

**SKRIPSI**

**PENINGKATAN SELEKTIVITAS MEMBRAN  
POLISULFON-KARBON TERTEMLAT ZEOLIT  
DENGAN PELAPISAN TMOS UNTUK  
PEMISAHAN CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> DAN H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>**

**IRMARIZA SHAFITRI CARALIN  
NRP. 0121164000110**

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

**Dosen Pembimbing II :  
Prof. Mikihiro Nomura**

**DEPARTEMEN KIMIA  
FAKULTAS SAINS DAN ANALITIKA DATA  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2020**

**SCRIPT**

**SELECTIVITY IMPROVEMENT OF  
POLYSULFONE-ZEOLITE TEMPLATED  
CARBON MEMBRANE BY TMOS COATING FOR  
CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> AND H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> SEPARATION**

**IRMARIZA SHAFITRI CARALIN  
NRP. 0121164000110**

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

**Supervisor II :  
Prof. Mikihiro Nomura**

**CHEMISTRY DEPARTMENT  
FACULTY OF SCIENCE AND DATA ANALYTICS  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2020**

**PENINGKATAN SELEKTIVITAS MEMBRAN  
POLISULFON-KARBON TERTEMPLAT ZEOLIT  
DENGAN PELAPISAN TMOS UNTUK PEMISAHAN  
CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> DAN H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>**

**SKRIPSI**

Disusun Sebagai Syarat Untuk Menyelesaikan Mata Kuliah  
Skripsi di Departemen Kimia  
Fakultas Sains dan Analitika Data  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya

Disusun Oleh:

**IRMARIZA SHAFITRI CARALIN**  
**NRP. 0121164000110**

**DEPARTEMEN KIMIA  
FAKULTAS SAINS DAN ANALITIKA DATA  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2020**

LEMBAR PENGESAHAN

PENINGKATAN SELEKTIVITAS MEMBRAN  
POLISULFON-KARBON TERTEMLAT ZEOLIT DENGAN  
PELAPISAN TMOS UNTUK PEMISAHAN CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> DAN  
H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>

SKRIPSI

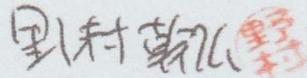
Oleh:

IRMARIZA SHAFITRI CARALIN  
NRP. 01211640000110

Surabaya, 15 Januari 2020  
Menyetujui,

Dosen Pembimbing I,

Dosen Pembimbing II,



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

Prof. Mikihiro Nomura



Mengetahui,  
Kepala Departemen Kimia

Prof. Dr. Fer. nat. Eredy Kurniawan, S.Si., M.Si.  
NIP. 19740428 199802 1 001

*Karya ini kupersembahkan untuk Ayah, Bunda,  
Adik beserta Keluarga Tercinta,  
Ibu Nurul dan Nomura Sensei selaku dosen pembimbing  
Sahabatku Safiratul, Firda, Febby, Rizal Riqzi, Alvin Rahmad  
dan teman-teman MAGNUM OPUS*

**PENINGKATAN SELEKTIVITAS MEMBRAN  
POLISULFON-KARBON TEREMPLAT ZEOLIT  
DENGAN PELAPISAN TMOS UNTUK PEMISAHAN  
CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> DAN H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>**

**Nama : Irmariza Shafitri Caralin**  
**NRP : 01211640000110**  
**Departemen : Kimia**  
**Pembimbing I : Nurul Widiastuti, Ph.D**  
**Pembimbing II: Prof. Mikihiro Nomura**

**ABSTRAK**

Kinerja pemisahan gas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> dan H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> pada MMM PSF/KTZ berhasil ditingkatkan dengan pemanasan suhu 190°C, pelapisan TMOS dengan konsentrasi 0,01 dan 0,03 mol. Kinerja tersebut berada di atas dan mendekati batas atas kurva Robeson 2008. Peningkatan selektivitas disebabkan karena perubahan struktur membran yang lebih rapat dan permukaan yang lebih halus, yang diamati menggunakan SEM. Hal tersebut didukung oleh analisa XRD yang menunjukkan pergeseran puncak khas PSF yang mengindikasikan perubahan mobilitas rantai polimer. Analisa FTIR menunjukkan tidak adanya reaksi antara membran dan TMOS. Analisa TGA menunjukkan peningkatan stabilitas termal membran setelah pemanasan. Nilai permeasi H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, dan CH<sub>4</sub> untuk MMM PSF/KTZ 190°C adalah 107433,20; 41229,82; dan 30293,33 GPU, dengan selektivitas H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (3,55) dan CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (1,36). MMM PSF/KTZ 0,01 mol TMOS memiliki nilai permeasi H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub> sebesar 13818,57; 2887,87; dan 5297,68 GPU, dengan selektivitas H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (2,61) dan CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (0,55), sedangkan nilai permeasi H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, dan CH<sub>4</sub> pada MMM PSF/KTZ 0,03 mol TMOS adalah 444,11; 5,42; dan 6,75 GPU, dengan selektivitas H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (65,76) dan CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (0,8).  
Kata Kunci: Pemisahan gas, MMM PSF/KTZ, Pemanasan, Pelapisan.

**IMPROVEMENT OF POLYSULFONE-ZEOLITE  
TEMPLATED CARBON MEMBRANE SELECTIVITY  
BY TMOS COATING FOR CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> AND H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>  
SEPARATION**

**Name** : Irmariza Shafitri Caralin  
**Student No.** : 01211640000110  
**Department** : Chemistry  
**Supervisor I** : Nurul Widiastuti, Ph.D.  
**Supervisor II** : Prof. Mikihiro Nomura

**ABSTRACT**

The performance of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gas separation through MMM PSF/KTZ was successfully improved by heating the membrane at 190°C, coating TMOS with concentrations of 0.01 and 0.03 mol. The performance is above and near the upper limit of the 2008 Robeson curve. The enhancement of selectivity is due to the denser of membrane structure and the smoother of membrane surface, as shown in SEM images. This results are supported by XRD analysis results showing a peak shift of the PSF. This indicates the change in the polymer mobility chain. FTIR analysis shows no reaction between the membrane and TMOS. TGA analysis shows an increase in thermal stability of the membrane after heating. The permeation values for H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub> for MMM PSF/KTZ 190°C were 107433.20; 41229.82; and 30293.33 GPU, with selectivity of H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (3.55) and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (1.36). MMM PSF/KTZ 0.01 mol TMOS has an permeation value of H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> 13818.57; 2887.87; and 5297.68 GPU, with selectivity of H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (2.61) and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (0.55), while the permeation value of H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub> on MMM PSF/KTZ 0.03 mol TMOS is 444.11; 5.42; and 6.75 GPU, with selectivity of H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (65.76) and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (0.8).

**Keywords:** Gas separation, MMM PSF/KTZ, Heating, Coating.

## KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kepada Tuhan yang Maha Esa karena atas berkat, rahmat dan hidayah-Nya sehingga naskah skripsi yang berjudul **“Peningkatan Selektivitas Membran Polisulfon-Karbon Tertemplat Zeolit dengan Pelapisan TMOS untuk Pemisahan CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> dan H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>”** dapat diselesaikan dengan baik. Dalam kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih kepada pihak-pihak yang mendukung atas terselesaikannya tulisan ini, yaitu :

1. Nurul Widiastuti, M.Si, Ph.D dari Departemen Kimia FSAD ITS dan Prof. Mikihiro Nomura dari *Department Applied of Chemistry* Shibaura Institute of Technology, selaku dosen pembimbing yang telah memberikan pengarahan dan bimbingan selama penyelesaian tugas akhir ini
2. Prof. Dr.rer.nat. Fredy Kurniawan S.Si., M.Si., selaku Kepala Departemen Kimia atas fasilitas yang telah diberikan hingga naskah skripsi ini dapat terselesaikan
3. Drs. Muhammad Nadjib, M.S, selaku dosen wali yang telah memberikan, pengarahan, semangat dan masukan selama pengerjaan tugas akhir ini
4. Dr. Drs. Djoko Hartanto, S.Si., M.Si., selaku Kepala Laboratorium Kimia Material dan Energi (KME) yang telah memberikan fasilitas, pengarahan, semangat dan masukan selama pengerjaan tugas akhir ini
5. Orang tua yang selalu memberikan doa, semangat, dukungan dan kasih sayang yang tulus
6. Teman-teman mahasiswa Departemen Kimia FSAD ITS, teman-teman MAGNUM OPUS angkatan 2016
7. Dr. Rika Wijiyanti dan Dr. Tryanda Gunawan yang selalu membantu, memberikan semangat, doa dan dukungannya
8. Pihak lain yang telah ikut mendukung mendoakan dan membantu terselesaikannya naskah Skripsi ini, yang tidak dapat disebutkan satu-persatu.

Penulis menyadari sepenuhnya bahwa penulisan naskah Skripsi ini masih jauh dari kesempurnaan. Oleh karena itu, Penulis mengharapkan kritik dan saran yang membangun dari pembaca untuk meningkatkan kualitas dan perbaikan lebih lanjut. Semoga naskah ini dapat memberikan manfaat bagi penulis dan pembaca.

Surabaya, 15 Januari 2020

Irmaliza Shafitri Caralin

## DAFTAR ISI

<b>ABSTRAK .....</b>	<b>vi</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>vii</b>
<b>KATA PENGANTAR.....</b>	<b>viii</b>
<b>DAFTAR ISI.....</b>	<b>x</b>
<b>DAFTAR GAMBAR.....</b>	<b>xii</b>
<b>DAFTAR TABEL.....</b>	<b>xvi</b>
<b>BAB I PENDAHULUAN .....</b>	<b>1</b>
1.1    Latar Belakang .....	1
1.2    Rumusan Masalah .....	4
1.3    Batasan Masalah.....	4
1.4    Tujuan .....	5
1.5    Manfaat .....	5
<b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA .....</b>	<b>7</b>
2.1    Membran Sebagai Pemisah Gas .....	7
2.2 <i>Mixed Matrix Membrane</i> Sebagai Pemisah Gas .....	10
2.3    Pemilihan Material <i>Mixed Matrix Membrane</i> .....	13
2.3.1    Pemilihan Polimer .....	13
2.3.2    Pemilihan Material Anorganik.....	14
2.4    Metode Preparasi <i>Mixed Matrix Membrane</i> .....	17
2.5    Modifikasi <i>Mixed Matrix Membrane</i> .....	20
2.5.1    Pemanasan <i>Mixed Matrix Membrane</i> .....	20
2.5.2    Pelapisan <i>Mixed Matrix Membrane</i> .....	21
2.6    Karakterisasi.....	22
2.6.1 <i>X-Ray Diffraction (XRD)</i> .....	22
2.6.2 <i>Scanning Electron Microscopy (SEM)</i> .....	25
2.6.3 <i>Fourier Transform Infrared (FTIR)</i> .....	27
2.6.4 <i>Thermal Gravimetric Analysis (TGA)</i> .....	30
2.6.5    Adsorpsi Desorpsi N <sub>2</sub> .....	31
<b>BAB III METODOLOGI PENELITIAN .....</b>	<b>35</b>
3.1    Alat dan Bahan .....	35
3.1.1    Alat.....	35
3.1.2    Bahan.....	36
3.2    Prosedur.....	36

3.2.1	Metode Pemanasan MMM PSF/KTZ .....	36
3.2.2	Metode Pelapisan MMM PSF/KTZ.....	37
3.2.3	Metode Kombinasi Pemanasan dan Pelapisan MMM PSF/KTZ .....	38
3.3	Karakterisasi .....	38
3.3.1	<i>X-Ray Diffraction (XRD)</i> .....	38
3.3.2.	<i>Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR)</i> .....	38
3.3.3.	<i>Scanning Electron Microscopy (SEM)</i> .....	39
3.3.4.	<i>Thermal Gravimetric Analysis (TGA)</i> .....	39
3.4	Uji Permeasi Gas .....	39
3.4.1	Uji Permeasi Gas Tunggal .....	39
3.4.2	Uji Permeasi Gas Biner .....	42
<b>BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN .....</b>		<b>45</b>
4.1	Hasil Pemanasan MMM PSF/KTZ.....	45
4.2	Hasil Pelapisan MMM PSF/KTZ .....	56
4.3	Hasil Pemanasan dan Pelapisan MMM PSF/KTZ ...	63
<b>BAB V KESIMPULAN.....</b>		<b>71</b>
5.1	Kesimpulan.....	71
5.2	Saran.....	71
<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>		<b>73</b>
<b>LAMPIRAN.....</b>		<b>90</b>
<b>BIODATA PENULIS.....</b>		<b>109</b>

## DAFTAR GAMBAR

<b>Gambar 2.1</b>	Perkembangan membran sebagai teknologi pemisahan gas pada industri (Ismail dkk., 2015) ..... 8
<b>Gambar 2.2</b>	Struktur <i>Mixed Matrix Hollow Fiber Membrane</i> (Rackley, 2017)..... 11
<b>Gambar 2.3</b>	Ilustrasi mekanisme transpor melalui pori membran yang bergantung pada ukuran pori. 12
<b>Gambar 2.4</b>	Diagram skema sistem dry-wet spinning untuk preparasi membran serat berongga pada pemisahan gas (Wijiyanti, 2019a)..... 19
<b>Gambar 2.5</b>	Struktur kimia senyawa silan (Ahmad dkk., 2016)..... 22
<b>Gambar 2.6</b>	Difraksi Sinar X dalam Struktur Kristal ..... 23
<b>Gambar 2.7</b>	Spektra XRD dari MMM PSF/KTZ dengan (a) 0, (b) 0,25, (c) 0,4, (d) 0,5, (e) 0,7 dan (f) 1% berat partikel pengisi KTZ (Wijiyanti, 2019a) ..... 24
<b>Gambar 2.8</b>	Skema kerja dari <i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM) (Mulder, 1996) ..... 26
<b>Gambar 2.9</b>	Morfologi FESEM permukaan MMM PSF/KTZ (Wijiyanti, 2019a) ..... 27
<b>Gambar 2.10</b>	Komponen dasar dalam <i>Fourier</i> untuk mengubah spektrometer inframerah (Mohamed dkk., 2017)..... 28
<b>Gambar 2.11</b>	Refleksi berganda pelemahan total sistem reflektansi (Mohamed dkk., 2017) ..... 29

<b>Gambar 2.12</b>	Spektra FTIR MMM PSF/KTZ dengan variasi kadar partikel pengisi KTZ (Wijiyanti, 2019a) .....	29
<b>Gambar 2.13</b>	Termogram TGA MMM PSF/KTZ dengan variasi kadar partikel pengisi KTZ (Wijiyanti, 2019a).....	31
<b>Gambar 2.14</b>	Tipe grafik isoterm adsorpsi-desorpsi gas (Sing dan Gregg, 1982) .....	32
<b>Gambar 2.15</b>	(a) Isoterm adsorpsi desorpsi N <sub>2</sub> (b) distribusi ukuran pori KTZ (Wijiyanti, 2019a) .....	33
<b>Gambar 3.1</b>	Modul <i>post-treatment</i> MMM PSF/KTZ dengan pemanasan.....	37
<b>Gambar 3.2</b>	Skema reaktor uji permeasi gas tunggal.....	42
<b>Gambar 3.3</b>	Skema reaktor uji permeasi gas biner CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> .....	43
<b>Gambar 3.4</b>	Skema reaktor uji permeasi gas biner H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> ... ..	44
<b>Gambar 4.1</b>	Permeasi dan selektivitas (a) CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> , (b) H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> dari MMM PSF/KTZ dengan variasi suhu pemanasan .....	46
<b>Gambar 4.2</b>	Morfologi SEM MMM PSF/KTZ dengan suhu pemanasan pada penampang (a) 120°C, (b) 150°C, (c) 190°C dan permukaan (d) 120°C, (e) 150°C, (f) 190°C.....	49
<b>Gambar 4.3</b>	Difraktogram XRD dari MMM PSF/KTZ (a) tanpa pemanasan (Wijiyanti dkk., 2019a), dan dengan variasi suhu pemanasan (b) 120°C, (c) 150°C, (d) 190°C .....	50
<b>Gambar 4.4</b>	Kurva TGA MMM PSF/KTZ .....	51
<b>Gambar 4.5</b>	Prediksi mekanisme difusi gas pada MMM PSF/KTZ dengan suhu pemanasan 190°C (Xia dkk., 2018).....	52
<b>Gambar 4.6</b>	Performa pemisahan gas MMM PSF/KTZ dengan variasi suhu pemanasan untuk pasangan gas (a)	

	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> dan (b) H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> , yang dibandingkan dengan kurva Robeson.....	54
<b>Gambar 4.7</b>	Permeasi dan selektivitas (a) CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> , (b) H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> dari MMM PSF/KTZ dengan variasi konsentrasi TMOS .....	58
<b>Gambar 4.8</b>	Morfologi SEM MMM PSF/KTZ tanpa pemanasan (a,b,d) penampang dan (c) permukaan, sesudah pelapisan dengan TMOS	59
<b>Gambar 4.9</b>	Spektra FTIR MMM PSF/KTZ tanpa pelapisan TMOS, dan dengan pelapisan 0,03 mol TMOS .....	60
<b>Gambar 4.10</b>	Performa pemisahan gas MMM PSF/KTZ dengan variasi konsentrasi TMOS untuk pasangan gas (a) CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> dan (b) H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> , yang dibandingkan dengan kurva Robeson.....	61
<b>Gambar 4.11</b>	Permeasi dan selektivitas CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> MMM PSF/KTZ (a) tanpa modifikasi, (b) pemanasan 190°C, (c) pelapisan 0,03 mol TMOS, dan MMM PSF/KTZ 190°C dengan variasi konsentrasi TMOS (d) 0,01; (e) 0,03; (f) 0,05 mol.....	63
<b>Gambar 4.12</b>	Permeasi dan selektivitas H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> MMM PSF/KTZ (a) tanpa modifikasi, (b) pemanasan 190°C, (c) pelapisan 0,03 mol TMOS, dan MMM PSF/KTZ 190°C dengan variasi konsentrasi TMOS (d) 0,01; (e) 0,03; (f) 0,05 mol.....	64
<b>Gambar 4.13</b>	Morfologi SEM MMM PSF/KTZ pada suhu pemanasan 190°C penampang (a-b) sebelum pelapisan dengan TMOS, (c-d) sesudah pelapisan dengan TMOS, dan permukaan (e) sesudah pelapisan dengan TMOS .....	67
<b>Gambar 4.14</b>	Performa pemisahan gas MMM PSF/KTZ tanpa modifikasi, pemanasan 190°C, pelapisan TMOS, serta kombinasi keduanya untuk	

	pasangan gas (a) CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> dan (b) H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> , yang dibandingkan dengan kurva Robeson.....	68
<b>Gambar A.1</b>	Skema kerja pemanasan MMM PSF/KTZ .....	90
<b>Gambar A.2</b>	Skema kerja pelapisan MMM PSF/KTZ.....	90
<b>Gambar A.3</b>	Skema kerja pemanasan dan pelapisan MMM PSF/KTZ.....	91
<b>Gambar B.1</b>	Difraktogram MMM PSF/KTZ dengan Pemanasan 120°C .....	92
<b>Gambar B.2</b>	Difraktogram MMM PSF/KTZ dengan Pemanasan 150°C .....	93
<b>Gambar B.3</b>	Difraktogram MMM PSF/KTZ dengan Pemanasan 190°C .....	94
<b>Gambar C.1</b>	Spektra IR MMM PSF/KTZ 190°C .....	95
<b>Gambar C.2</b>	Spektra IR MMM PSF/KTZ 190°C 0,03 mol TMOS .....	96
<b>Gambar C.3</b>	Spektra IR MMM PSF/KTZ .....	97
<b>Gambar C.4</b>	Spektra IR MMM PSF/KTZ 0,03 mol TMOS	98

## DAFTAR TABEL

<b>Tabel 2.1</b>	Perbandingan kinerja berbagai jenis polimer ....	14
<b>Tabel 2.2</b>	Perbandingan kinerja berbagai jenis partikel pengisi .....	17
<b>Tabel 4.1</b>	Permeasi dan selektivitas gas tunggal dari MMM PSF/KTZ dengan variasi suhu pemanasan.....	47
<b>Tabel 4.2</b>	Parameter XRD untuk MMM PSF/KTZ.....	49
<b>Tabel 4.3</b>	Suhu Dekomposisi dari MMM PSF/KTZ.....	51
<b>Tabel 4.4</b>	Permeasi dan selektivitas gas biner dari MMM PSF/KTZ dengan variasi suhu pemanasan.....	55
<b>Tabel 4.5</b>	Permeasi dan selektivitas gas tunggal dari MMM PSF/KTZ dengan variasi konsentrasi TMOS....	57
<b>Tabel 4.6</b>	Permeasi dan selektivitas gas biner dari MMM PSF/KTZ dengan variasi konsentrasi TMOS....	62
<b>Tabel 4.7</b>	Permeasi dan selektivitas gas tunggal dari MMM PSF/KTZ tanpa modifikasi, pemanasan 190°C, pelapisan TMOS, serta kombinasi keduanya ....	65
<b>Tabel 4.8</b>	Permeasi dan selektivitas gas biner dari MMM PSF/KTZ tanpa modifikasi, pemanasan 190°C, pelapisan TMOS, serta kombinasi keduanya ....	69
<b>Tabel B.1</b>	Data hasil XRD dari MMM PSF/KTZ pemanasan suhu 120°C.....	92
<b>Tabel B.2</b>	Data hasil XRD dari MMM PSF/KTZ pemanasan suhu 150°C.....	93
<b>Tabel B.3</b>	Data hasil XRD dari MMM PSF/KTZ pemanasan suhu 190°C.....	94
<b>Tabel C.1</b>	Spektra IR MMM PSF/KTZ 190°C.....	95
<b>Tabel C.2</b>	Spektra IR MMM PSF/KTZ 190°C 0,03 mol TMOS.....	96
<b>Tabel C.3</b>	Spektra IR MMM PSF/KTZ.....	97
<b>Tabel C.4</b>	Spektra IR MMM PSF/KTZ 0,03 mol TMOS..	98
<b>Tabel D.1</b>	Hasil uji permeasi MMM PSF/KTZ .....	100
<b>Tabel D.2</b>	Hasil Uji Permeasi MMM PSF/KTZ Pemanasan Suhu 120°C .....	101

<b>Tabel D.3</b>	Hasil Uji Permeasi MMM PSF/KTZ Pemanasan Suhu 150°C.....	102
<b>Tabel D.4</b>	Hasil Uji Permeasi MMM PSF/KTZ Pemanasan Suhu 190°C.....	103
<b>Tabel D.5</b>	Hasil Uji Permeasi MMM PSF/KTZ Pelapisan 0,01 mol TMOS .....	103
<b>Tabel D.6</b>	Hasil Uji Permeasi MMM PSF/KTZ Pelapisan 0,03 mol TMOS .....	104
<b>Tabel D.7</b>	Hasil Uji Permeasi MMM PSF/KTZ Pelapisan 0,05 mol TMOS .....	105
<b>Tabel D.8</b>	Hasil Uji Permeasi MMM PSF/KTZ 190°C 0,01 mol TMOS .....	106
<b>Tabel D.9</b>	Hasil Uji Permeasi MMM PSF/KTZ 190°C 0,03 mol TMOS .....	107
<b>Tabel D.10</b>	Hasil Uji Permeasi MMM PSF/KTZ 190°C 0,05 mol TMOS .....	108



## **BAB I PENDAHULUAN**

### **1.1 Latar Belakang**

Gas alam yang sebagian besar terdiri dari metana ( $\text{CH}_4$ ) merupakan salah satu sumber energi terbarukan yang banyak digunakan sebagai bahan bakar (Rafiq dkk., 2015). Namun, gas alam mentah mengandung pengotor berupa  $\text{CO}_2$  yang dapat menyebabkan korosi pada pipa dan penurunan nilai pemanasan pada gas alam (Rehman dkk., 2017). Gas lainnya seperti hidrogen juga berpotensi sebagai energi baru terbarukan sebagai pengganti batu bara atau gas alam (Das, 2013). Dalam penggunaannya sebagai bahan bakar, hidrogen bersifat ramah lingkungan karena tidak menghasilkan emisi polutan (Ockwig dan Nenoff, 2007). Di antara semua teknologi produksi hidrogen (Huang dkk., 2017; Ma dkk., 2017; Wang dkk., 2017a), *gas steam reforming* adalah teknologi yang umum digunakan dengan bahan baku metana dan uap (Peña dkk., 1996). Namun pada prosesnya, tidak semua metana dapat terkonversi dengan baik menjadi gas  $\text{H}_2$  sehingga gas  $\text{H}_2$  yang dihasilkan tidak murni (Freemantle, 2005). Pengotor  $\text{CH}_4$  dapat menyebabkan penurunan performa katalis ketika  $\text{H}_2$  digunakan untuk sel bahan bakar (Oetjen dkk., 1996). Oleh karena itu, inovasi teknologi dibutuhkan untuk memisahkan gas-gas tersebut.

