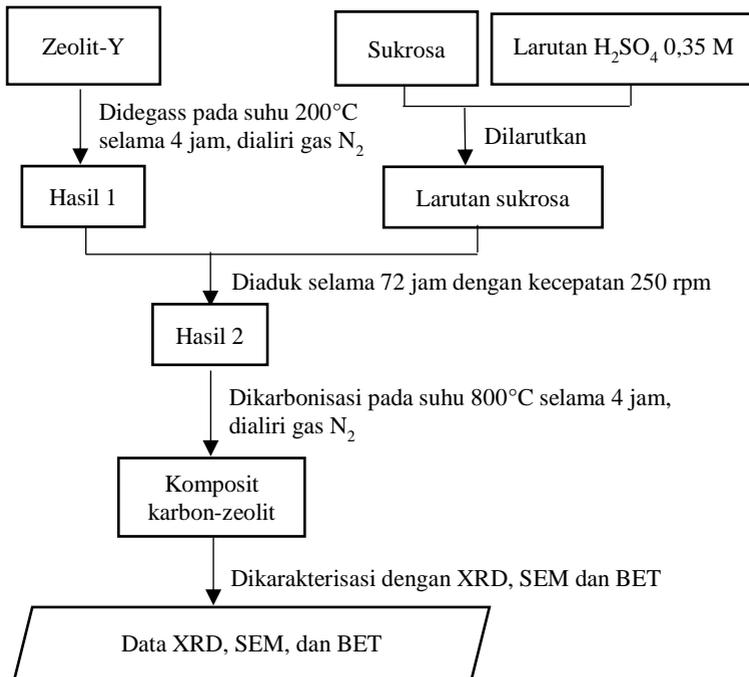
Gambar A. 1 Diagram alir penelitian

2. Sintesis Zeolit-Y



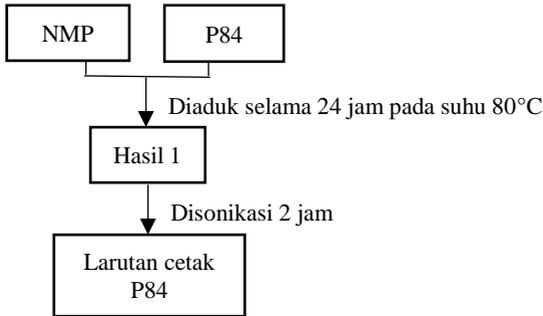
Gambar A. 2 Skema kerja sintesis zeolit-Y

3. Sintesis Komposit Karbon-Zeolit



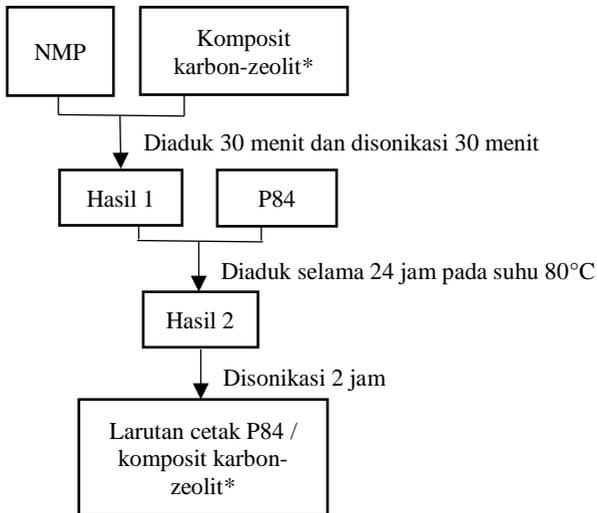
Gambar A. 3 Skema kerja sintesis komposit karbon-zeolit