Teknologi membran menawarkan beberapa keunggulan dibandingkan dengan teknologi konvensional dalam pemisahan gas. Teknologi konvensional seperti penyulingan kriogenik, penguapan, penyerapan dan pengeringan memiliki kelemahan yaitu membutuhkan energi yang cukup besar, serta menghasilkan polusi (Liang dkk., 2019). Keunggulan teknologi membran adalah efisiensi energi yang tinggi, sistem operasi yang kontinu dan sederhana, biaya yang relatif rendah, serta ramah lingkungan (Ismail dkk., 2015). Dibandingkan dengan proses distilasi tradisional, proses pemisahan menggunakan membran hanya membutuhkan sekitar 90% energi yang lebih sedikit (Sholl dan

Lively, 2016). Teknologi membran menjanjikan dalam aplikasi pemisahan gas sehingga perlu dikembangkan dan diteliti.

Membran polimer merupakan material yang saat ini banyak digunakan pada industri skala besar untuk proses pemisahan gas karena sifat mekanik dan fleksibilitas yang baik (Muntha dkk., 2016). Namun, performa pemisahan gas yang dipengaruhi oleh *trade-off* antara permeabilitas dan selektivitas seperti yang ditunjukkan oleh kurva Robeson merupakan salah satu kelemahan dari membran polimer (Amooghini dkk., 2019). Pada penelitian Pakizeh dan Hokmabadi (2017) membran polisulfon digunakan untuk pemisahan gas  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  dan  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  dengan permeabilitas  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ , dan  $\text{CH}_4$  sebesar 4,77; 7,49; dan 0,26 barrer, serta selektivitas  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  dan  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  sebesar 18,35 dan 28,81, yang menunjukkan kinerja pemisahan yang buruk jika dibandingkan dengan kurva Robeson (Robeson, 2008). Di sisi lain, membran dengan material anorganik memiliki beberapa keunggulan seperti stabilitas termal dan kimia yang tinggi, serta kinerja pemisahan yang sangat baik. Namun, beberapa kelemahan seperti biaya operasional yang tinggi dan pengoperasian yang sulit dapat menjadi pertimbangan dalam pengaplikasiannya (Li dkk., 2017). Pada penelitian Favvas dkk (2007), membran karbon yang digunakan untuk pemisahan gas  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  dan  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  memiliki kinerja di atas kurva Robeson dengan permeabilitas  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ , dan  $\text{CH}_4$  sebesar 6,79; 36,49; dan 0,37 GPU, serta selektivitas  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  dan  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  sebesar 18,35 dan 98,62. Oleh karena itu, *Mixed Matrix Membrane* (MMM) dapat menjadi solusi untuk mengatasi keterbatasan kedua jenis membran tersebut dengan menggabungkan karakteristik pemisahan gas  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  dan  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  yang baik dari material anorganik dan sifat mekanis yang diinginkan dari membran polimer (Zulhairun dkk., 2017).

Salah satu MMM yang telah digunakan untuk pemisahan gas  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  dan  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  adalah MMM Polisulfon/Karbon Tertemplat Zeolit (KTZ). Polisulfon berperan sebagai matriks polimer dan KTZ sebagai partikel pengisinya (Wijiyanti dkk., 2019b). Polisulfon merupakan jenis polimer *glassy* yang bersifat

kaku (*rigid*) yang memiliki selektivitas lebih baik dibandingkan polimer *rubbery* (Ismail dkk., 2015). Hal tersebut terjadi karena kinerja pemisahan gas pada polisulfon didasarkan pada perbedaan ukuran atau diameter kinetik gas, sedangkan kinerja pemisahan gas membran *rubber* didasarkan pada kondensasi (Jusoh dkk., 2016). Pada penelitian Wijiyanti dkk (2019b), penambahan KTZ sebagai partikel pengisi pada matriks polimer polisulfon mampu meningkatkan selektivitas  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  dari 2,56 menjadi 9,99 dan selektivitas  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  dari 7,77 menjadi 28,88.

Pada penelitian sebelumnya yang telah dilakukan Wijiyanti dkk (2019a), terdapat kelemahan pada MMM, yaitu interaksi yang lemah antara matriks polimer dan partikel pengisi sehingga membentuk *void* yang dapat menurunkan kinerja pemisahan. Oleh karena itu, dibutuhkan modifikasi untuk meningkatkan kinerja pemisahan pada membran.

Pemanasan (*annealing*) merupakan salah satu metode yang mudah dan paling ekonomis untuk meningkatkan interaksi antara polimer dan partikel pengisi. Pada penelitian Wijiyanti (2019a), pemanasan MMM PSF/KTZ pada suhu  $200^\circ\text{C}$  dapat meningkatkan selektivitas  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  dari 5,28 menjadi 39,65. Pemanasan pada MMM dapat membuat rantai polimer menjadi lebih fleksibel dan berinteraksi lebih baik dengan partikel pengisi anorganik (Norahim dkk., 2019). Pemanasan membran pada suhu yang lebih tinggi dari suhu transisi gelas ( $T_g$ ) dapat menghasilkan ikatan rantai polimer yang lebih baik dengan partikel pengisi (Ismail dkk., 2008b). Namun perlakuan ini hanya dapat mencegah pembentukan celah (*void*) sampai batas tertentu, tetapi tidak dapat menjamin membran bebas dari cacat (Norahim dkk., 2019). Oleh sebab itu, diperlukan perlakuan tambahan untuk mengatasi permasalahan tersebut. Upaya lain yang dapat meningkatkan kinerja membran adalah pelapisan. Pada penelitian Ismail dkk (2008a), MMM PES/Zeolit yang dilapisi dengan 10% berat Dynasylan Ameo (DA) mampu meningkatkan selektivitas  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  dari 2,86 menjadi 15,43. Pelapisan pada membran mampu menutupi *void* karena *coating material* dapat meningkatkan adhesi antara matriks polimer dan

partikel pengisi. Selain itu, pelapisan membran juga dapat meningkatkan kestabilan termal dan kimia serta selektivitas dari membran (Dechnik dkk., 2017).

Pada penelitian ini, dilakukan peningkatan kinerja MMM PSF/KTZ dengan pemanasan, pelapisan, dan kombinasi keduanya. Pemanasan dilakukan dengan variasi pemanasan suhu 120, 150 dan 190°C, sedangkan pelapisan dilakukan dengan variasi konsentrasi TMOS sebesar 0,01; 0,03; dan 0,05 mol. Selain itu, juga dilakukan kombinasi antara pemanasan pada suhu 190°C dengan variasi konsentrasi TMOS.

## 1.2 Rumusan Masalah

Pada penelitian ini, pemanasan, pelapisan, dan kombinasi keduanya merupakan metode yang digunakan untuk meningkatkan kinerja membran PSF/KTZ pada pemisahan gas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> dan H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Namun, belum diketahui kondisi optimum pada tiap metode modifikasi. Oleh karena itu, perlu dipelajari kinerja pemisahan gas MMM PSF/KTZ dengan variasi suhu pemanasan dan konsentrasi *coating material*.

## 1.3 Batasan Masalah

Untuk meningkatkan kinerja MMM PSF/KTZ, modifikasi dilakukan dengan pemanasan, pelapisan, dan kombinasi keduanya. Variasi suhu pemanasan yang dilakukan pada penelitian ini, yaitu 120, 150, dan 190°C. Pelapisan dilakukan dengan variasi konsentrasi tetrametoksisilan (TMOS), yaitu 0,01; 0,03; dan 0,05 mol. TMOS digunakan sebagai *coating material*. MMM PSF/KTZ yang telah dimodifikasi kemudian dikarakterisasi menggunakan XRD, FTIR, SEM, dan TGA. Pengujian gas dilakukan menggunakan gas tunggal (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) dan gas biner (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> dan H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>).

#### **1.4 Tujuan**

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk meningkatkan kinerja membran PSF/KTZ dengan pemanasan, pelapisan dengan tetrametoksisilan (TMOS), dan kombinasi keduanya untuk pemisahan gas  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  dan  $\text{H}_2/\text{CH}_4$ .

#### **1.5 Manfaat**

Hasil penelitian ini dapat memberikan kontribusi pada pengembangan material MMM untuk pemisahan gas, khususnya gas  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  dan  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  yang diaplikasikan pada industri gas alam dan hidrogen.

***“Halaman ini sengaja dikosongkan”***

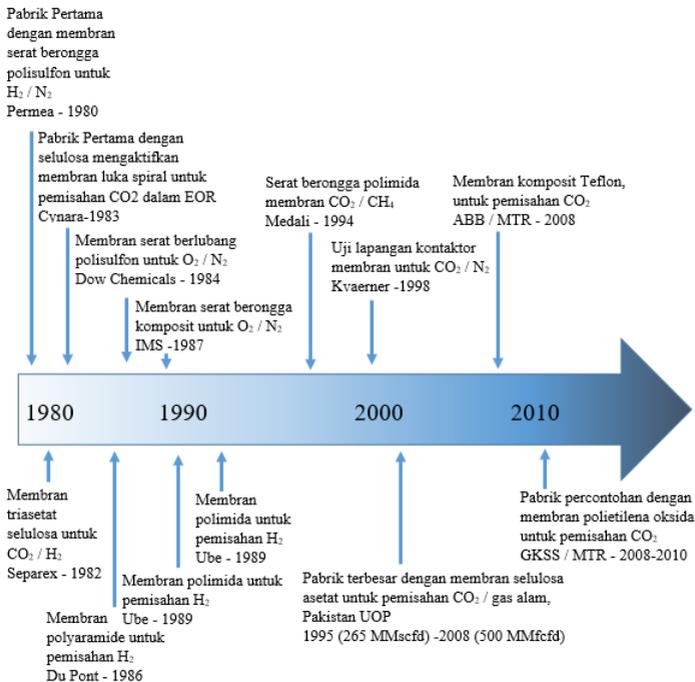
## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **2.1 Membran Sebagai Pemisah Gas**

Pemisahan gas adalah suatu tahapan dasar dalam suatu proses yang digunakan untuk pembangkitan dan pemurnian gas dalam industri gas, minyak bumi, dan kimia. Salah satu aplikasi yang penting dari pemisahan gas dalam berbagai proses industri adalah untuk memisahkan gas ringan seperti  $H_2$ ,  $CO_2$ , dan  $CH_4$  dalam pemurnian hidrogen (Ngamou dkk., 2019), penangkapan dan penyimpanan karbon (Wang dkk., 2020), dan pemurnian metana (Hua dkk., 2018). Perkembangan pemisahan gas pada industri menjadi salah satu penyebab tingginya penggunaan energi di dunia sehingga mendorong permintaan untuk mengembangkan teknologi dengan penggunaan energi yang lebih efisiensi (Usman dkk., 2019). Selama beberapa dekade terakhir, teknologi berbasis membran telah dikembangkan dan diminati secara luar biasa pada bidang pemisahan gas industri. Dibandingkan dengan teknologi pemisahan gas tradisional yang telah ada, seperti distilasi kriogenik dan adsorpsi ayunan tekanan (PSA), teknologi membran merupakan teknologi yang ramah lingkungan, hemat energi, mudah dioperasikan, dan berpotensi untuk digunakan secara berkelanjutan (Gizaw dkk., 2019). Membran dapat didefinisikan sebagai fase heterogen yang bertindak sebagai penghalang untuk aliran molekul dan spesies ionik dalam fase cair atau uap (Ramkumar, 2012). Pemisahan dapat terjadi apabila satu komponen campuran bergerak lebih cepat dalam membran dan komponen lainnya bergerak lebih lambat. Pemilihan material membran yang sesuai adalah prasyarat untuk pemisahan membran berperforma tinggi (Yuan dkk., 2019). Membran yang ideal adalah membran yang memiliki tingkat stabilitas kimia yang tinggi disertai dengan kekuatan fisik dan mekanik yang baik, distribusi ukuran pori yang kecil, dan teknik produksi yang tidak rumit sehingga dapat direproduksi (Rahimpour dan Nategh, 2016).

Meskipun membran telah dikenal sebagai teknologi pemisahan gas selama lebih dari satu abad, membran baru digunakan pada skala industri selama 30 tahun terakhir. Membran yang digunakan pertama kali adalah membran Prism yang dibuat oleh Permea (Monsanto) untuk pemisahan hidrogen dari aliran gas pembersih pabrik amonia. Penggunaan membran sintetis secara komersial oleh pemasok gas industri, produsen minyak bumi, perusahaan kimia, dan kilang dimulai pada awal 1980-an. Gambar 2.1 menunjukkan peristiwa besar pemisahan membran gas industri yang telah terjadi dalam 30 tahun terakhir (Ismail dkk., 2015).



Gambar 2.1 Perkembangan membran sebagai teknologi pemisahan gas pada industri (Ismail dkk., 2015)

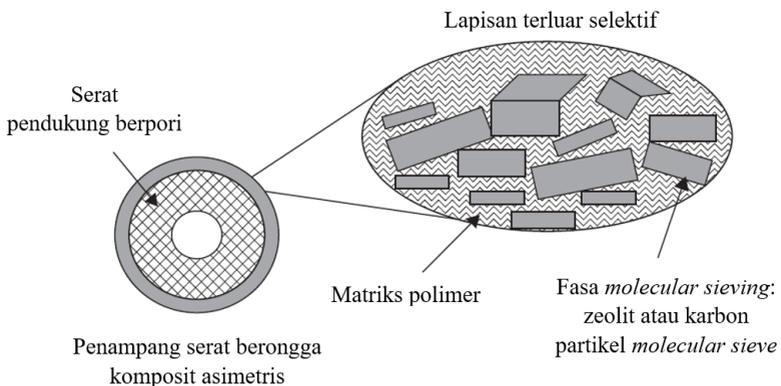
Salah satu tipe modul membran yang banyak digunakan untuk pemisahan gas adalah *Hollow Fiber Membrane* (HFM) yang memiliki banyak keunggulan seperti luas permukaan tinggi, densitas pengepakan tinggi, penurunan tekanan rendah dan kekuatan mekanik yang tahan lama, dibandingkan dengan tipe modul membran lainnya (Han dkk., 2019). Telah banyak polimer yang digunakan dalam pembuatan HFM seperti polisulfon (Suleman dkk., 2018), polieter sulfon (Yu dkk., 2019), selulosa asetat (Mubashir dkk., 2019) dan polimida (Xia dkk., 2018) karena prosesnya yang lebih mudah, kekuatan mekanis, kemampuan reproduksi dan skalabilitas. Namun, HFM polimer memiliki batasan trade-off antara permeabilitas gas dan selektivitas (Mubashir dkk., 2020). Selain itu, HFM polimer biasanya mengalami pembengkakan dan penurunan selektivitas pada kondisi suhu dan tekanan yang tinggi (Mansourizadeh dan Ismail, 2009). Di sisi lain, pemisahan gas menggunakan membran anorganik memiliki banyak keunggulan seperti kemampuan pemisahan gas yang baik, serta stabilitas termal dan kimia yang tinggi. Namun, biaya material yang tinggi dan kemampuan reproduksibilitas yang rendah menjadi masalah utama dalam produksi skala besar (Dong dkk., 2013). Oleh sebab itu, para peneliti mensintesis *Hollow Fiber Mixed Matrix Membrane* (HFMMM) dengan menambahkan berbagai jenis pengisi ke dalam polimer yang berbeda untuk pemisahan gas (Hosseini dkk., 2018). *Mixed Matrix Membrane* (MMM) menggabungkan keunggulan dari material polimer dan anorganik sehingga berpotensi menunjukkan kinerja pemisahan yang sangat tinggi tanpa membutuhkan biaya produksi yang mahal (Tanupabrungsun dkk., 2006). Berbagai jenis pengisi yang telah digunakan untuk sintesis HFMMM antara lain adalah zeolit (Ahmad dkk., 2018), *carbon nanotubes* (Bhardwaj dkk., 2003), oksida logam (Heidari dkk., 2019), dan polihedra logam-organik (MOP) (Paquin dkk., 2015).

## 2.2 *Mixed Matrix Membrane* Sebagai Pemisah Gas

Di antara berbagai teknologi pemisahan gas yang efisien, teknologi membran dapat dikelompokkan ke dalam tiga kategori utama yaitu membran polimer, membran anorganik, dan *Mixed Matrix Membrane* (MMM). Membran polimer adalah membran yang sering digunakan secara komersial karena kemampuan pemrosesan yang sangat baik, tetapi memiliki keterbatasan dalam kinerja pemisahannya. Menurut plot Robeson, sebagian besar membran polimer terletak di bawah kurva batas atas dalam hal kinerja pemisahan (Baker dan Low, 2014). Di sisi lain, membran anorganik memiliki keunggulan pada kinerja pemisahan namun kekuatan mekaniknya buruk (Robeson, 1991; Robeson 2008). *Mixed Matrix Membrane* (MMM) adalah jenis komposit membran yang terdiri dari material anorganik sebagai fase terdispersi dan polimer sebagai fase kontinu (Barooah dan Mandal, 2019). MMM mampu menggabungkan permeabilitas atau selektivitas yang baik dari partikel anorganik dan kemampuan proses, serta sifat mekanik yang baik dari matriks polimer (Japip dkk., 2014).

MMM disintesis dengan penambahan partikel pengisi anorganik ke dalam matriks polimer yang dapat terikat dengan gaya van der Waals, ikatan hidrogen atau ikatan kovalen (Vinoba dkk., 2017). MMM memiliki keunggulan sifat transpor yang baik antara polimer dan partikel pengisi. Jumlah pengisi anorganik dalam matriks polimer dapat secara signifikan meningkatkan kinerja pemisahan membran (Ismail dkk., 2015; Miller dkk., 2007). MMM telah banyak diteliti sebelumnya, dimana pengaruh penambahan pengisi pada MMM mampu meningkatkan kinerja pemisahan gas dibandingkan membran polimer murni. Pada penelitian Ahn dkk (2008) penambahan silika pada membran polisulfon mampu meningkatkan kinerja permeabilitas CO<sub>2</sub> dari 6,3 barrer menjadi 19,7 barrer dan CH<sub>4</sub> dari 0,22 barrer menjadi 1,1 barrer. Pada penelitian lainnya Zulhairun dkk (2017) penambahan pengisi TNT pada membran polisulfon mampu meningkatkan permeabilitas CO<sub>2</sub> dari 182 menjadi 262 GPU dan selektivitas CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> dari 1,4 menjadi 1,5. Pada penelitian Karatay dkk (2010)

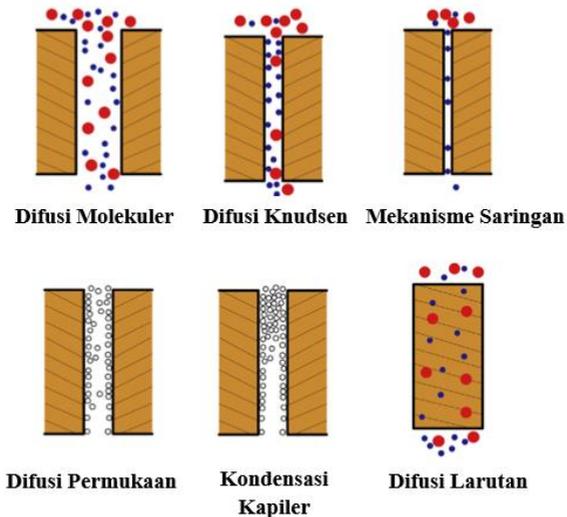
penambahan pengisi SAPO-34 pada membran PES mampu meningkatkan permeabilitas  $H_2$  dari 0,206 menjadi 7,1 barrer dengan peningkatan selektivitas  $H_2/CH_4$  dari 61 menjadi 175,8. Pada penelitian lainnya Zahri dkk (2016) penambahan pengisi *graphene oxide* pada membran polisulfon mampu meningkatkan permeabilitas  $CO_2$  dari 65,24 menjadi 74,47 GPU dengan selektivitas  $CO_2/CH_4$  dari 17,15 menjadi 29,9. Dengan demikian, MMM berpotensi untuk menjadi kandidat teknologi pemisahan gas berbasis membran. Struktur dari MMM ditunjukkan pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2 Struktur *Mixed Matrix Hollow Fiber Membrane* (Rackley, 2017)

Terdapat beberapa tantangan yang harus diatasi untuk mencapai sifat pemisahan gas yang diinginkan dari MMM yang ideal, meliputi : (i) dispersi partikel yang homogen dalam matriks polimer, (ii) sintesis antarmuka polimer/partikel anorganik bebas kerusakan, dan (iii) pemilihan pasangan partikel polimer-anorganik yang sesuai untuk mendapatkan sifat pemisahan yang baik (Hu dkk., 2019). Adhesi yang buruk antara matriks polimer dan partikel pengisi dapat mengakibatkan celah atau antarmuka yang kaku, yang dapat menurunkan kinerja MMM (Galizia dkk., 2017).

Pemisahan gas berlangsung sesuai dengan morfologi membran yang didasarkan pada mekanisme transpor yang berbeda. Membran polimer berpori memiliki ukuran pori mulai dari 0,5 hingga 10  $\mu\text{m}$  dan membran non-pori dengan celah rantai polimer  $10^{-3}$  hingga  $10^{-4}$   $\mu\text{m}$  yang disebabkan oleh getaran termal. Berdasarkan porositas dari matriks membran, mekanisme transpor yang terjadi dapat dibedakan menjadi lima jenis, yaitu aliran Poiseuille (viskositas), difusi Knudsen, saringan molekuler, kondensasi kapiler dan larutan difusi, yang dapat ditunjukkan pada Gambar 2.3. Partikel pengisi anorganik pada matriks polimer juga dapat berfungsi sebagai penyedia jalur difusi gas pada matriks polimer melalui mekanisme *molecular sieving*, *knudsen diffusion*, *surface diffusion* dan *capillary condensation* (Ismail dkk., 2011). Mekanisme transpor gas tersebut menyebabkan peningkatan permeabilitas dan selektivitas membran (Chung dkk., 2007). Mekanisme transpor gas yang dominan pada MMM adalah kombinasi antara difusi larutan dan difusi knudsen (Rezazazemi dkk., 2014).



Gambar 2.3 Ilustrasi mekanisme transpor melalui pori membran yang bergantung pada ukuran pori

## 2.3 Pemilihan Material *Mixed Matrix Membrane*

Pemilihan material polimer dan pengisi anorganik sangat penting dalam peningkatan kinerja pemisahan gas MMM sehingga, pemilihan material perlu dipertimbangkan.

### 2.3.1 Pemilihan Polimer

Pemilihan jenis polimer yang memiliki selektivitas yang baik dapat meningkatkan kinerja pemisahan gas. Jenis polimer yang umum digunakan pada MMM seperti polisulfon (Wijiyanti dkk., 2019b), polietersulfon (PES) (Nasir dkk., 2015), poli(vinil asetat) (PVAc) (Ahmad dan Hågg, 2013), poli tersulfonasi (eter-eter keton) (SPEEK) (Qin dkk., 2016), polimida (PI, seperti Matrimid®) (Anjum dkk., 2016), poli (eter-blok-amida) Pebax, seperti Pebax 1657 (Dong dkk., 2016). Material polimer tersebut memiliki karakteristik yang berbeda-beda. Polisulfon (PSF) merupakan salah satu jenis polimer yang sering digunakan pada MMM, dimana PSF merupakan jenis polimer *glassy* yang bersifat kaku (*rigid*) yang memiliki selektivitas lebih baik dibandingkan polimer *rubbery* (Ismail dkk., 2015). Selain itu, polisulfon merupakan jenis polimer termoplastik amorf yang memiliki kekuatan mekanik dan ketahanan termal yang tinggi (Kiani dkk., 2016; Kiani dkk., 2017). Sifat permeasi gas murni dan campuran pada membran polisulfon telah banyak diselidiki secara luas untuk penerapannya dalam pemisahan gas karena harganya yang rendah, kekuatan mekanik, dan stabilitas kimia yang baik (Rafiq dkk., 2012). Kinerja pemisahan gas pada polisulfon berdasarkan perbedaan ukuran atau diameter kinetik gas, sedangkan pada membran *rubber* yang kinerja pemisahan gas berdasarkan kondensasi (Jusoh dkk., 2016). Berikut merupakan perbandingan jenis polimer terhadap kinerja pemisahan gas yang ditunjukkan pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Perbandingan kinerja berbagai jenis polimer

Polimer	Permeabilitas (Barrer)			Selektivitas		Pustaka
	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>	
PPO	15,3	8,8	0,374	40,91	23,53	(Şen dkk., 2007)
Matrimid	17,5	7,29	0,21	83,33	34,71	(Zhang dkk., 2008)
PES	12,6	5,12	0,21	60,00	24,38	(Karatay dkk., 2010)
Pebax	33	234	29	1,14	8,07	(Ehsani dan Pakizeh, 2016)
PSF	182,6	60,1	23,5	7,77	2,56	(Wijiya nti dkk., 2019b)

### 2.3.2 Pemilihan Material Anorganik

Keterbatasan membran polimer adalah *trade-off* antara permeabilitas dan selektivitas. Dengan demikian, peningkatan kinerja membran polimer polisulfon sangat dibutuhkan. Penggabungan material berpori anorganik pada matriks polimer dapat meningkatkan kinerja pemisahan gas (Vinh-Thang dan Kaliaguine, 2013). Oleh karena itu, dibutuhkan pemilihan material pengisi anorganik yang sesuai dengan matriks polimer polisulfon.

Pemilihan jenis material pengisi anorganik ditinjau dari komposisi kimia, bentuk partikel, dan kesesuaian dengan matriks polimer yang digunakan (Goh dkk., 2011). Baru-baru ini, MMM dengan zeolit sebagai partikel pengisi dimodifikasi dengan interaksi antara bagian polimer dan zeolit yang dimodifikasi permukaan oleh bahan kimia kopling penghubung telah dipelajari secara luas, yang menunjukkan kinerja tinggi (Amooghini dkk.,

2015; Nik dkk., 2011). Berbagai bentuk zeolit telah digunakan sebagai material pengisi pemisahan gas seperti NaA, NaX, NaY, ZSM-5, MFI, dan silikat (Ahmad dkk., 2006). Penggabungan pengisi anorganik ke dalam fase polimer dapat secara signifikan mengubah sifat transpor dari satu atau beberapa gas melalui MMM bila dibandingkan dengan matriks polimer yang murni (Goh dkk., 2011). Berdasarkan Zimmerman dkk (1997), karakteristik antarmuka dari antarmuka antara partikel anorganik dan matriks polimer dapat menentukan jalur difusi gas. Karakteristik ini memungkinkan pengangkutan selektif dari gas-gas tertentu sehingga diharapkan selektivitas yang lebih baik, atau dalam beberapa kasus, juga dapat menghasilkan peningkatan permeabilitas dengan mengurangi panjang jalur molekul permeat. Salah satu tantangan utama yang dihadapi selama penggabungan partikel pengisi anorganik pada membran *glassy* adalah mobilitas rantai polimer yang buruk selama pembentukan membran dapat mengakibatkan interaksi yang lemah antara partikel pengisi dan fase polimer kontinu. Interaksi antara polimer dan partikel pengisi menjadi perhatian karena saluran yang tidak diinginkan dapat dibuat antara kedua fase jika rantai polimer tidak sepenuhnya berinteraksi dengan partikel pengisi. Pembentukan rongga non-selektif (*void*) pada antarmuka memungkinkan melewati gas sehingga menurunkan selektivitas MMM (Mahajan dkk., 2002; Nasir dkk., 2015; Reid dkk., 2001). Material lain yang dapat digunakan sebagai pengisi adalah karbon. MMM berbasis karbon menunjukkan salah satu kandidat terbaik untuk pemisahan CO<sub>2</sub>, yang secara efisien mengatasi batas *trade-off* batas atas Robeson (Robeson, 1991; Robeson, 2008). Material karbon memiliki sifat adhesi antarmuka yang lebih tinggi, luas permukaan yang besar (>500m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>), volume pori yang besar, stabil secara termal dan mekanik, serta bersifat ringan (Konwar dan De, 2013). Pengisi karbon, seperti karbon nanotube multi-dinding (MCNTs), karbon nanotube berdinding tunggal (SCNTs), saringan molekuler karbon (CMS), karbon nanofibers (CNFs), dan *graphene oxide* (GO), dimasukkan dalam matriks polimer dan digunakan untuk

pemisahan CO<sub>2</sub>. Pengisi tersebut memainkan peran penting dalam aplikasi pemisahan gas karena transportasi gas dan sifat mekaniknya (Vinoba dkk., 2017). Penelitian yang dikukan (Ismail dkk (2011) menunjukkan amina siloksan memfungsikan MWCNT yang didispersikan ke dalam matriks PSF pada konsentrasi yang berbeda dapat meningkatkan kinerja pemisahan gas dengan selektivitas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> dan CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> masing-masing adalah 388% dan 316% pada 0,5 wt%, dibandingkan dengan matriks polimer murni. Namun, permeasi CO<sub>2</sub> didapatkan sebesar 23,5% pada pengisian filler dengan kadar 3,0% berat dan selektivitas berkurang karena mekanisme membran *trade-off*. Oleh karena itu, untuk memperbaiki sifat dari zeolit dan karbon, diperlukan sebuah modifikasi dengan cara penggabungan karbon kedalam kerangka zeolit kemudian penghilangan kerangka zeolit yang disebut material karbon tertemplat zeolit (KTZ) (Choi dkk., 2015).

Karbon tertemplat zeolit (KTZ), mulai diteliti oleh (Kyotani dkk., 1997; Z. Ma dkk., 2000), merupakan jenis baru dari karbon yang memiliki struktur mikro (Antoniou dkk., 2014; Choi dkk., 2015; Choi dkk., 2016). Material KTZ disintesis melalui replikasi karbon oleh mikropori zeolit. KTZ yang dibuat dengan baik menunjukkan struktur mikropori 3 dimensi dengan luas permukaan yang besar ( $> 2800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), volume mikropori ( $> 1,0 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ), dan distribusi ukuran mikropori yang sempit (Choi dkk., 2015; Stadie dkk., 2013). KTZ memiliki sifat pori-struktural yang unik, KTZ telah banyak diteliti sebagai adsorben gas (Antoniou dkk., 2014; Choi dkk., 2015) namun masih jarang digunakan sebagai partikel pengisi pada membran. Ukuran partikel KTZ yang relatif kecil mampu meningkatkan distribusi partikel yang merata pada dalam matriks polimer, sehingga aglomerasi partikel dapat dihindari yang menyebabkan penurunan selektivitas (Aroon dkk., 2010). Mesopori pada KTZ dapat memungkinkan rantai polimer berpenetrasi ke dalam pori KTZ, sehingga kompatibilitas antara KTZ dengan polimer dapat meningkat (Rezazazemi dkk., 2014). Ukuran pori KTZ sebesar 3,339 nm dapat menyediakan mekanisme transpor gas berupa difusi knudsen atau difusi

permukaan, dimana mekanisme tersebut dapat meningkatkan permeabilitas dan selektivitas pada MMM. Berikut merupakan perbandingan jenis partikel pengisi anorganik terhadap kinerja pemisahan gas yang ditunjukkan pada Tabel 2.2.

Tabel 2.2 Perbandingan kinerja berbagai jenis partikel pengisi

Polimer	Pengisi	Permeabilitas (Barrer)		Selektivitas	Pustaka
		CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	
PSF	KTZ	58.5	58.6	9.99	(Wijiyanti dkk., 2019b)
PSF	Bio MOF-1	16.57	0.39	42.60	(Ishaq dkk., 2019)
PSF	Silika	19.7	1.10	17.9	(Ahn dkk., 2008)
PSF	MCM-41	20.5	1.05	19.60	(Reid dkk., 2001)
PSF	f-SWNT	5.19	0.28	5.19	(Kim dkk., 2007)
PSF	CNF	4.87	0.38	12.70	(Kim dkk., 2007)
PSF	Zeolit T	78.9	23.41	3.37	(Mohamad dkk., 2016)
PSF	Zeolit 4A	7.12	5.09	1.40	(Pakizeh dan Hokmabadi, 2017)

## 2.4 Metode Preparasi *Mixed Matrix Membrane*

Sintesis Karbon Tertemplat Zeolit (KTZ) dilakukan dengan memasukkan prekursor karbon dalam bentuk polimer cair atau uap hidrokarbon ke dalam mikropori templat zeolit dengan metode impregnasi atau *Chemical Vapor Deposition* (CVD) atau impregnasi-CVD (Wijiyanti, 2019a). Impregnasi adalah metode paling sederhana dan tidak memerlukan peralatan yang rumit untuk mensintesis KTZ. Pada penelitian Wijiyanti (2019a), zeolit-Y pertama kali diimpreg dengan Furfuril Alkohol (FA) dengan cara

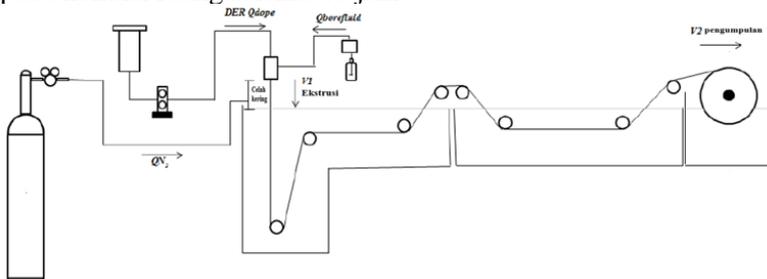
memasukkan zeolit-Y ke dalam labu dan dikeringkan pada suhu 200°C selama 6 jam. FA cair dimasukkan ke dalam labu pada kondisi tekanan rendah. Tekanan tersebut kemudian dikembalikan ke tekanan atmosfer dengan mengalirkan N<sub>2</sub> ke dalam sistem. Campuran diaduk pada suhu ruang selama 3 jam, disaring, dan dicuci dengan mesitilena sebanyak 3 kali untuk menghilangkan sisa FA pada permukaan luar zeolit. Polimerisasi FA dilakukan dengan pemanasan pada 150°C selama 24 jam di bawah aliran N<sub>2</sub>. Komposit zeolit/PFA yang diperoleh kemudian dipanaskan pada 700°C selama 2 jam untuk mengubah PFA dalam zeolit menjadi karbon. Gas propilena (4% dalam N<sub>2</sub>) dilewatkan melalui reaktor dan didiamkan selama 2 jam. Dekomposisi termal propilena menyebabkan penempelan karbon pirolitik dalam zeolit. Komposit zeolit/karbon yang diperoleh selanjutnya dipanaskan pada 900°C selama 3 jam di bawah aliran N<sub>2</sub>. Kerangka zeolit dalam komposit dilarutkan dengan pencucian menggunakan larutan HF 46% dengan jumlah yang berlebihan pada suhu ruang selama 5 jam. Sampel kemudian disaring dan dicuci dengan air murni sebanyak tiga kali, dan dilanjutkan dengan pengeringan. Padatan hitam yang diperoleh adalah Karbon Tertemplat Zeolit (KTZ).

Pada preparasi MMM, KTZ dicampurkan ke dalam 30 g DMAc dan disonikasi dengan Q125 Micro-tip *sonicator* (amplitudo 100%, waktu berlalu 2s) pada waktu tertentu, tergantung pada jumlah pengisi yang dimuat. Sonikasi dilakukan untuk mencapai dispersi yang lebih baik. 30 g THF kemudian ditambahkan ke dalam campuran dan disonikasi selama 10 menit. 30 g PSF kemudian ditambahkan melalui tiga bagian untuk *priming purpose* dan larutan diaduk untuk mendapatkan homogenitas. Sekitar 10 g etanol ditambahkan tetes demi tetes ke dalam campuran disertai dengan pengadukan yang kuat. Campuran tersebut disonikasi dalam penangas air ultrasonik selama 1 jam dan didiamkan selama 24 jam pada suhu kamar untuk menghilangkan gelembung mikro. Pengisian KTZ dalam MMM disesuaikan dengan 0,25; 0,4; 0,5; 0,7 dan 1% berat berdasarkan Persamaan 2.1.

$$\text{Pemuatan partikel pengisi (\%berat)} = \left( \frac{m_{\text{partikel pengisi}}}{m_{\text{partikel pengisi}} + m_{\text{PSF}}} \right) \times 100 \quad (2.1)$$

dimana  $m_{\text{partikel pengisi}}$  dan  $m_{\text{PSF}}$  adalah massa partikel pengisi dan PSF dalam MMM.

MMM difabrikasi menggunakan metode *dry-jet wet spinning* (Gambar 2.4). *Dope reservoir* dihubungkan dengan spinneret yang berdiameter luar/dalam sebesar 0,8 mm/0,4 mm oleh pompa roda gigi. Laju alir *dope* diatur pada 1 mL/menit. *Bore coagulant* yang mengandung 90% volume NMP dan 10% volume air secara bersamaan dihubungkan ke spinneret oleh pompa *syringe* dengan laju alir 0,7 mL/menit. Serat kemudian diekstrusi dari spinneret dan diarahkan menuju ke dalam wadah koagulasi air. Jarak celah kering antara air dan spinneret yang digunakan sepanjang 4 cm. Serat berongga kemudian dikumpulkan oleh drum dengan kecepatan pengambilan 10 m/menit. Serat yang diperoleh dipotong dan direndam ke dalam bak air lain selama 48 jam untuk menghilangkan pelarut berlebih dan air yang diganti beberapa kali. Serat tersebut kemudian dimasukkan ke dalam metanol selama 4 jam untuk mencegah penyusutan pori selama proses pengeringan pada kondisi ruang selama 48 jam.



Gambar 2.4 Diagram skema sistem *dry-wet spinning* untuk preparasi membran serat berongga pada pemisahan gas (Wijiyanti, 2019a)

## **2.5 Modifikasi *Mixed Matrix Membrane***

### **2.5.1 Pemanasan *Mixed Matrix Membrane***

Salah satu metode yang dapat digunakan untuk meningkatkan kinerja membran adalah pemanasan. Pada penelitian Wind dkk (2004) melakukan pemanasan polimer pada kondisi vakum hingga suhu tertentu yang bertujuan untuk mempercepat reaksi ikat silang. Setelah mencapai suhu yang cukup tinggi, pelarut pada membran menguap dengan cepat dan membran menjadi lebih fleksibel untuk melakukan relaksasi pada antarmuka partikel pengisi dengan polimer. Permeabilitas membran meningkat seiring dengan meningkatnya volume bebas, tetapi peningkatan volume bebas tersebut tidak selalu memfasilitasi adhesi polimer dengan partikel pengisi. Suhu pemanasan mempengaruhi sifat membran. Polimer harus stabil pada suhu pemanasan, yang ditentukan oleh nilai uji TGA.

Suhu transisi gelas ( $T_g$ ) pada membran mampu memberikan perkiraan kualitatif fleksibilitas rantai polimer dan sangat berguna untuk membandingkan kekakuan rantai polimer MMM pada berbagai jenis partikel pengisi dan membran polimer murni (Li dkk., 2005). Ketika proses pemanasan dilakukan pada suhu di atas  $T_g$ , ikatan yang lebih kuat antara matriks polimer dan partikel pengisi terbentuk dibandingkan dengan pemanasan pada suhu yang lebih rendah dari  $T_g$ . Peningkatan fleksibilitas rantai polimer pada suhu yang lebih tinggi membantu rantai polimer menjadi lebih kuat saat terikat pada permukaan partikel pengisi (Ismail dkk., 2008b). Namun, pemanasan tidak dapat menunjukkan perubahan yang signifikan pada morfologi SEM. Eksperimen menunjukkan bahwa setelah morfologi *sieve-in-cage* terbentuk, sangat sulit untuk membuat membran memiliki interaksi yang baik antara polimer dan partikel pengisi (Mahajan dkk., 2002).

Pemanasan dengan kondisi vakum dapat secara efektif menghindari pembentukan celah antara fase polimer dan partikel pengisi yang dihasilkan dari udara yang terserap pada permukaan partikel pengisi. Seiring dengan berkembangnya teknologi pembuatan membran, faktor penting lain yang mempengaruhi

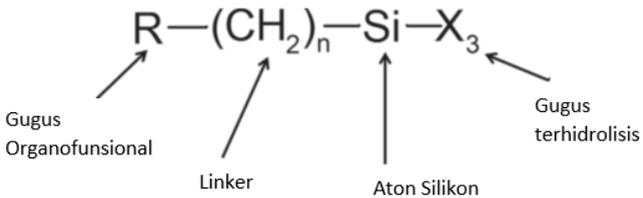
kinerja pemisahan gas telah diidentifikasi, yaitu proses pendinginan setelah pemanasan baik pendinginan langsung maupun pendinginan alami. Pendinginan secara langsung setelah membran dipanaskan di atas  $T_g$  dapat membuat rantai polimer membeku dengan cepat karena rantai polimer masih dalam keadaan acak. Oleh karena itu, membran yang dihasilkan memiliki volume bebas yang lebih tinggi pada matriks polimer dan selanjutnya permeabilitas gas yang lebih tinggi tanpa menurunkan selektivitas. Metode pendinginan ini telah diterapkan secara luas dalam proses pembuatan membran (Li dkk., 2005). Namun, jika metode tersebut digunakan untuk preparasi MMM, rantai polimer dapat terlepas dari permukaan partikel pengisi karena rantai polimer tiba-tiba membeku dan menghasilkan pembentukan celah antara fase polimer dan zeolit karena perbedaan koefisien ekspansi yang berbeda (Bastani dkk., 2013).

### **2.5.2 Pelapisan *Mixed Matrix Membrane***

Pelapisan merupakan salah satu cara lain untuk mengurangi cacat atau *void* pada permukaan membran (Vu dkk., 2003). Pada penelitian Jomekian dkk (2011) melakukan pelapisan permukaan membran dengan polimer karet silikon yang sangat permeabel (PDMS) untuk memperbaiki *defect* sehingga selektivitas pemisahan gas dapat meningkat. Pada penelitian Pfromm dkk (1993) melaporkan bahwa pelapisan membran dengan lapisan silikon secara substansial menghasilkan membran asimetris polisulfon, poliester karbonat dan polikarbonat yang bebas cacat dibandingkan dengan membran *dense* dari polimer yang sama. Membran asimetris tersebut menunjukkan selektivitas yang lebih tinggi dibandingkan dengan membran *dense*.