4. Preparasi Larutan Cetak Membran
a. Preparasi Larutan Cetak CM P84



Gambar A. 4 Skema kerja preparasi larutan cetak P84

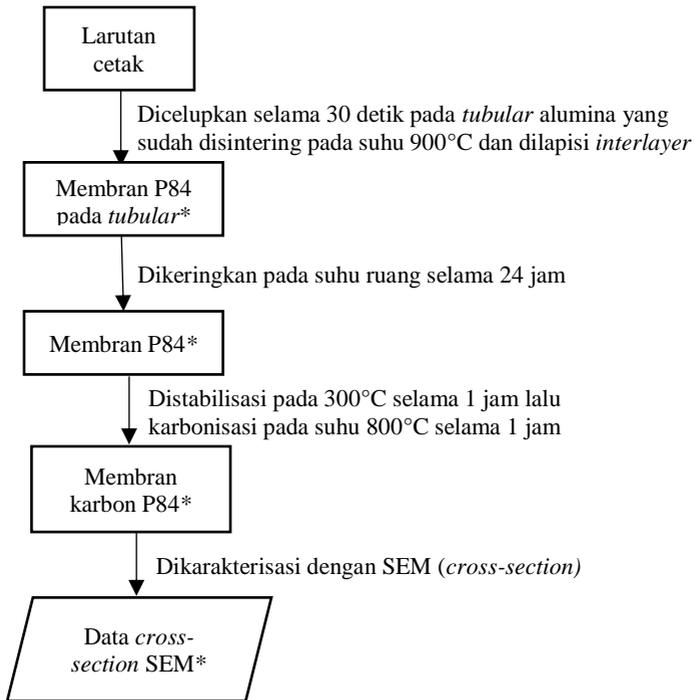
b. Preparasi Larutan Cetak Membran CM P84/KKZ



*variasi massa komposit karbon-zeolit 0,1; 0,2 dan 0,3%

Gambar A. 5 Skema kerja preparasi larutan cetak P84 / komposit karbon-zeolit

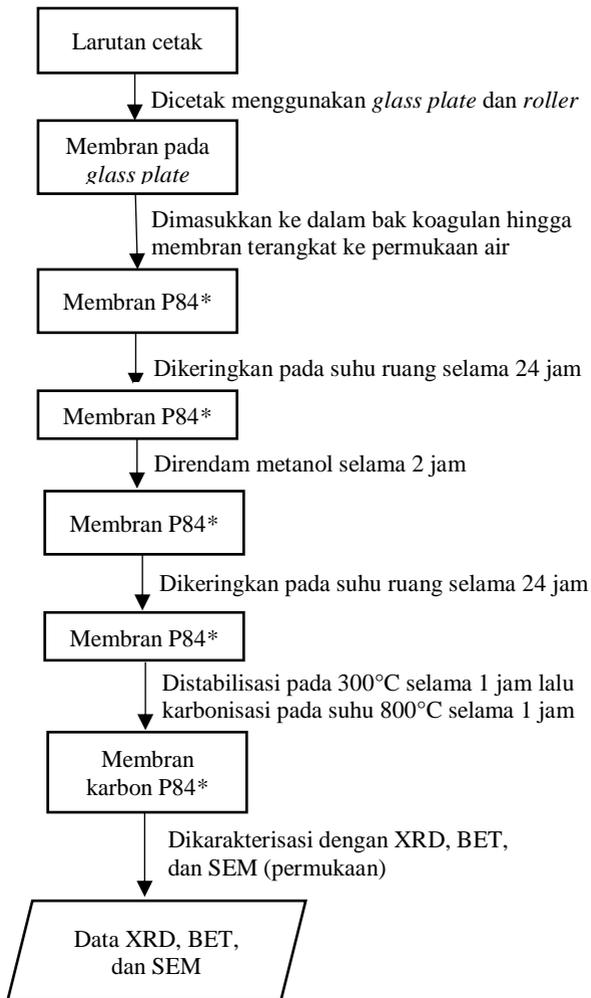
5. Sintesis Membran *Tubular*



*variasi membran P84 / komposit karbon/zeolit 0,1; 0,2; 0,3%

Gambar A. 6 Skema kerja sintesis dan karbonisasi membran *tubular*

6. Preparasi Membran Datar



*variasi membran P84 / komposit zeolit/karbon 0,1; 0,2; 0,3%

Gambar A. 7 Skema kerja pencetakan dan karbonisasi membran karbon datar

LAMPIRAN B : PERHITUNGAN FORMULA ZEOLIT-Y

1. Prosentase Komposisi Bahan

- a. Na_2SiO_3 35,5%
 - Perbandingan $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 1 : 1$, Prosentase = 21–50%, rata-rata= 35,5%
sehingga $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2 = 17,75\% : 17,75\%$
 - $\text{SiO}_2 = 16 - 17\%$, rata-rata = 16,5% ($M_r = 60,09$ g/mol)
 - $\text{H}_2\text{O} = 33 - 63\%$, rata-rata = 48% ($M_r = 18$ g/mol)
- b. NaAlO_2
 - $\text{Al}_2\text{O}_3 = 50 - 56\%$, rata-rata = 53% ($M_r = 101,96$ g/mol)
 - $\text{Na}_2\text{O} = 40 - 45\%$, rata-rata = 42,5% ($M_r = 62$ g/mol)
 - $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,05\%$
- c. NaOH pelet = 99% ($M_r = 40$ g/mol)