Struktur kimia umum pada pelapisan menggunakan silan ditunjukkan pada Gambar 2.5. Komponen yang dapat dihidrolisis (X) mengacu pada kelompok anorganik seperti etoksi dan metoksi. *Linker* dalam silan juga memainkan peran penting karena panjangnya dapat mempengaruhi keefektifan dan sifat-sifat sistem pengikatan. Silan yang memiliki panjang *linker* pendek seperti

gugus metil, lebih reaktif daripada silan dengan gugus propil. Hal tersebut dapat dijelaskan oleh "efek- $\alpha$ " dari silan dimana interaksi elektron antara kelompok organofungsional (R) dan atom silikon (Si) semakin kuat karena panjang linker yang lebih pendek (Xie dkk., 2010). Silan dengan reaktivitas tinggi biasanya diinginkan untuk aplikasi katalis dan sensor heterogen. Namun, beberapa aplikasi membutuhkan interaksi antara kelompok organofungsional dan komponen dalam fase organik, dimana silan dengan panjang *linker* yang lebih panjang lebih disukai. Hal tersebut dapat disebabkan oleh mobilitas kelompok fungsional yang lebih besar karena panjang *linker* lebih panjang, dimana kelompok fungsional tersebut dapat memperluas ruangnya dari substrat anorganik sehingga menghindari efek hambatan sterik anorganik yang dapat mengurangi aksesibilitasnya (Ahmad dkk., 2016).



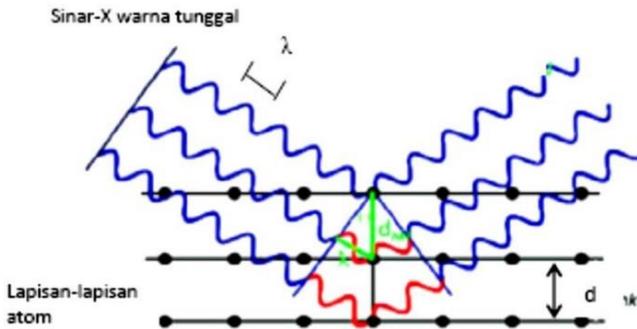
Gambar 2.5 Struktur kimia senyawa silan (Ahmad dkk., 2016)

## 2.6 Karakterisasi

### 2.6.1 X-Ray Diffraction (XRD)

Difraksi sinar-X digunakan untuk mengidentifikasi struktur kristal suatu padatan dengan cara membandingkan nilai jarak  $d$  (bidang kristal) dan intensitas puncak difraksi dengan data standar. Prinsip dari *X-ray Diffractometer* (XRD) adalah difraksi gelombang sinar-X yang mengalami pemantulan sinar setelah bertumbukan dengan atom kristal. Sinar-X merupakan radiasi elektromagnetik dengan panjang gelombang antara 0,5–2,5 Å yang dihasilkan dari penembakan logam dengan elektron berenergi tinggi. Data yang diperoleh dari metode karakterisasi XRD adalah sudut hamburan (sudut Bragg) dan intensitas. Berdasarkan teori

difraksi, sudut difraksi bergantung kepada lebar celah kisi sehingga dapat mempengaruhi pola difraksi, sedangkan intensitas cahaya difraksi bergantung pada jumlah kisi kristal yang memiliki orientasi yang sama (Zhou dkk., 2016).



Gambar 2.6 Difraksi Sinar X dalam Struktur Kristal

Berdasarkan persamaan Bragg, jika seberkas sinar-X dikenai pada sampel kristal, maka bidang kristal tersebut akan membiaskan sinar-X yang memiliki panjang gelombang sama dengan jarak antar kisi dalam kristal tersebut. Sinar yang dibiaskan akan ditangkap oleh detektor kemudian diterjemahkan sebagai sebuah puncak difraksi. Semakin banyak bidang kristal yang terdapat dalam sampel, semakin kuat intensitas pembiasan yang dihasilkannya. Tiap puncak yang muncul pada pola XRD mewakili satu bidang kristal yang memiliki orientasi tertentu dalam sumbu tiga dimensi.

Pada Gambar 2.6, pola-pola tersebut sebenarnya menyerupai pola gelap dan terang. Pola gelap terbentuk ketika terjadi interferensi destruktif, sedangkan pola terang terbentuk ketika terjadi interferensi konstruktif dari pantulan gelombang-gelombang sinar-X yang saling bertemu. Interferensi konstruktif tersebut terjadi sesuai dengan Hukum Bragg berikut ini (Persamaan 2.2):

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (2.2)$$

Keterangan:

$n$  = orde bias (0, 1, 2, 3,.....)

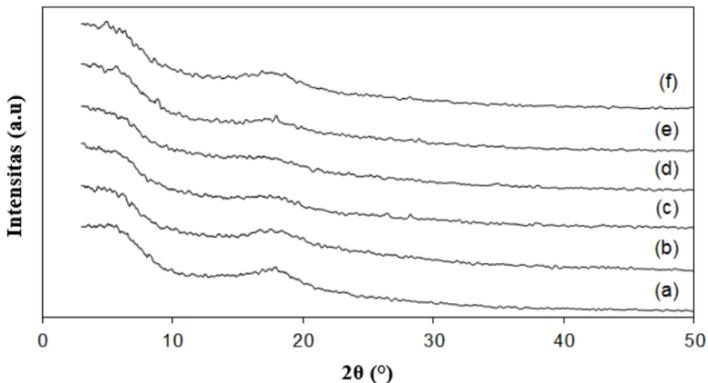
$\lambda$  = panjang gelombang sinar-X (nm)  $d$  = jarak antara dua bidang kisi (cm)

$\theta$  = sudut antara sinar datang dengan bidang normal

Ukuran kristal rata-rata dapat dihitung dengan menggunakan persamaan Scherrer yang ditunjukkan pada Persamaan 2.3.

$$T = \frac{0,9 \lambda}{B \cos \theta} \quad (2.3)$$

Hasil difraktogram XRD MMM PSF/KTZ yang dilakukan oleh Wijiyanti (2019a) ditunjukkan pada Gambar 2.7. Membran PSF murni menunjukkan sifat amorf dengan puncak yang lemah diamati pada  $2\theta = 17,77^\circ$ . Hasil penelitian menunjukkan bahwa tidak ada perubahan signifikan dalam sudut difraksi untuk PSF setelah partikel ditambahkan, yang mengindikasikan perubahan yang tidak signifikan pada mobilitas rantai polimer.



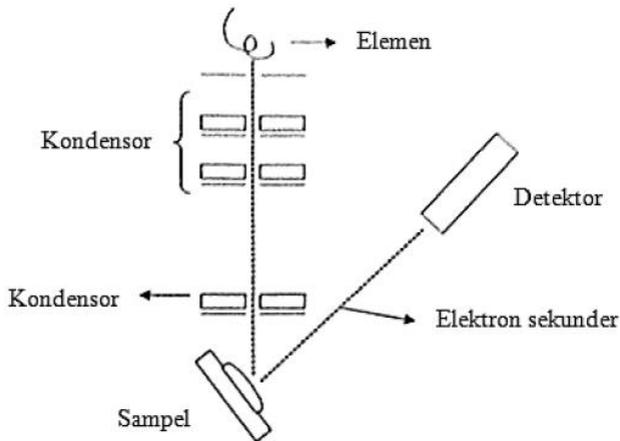
Gambar 2.7 Spektra XRD dari MMM PSF/KTZ dengan (a) 0, (b) 0,25, (c) 0,4, (d) 0,5, (e) 0,7 dan (f) 1% berat partikel pengisi KTZ (Wijiyanti, 2019a)

Selain itu, intensitas puncak sedikit berkurang setelah penambahan partikel pengisi KTZ. Hasil tersebut menunjukkan bahwa sedikit peningkatan ketidakteraturan pada sampel dengan meningkatnya kadar partikel pengisi, yang disebabkan oleh pengaturan penataan rantai polimer telah terganggu oleh adanya partikel pengisi.

### **2.6.2 Scanning Electron Microscopy (SEM)**

*Scanning Electron Microscopy* (SEM) merupakan mikroskop yang menggunakan hamburan elektron sebagai pengganti cahaya dalam membentuk bayangan. Hamburan elektron berinteraksi dengan atom-atom, membentuk sampel yang dapat menghasilkan sinyal yang berisi morfologi permukaan sampel, komposisi, dan sifat-sifat lain seperti konduktivitas listrik (Mulder, 1996). Prinsip kerja SEM dimulai dengan berkas elektron primer dengan energi kinetik 1-25 kV mengenai sampel yang akan dikarakterisasi. Setelah mengenai sampel, elektron tersebut direfleksikan. Elektron yang direfleksikan ini disebut dengan elektron sekunder. Selanjutnya sinyal dari elektron sekunder diperkuat dan besarnya amplitudo ditampilkan dalam gradasi gelap-terang pada layar monitor CRT (*Cathode Ray Tube*). Pada layar *micrograph* atau layar monitor CRT inilah gambar dapat diamati dan ditentukan (Mulder, 1996). Adapun manfaat dari analisa menggunakan SEM, yaitu untuk mengetahui mikrostruktur (termasuk kerapatan ikatan dan bentuk retakan) dari benda padat. Berikut merupakan skema kerja alat SEM yang ditunjukkan pada Gambar 2.8.

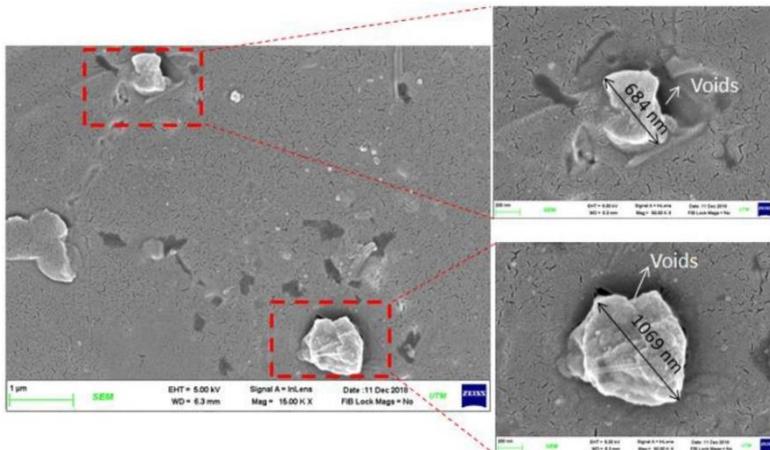
*Field Emission Scanning Electron Microscope* (FESEM) dapat menganalisa topografi dan unsur pada perbesaran 10x hingga 300.000x, dengan kedalaman bidang yang hampir tak terbatas. Dibandingkan dengan SEM konvensional, FESEM menghasilkan gambar yang lebih jelas dan kurang terdistorsi secara elektrostatik dengan resolusi spasial hingga 1 1/2 nm dengan 3-6 kali perbesaran (Mayeen dkk., 2018).



Gambar 2.8 Skema kerja dari *Scanning Electron Microscopy* (SEM) (Mulder, 1996)

FESEM memiliki kemampuan untuk menganalisa titik kontaminasi daerah minor pada voltase percepatan elektron yang sesuai dengan EDS. Selain itu, gambar berkualitas tinggi dan tegangan rendah dengan sedikit pengisian daya listrik sampel (percepatan tegangan mulai dari 0,5 hingga 30 kV) dapat diperoleh dengan menggunakan FESEM. Salah satu keunggulan yang menonjol pada FESEM adalah bahwa bahan isolasi tidak perlu dicoating dengan bahan penghantar (Mayeen dkk., 2018).

Analisa SEM dapat digunakan untuk mengetahui morfologi permukaan maupun penampang pada membran. Pada Gambar 2.9 menunjukkan keberadaan void pada morfologi permukaan MMM PSF/KTZ. Keberadaan void disebabkan oleh adesi rantai polimer dengan partikel pengisi yang buruk sehingga menghasilkan lapisan tidak selektif di sekeliling partikel pengisi (Bakhtiari dan Sadeghi, 2014).

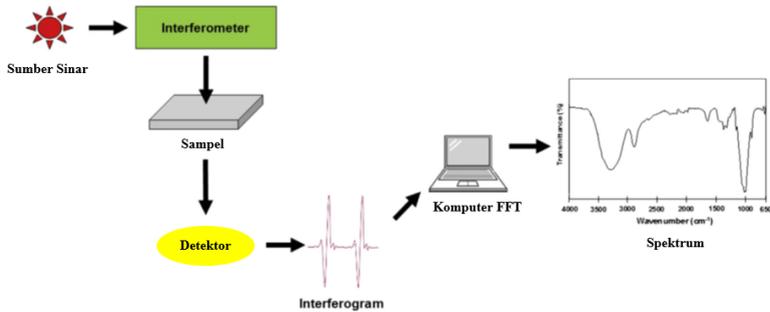


Gambar 2.9 Morfologi FESEM permukaan MMM PSF/KTZ (Wijiyanti, 2019a)

### 2.6.3 *Fourier Transform Infrared (FTIR)*

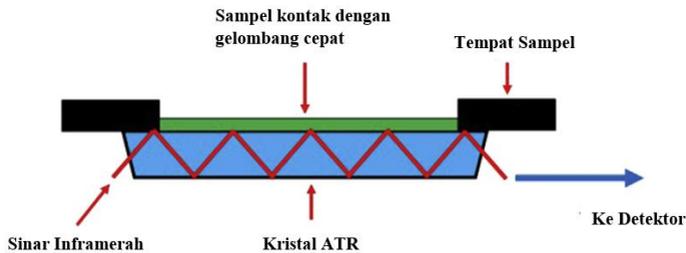
Spektroskopi *Fourier Transform Infrared* (FTIR) digunakan untuk menentukan spektrum serapan suatu senyawa. *Fourier transform spektrofotometer* menghasilkan spektrum IR jauh lebih cepat dibandingkan dengan spektrofotometer konvensional. Skema komponen utama spektrofotometer FTIR sederhana ditunjukkan pada Gambar 2.10. Instrumen menghasilkan sinar iradiasi IR yang dipancarkan dari sumber benda hitam yang bersinar. Selanjutnya, sinar melewati interferometer dimana pengkodean spektra berlangsung. Rekombinasi sinar dengan panjang lintasan yang berbeda dalam interferometer menghasilkan interferensi konstruktif dan destruktif yang disebut interferogram. Sinar melewati kompartemen sampel dan sampel menyerap frekuensi energi tertentu, yang merupakan karakteristik unik dari sampel dari interferogram. Kemudian, detektor mengukur sinyal interferogram khusus dalam energi versus waktu untuk semua frekuensi secara bersamaan. Sementara itu, sinar ditumpangkan untuk memberikan referensi (dasar) untuk operasi instrumen. Spektrum yang diinginkan diperoleh setelah

interferogram secara otomatis dikurangi dengan spektrum dasar dari spektrum sampel menggunakan perangkat lunak komputer transformasi *fourier* (Mohamed dkk., 2017).



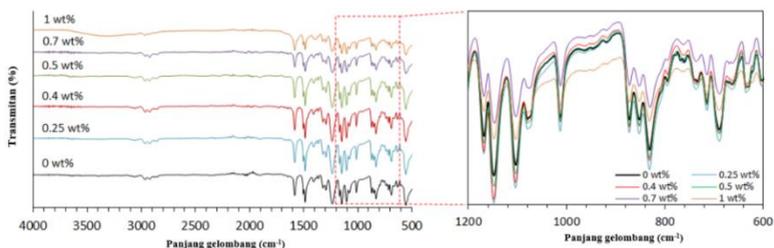
Gambar 2.10 Komponen dasar dalam *Fourier* untuk mengubah spektrometer inframerah (Mohamed dkk., 2017)

Dalam spektroskopi ATR-FTIR, aksesori ATR digunakan untuk mengukur perubahan yang terjadi pada sinar IR yang dipantulkan secara internal ketika sinar mengenai sampel. Pada prinsipnya, sinar IR diarahkan ke kristal padat optik dengan indeks bias tinggi (seperti berlian, seng selenide (ZnSe), dan germanium) pada sudut tertentu seperti yang ditunjukkan pada Gambar. 2.10 (Griffiths dan de Haseth, 2007). Sinar IR yang mengenai kristal ATR akan menghasilkan beberapa pantulan internal, yang kemudian menciptakan gelombang cepat yang memanjang di luar permukaan kristal, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.11. Sampel yang bersentuhan dengan gelombang cepat akan menyerap energi gelombang dan akibatnya gelombang cepat akan dilemahkan (Smith, 2011). Sinar yang dilemahkan akan memantulkan kembali ke kristal, dan kemudian keluar dari ujung kristal yang berlawanan dan diarahkan ke detektor dalam spektrometer IR. Detektor merekam sinar IR yang dilemahkan sebagai sinyal interferogram, yang kemudian dapat digunakan untuk menghasilkan spektrum IR.



Gambar 2.11 Refleksi berganda pelemahan total sistem reflektansi (Mohamed dkk., 2017)

Analisa FTIR digunakan untuk mengetahui gugus fungsi pada membran yang ditunjukkan pada Gambar 2.12, yang dapat menjelaskan interaksi polimer dengan permukaan partikel gugus fungsi pada material. MMM PSF/KTZ yang telah dipreparasi oleh Wijiyanti (2019a) memiliki puncak serapan spektra sekitar  $852$  dan  $872\text{ cm}^{-1}$  (*CH rocking*), pada  $1013$ ,  $1079$ ,  $1104$  dan  $1168\text{ cm}^{-1}$  (*C-C stretching*), pada  $1147$  dan  $1322\text{ cm}^{-1}$  (*Ar-SO<sub>2</sub>-Ar bending simetris*),  $1236\text{ cm}^{-1}$  (*Ar-O-Ar stretching*),  $1293\text{ cm}^{-1}$  (*S = O simetris stretching*) dan  $1583\text{ cm}^{-1}$  (*C=C aromatik stretching*). Penambahan partikel pengisi KTZ menunjukkan tidak adanya pergeseran atau perubahan spektrum IR dibandingkan dengan membran PSF murni. Hal tersebut menunjukkan tidak ada interaksi antara molekul PSF dan kelompok fungsional KTZ, sehingga dapat dikatakan bahwa adhesi antara dua fase dalam semua MMM buruk.



Gambar 2.12 Spektra FTIR MMM PSF/KTZ dengan variasi kadar partikel pengisi KTZ (Wijiyanti, 2019a)

#### 2.6.4 *Thermal Gravimetric Analysis (TGA)*

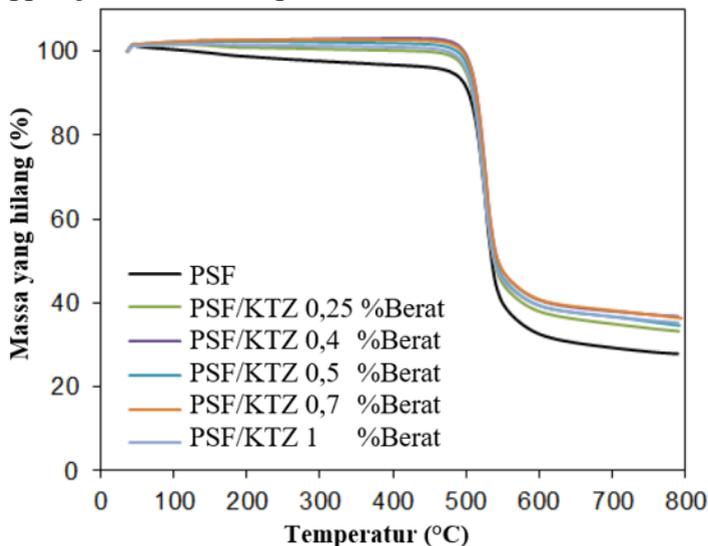
Analisis termogravimetri (TGA) adalah teknik eksperimental di mana massa sampel diukur sebagai fungsi suhu sampel atau sebagai fungsi waktu dalam eksperimen isothermal (Wagner, 2017). Instrumen yang digunakan untuk melakukan pengukuran tersebut disebut termogravimetri (TGA). Hasil pengukuran TGA biasanya ditampilkan sebagai kurva TGA di mana massa diplot terhadap suhu atau waktu.

Perubahan massa terjadi ketika sampel kehilangan material dengan beberapa cara berbeda atau bereaksi dengan atmosfer di sekitarnya. Sejumlah efek yang berbeda dapat menyebabkan sampel mengalami pengurangan atau bahkan penambahan massa sehingga menghasilkan pola dalam kurva TGA. Efek tersebut antara lain adalah :

- Penguapan konstituen yang mudah menguap; pengeringan; desorpsi dan adsorpsi gas, uap air dan zat volatil lainnya; hilangnya air kristalisasi
- Oksidasi logam di udara atau oksigen
- Dekomposisi oksidatif material organik di udara atau oksigen
- Dekomposisi termal dalam atmosfer lembam dengan pembentukan produk gas. Dengan senyawa organik, proses ini dikenal sebagai pirolisis.
- Reaksi kimia heterogen dimana material awal diperoleh dari atmosfer, misalnya reaksi reduksi dengan gas pembersih yang mengandung hidrogen (Wagner, 2017).

Analisa TGA digunakan untuk mempelajari stabilitas termal membran. Pada Gambar 2.13. menunjukkan kurva TGA dari MMM PSF/KTZ dengan variasi kadar partikel pengisi yang berbeda yang telah dilakukan oleh Wijiyanti (2019a). Membran PSF murni secara termal kurang stabil daripada MMM PSF/KTZ, sementara stabilitas termal MMM PSF/KTZ ditingkatkan dengan meningkatnya kadar partikel pengisi. Degradasi utama membran PSF murni dan MMM PSF/KTZ disebabkan oleh dekomposisi rantai utama matriks polimer PSF. Selain itu, MMM PSF/KTZ menunjukkan penurunan massa yang hilang yang lebih rendah

antara 400-600°C. Penambahan KTZ dalam matriks PSF bertindak sebagai efek pelindung untuk menghambat pengangkutan produk degradasi sehingga, jumlah residu MMM PSF/KTZ yang lebih tinggi diperoleh dibandingkan membran PSF murni.