2. Pembuatan *Seed Gel*

Komposisi molar bahan untuk pembuatan *seed gel*



- a. Massa NaAlO_2 yang dibutuhkan
Gram $\text{Al}_2\text{O}_3 = n \times M_r$
 $= 1 \text{ mol} \times 101,96 \text{ g/mol}$
 $= 101,96 \text{ g}$

Prosentase Al_2O_3 dalam NaAlO_2 adalah 53%, maka gram NaAlO_2 yang harus diambil adalah:

$$\begin{aligned}\text{Gram NaAlO}_2 &= \frac{\text{gram Al}_2\text{O}_3}{53\%} \\ &= \frac{101,96 \text{ g}}{53\%} \\ &= 192,38 \text{ g}\end{aligned}$$

- b. Massa Na_2SiO_3 yang diperlukan
Gram $\text{SiO}_2 = n \times M_r$
 $= 10 \text{ mol} \times 60,09 \text{ g/mol}$

$$= 600,90 \text{ g}$$

Prosentase SiO_2 dalam $\text{Na}_2\text{SiO}_3 = 17,75\% + 16,5\% = 34,25\%$,
maka gram Na_2SiO_3 yang harus diambil adalah

$$\begin{aligned}\text{Gram Na}_2\text{SiO}_3 &= \frac{\text{gram SiO}_2}{34,25\%} \\ &= \frac{600,90 \text{ g}}{34,25\%} \\ &= 1752,07 \text{ g}\end{aligned}$$

c. Massa H_2O yang diperlukan

$$\begin{aligned}\text{Gram H}_2\text{O} &= n \times \text{Mr} \\ &= 180 \text{ mol} \times 18 \text{ g/mol} \\ &= 3240 \text{ g}\end{aligned}$$

Prosentase H_2O dalam Na_2SiO_3 adalah 48%

$$\begin{aligned}\text{Gram H}_2\text{O} &= 48\% \times \text{gram Na}_2\text{SiO}_3 \\ &= 48\% \times 1752,07 \text{ g} \\ &= 840,99 \text{ g}\end{aligned}$$

Sehingga gram H_2O yang harus diambil adalah

$$\begin{aligned}\text{Gram H}_2\text{O} &= 3240 - 840,99 \text{ g} \\ &= 2399,01 \text{ g}\end{aligned}$$

d. Massa NaOH yang diperlukan

Prosentase Na_2O dalam NaAlO_2 adalah 42,5%

$$\begin{aligned}\text{Gram Na}_2\text{O} &= 42,5\% \times \text{gram NaAlO}_2 \\ &= 42,5\% \times 192,38 \text{ g} \\ &= 81,76 \text{ g}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Mol Na}_2\text{O} &= \frac{81,76 \text{ g}}{62 \text{ g/mol}} \\ &= 1,32 \text{ mol}\end{aligned}$$

Prosentase Na_2O dalam Na_2SiO_3 adalah 17,75%

$$\begin{aligned}\text{Gram Na}_2\text{O} &= 17,75\% \times \text{gram Na}_2\text{SiO}_3 \\ &= 17,75\% \times 1752,07 \text{ g}\end{aligned}$$

$$= 310,99 \text{ g}$$

$$\begin{aligned} \text{Mol Na}_2\text{O} &= \frac{310,99 \text{ g}}{62 \text{ g/mol}} \\ &= 5,02 \text{ mol} \end{aligned}$$

Total mol Na_2O dari NaAlO_2 dan Na_2SiO_3 adalah
 $= 1,32 + 5,02 \text{ mol} = 6,34 \text{ mol}$