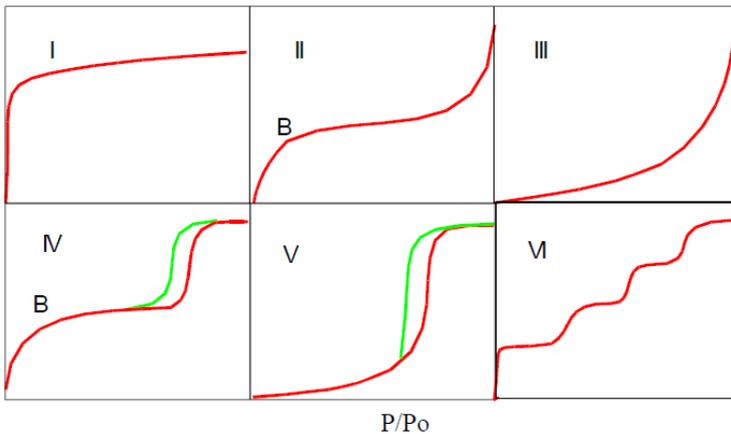


Gambar 2.13 Termogram TGA MMM PSF/KTZ dengan variasi kadar partikel pengisi KTZ (Wijiyanti, 2019a)

### 2.6.5 Adsorpsi Desorpsi N<sub>2</sub>

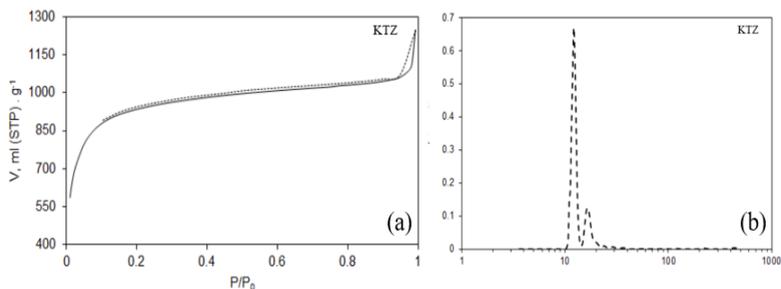
Metode analisis adsorpsi gas merupakan suatu metode analisa struktur pori pada permukaan material padatan. Karakterisasi menggunakan adsorpsi gas dapat diperoleh informasi mengenai densitas padatan (g/cc), prosentase porositas (%), volume pori atau distribusi ukuran pori, volume pori total (cc/g), ukuran pori rata-rata, luas permukaan spesifik, dan distribusi ukuran partikel. Proses adsorpsi gas melibatkan adanya adsorbat dan adsorben. Adsorbat merupakan suatu zat yang dapat teradsorpsi pada permukaan material padatan, sedangkan adsorben adalah zat yang dapat mengadsorpsi adsorbat.

Dari hasil analisis adsorpsi gas, didapatkan grafik isoterm adsorpsi, yang diklasifikasikan menjadi beberapa tipe mulai dari tipe I sampai tipe VI, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 2.14. Tipe I merupakan ciri khas untuk padatan berpori dengan ukuran mikro dan proses adsorpsi berlangsung secara kemisorpsi. Tipe II pada umumnya untuk ukuran makropori dengan proses fisisorpsi dimulai dari titik B. Tipe III terjadi pada ukuran makropori dengan proses interaksi kohesi antar adsorbat. Tipe IV adalah pola isoterm adsorpsi untuk material mesopori, dimana pada tipe IV menunjukkan *loop hysteresis* oleh adanya kondensasi kapiler. Pada tipe V terjadi apabila interaksi antar molekul nitrogen lebih kuat dibandingkan interaksi nitrogen dengan padatan. Pada tipe V ini juga menunjukkan adanya *loop hysteresis* yang juga disebabkan oleh kondensasi kapiler pada mesopori. Pada tipe VI terjadi pada padatan tak berpori yang memiliki permukaan seragam (Adamson dan Gast, 1997).



Gambar 2.14 Tipe grafik isoterm adsorpsi-desorpsi gas (Sing dan Gregg, 1982)

Analisa isoterm adsorpsi desorpsi  $N_2$  dan distribusi pori digunakan untuk mengetahui karakteristik pori pada KTZ yang ditunjukkan pada Gambar 2.15. Pada Gambar 2.15a menunjukkan isoterm adsorpsi sebagian besar merupakan tipe 1 yang menunjukkan adanya sifat mikropori. Selain itu didukung pada Gambar 2.15b, distribusi ukuran pori rata-rata sebesar 1,21 nm berada di bawah 2 nm yang menunjukkan KTZ mereplikasi zeolit-Y dengan baik (Wijiyanti, 2019a).



Gambar 2.15 (a) Isoterm adsorpsi desorpsi  $N_2$  (b) distribusi ukuran pori KTZ (Wijiyanti, 2019a)

***“Halaman ini sengaja dikosongkan”***

## BAB III METODOLOGI PENELITIAN

Penelitian ini merupakan lanjutan dari penelitian yang dilakukan oleh Wijiyanti (2019a) dan Wijiyanti dkk. (2019b), mengenai MMM PSF/KTZ dengan kadar partikel pengisi 0,25% berat. MMM yang digunakan pada penelitian ini adalah membran yang telah dipreparasi oleh Wijiyanti (2019a) dan Wijiyanti dkk. (2019b), yang selanjutnya dimodifikasi dengan pemanasan, pelapisan, dan kombinasi antara keduanya. Membran yang telah dimodifikasi kemudian dikarakterisasi dan diuji kinerja untuk pemisahan gas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> dan H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>.

### 3.1 Alat dan Bahan

#### 3.1.1 Alat

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini dibagi menjadi 4 tahap, yaitu: (1) alat yang digunakan untuk modifikasi *Mixed Matrix Membrane* (MMM) PSF/KTZ dengan variasi suhu pemanasan adalah *muffle furnace*, pompa vakum, modul, gunting, dan *cutter*, (2) alat yang digunakan untuk modifikasi *Mixed Matrix Membrane* (MMM) PSF/KTZ dengan variasi konsentrasi *coating material* adalah gelas kimia, erlenmeyer, mikropipet, hotplate, *magnetic stirrer*, *glove box*, dan seperangkat alat refluks, (3) alat yang digunakan untuk karakterisasi *Mixed Matrix Membrane* (MMM) PSF/KTZ yang telah dimodifikasi adalah *x-ray diffraction* (XRD SmartLab, Rigaku), *Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infrared* (ATR-FTIR IRAffinity-1S, Shimadzu), *Field Emission Scanning Electron Microscopy* (FESEM JSM-7610F, JEOL), *Scanning Electron Microscopy* (SEM VE-8800, Keyence), *thermal gravimetric analysis* (TGA-50, Shimadzu), dan (4) alat yang digunakan untuk uji permeasi gas adalah *cutter*, penggaris, *glass tube*, rangkaian reaktor, *O-ring seal*, pinset, pompa vakum rotary, *pressure transducer*, *Gas Chromatography* yang dilengkapi dengan *Thermal Conductivity Detector* (GC-8A TCD, Shimadzu), *Gas Chromatography* yang

dilengkapi dengan *Flame Ionization Detector* (GC-2014 FID, Shimadzu), *stopwatch*, dan *syringe*.

### 3.1.2 Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini dibagi menjadi 2 tahap yaitu: (1) bahan yang digunakan untuk modifikasi *Mixed Matrix Membrane* (MMM) PSF/KTZ dengan variasi konsentrasi *coating material* adalah tetrametoksisilan (TMOS, Shin-Etsu), *n*-heksana (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> 95%, Kanto), dan *purified water*, dan (2) bahan yang digunakan untuk uji permeasi gas adalah kapas, resin epoksi, *Mixed Matrix Membrane* (MMM) PSF/KTZ hasil preparasi, gas CO<sub>2</sub> *ultra high purity* (99,99% CO<sub>2</sub>), gas H<sub>2</sub> *ultra high purity* (99,99% H<sub>2</sub>), dan gas CH<sub>4</sub> *ultra high purity* (99,99% CH<sub>4</sub>).

### 3.2 Prosedur

Pada penelitian ini, sintesis KTZ, preparasi *Mixed Matrix Membrane* (MMM) PSF/KTZ, serta karakterisasi KTZ dan MMM PSF/KTZ telah dilakukan oleh peneliti sebelumnya Wijiyanti (2019a) dan Wijiyanti dkk. (2019b). MMM PSF/KTZ tersebut kemudian dimodifikasi dengan variasi suhu pemanasan (120, 150, dan 190°C) dan variasi konsentrasi *coating material* (0,01; 0,03; 0,05 mol TMOS dalam *n*-heksana). MMM PSF/KTZ yang telah dimodifikasi kemudian dikarakterisasi menggunakan XRD, ATR-FTIR, FESEM, SEM, dan TGA. Uji permeasi gas terdiri dari gas tunggal (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) dan biner (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> dan H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>). Pengujian gas tunggal dilakukan dengan dua metode, yaitu metode *bubble flow* dan perbedaan tekanan.

#### 3.2.1 Metode Pemanasan MMM PSF/KTZ

Sebelum dilakukan pemanasan, *Mixed Matrix Membrane* (MMM) PSF/KTZ diikatkan pada modul yang telah dirakit dan dilapisi dengan aluminium foil. Modul tersebut memiliki 3 tingkatan dimana tiap tingkatnya dapat diisi oleh 20 serat dengan panjang 20 cm. MMM PSF/KTZ kemudian dipanaskan menggunakan *muffle furnace* pada kondisi vakum dengan laju pemanasan 0,3°C/menit dan *holding time* 1 jam. Pemanasan

dilakukan dengan variasi suhu pemanasan yaitu 120, 150, dan 190°C. MMM PSF/KTZ kemudian didinginkan secara perlahan hingga suhu ruang.



Gambar 3.1 Modul modifikasi MMM PSF/KTZ dengan pemanasan

### 3.2.2 Metode Pelapisan MMM PSF/KTZ

Sebelum pelapisan dilakukan, MMM PSF/KTZ dipotong sepanjang 10 cm dan dimasukkan ke dalam erlenmeyer 100 mL. Pembuatan larutan TMOS dilakukan di dalam *glove box* dengan mengalir gas  $N_2$  (2,5 L/menit) untuk menghindari reaksi antara TMOS dan uap air pada udara. Larutan TMOS dibuat dengan cara mencampurkan TMOS dengan 132 g *n*-heksana. Pelapisan dilakukan dengan variasi konsentrasi TMOS yaitu 0,01; 0,03; dan 0,05 mol. Larutan tersebut kemudian dimasukkan ke dalam erlenmeyer yang telah berisi 5 serat membran dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 10 menit. Setelah proses pengadukan selesai, larutan yang berisi MMM PSF/KTZ direfluks pada suhu 60°C selama 2 jam disertai dengan pengadukan menggunakan *magnetic stirrer*. MMM PSF/KTZ yang berada di dalam larutan kemudian dipindahkan ke dalam wadah kaca dan dikeringkan pada suhu ruang selama 24 jam.

### 3.2.3 Metode Kombinasi Pemanasan dan Pelapisan MMM PSF/KTZ

MMM PSF/KTZ yang telah dipanaskan menggunakan *muffle furnace* pada suhu 190°C kemudian dilapisi larutan TMOS dengan variasi konsentrasi 0,01; 0,03, dan 0,05 mol. Kondisi dan metode yang dilakukan pada pemanasan dan pelapisan membran sama seperti yang telah dijelaskan pada sub bab 3.2.1 dan 3.2.2.

## 3.3 Karakterisasi

### 3.3.1 X-Ray Diffraction (XRD)

MMM PSF/KTZ hasil modifikasi dikarakterisasi menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk mengetahui pengaruh pemanasan terhadap kisi matriks polimer ditinjau dari kristalinitas. Difraktogram sinar-X dari MMM PSF/KTZ direkam dengan radiasi  $\text{CuK}\alpha$  pada panjang gelombang  $\lambda = 0,154 \text{ \AA}$  pada 40 kV dan 30 mA. Pemindaian sinar-X ditentukan mulai dari 5-50° untuk mengidentifikasi perubahan pada struktur kristal dan jarak antarmolekul antara rantai intersegmental polimer dengan adanya pemanasan. Jarak antarmolekul (dsp) dihitung menggunakan persamaan Bragg (Persamaan 3.1) :

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (3.1)$$

dimana  $n$  adalah integer (orde difraksi yang dipantulkan),  $\lambda$  adalah panjang gelombang sinar-X,  $d$  adalah jarak antar bidang (hkl) dan  $\theta$  adalah sudut sinar datang.

### 3.3.2. Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR)

MMM PSF/KTZ dianalisa menggunakan *Fourier Transform Infrared* (FTIR) untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat pada membran sebelum dan sesudah pelapisan dengan TMOS. Sebelum uji FTIR dilakukan, membran dipotong sepanjang 2 cm dan diletakkan pada *holder* ATR. Kemudian, spektra direkam pada 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.3.3. *Scanning Electron Microscopy (SEM)*

MMM PSF/KTZ sebelum dan sesudah modifikasi dianalisa menggunakan *Scanning Electron Microscopy (SEM)* dan *Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)* untuk mengetahui morfologi permukaan dan penampang melintang dari membran. Sebelum analisa dilakukan, membran dipotong sepanjang 2 cm menggunakan nitrogen cair agar morfologi penampang yang dihasilkan lebih halus. Sampel kemudian dilapisi dengan plasma emas (Au) untuk menghindari adanya *charging*. Setelah proses pelapisan selesai, membran diletakkan pada *specimen holder*. FESEM yang digunakan beroperasi pada 15 kV, sedangkan SEM beroperasi pada 5 kV. Ukuran partikel yang terdispersi pada membran dihitung menggunakan perangkat lunak ImageJ. Analisis ini juga digunakan untuk mengamati kompatibilitas antara partikel dan matriks polimer.

### 3.3.4. *Thermal Gravimetric Analysis (TGA)*

*Thermal Gravimetric Analysis (TGA)* digunakan untuk mengetahui stabilitas termal MMM PSF/KTZ yang didasarkan pada penurunan massa yang terjadi pada membran. Sebelum uji TGA dilakukan, membran dipotong kecil-kecil dan diletakkan pada *sample crucible* yang terbuat dari platina. *Sample crucible* tersebut tahan hingga suhu 1600°C. Pada uji TGA, membran dipanaskan secara kontinu dalam atmosfer N<sub>2</sub> (50 mL/menit) pada kisaran suhu 25-700°C dengan laju pemanasan 10°C/menit.

## 3.4 Uji Permeasi Gas

### 3.4.1 Uji Permeasi Gas Tunggal

Sebelum dilakukan uji permeasi gas, kedua ujung MMM PSF/KTZ dihubungkan dengan *glass tube*. *Glass tube* tersebut kemudian diisi dengan kapas dan ditambahkan epoksi. Epoksi didiamkan pada suhu ruang selama 2-3 jam agar mengering. Kedua ujung MMM PSF/KTZ yang telah terhubung *glass tube* kemudian dimasukkan ke dalam reaktor dan dipasang *O-ring seal* untuk mencegah terjadinya kebocoran gas. Selain itu, kedua ujung

reaktor juga dipastikan tertutup dengan rapat hingga tidak ada gas yang keluar dari reaktor. Pengukuran permeasi gas dilakukan menggunakan gas CH<sub>4</sub> (diameter kinetik: 0,38 nm), CO<sub>2</sub> (diameter kinetik: 0,33 nm), dan H<sub>2</sub> (diameter kinetik: 0,28 nm) pada tekanan 2 bar dalam suhu ruang. Gas dengan diameter lebih besar diuji terlebih dahulu untuk menghindari *defect* pada membran. Saat keran gas CH<sub>4</sub> dan CO<sub>2</sub> dibuka, laju alir gas pada *Mass Flow Contactor* (MFC) diatur sebesar 267 mL/menit dan 353 mL/menit, sedangkan laju alir gas H<sub>2</sub> pada *flow meter* diatur sebesar 200 mL/menit. Pengujian permeasi gas dilakukan dengan dua metode, yaitu metode *bubble flow* dan perbedaan tekanan. Penggunaan kedua metode tersebut didasarkan pada besarnya nilai permeasi dari MMM PSF/KTZ, dimana MMM PSF/KTZ dengan nilai permeasi lebih besar dari 10<sup>-9</sup> mol Pa<sup>-1</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> menggunakan metode *bubble flow* dan MMM PSF/KTZ dengan nilai permeasi lebih kecil dari 10<sup>-9</sup> mol Pa<sup>-1</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> menggunakan metode perbedaan tekanan (Myagmarjav dkk., 2017). Pada metode *bubble flow*, naiknya gelembung pada *bubble flow meter* menunjukkan bahwa gas yang diuji telah mengalir. Waktu tiap kenaikan volume (5 mL) dari gelembung dicatat untuk menentukan permeabilitas dan selektivitas MMM PSF/KTZ terhadap ketiga gas tersebut. Permeasi gas tersebut dapat dihitung menggunakan Persamaan 3.2.

$$P_i = \frac{V P_{atm}}{R T A t \Delta P} \quad (3.2)$$

dimana  $P_i$  adalah permeasi gas dalam satuan mol s<sup>-1</sup> m<sup>2</sup> Pa<sup>-1</sup> (1 GPU = 3,35 x 10<sup>-10</sup> mol s<sup>-1</sup> m<sup>2</sup> Pa<sup>-1</sup>),  $V$  adalah volume gelembung yang diamati (L),  $P_{atm}$  adalah tekanan atmosfer (Pa),  $R$  adalah konstanta gas (L Pa K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>),  $T$  adalah suhu ruang (K),  $A$  adalah luas permukaan membran efektif (m<sup>2</sup>),  $t$  adalah waktu tiap kenaikan volume (s),  $\Delta P$  adalah gradien tekanan trans-membran (Pa), dan, yang dapat dihitung menggunakan Persamaan 3.3.

$$A = 2\pi \times r \times n \times l \quad (3.3)$$

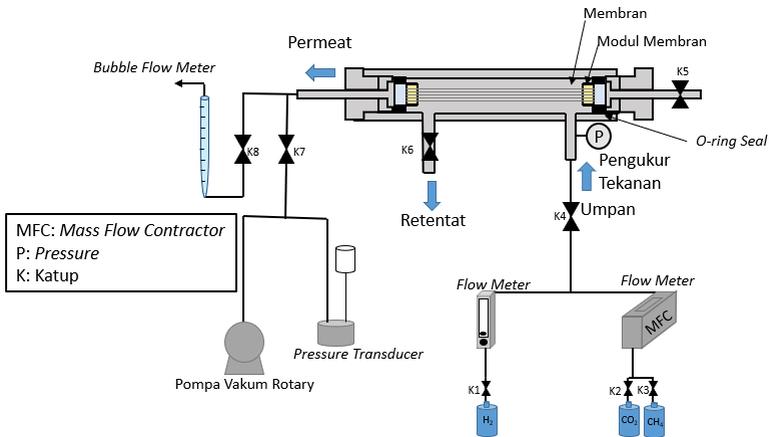
dimana  $\pi$  adalah konstanta yang menyatakan rasio antara keliling lingkaran dan diameternya ( $\pi = 3,14$ ),  $r$  adalah jari-jari terluar serat membran (m),  $n$  adalah jumlah serat membran pada modul, dan  $l$  adalah panjang serat membran (m). Selektivitas ideal ditentukan melalui rasio antara permeasi gas cepat  $i$  dan gas lambat  $j$ , seperti yang ditunjukkan pada Persamaan 3.4.

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_i/L}{P_j/L} \quad (3.4)$$

Pada metode perbedaan tekanan, bagian luar membran terpapar dengan gas tunggal ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ , atau  $\text{H}_2$ ) pada kondisi tekanan atmosfer bola, sedangkan bagian dalam membran secara kontinu dievakuasi dengan pompa vakum rotary. Katup No. 7 ditutup setelah tekanan di dalam membran telah benar-benar dalam keadaan vakum, yang ditandai dengan stabilnya tekanan yang terbaca oleh *pressure transducer*. Laju peningkatan tekanan di dalam membran dicatat untuk menentukan permeasi dan selektivitas pada membran, yang dapat dihitung menggunakan Persamaan 3.5 dan Persamaan 3.4.

$$P_i = \frac{(P_1 - P_0)V}{RT t A P_{\text{atm}}} \quad (3.5)$$

dimana  $P_i$  adalah permeasi gas dalam satuan  $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{Pa}^{-1}$  ( $1 \text{ GPU} = 3,35 \times 10^{-10} \text{ mol s}^{-1} \text{m}^{-2} \text{Pa}^{-1}$ ),  $P_1$  adalah tekanan akhir (Pa),  $P_0$  adalah tekanan awal (Pa),  $V$  adalah volume tangki kosong ( $\text{m}^3$ ),  $R$  adalah konstanta gas ideal ( $R = 8314 \text{ L Pa K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ ),  $T$  adalah temperatur absolut gas ( $T = 298,15 \text{ K}$ ),  $t$  adalah waktu tiap kenaikan tekanan (s),  $A$  adalah luas permukaan membran efektif ( $\text{m}^2$ ), dan  $P_{\text{atm}}$  adalah tekanan atmosfer ( $P = 101,300 \text{ Pa}$ ).



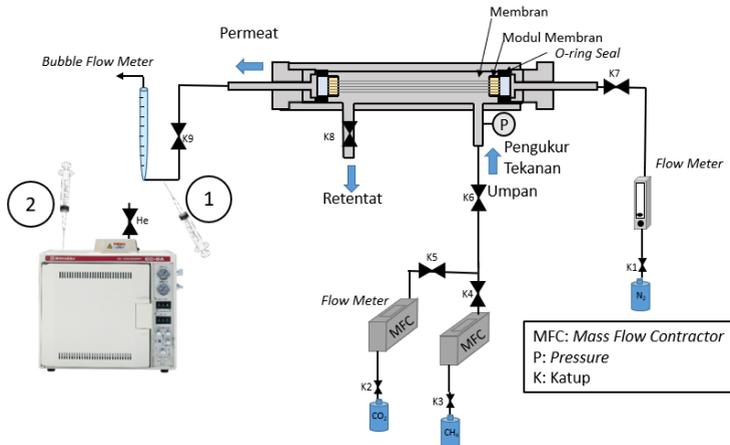
Gambar 3.2 Skema reaktor uji permeasi gas tunggal

### 3.4.2 Uji Permeasi Gas Biner

Uji gas biner dilakukan menggunakan MMM PSF/KTZ yang telah diuji gas tunggal. Pengukuran permeasi gas dilakukan menggunakan gas 50/50% CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> dan 50/50% H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> pada suhu ruang dengan tekanan 2 bar. Pada pasangan gas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, *sweep gas* yang digunakan adalah N<sub>2</sub> dengan laju alir 200 mL/menit. Laju alir gas CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub> pada *Mass Flow Contractor* (MFC) diatur sebesar 66 mL/menit dan 64 mL/menit. Komposisi gas pada permeat kemudian dianalisa menggunakan *Gas Chromatography* (GC) yang dilengkapi dengan *Thermal Conductivity Detector* (TCD). *Carrier gas* yang digunakan pada GC adalah He. Selektivitas gas yang menunjukkan kemampuan membran untuk memisahkan campuran gas biner, dapat dihitung menggunakan Persamaan 3.6.