Maka penambahan mol Na_2O yang dibutuhkan adalah :
 $= 10,67 - 6,34 \text{ mol} = 4,33 \text{ mol}$ (ditambahkan dari NaOH)

Penambahan $\text{NaOH} = 2 \times 4,33 \text{ mol}$
 $= 8,67 \text{ mol}$

Gram NaOH yang harus ditambahkan $= 8,67 \text{ mol} \times 40 \text{ g/mol}$
 $= 346,82 \text{ g}$

Semua massa bahan dalam *seed gel* dibagi dengan 100, sehingga massa bahan untuk pembuatan *seed gel* adalah :

$$\begin{aligned} \text{NaAlO}_2 &= 192,38 \text{ g} : 100 &= 1,92 \text{ g} \\ \text{Na}_2\text{SiO}_3 &= 1752,07 \text{ g} : 100 &= 17,52 \text{ g} \\ \text{H}_2\text{O} &= 2399,01 \text{ g} : 100 &= 23,99 \text{ g} \\ \text{NaOH} &= 346,82 \text{ g} : 100 &= \underline{3,47 \text{ g}} + \\ \text{Massa total teoritis} &&= 46,03 \text{ g} \end{aligned}$$

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

Bahan	Mol	Gram
Na_2O	0,1067	$0,1067 \text{ mol} \times 62 \text{ g/mol} = 6,62 \text{ g}$
Al_2O_3	0,01	$0,01 \text{ mol} \times 101,96 \text{ g/mol} = 1,02 \text{ g}$
SiO_2	0,1	$0,1 \text{ mol} \times 60 \text{ g/mol} = 6 \text{ g}$
H_2O	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 ₂ O	= (16,5 g/ 46,03 g) × 0,1067 mol = 0,0382 mol
Mol Al ₂ O ₃	= (16,5 g/ 46,03 g) × 0,01 mol = 0,0036 mol
Mol SiO ₂	= (16,5 g/ 46,03 g) × 0,1 mol = 0,0358 mol
Mol H ₂ O	= (16,5 g/ 46,03 g) × 0,1067 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 SiO₂ dan Al₂O₃ pada feedstock gel : seed gel

$$\begin{aligned}
 &= (0,0645 + 0,6452) : (0,0036 + 0,0358) \\
 &= 0,7097 : 0,0394 \\
 &= 18 : 1
 \end{aligned}$$

Spesi	Mol Al ₂ O ₃	Mol SiO ₂	Mol H ₂ O
<i>Seed gel</i>	0,0036	0,0358	0,6452
<i>Feedstock gel</i>	0,0645	0,6451	11,6129
Rasio terhadap Al ₂ O ₃	1	10	18

- a. Massa NaAlO₂ yang diperlukan
 Gram Al₂O₃ = n × Mr
 = 0,0645 mol × 101,96 gr/mol
 = 6,5777 g

Prosentase Al₂O₃ dalam NaAlO₂ adalah 53%, maka gram NaAlO₂ yang harus diambil adalah

$$\begin{aligned} \text{Gram NaAlO}_2 &= \frac{\text{gram Al}_2\text{O}_3}{53\%} \\ &= \frac{6,5777 \text{ g}}{53\%} \\ &= 12,4106 \text{ g} \end{aligned}$$

b. Massa Na_2SiO_3 yang diperlukan

$$\begin{aligned} \text{Gram SiO}_2 &= n \times \text{Mr} \\ &= 0,6451 \text{ mol} \times 60,09 \text{ g/mol} \\ &= 38,7072 \text{ g} \end{aligned}$$

Prosentase SiO_2 dalam $\text{Na}_2\text{SiO}_3 = 17,75\% + 16,5\% = 34,25\%$,
maka gram Na_2SiO_3 yang harus diambil adalah

$$\begin{aligned} \text{Gram Na}_2\text{SiO}_3 &= \frac{\text{gram SiO}_2}{34,25\%} \\ &= \frac{38,7072 \text{ g}}{34,25\%} \\ &= 113,0137 \text{ g} \end{aligned}$$

c. Gram H_2O

$$\begin{aligned} \text{Gram H}_2\text{O} &= n \times \text{Mr} \\ &= 11,6129 \text{ mol} \times 18 \text{ g/mol} \\ &= 209,0318 \text{ g} \end{aligned}$$