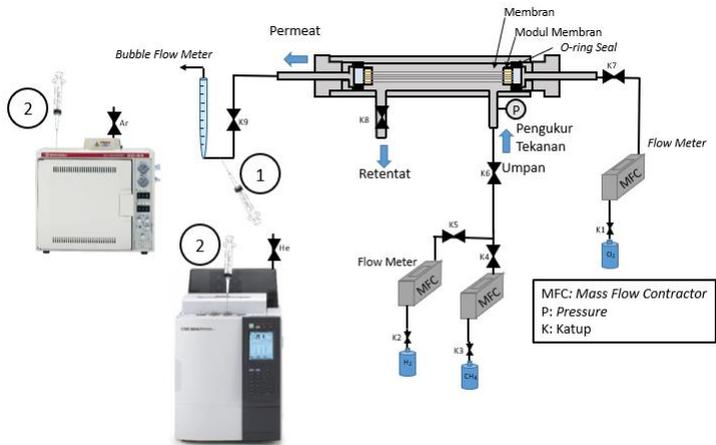
$$\alpha_{a,b} = \frac{y_{a,\text{permeat}}/y_{b,\text{permeat}}}{y_{a,\text{retentat}}/y_{b,\text{retentat}}} \quad (3.6)$$

dimana  $y_{a,permeat}/y_{b,permeat}$  adalah rasio molar komponen A dan B pada permeat, sedangkan  $y_{a,retentat}/y_{b,retentat}$  adalah rasio molar komponen A dan B pada retentat.



Gambar 3.3 Skema reaktor uji permeasi gas biner CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>

*Sweep gas* yang digunakan pada uji gas biner H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> adalah O<sub>2</sub> dengan laju alir 155 mL/menit. Laju alir gas H<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub> pada *Mass Flow Contactor* (MFC) diatur sebesar 114 mL/menit dan 121 mL/menit. Gas yang melewati membran (permeat) kemudian diinjeksikan secara bersamaan pada *Gas Chromatography* (GC) yang dilengkapi dengan *Thermal Conductivity Detector* (TCD) untuk analisa gas H<sub>2</sub> dan *Gas Chromatography* (GC) yang dilengkapi dengan *Flame Ionization Detector* (FID) untuk analisa gas CH<sub>4</sub>. *Carrier gas* yang digunakan pada GC TCD adalah Ar, sedangkan pada GC FID menggunakan He. Selektivitas gas yang menunjukkan kemampuan membran untuk memisahkan campuran gas biner, dapat dihitung menggunakan Persamaan 3.6.



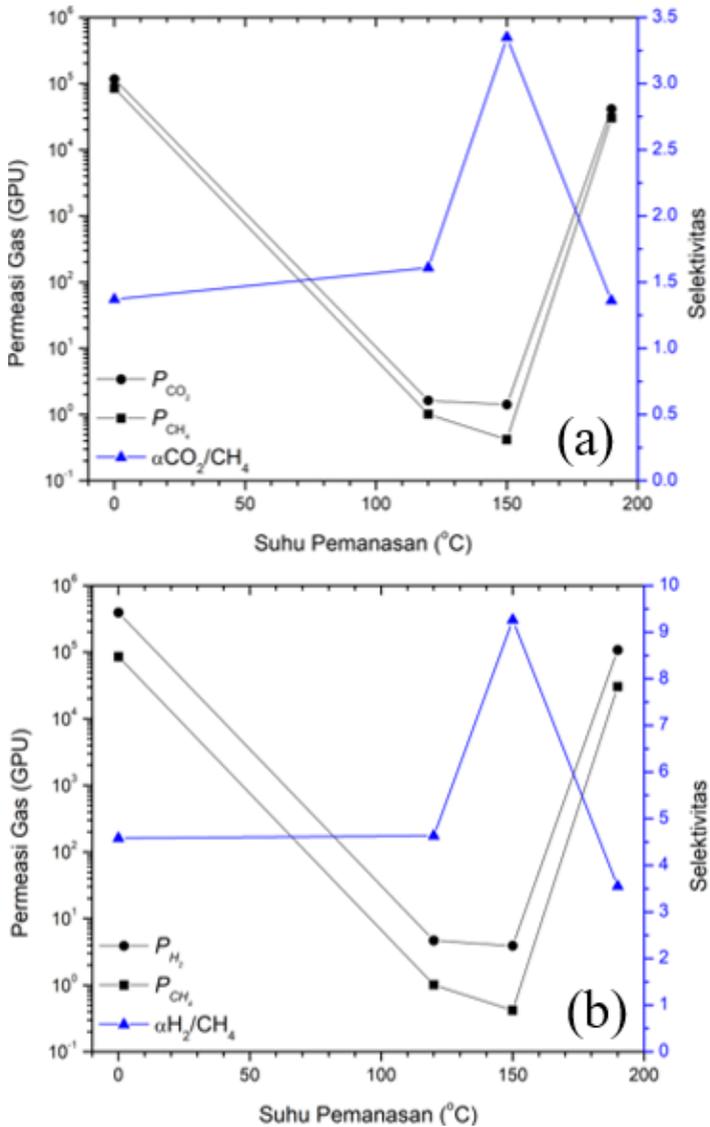
Gambar 3.4 Skema reaktor uji permeasi gas biner  $H_2/CH_4$

## BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

Untuk meningkatkan kinerja *Mixed Matrix Membrane* (MMM) PSF/KTZ, dilakukan modifikasi membran dengan pemanasan, pelapisan menggunakan tetrametoksisilan (TMOS), serta kombinasi antara pemanasan dan pelapisan. Kinerja pemisahan gas pada MMM PSF/KTZ ditunjukkan oleh uji gas tunggal CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, dan CH<sub>4</sub>, serta gas biner CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> dan H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Hasil kinerja pemisahan gas pada MMM PSF/KTZ kemudian didukung oleh karakterisasi XRD, FTIR, SEM, dan TGA.

### 4.1 Hasil Pemanasan MMM PSF/KTZ

Kinerja pemisahan gas pada MMM PSF/KTZ sebelum dan sesudah pemanasan dapat dilihat dari nilai permeasi dan selektivitas, yang ditunjukkan pada Gambar 4.1. MMM PSF/KTZ tanpa pemanasan memiliki permeasi yang tinggi namun selektivitasnya rendah, seperti yang ditunjukkan pada Tabel 4.1. Metode pengujian gas tunggal yang digunakan pada membran tersebut adalah metode *bubble flow*, dimana permeat mampu menaikkan gelembung pada *bubble flow meter*. Selektivitas gas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> dan H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> dari MMM PSF/KTZ tanpa pemanasan melebihi selektivitas Knudsen yang disebabkan oleh keberadaan KTZ yang bersifat mikropori dengan ukuran pori rata-rata sebesar 1,21 nm (Wijiyanti, 2019a), yang lebih besar dari ultramikropori (<0,6 nm) (Hamm dkk., 2017). Ukuran pori tersebut lebih besar dari diameter molekul gas CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, dan H<sub>2</sub> sehingga mekanisme transpor gas juga tidak mengikuti *molecular sieving*. Oleh karena itu, mekanisme transpor gas yang memungkinkan pada MMM PSF/KTZ tanpa pemanasan adalah mekanisme fluks permukaan melalui mikro dan meso pori KTZ, dimana mekanisme difusi permukaan sesuai untuk gas cepat (H<sub>2</sub>) dan gas dengan diameter kinetik yang lebih besar (CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub>) berdifusi secara lambat pada mikropori KTZ (Magueijo dkk., 2013).



Gambar 4.1 Permeasi dan selektivitas (a) CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, (b) H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> dari MMM PSF/KTZ dengan variasi suhu pemanasan

Tabel 4.1 Permeasi dan selektivitas gas tunggal dari MMM PSF/KTZ dengan variasi suhu pemanasan

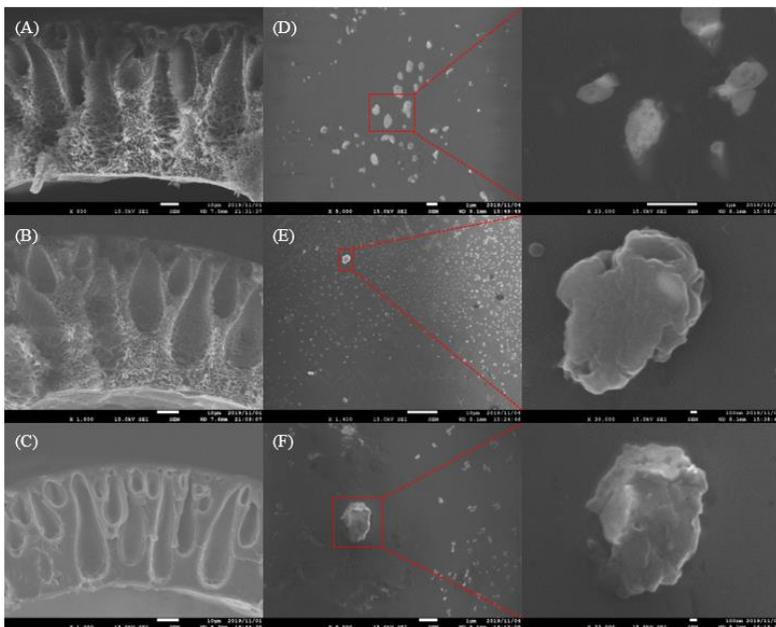
Membran	Permeasi (GPU)			Selektivitas	
	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>
MMM PSF/KTZ	389775,29	116361,03	85088,91	4,58	1,37
MMM PSF/KTZ 120°C	4,69 (-99%)	1,63 (-99%)	1,01 (-99%)	4,63 (0,97%)	1,61 (17%)
MMM PSF/KTZ 150°C	3,89 (-99%)	1,41 (-99%)	0,42 (-99%)	9,26 (102%)	3,35 (144%)
MMM PSF/KTZ 190°C	107433,20 (-72%)	41229,82 (-64%)	30293,33 (-64%)	3,55 (-22%)	1,36 (-0,48%)
Selektivitas Knudsen				2,83	0,6

Keberadaan *void* pada MMM PSF/KTZ tanpa pemanasan, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.9, disebabkan oleh adhesi yang lemah antara matriks polimer dan KTZ. Hal tersebut mendorong dilakukannya modifikasi membran dengan pemanasan untuk meningkatkan kinerja pemisahan gas. MMM PSF/KTZ dengan suhu pemanasan 120 dan 150°C mengalami penurunan permeasi sebesar 99% untuk semua gas. Permeasi gas yang turun secara signifikan tidak dapat diukur menggunakan metode *bubble flow*, sehingga digunakan metode lain yang memungkinkan, yaitu metode perbedaan tekanan. Penurunan permeasi tersebut berbanding terbalik dengan selektivitas. Kenaikan selektivitas terjadi sebesar 0,97% untuk gas H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> dan 17% untuk gas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> pada suhu pemanasan 120°C, sedangkan 102% untuk gas H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> dan 144% untuk gas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> pada suhu pemanasan 150°C. Hal tersebut disebabkan karena adanya perubahan struktur matriks polimer yang menjadi lebih rapat dan permukaan yang halus, yang didukung oleh morfologi penampang dan permukaan SEM pada Gambar 4.2a-b dan d-e dibandingkan dengan membran

tanpa pemanasan (Gambar 2.9). Penyusutan pori tersebut dapat menyebabkan gas dengan diameter molekul besar akan lebih sulit terdifusi pada rantai polimer. Hal tersebut sesuai dengan penelitian Jiang dkk (2006) yang melakukan pemanasan MMM PSF/Zeorlit  $\beta$  pada suhu 120 dan 150°C.

Berbeda halnya dengan MMM PSF/KTZ dengan pemanasan 190°C di atas  $T_g$ , permeasi gas yang dihasilkan mengalami penurunan, namun tidak lebih tinggi dibandingkan dengan membran pada suhu 120 dan 150°C, yaitu sebesar 64% untuk gas  $\text{CH}_4$  dan  $\text{CO}_2$ , serta 72% untuk gas  $\text{H}_2$ . Permeasi gas yang relatif tinggi dapat diukur menggunakan metode *bubble flow*. Penurunan permeasi gas yang tidak signifikan pada membran tersebut disebabkan oleh struktur polimer yang menjadi lebih rapat dan bersifat *rubber*, seperti yang terlihat pada morfologi penampang (Gambar 4.2c). Selain itu, MMM PSF/KTZ dengan pemanasan 190°C juga mengalami penurunan selektivitas sebesar 22% untuk gas  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  dan 0,48% untuk gas  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  karena adanya *void* yang diamati pada morfologi permukaan (Gambar 4.2f).

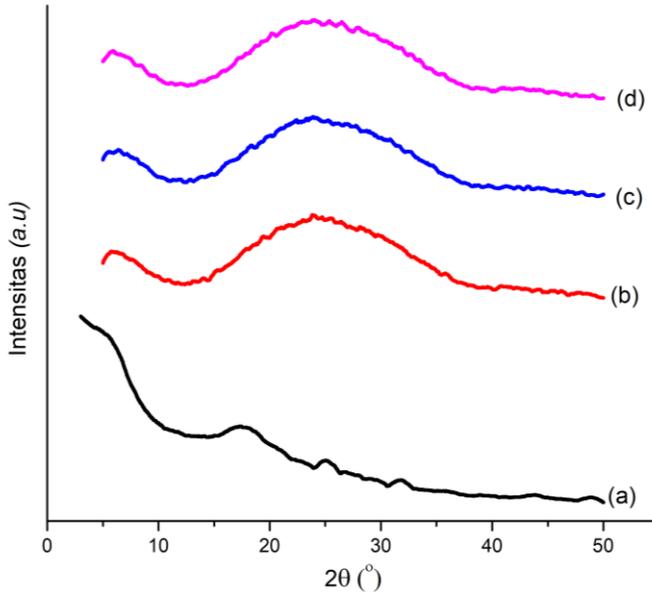
Selain menggunakan analisa SEM, perubahan struktur pada membran juga dapat ditinjau dengan analisa XRD, dimana MMM PSF/KTZ setelah pemanasan mengalami pergeseran puncak difraksi khas PSF, seperti yang ditunjukkan pada Tabel 4.2. MMM PSF/KTZ tanpa pemanasan (Gambar 4.3 (a)) dan dengan variasi suhu pemanasan 120 (Gambar 4.3 (b)), 150 (Gambar 4.3 (c)), dan 190°C (Gambar 4.3 (d)) memiliki puncak lebar PSF pada  $2\theta = 17,88^\circ$  ( $d\text{-spacing} = 0,500$  nm);  $2\theta = 24,19^\circ$  ( $d\text{-spacing} = 0,368$  nm);  $23,70^\circ$  ( $d\text{-spacing} = 0,375$  nm);  $23,15^\circ$  ( $d\text{-spacing} = 0,384$  nm). Pemanasan pada suhu 120°C dapat menurunkan  $d\text{-spacing}$  MMM PSF/KTZ yang disebabkan oleh semakin rapatnya matriks polimer sehingga mobilitas rantai polimer menjadi lebih kecil (Ismail dan Lorna, 2003). Pada pemanasan dengan suhu 150 dan 190°C,  $d\text{-spacing}$  mengalami peningkatan dibandingkan dengan pemanasan 120°C, yang mengindikasikan adanya perubahan sifat rantai polimer menjadi lebih fleksibel.



Gambar 4.2 Morfologi SEM MMM PSF/KTZ dengan suhu pemanasan pada penampang (a) 120°C, (b) 150°C, (c) 190°C dan permukaan (d) 120°C, (e) 150°C, (f) 190°C

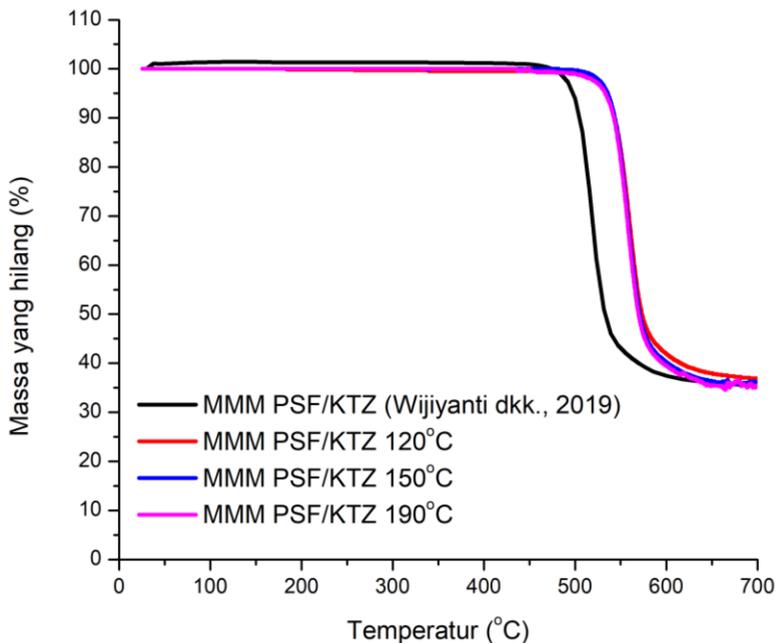
Tabel 4.2 Parameter XRD untuk MMM PSF/KTZ

Jenis Membran	$2\theta$ PSF	$d$ -spacing (nm) PSF	Referensi
MMM PSF/KTZ	17,88	0,500	(Wijiyanti dkk., 2019a)
MMM PSF/KTZ 120°C	24,19	0,368	
MMM PSF/KTZ 150°C	23,70	0,375	Penelitian ini
MMM PSF/KTZ 190°C	23,15	0,384	



Gambar 4.3 Difraktogram XRD dari MMM PSF/KTZ (a) tanpa pemanasan (Wijiyanti dkk., 2019a), dan dengan variasi suhu pemanasan (b)  $120^{\circ}\text{C}$ , (c)  $150^{\circ}\text{C}$ , (d)  $190^{\circ}\text{C}$

Di sisi lain, struktur membran yang semakin rapat dengan adanya pemanasan dapat meningkatkan stabilitas termal (Ismail dan Lorna, 2003), yang dapat diketahui melalui analisa TGA (Gambar 4.4). Hal tersebut ditandai dengan adanya perubahan suhu dekomposisi (Tabel 4.3) pada MMM PSF/KTZ dengan pemanasan  $120$ ,  $150$  dan  $190^{\circ}\text{C}$  dibandingkan dengan membran tanpa pemanasan. MMM PSF/KTZ tanpa pemanasan memiliki suhu dekomposisi pada  $493,17^{\circ}\text{C}$ , sedangkan suhu dekomposisi MMM PSF/KTZ dengan pemanasan suhu  $120$ ,  $150$ , dan  $190^{\circ}\text{C}$  sebesar  $505,12$ ;  $515,2$ ; dan  $516,9^{\circ}\text{C}$ . MMM PSF/KTZ setelah pemanasan memiliki stabilitas termal yang lebih baik dibandingkan MMM PSF/KTZ tanpa pemanasan.



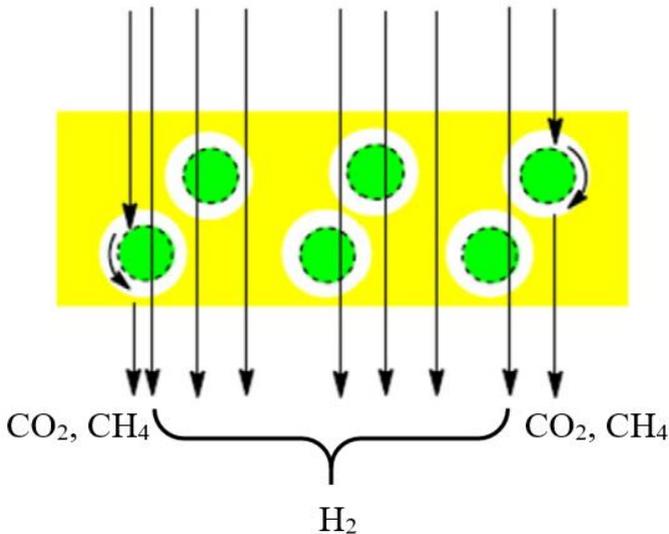
Gambar 4.4 Kurva TGA MMM PSF/KTZ

Tabel 4.3 Suhu Dekomposisi dari MMM PSF/KTZ

Membran	$T_d$ (°C)	Massa yang hilang (%)	Referensi
MMM PSF/KTZ	493,17-554,83	57,190	(Wijiyanti dkk., 2019)
MMM PSF/KTZ 120°C	505,12-569,23	54,110	
MMM PSF/KTZ 150°C	515,2-566,12	55,850	Penelitian ini
MMM PSF/KTZ 190°C	516,9-564,14	57,200	

Mekanisme difusi yang terjadi pada MMM PSF/KTZ dengan pemanasan 120 dan 150°C sama seperti mekanisme difusi gas yang digunakan pada membran tanpa pemanasan. Hal tersebut

berbeda pada MMM PSF/KTZ dengan pemanasan  $190^{\circ}\text{C}$  yang bersifat *rubber*, dimana mekanisme difusi yang berperan adalah gabungan antara difusi larutan dan fluks permukaan, seperti yang diilustrasikan pada Gambar 4.5. Pada mekanisme tersebut (Wang dkk., 2017b), gas  $\text{H}_2$  cenderung berdifusi dengan cara larut pada matriks polimer (Stern dan Trohalaki, 1990), sedangkan gas  $\text{CO}_2$  dan  $\text{CH}_4$  cenderung berdifusi pada permukaan partikel pengisi.