Prosentase H_2O dalam NaSiO_3 adalah 48%

$$\begin{aligned} \text{Gram H}_2\text{O} &= 48\% \times \text{gram NaSiO}_3 \\ &= 48\% \times 113,0137 \text{ g} \\ &= 54,2466 \text{ g} \end{aligned}$$

Sehingga massa H_2O yang harus diambil adalah

$$\begin{aligned} \text{Gram H}_2\text{O} &= 209,0318 - 54,2466 \text{ g} \\ &= 154,7852 \text{ g} \end{aligned}$$

d. Gram NaOH

Prosentase Na_2O dalam NaAlO_2 adalah 42,5%

$$\text{Gram Na}_2\text{O} = 42,5\% \times \text{gram NaAlO}_2$$

$$\begin{aligned}
 &= 42,5\% \times 12,4106 \text{ g} \\
 &= 5,2745 \text{ g} \\
 \text{Mol Na}_2\text{O} &= \frac{5,2745 \text{ g}}{62 \text{ g/mol}} \\
 &= 0,0851 \text{ mol}
 \end{aligned}$$

Prosentase Na_2O dalam Na_2SiO_3 adalah 17,75%

$$\begin{aligned}
 \text{Gram Na}_2\text{O} &= 17,75\% \times \text{gram NaSiO}_3 \\
 &= 17,75\% \times 113,0137 \text{ g} \\
 &= 20,0599 \text{ g}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Mol Na}_2\text{O} &= \frac{20,0599 \text{ g}}{62 \text{ g/mol}} \\
 &= 0,3235 \text{ mol}
 \end{aligned}$$

Total mol Na_2O dari NaAlO_2 dan Na_2SiO_3 adalah

$$= 0,0851 + 0,3235 \text{ mol} = 0,4086 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Rasio Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 &= 0,4086 : 0,0645 \\
 &= 6,334
 \end{aligned}$$

Karena rasio Na_2O 6,334 lebih besar dari perbandingan 4,30 maka jumlah NaOH yang harus ditambahkan adalah 0,1 gram.

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

Spesi	NaAlO_2 (g)	Na_2SiO_3 (g)	H_2O (g)	NaOH (g)
<i>Seed gel</i>	1,9238	17,5207	23,9901	3,4682
<i>Feedstock gel</i>	12,4106	113,0137	154,7852	0,1

LAMPIRAN C : PERHITUNGAN PERKIRAAN KINERJA MEMBRAN

1. Permeabilitas

Contoh perhitungan pada CM P84, gas CO₂:

$$\varepsilon = \frac{\frac{\text{luas mikropori } (\frac{m^2}{g})}{\text{luas membran } (m^2)} \times \pi x (1,095 x 10^{-9}m)^2 / 4}{\text{massa sampel } (g)}}{7,8 x 10^{-4} m^2}$$

$$\varepsilon = \frac{\frac{260,3787 (\frac{m^2}{g})}{\frac{1}{4} \pi (1,095 x 10^{-9}m)^2} \times \pi x (1,095 x 10^{-9}m)^2 / 4}{0,26 g}}{7,8 x 10^{-4} m^2}$$

$$\varepsilon = 86792,9$$

$$dp = 1,095 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$di = 3,3 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$dp-di = 7,653 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$P_{m-GT,i} = \frac{1}{3\tau L} (dp-di) \frac{(dp-di)^2}{dp^2} \sqrt{\frac{8}{\pi \frac{44g}{mol} \times 0,008314 \frac{kJ}{mol K}}} \exp\left(\frac{-E_{p,i}}{0,008314 \times 300 K}\right)$$

$$P_{m-GT,i} = \frac{1}{3\tau L} (dp-di) \frac{(dp-di)^2}{dp^2} \sqrt{\frac{8}{\pi \frac{44g}{mol} \times 0,008314 \frac{kJ}{mol K}}} \exp\left(\frac{-10,3}{0,008314 \times 300 K}\right)$$

$$P_{m-GT,i} = 0,004 \text{ mol}/(m^2 \text{ s Pa})$$

$$1 \text{ barrer} = 3,348 \times 10^{-16} \text{ mol} / (m_2 \text{ s Pa})$$

Mengubah mol / (m² s Pa) dilakukan dengan mengalikan Permeasi dengan ketebalan membran (m), lalu dibagi dengan 3,348 × 10⁻¹⁶