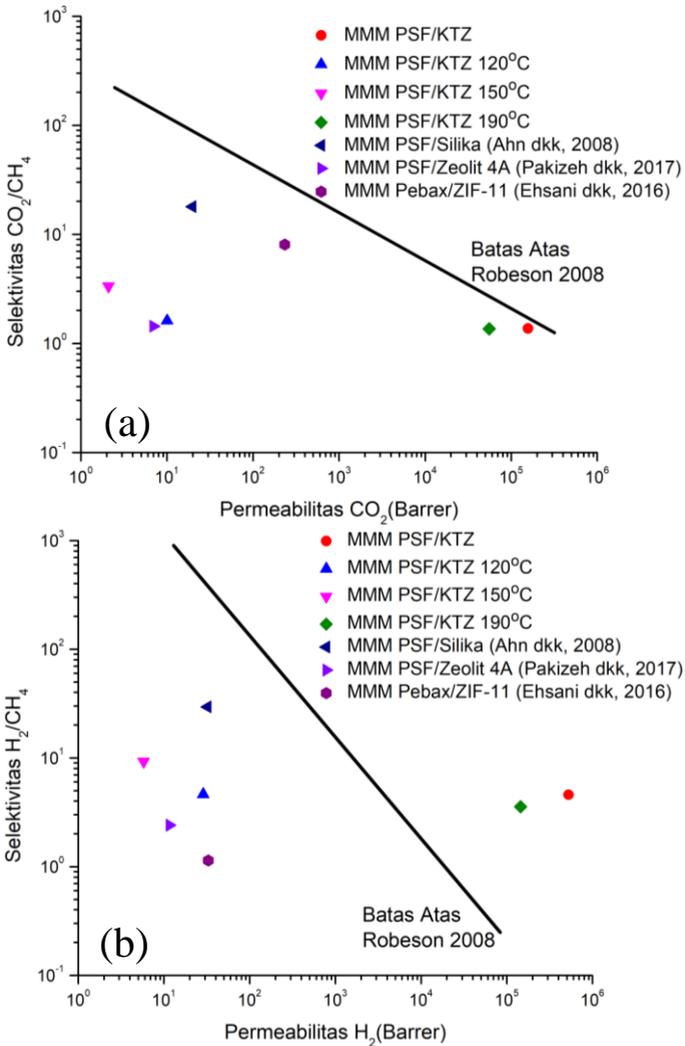


Gambar 4.5 Prediksi mekanisme difusi gas pada MMM PSF/KTZ dengan suhu pemanasan  $190^{\circ}\text{C}$  (Wang dkk., 2017b)

Perbandingan antara kinerja pemisahan gas  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  dan  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  dengan kurva Robeson dapat dilihat pada Gambar 4.6. MMM PSF/KTZ tanpa pemanasan dan dengan pemanasan  $190^{\circ}\text{C}$  memiliki performa pemisahan gas  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  mendekati batas atas Robeson dan performa pemisahan gas  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  yang berada di atas batas atas Robeson. Hal tersebut menunjukkan kinerja pemisahan yang baik, namun selektivitas masih relatif rendah. Oleh karena itu,

diperlukan *post treatment* tambahan untuk dapat meningkatkan selektivitas.

Selain itu, kinerja MMM PSF/KTZ juga diuji menggunakan gas biner (50%/50%  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  dan 50%/50%  $\text{H}_2/\text{CH}_4$ ) pada suhu ruang dengan tekanan 2 bar. Pengujian pasangan gas  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  dilakukan menggunakan semua jenis membran, sedangkan pengujian pasangan gas  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  hanya dilakukan menggunakan MMM PSF/KTZ dengan suhu pemanasan  $190^\circ\text{C}$ , seperti yang ditunjukkan pada Tabel 4.4. Hasil kinerja pemisahan gas biner yang diperoleh berbeda dengan hasil kinerja pemisahan gas tunggal, dimana permeasi dan selektivitas pada gas biner mengalami penurunan. Pada tekanan gas yang sama, hasil yang diharapkan adalah mendekati kinerja pemisahan gas tunggal. Penurunan kinerja pemisahan gas tersebut disebabkan karena adanya persaingan antara gas  $\text{CO}_2$  atau  $\text{H}_2$  dengan gas  $\text{CH}_4$  pada sisi serapan dari membran (Jiang dkk., 2007). Pada penelitian Kim dkk (2019), penurunan permeasi  $\text{H}_2$  lebih tinggi dibandingkan  $\text{CH}_4$  pada pasangan  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  yang disebabkan gas  $\text{H}_2$  memiliki suhu kritis yang rendah pada 33,2 K dibandingkan gas  $\text{CH}_4$  (190,55 K). Hal tersebut menyebabkan penyerapan gas  $\text{CH}_4$  lebih besar dibandingkan  $\text{H}_2$ . Akibatnya, penyerapan  $\text{CH}_4$  pada matriks polimer secara kompetitif mengurangi penyerapan  $\text{H}_2$ . Pada pasangan gas  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , suhu kritis  $\text{CO}_2$  yang lebih besar (304,25 K) dapat mengurangi penyerapan  $\text{CH}_4$ . Selain itu, difusi  $\text{CO}_2$  yang cepat pada membran akan memfasilitasi difusi gas  $\text{CH}_4$  (Jiang dkk., 2007). Peningkatan difusi  $\text{CH}_4$  yang jauh lebih besar dibandingkan penurunan serapan  $\text{CH}_4$  menyebabkan penurunan yang lebih kecil atau bahkan peningkatan permeasi  $\text{CH}_4$  yang lebih besar dibanding  $\text{CO}_2$ , sehingga selektivitas gas campuran  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  lebih rendah dibandingkan dengan selektivitas idealnya.



Gambar 4.6 Performa pemisahan gas MMM PSF/KTZ dengan variasi suhu pemanasan untuk pasangan gas (a)  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  dan (b)  $\text{H}_2/\text{CH}_4$ , yang dibandingkan dengan kurva Robeson

Tabel 4.4 Permeasi dan selektivitas gas biner dari MMM PSF/KTZ dengan variasi suhu pemanasan

Membran	Permeasi Gas Biner (GPU)		Selektivitas Gas Biner	Permeasi Gas Biner (GPU)		Selektivitas Gas Biner	Selektivitas Ideal	
	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>
MMM PSF/KTZ	38,67	40,78	0,95	-	-	-	1,37	4,58
MMM PSF/KTZ 120°C	99,60	55,74	1,79	-	-	-	1,61	4,63
MMM PSF/KTZ 150°C	74,57	25,34	2,94	-	-	-	3,35	9,26
MMM PSF/KTZ 190°C	5,60	19,42	0,29	0,42	0,44	0,96	1,36	3,55

## 4.2 Hasil Pelapisan MMM PSF/KTZ

Metode lain yang dapat digunakan untuk meningkatkan kinerja pemisahan gas pada membran adalah pelapisan menggunakan tetrametoksisilan (TMOS) dengan variasi konsentrasi sebesar 0,01; 0,03; dan 0,05 mol. Hasil kinerja pemisahan gas ditunjukkan pada Gambar 4.7.

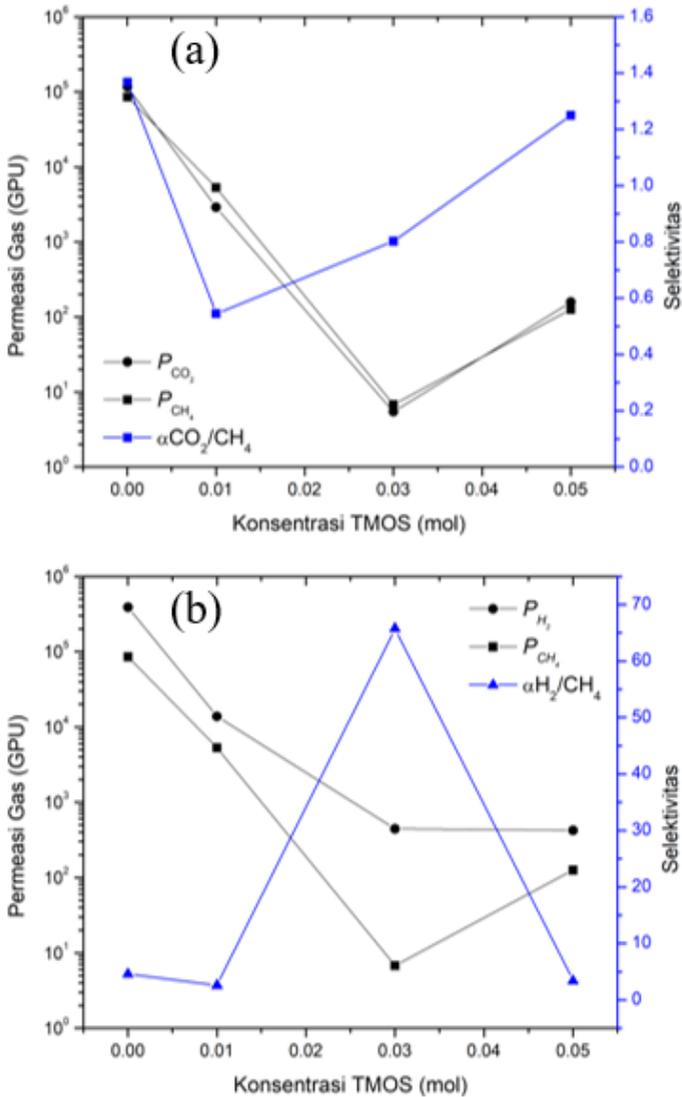
Pada penelitian Ismail dkk (2008a), pelapisan menggunakan silan dapat meningkatkan selektivitas pemisahan gas. Namun, berbeda halnya dengan penelitian ini. MMM PSF/KTZ dengan 0,01 mol TMOS mengalami penurunan permeasi dan selektivitas, yang ditunjukkan pada Tabel 4.5. Hal tersebut disebabkan karena pelapisan TMOS merupakan proses yang sangat sensitif, dimana pelapisan 5 serat membran secara bersamaan mungkin tidak seefektif dan sehomogen pelapisan yang hanya menggunakan 1 serat membran. Selain itu, beberapa bagian membran mungkin mengalami penyumbatan yang dapat menyebabkan pemisahan gas menjadi tidak efektif (Zhao dkk., 2015). Mekanisme difusi yang memungkinkan terjadi pada membran tersebut adalah difusi Knudsen, karena selektivitas ideal pada membran mendekati selektivitas Knudsen. Dengan demikian, partikel pengisi memegang peranan penting dalam pemisahan gas pada MMM PSF/KTZ dengan 0,01 mol TMOS.

Pada MMM PSF/KTZ dengan 0,03 mol TMOS, terjadi penurunan permeasi yang disertai dengan penurunan selektivitas  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  dan kenaikan selektivitas  $\text{H}_2/\text{CH}_4$ . Peningkatan selektivitas tersebut terjadi karena TMOS dapat menurunkan energi aktivasi untuk permeasi gas  $\text{H}_2$  (Kato dkk., 2019). Jika dibandingkan dengan MMM PSF/KTZ 0,01 mol TMOS, peningkatan selektivitas  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  dan  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  pada MMM PSF/KTZ 0,03 mol TMOS disebabkan oleh konsentrasi TMOS yang lebih tinggi pada membran, sehingga mampu memperkecil *microvoid* di sekeliling partikel pengisi secara lebih optimal. Hal tersebut sesuai dengan penelitian Ismail dkk (2008a). Mekanisme difusi yang digunakan pada membran tersebut adalah gabungan

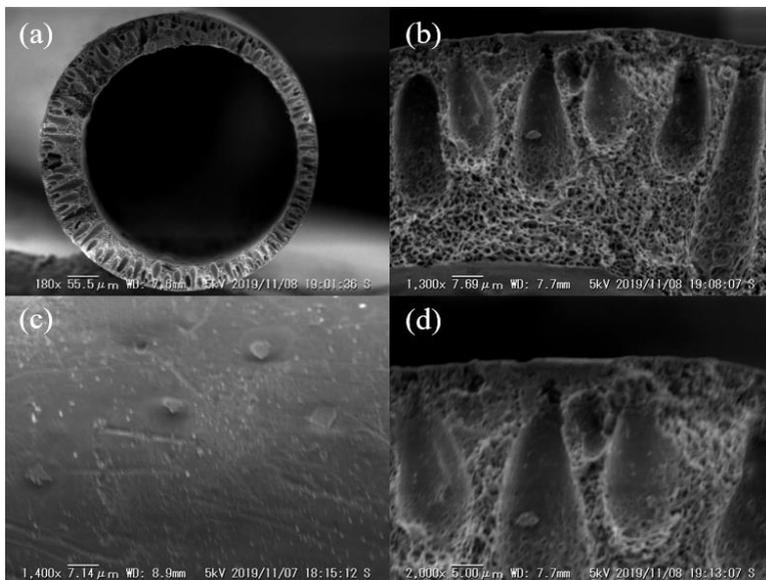
antara difusi permukaan dan difusi larutan dari polimer karena adanya pengaruh afinitas gas terhadap dinding membran dan struktur yang lebih rapat, seperti yang ditunjukkan oleh analisa SEM pada Gambar 4.8, serta difusi Knudsen dari partikel pengisi yang ditunjukkan oleh nilai selektivitas ideal  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  yang mendekati selektivitas Knudsen. Selain itu, pelapisan menggunakan TMOS menghasilkan permukaan membran yang halus tanpa adanya *void*. Penurunan permeasi dan selektivitas juga terjadi pada MMM PSF/KTZ dengan pelapisan 0,05 mol TMOS yang disebabkan karena konsentrasi TMOS yang berlebih pada membran mampu membentuk *multilayer* yang dapat menurunkan adhesi antara matriks polimer dan partikel pengisi (Ahmad dkk., 2016).

Tabel 4.5 Permeasi dan selektivitas gas tunggal dari MMM PSF/KTZ dengan variasi konsentrasi TMOS

Membran	Permeasi (GPU)			Selektivitas	
	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>
MMM PSF/KTZ	389775,29	116361,03	85088,91	4,58	1,37
MMM PSF/KTZ 0,01 mol TMOS	13818,57 (-96%)	2887,87 (-97%)	5297,68 (-93%)	2,61 (-43%)	0,55 (-60%)
MMM PSF/KTZ 0,03 mol TMOS	444,11 (-99%)	5,42 (-99%)	6,75 (-99%)	65,76 (1335,515%)	0,80 (-41%)
MMM PSF/KTZ 0,05 mol TMOS	423,67 (-99%)	157,35 (-99%)	125,88 (-99%)	3,37 (-26%)	1,25 (-8%)
	Selektivitas Knudsen			2,83	0,6



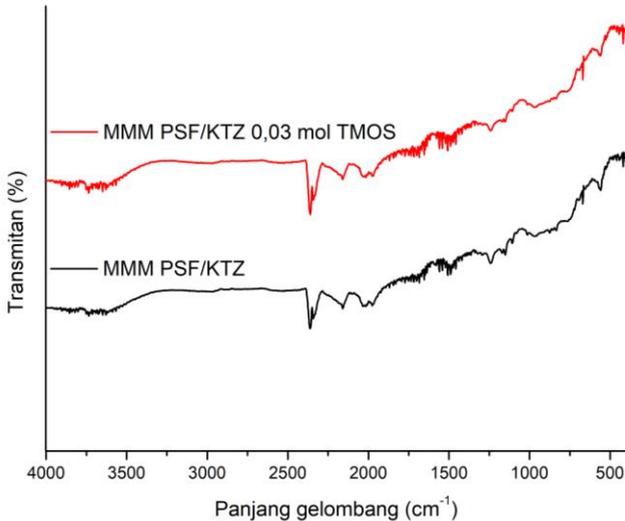
Gambar 4.7 Permeasi dan selektivitas (a) CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, (b) H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> dari MMM PSF/KTZ dengan variasi konsentrasi TMOS



Gambar 4.8 Morfologi SEM MMM PSF/KTZ tanpa pemanasan (a,b,d) penampang dan (c) permukaan, sesudah pelapisan dengan TMOS

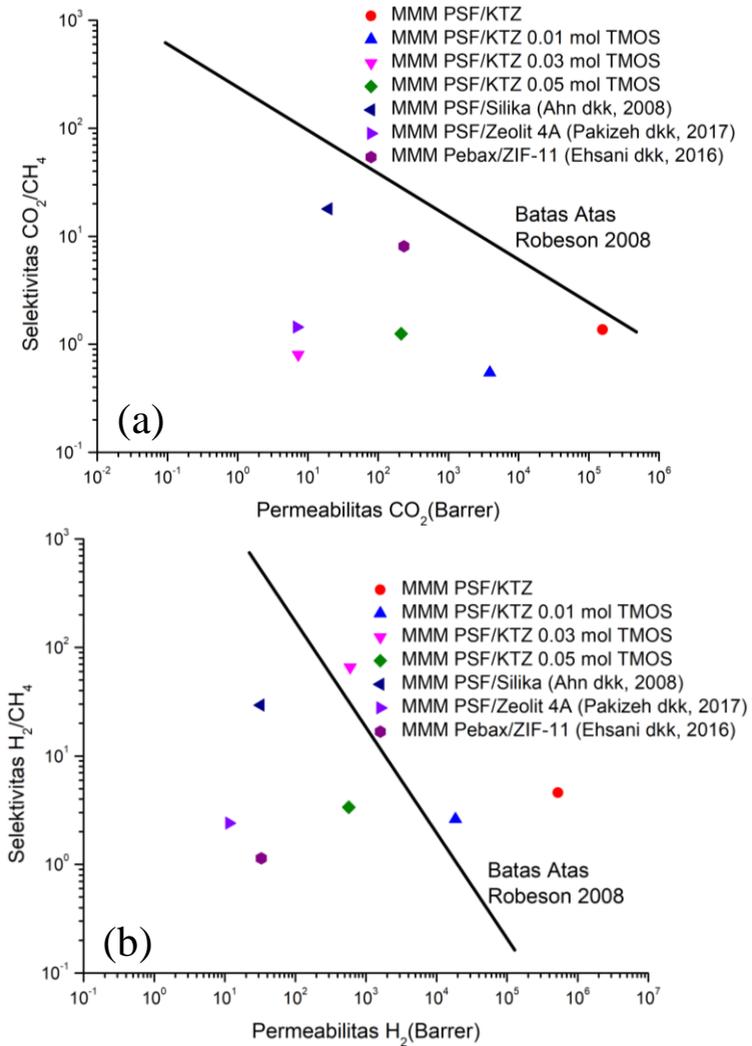
Selain itu, pelapisan membran dengan TMOS menunjukkan tidak adanya perubahan struktur molekul pada membran, yang ditunjukkan dengan analisa FTIR (Gambar 4.9). Hal tersebut mengindikasikan tidak adanya reaksi yang terjadi antara MMM PSF/KTZ dan TMOS.

Perbandingan antara kinerja pemisahan gas  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  dan  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  dengan kurva Robeson dapat dilihat pada Gambar 4.10. MMM PSF/KTZ tanpa pelapisan, dengan pelapisan 0,01 dan 0,03 mol TMOS memiliki kinerja pemisahan gas  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  yang berada di atas batas atas Robeson, yang menunjukkan kinerja pemisahan gas yang baik. Berbeda halnya dengan kinerja pemisahan gas  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  yang cukup jauh dibandingkan dengan batas atas Robeson, sehingga dibutuhkan kombinasi antara pemanasan dan pelapisan.



Gambar 4.9 Spektra FTIR MMM PSF/KTZ tanpa pelapisan TMOS, dan dengan pelapisan 0,03 mol TMOS

Pengujian pasangan gas  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  dilakukan menggunakan membran tanpa pelapisan dan dengan pelapisan 0,03 mol TMOS, sedangkan pengujian pasangan gas  $\text{H}_2/\text{CH}_4$  hanya dilakukan menggunakan MMM PSF/KTZ dengan 0,03 mol TMOS, seperti yang ditunjukkan pada Tabel 4.6. Hasil kinerja pemisahan gas biner yang diperoleh berbeda dengan hasil kinerja pemisahan gas tunggal, dimana selektivitas pada pasangan gas  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  mengalami penurunan pada MMM PSF/KTZ tanpa pelapisan dan peningkatan pada MMM PSF/KTZ dengan 0,03 mol TMOS secara tidak signifikan. Pada pasangan gas  $\text{H}_2/\text{CH}_4$ , terdapat penurunan selektivitas yang signifikan. Hal tersebut disebabkan oleh adanya persaingan antar gas, yang telah dijelaskan pada pembahasan hasil pemanasan MMM PSF/KTZ.



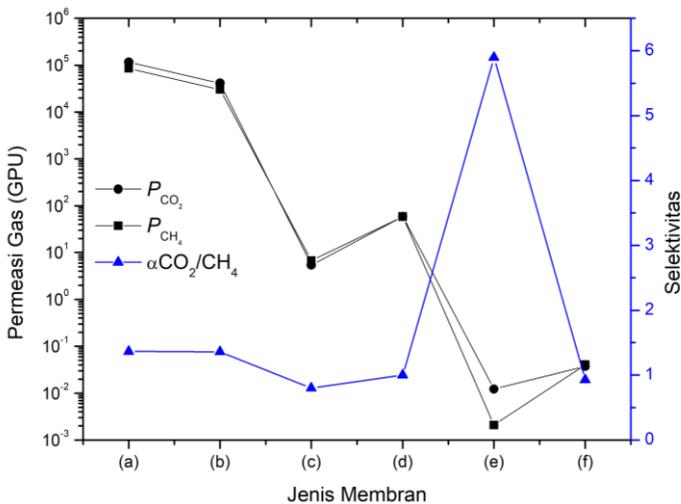
Gambar 4.10 Performa pemisahan gas MMM PSF/KTZ dengan variasi konsentrasi TMOS untuk pasangan gas (a) CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> dan (b) H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, yang dibandingkan dengan kurva Robeson

Tabel 4.6 Permeasi dan selektivitas gas biner dari MMM PSF/KTZ dengan variasi konsentrasi TMOS

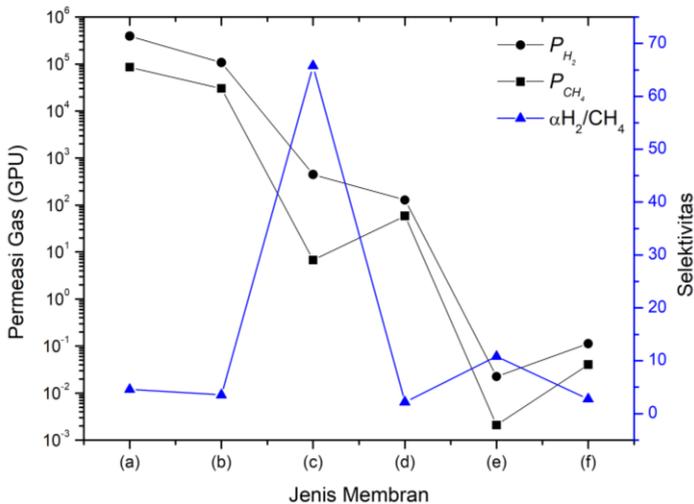
Membran	Permeasi Gas Biner (GPU)		Selektivitas Gas Biner	Permeasi Gas Biner (GPU)			Selektivitas Gas Biner	Selektivitas Ideal	
	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>	
MMM PSF/KTZ	38,67	40,78	0,95	-	-	-	1,37	4,58	
MMM PSF/KTZ 0,01 mol TMOS	-	-	-	-	-	-	0,55	2,61	
MMM PSF/KTZ 0,03 mol TMOS	44,34	54,32	0,82	159,73	69,99	2,28	0,80	65,76	
MMM PSF/KTZ 0,05 mol TMOS	-	-	-	-	-	-	1,25	3,37	

### 4.3 Hasil Pemanasan dan Pelapisan MMM PSF/KTZ

Pada pembahasan sebelumnya mengenai pemanasan MMM PSF/KTZ, diperoleh kinerja pemisahan gas yang baik pada MMM PSF/KTZ dengan pemanasan 190°C. Kinerja membran mendekati batas kurva Robeson untuk gas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> dan di atas kurva Robeson untuk gas H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Namun, keberadaan *void* pada permukaan membran tersebut menyebabkan selektivitas yang rendah. Oleh karena itu, dibutuhkan *post treatment* tambahan, yaitu pelapisan menggunakan TMOS dengan variasi konsentrasi 0,01; 0,03; dan 0,05 mol. Perbandingan kinerja pemisahan gas antara membran dengan pemanasan 190°C, pelapisan dengan 0,03 mol TMOS, serta kombinasi antara pemanasan pada suhu 190°C dan pelapisan dengan variasi konsentrasi pada membran, ditunjukkan pada Gambar 4.11 untuk gas CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub>, serta Gambar 4.12 untuk gas H<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub>.