Tabel C. 1 Permeasi pada membran CM P84 dengan variasi suhu

Suhu (K)	Permeasi (mol / m ² s Pa)			
	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄
373	0,0082	0,0054	0,0013	$3,6 \times 10^{-5}$
423	0,0114	0,0079	0,0023	$9,8 \times 10^{-5}$
473	0,0147	0,0108	0,0036	0,0032
523	0,0180	0,0137	0,0050	0,0067

Tabel C. 2 Permeasi pada membran CM P84/KKZ (0,1% berat) dengan variasi suhu

Suhu (K)	Permeasi (mol / m ² s Pa)			
	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄
373	$1,2 \times 10^{-3}$	8×10^{-4}	2×10^{-4}	$6,3 \times 10^{-6}$
423	$1,6 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-3}$	3×10^{-4}	$1,7 \times 10^{-5}$
473	$2,1 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-3}$	6×10^{-4}	$3,8 \times 10^{-5}$
523	$2,6 \times 10^{-3}$	$2,1 \times 10^{-3}$	8×10^{-4}	$7,2 \times 10^{-5}$

Tabel C. 3 Permeasi pada membran CM P84/KKZ (0,2% berat) dengan variasi suhu

Suhu (K)	Permeasi (mol / m ² s Pa)			
	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄
373	1×10^{-3}	6×10^{-4}	1×10^{-4}	$4,6 \times 10^{-6}$
423	$1,4 \times 10^{-3}$	1×10^{-3}	3×10^{-4}	$1,3 \times 10^{-5}$
473	$1,8 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-3}$	4×10^{-4}	$2,8 \times 10^{-5}$
523	$2,2 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$	6×10^{-4}	$5,2 \times 10^{-5}$

Tabel C. 4 Permeasi pada membran CM P84/KKZ (0,3% berat) dengan variasi suhu

Suhu (K)	Permeasi (mol / m ² s Pa)			
	CO ₂	O ₂	N ₂	CH ₄
373	5×10^{-4}	3×10^{-4}	$9,1 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^{-6}$
423	7×10^{-4}	5×10^{-4}	1×10^{-4}	$6,6 \times 10^{-6}$
473	1×10^{-3}	7×10^{-4}	2×10^{-4}	$1,5 \times 10^{-5}$
523	$1,2 \times 10^{-3}$	9×10^{-4}	3×10^{-4}	$2,7 \times 10^{-5}$

2. Selektivitas

Contoh perhitungan selektivitas CO₂ terhadap CH₄ pada membran CM P84 :

$$\begin{aligned}\alpha_{i/j} &= \frac{\left(\frac{p_i}{l}\right)}{\left(\frac{p_j}{l}\right)} \\ &= \frac{1,289 \times 10^{13} \text{ barrer}}{0,00138 \times 10^{13} \text{ barrer}} \\ &= 928,389\end{aligned}$$

“Halaman ini sengaja dikosongkan”

BIODATA PENULIS



Penulis bernama Maria Elizabeth Kusuma, dilahirkan di Surabaya pada tanggal 2 Juli 1996 sebagai anak pertama dari empat bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan di SD Kristen Petra 9 Surabaya, SMP Kristen Petra 5 Surabaya, dan SMA Negeri 15 Surabaya. Penulis diterima di Departemen Kimia FIA-ITS pada tahun 2014 melalui jalur SBMPTN dan terdaftar dengan NRP 01211440000092. Penulis pernah melakukan kerja praktik di PT. Konimex Pharmaceutical Laboratories, Sukoharjo. Penulis pernah menjabat sebagai staff Divisi Media dan Informasi 2015/2016, Koordinator Sie Pembinaan Divisi PKMBK PMK ITS 2016/2017, dan Steering Committee Divisi PKMBK PMK ITS 2017/2018. Penulis menyelesaikan pendidikannya di Departemen Kimia FIA-ITS dengan mengambil bidang minat Kimia Material Energi di bawah bimbingan ibu Nurul Widiastuti Ph.D. Penulis dapat diajak berdiskusi mengenai tugas akhir maupun topik lainnya melalui email maria.elizabethkusuma@gmail.com atau telepon 081553893303.