Gambar 4.11 Permeasi dan selektivitas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> MMM PSF/KTZ (a) tanpa modifikasi, (b) pemanasan 190°C, (c) pelapisan 0,03 mol TMOS, dan MMM PSF/KTZ 190°C dengan variasi konsentrasi TMOS (d) 0,01; (e) 0,03; (f) 0,05 mol.



Gambar 4.12 Permeasi dan selektivitas  $H_2/CH_4$  MMM PSF/KTZ (a) tanpa modifikasi, (b) pemanasan  $190^\circ C$ , (c) pelapisan 0,03 mol TMOS, dan MMM PSF/KTZ  $190^\circ C$  dengan variasi konsentrasi TMOS (d) 0,01; (e) 0,03; (f) 0,05 mol

MMM PSF/KTZ  $190^\circ C$  yang dilapisi dengan 0,01 mol TMOS mengalami penurunan permeasi dan selektivitas dibandingkan dengan membran tanpa modifikasi, seperti yang ditunjukkan pada Tabel 4.7. Penurunan tersebut terjadi karena proses pelapisan TMOS yang tidak efektif dan kemungkinan mengalami penyumbatan yang dapat menyebabkan penurunan kinerja pemisahan gas (Zhao dkk., 2015), seperti yang terjadi pada membran tanpa pemanasan yang dilapisi TMOS. Pada MMM PSF/KTZ  $190^\circ C$  0,03 mol TMOS, terjadi peningkatan selektivitas  $CO_2/CH_4$  dan  $H_2/CH_4$  yang disebabkan karena konsentrasi TMOS yang lebih tinggi pada membran mampu memperkecil *microvoid* di sekeliling partikel pengisi secara lebih optimal (Ismail dkk., 2008a). Hal tersebut didukung oleh analisa SEM pada permukaan membran (Gambar 4.13), yang menunjukkan larutan TMOS

berhasil menutup *void* pada MMM PSF/KTZ 190°C dengan baik. Perubahan yang tidak signifikan pada morfologi penampang MMM PSF/KTZ sebelum dan sesudah pelapisan disebabkan karena penampang membran yang rapat akibat adanya pemanasan pada suhu 190°C sulit diamati perbedaannya. Di sisi lain, konsentrasi TMOS yang berlebih pada MMM PSF/KTZ 190°C 0,05 mol mampu menurunkan permeasi dan selektivitas karena adanya *multilayer* yang dapat menurunkan adhesi antara matriks polimer dan partikel pengisi (Ahmad dkk., 2016).

Tabel 4.7 Permeasi dan selektivitas gas tunggal dari MMM PSF/KTZ tanpa modifikasi, pemanasan 190°C, pelapisan TMOS, serta kombinasi keduanya

Membran	Permeasi (GPU)			Selektivitas	
	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>
MMM PSF/KTZ	389775,29	116361,03	85088,91	4,58	1,37
MMM PSF/KTZ 190°C	107433,20 (-72%)	41229,82 (-64%)	30293,33 (-64%)	3,55 (-22%)	1,36 (-0,48%)
MMM PSF/KTZ 0,03 mol TMOS	444,11 (-99%)	5,42 (-99%)	6,75 (-99%)	65,76 (1335,515%)	0,80 (-41%)
MMM PSF/KTZ 190°C 0,01 mol TMOS	128,08 (-99%)	58,55 (-99%)	58,47 (-99%)	2,19 (-52%)	1,00 (-26%)
	Selektivitas Knudsen			2,83	0,6

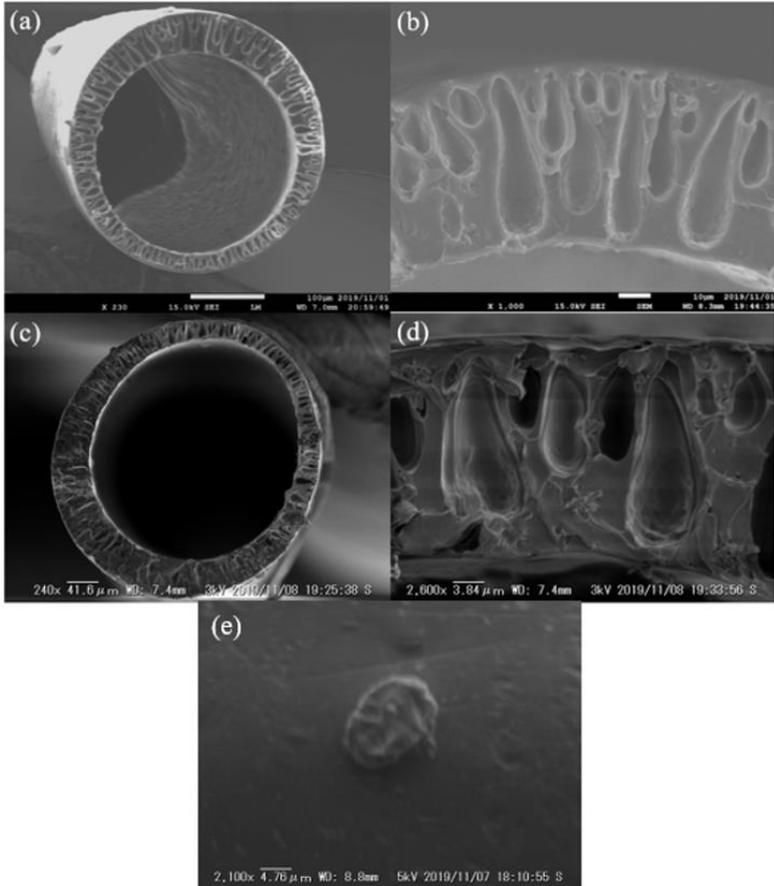
Tabel 4.7 Permeasi dan selektivitas gas tunggal dari MMM PSF/KTZ tanpa modifikasi, pemanasan 190°C, pelapisan TMOS, serta kombinasi keduanya (Lanjutan)

Membran	Permeasi (GPU)			Selektivitas	
	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>
MMM PSF/KTZ 190°C 0,03 mol TMOS	0,02 (-99%)	0,01 (-99%)	0,002 (-100%)	10,83 (136%)	5,90 (331%)
MMM PSF/KTZ 190°C 0,05 mol TMOS	0,11 (-99%)	0,037 (-99%)	0,040 (-100%)	2,79 (-39%)	0,93 (-32%)
	Selektivitas Knudsen			2,83	0,6

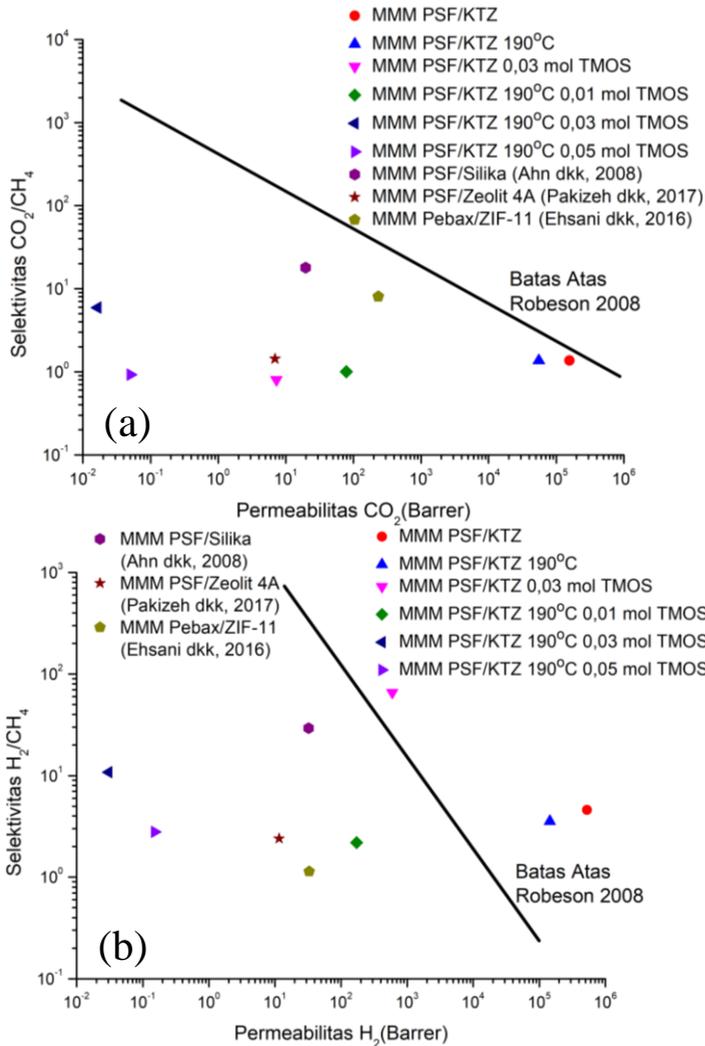
Perbandingan antara kinerja pemisahan gas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> dan H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> dengan kurva Robeson dapat dilihat pada Gambar 4.14, yang menunjukkan bahwa kinerja pemisahan gas MMM PSF/KTZ dengan modifikasi kombinasi pemanasan dan pelapisan tidak lebih baik dibandingkan MMM PSF/KTZ dengan modifikasi pemanasan atau pelapisan saja. Hal tersebut ditunjukkan oleh kinerja MMM PSF/KTZ dengan pemanasan 190°C dan dengan pelapisan 0,03 mol TMOS yang berada di atas batas atas Robeson pada pemisahan gas H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Oleh karena itu, modifikasi membran yang tepat untuk meningkatkan kinerja MMM PSF/KTZ adalah pemanasan pada 190°C atau pelapisan dengan 0,03 mol TMOS.

Pengujian pasangan gas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> dan H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> dilakukan pada membran dengan kombinasi pemanasan 190°C dan pelapisan TMOS (0,01 dan 0,03 mol), seperti yang ditunjukkan pada Tabel 4.8. Hasil kinerja pemisahan gas biner yang diperoleh berbeda dengan hasil kinerja pemisahan gas tunggal, dimana selektivitas pada pasangan gas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> dan H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mengalami penurunan

yang signifikan. Hal tersebut disebabkan oleh adanya persaingan antar gas, yang telah dijelaskan pada pembahasan sebelumnya.



Gambar 4.13 Morfologi SEM MMM PSF/KTZ pada suhu pemanasan 190°C penampang (a-b) sebelum pelapisan dengan TMOS, (c-d) sesudah pelapisan dengan TMOS, dan permukaan (e) sesudah pelapisan dengan TMOS



Gambar 4.14 Performa pemisahan gas MMM PSF/KTZ tanpa modifikasi, pemanasan 190°C, pelapisan TMOS, serta kombinasi keduanya untuk pasangan gas (a)  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  dan (b)  $\text{H}_2/\text{CH}_4$ , yang dibandingkan dengan kurva Robeson.

Tabel 4.8 Permeasi dan selektivitas gas biner dari MMM PSF/KTZ tanpa modifikasi, pemanasan 190°C, pelapisan TMOS, serta kombinasi keduanya

Membran	Permeasi Gas Biner (GPU)		Selektivitas Gas Biner	Permeasi Gas Biner (GPU)		Selektivitas Gas Biner	Selektivitas Ideal	
	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>
MMM PSF/KTZ	38,67	40,78	0,95	-	-	-	1,37	4,58
MMM PSF/KTZ 190°C	5,60	19,42	0,29	0,42	0,44	0,96	1,36	3,55
MMM PSF/KTZ 0,03 mol TMOS	44,34	54,32	0,82	159,73	69,99	2,28	0,80	65,76
MMM PSF/KTZ 190°C 0,01 mol TMOS	14,27	25,56	0,56	4411,09	6312,42	0,69	1,00	2,19

Tabel 4.8 Permeasi dan selektivitas gas biner dari MMM PSF/KTZ tanpa modifikasi, pemanasan 190°C, pelapisan TMOS, serta kombinasi keduanya (Lanjutan)

Membran	Permeasi Gas Biner (GPU)		Selektivitas Gas Biner	Permeasi Gas Biner (GPU)		Selektivitas Gas Biner	Selektivitas Ideal	
	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> / CH <sub>4</sub>
MMM PSF/KTZ 190°C 0,03 mol TMOS	8,24	19,49	0,42	0,55	0,39	1,38	5,90	10,83
MMM PSF/KTZ 190°C 0,05 mol TMOS	-	-	-	-	-	-	0,93	2,79

## **BAB V**

### **KESIMPULAN**

#### **5.1 Kesimpulan**

*Mixed matrix membrane* (MMM) PSF/KTZ pada penelitian ini berhasil meningkatkan kinerja pemisahan gas. Suhu pemanasan dan konsentrasi TMOS dapat mempengaruhi kinerja membran, dimana pemanasan dapat memperkecil pori yang ditunjukkan dengan analisa SEM dan XRD. Pelapisan dengan TMOS tidak menunjukkan adanya interaksi kimia antara membran dan TMOS, yang dilihat dari tidak adanya perubahan pada spektra FTIR. Pada penelitian ini, kinerja pemisahan gas yang di atas batas kurva batas atas Robeson 2008 pada MMM PSF/KTZ dengan pemanasan suhu 190°C, pelapisan TMOS dengan konsentrasi 0,01 dan 0,03 mol memiliki kinerja pemisahan gas H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> yang baik. Nilai permeasi untuk MMM PSF/KTZ (pemanasan suhu 190°C) adalah H<sub>2</sub> (107433,20 GPU), CO<sub>2</sub> (41229,82 GPU), dan CH<sub>4</sub> (30293,33 GPU), dengan selektivitas H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (3,55) dan CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (1,36). Sedangkan, nilai MMM PSF/KTZ (pelapisan 0,01 mol TMOS) adalah H<sub>2</sub> (13818,57 GPU), CO<sub>2</sub> (2887,87 GPU), dan CH<sub>4</sub> (5297,68 GPU), dengan selektivitas H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (2,61) dan CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (0,55), MMM PSF/KTZ (pelapisan 0,03 mol TMOS) adalah H<sub>2</sub> (444,11 GPU), CO<sub>2</sub> (5,42 GPU), dan CH<sub>4</sub> (6,75 GPU), dengan selektivitas H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (65,76) dan CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> (0,8).

#### **5.2 Saran**

KTZ berinteraksi secara lemah dengan matriks PSF, sehingga perlu dilakukan penelitian lebih lanjut untuk pemilihan jenis material coating selain TMOS dan penambahan gugus fungsional KTZ, sehingga memperkuat ikatan antara KTZ dan matriks PSF.

***“Halaman ini sengaja dikosongkan”***

**DAFTAR PUSTAKA**

- Adamson, A.W., Gast, A.P. (1997). *Physical Chemistry of Surfaces, Sixth Edition*, Wiley-Interscience, New York.
- Ahmad, A. L., Othman, M. R., & Idrus, N. F. (2006). Synthesis and characterization of nano-composite alumina-titania ceramic membrane for gas separation. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(10), 3187–3193.
- Ahmad, J., & Hågg, M. B. (2013). Polyvinyl acetate/titanium dioxide nanocomposite membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 445, 200–210.
- Ahmad, N. N. R., Leo, C. P., Mohammad, A. W., & Ahmad, A. L. (2018). Interfacial sealing and functionalization of polysulfone/SAPO-34 mixed matrix membrane using acetate-based ionic liquid in post-impregnation for CO<sub>2</sub> capture. *Separation and Purification Technology*, 197, 439–448.
- Ahn, J., Chung, W. J., Pinnau, I., & Guiver, M. D. (2008). Polysulfone/silica nanoparticle mixed-matrix membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 314(1–2), 123–133.
- Antoniou, M. K., Diamanti, E. K., Enotiadis, A., Policicchio, A., Dimos, K., Ciuchi, F., Agostino, R. G. (2014). Methane storage in zeolite-like carbon materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 188, 16–22.
- Aroon, M. A., Ismail, A. F., Matsuura, T., & Montazer-Rahmati, M. M. (2010). Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: A review. *Separation and Purification Technology*, 75(3), 229–242.

- Baker, R. W., & Low, B. T. (2014). Gas separation membrane materials: A perspective. *Macromolecules*, 47(20), 6999–7013.
- Bakhtiari, O., & Sadeghi, N. (2014). The Formed Voids around the Filler Particles Impact on the Mixed Matrix Membranes' Gas Permeabilities. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 5(2), 198–203.
- Barooah, M., & Mandal, B. (2019). Synthesis, characterization and CO<sub>2</sub> separation performance of novel PVA/PG/ZIF-8 mixed matrix membrane. *Journal of Membrane Science*, 572, 198–209.
- Bastani, D., Esmaeili, N., & Asadollahi, M. (2013). Polymeric mixed matrix membranes containing zeolites as a filler for gas separation applications: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(2), 375–393.
- Bhardwaj, V., Macintosh, a, Sharpe, I. D., Gordeyev, S. a, & Shilton, S. J. (2003). Membranes Filled with Submicron Particles. *Scanning Electron Microscopy*, 328, 318–328.
- Choi, C. H., Kim, M., Kwon, H. C., Cho, S. J., Yun, S., Kim, H. T., Choi, M. (2016). Tuning selectivity of electrochemical reactions by atomically dispersed platinum catalyst. *Nature Communications*, 7, 1–9.
- Choi, S., Kim, H., Lee, S., Wang, Y., Ercan, C., Othman, R., & Choi, M. (2015). Large-scale synthesis of high-quality zeolite-templated carbons without depositing external carbon layers. *Chemical Engineering Journal*, 280, 597–605.
- Chung, T. S., Jiang, L. Y., Li, Y., & Kulprathipanja, S. (2007). Mixed matrix membranes (MMMs) comprising organic polymers with dispersed inorganic fillers for gas separation. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 32(4), 483–507.

- Das, N. (2013). *Materials Chemistry A Materials for energy and sustainability*. 1(16).
- Dechnik, J., Gascon, J., Doonan, C. J., Janiak, C., & Sumbly, C. J. (2017). Mixed-Matrix Membranes. *Angewandte Chemie - International Edition*, 56(32), 9292–9310.
- Dong, Guangxi, Li, H., & Chen, V. (2013). Challenges and opportunities for mixed-matrix membranes for gas separation. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(15), 4610–4630.
- Dong, Guanying, Hou, J., Wang, J., Zhang, Y., Chen, V., & Liu, J. (2016). Enhanced CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation by porous reduced graphene oxide/Pebax mixed matrix membranes. *Journal of Membrane Science*, 520, 860–868.
- Ebadi Amooghin, A., Mashhadikhan, S., Sanaeepur, H., Moghadassi, A., Matsuura, T., & Ramakrishna, S. (2019). Substantial breakthroughs on function-led design of advanced materials used in mixed matrix membranes (MMMs): A new horizon for efficient CO<sub>2</sub> separation. *Progress in Materials Science*, 102, 222–295.
- Ebadi Amooghin, A., Omidkhah, M., & Kargari, A. (2015). The effects of aminosilane grafting on NaY zeolite-Matrimid®5218 mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *Journal of Membrane Science*, 490, 364–379.
- Ehsani, A., & Pakizeh, M. (2016). Synthesis, characterization and gas permeation study of ZIF-11/Pebax® 2533 mixed matrix membranes. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 66, 414–423.
- Favvas, E. P., Kapantaidakis, G. C., Nolan, J. W., Mitropoulos, A. C., & Kanellopoulos, N. K. (2007). Preparation, characterization and gas permeation properties of carbon

hollow fiber membranes based on Matrimid® 5218 precursor. *Journal of Materials Processing Technology*, 186(1–3), 102–110.

Freemantle, M. (2005). Cover story. *Chemical Engineering News*, 3, 49–57.

Galizia, M., Chi, W. S., Smith, Z. P., Merkel, T. C., Baker, R. W., & Freeman, B. D. (2017). 50th Anniversary Perspective: Polymers and Mixed Matrix Membranes for Gas and Vapor Separation: A Review and Prospective Opportunities. *Macromolecules*, 50(20), 7809–7843.

Gizaw, E. T., Yeh, H.-H., Chu, J. P., & Hu, C.-C. (2019). Fabrication and characterization of nitrogen selective thin-film metallic glass/polyacrylonitrile composite membrane for gas separation. *Separation and Purification Technology*, (August), 116340.

Goh, P. S., Ng, B. C., Ismail, A. F., Sanip, S. M., Aziz, M., & Kassim, M. A. (2011). Effect of dispersed multi-walled carbon nanotubes on mixed matrix membrane for O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation. *Separation Science and Technology*, 46(8), 1250–1261.

Griffiths, P. R., & de Haseth, J. A. (2007). Attenuated Total Reflection. *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, 321–348.

Hamm, J. B. S., Ambrosi, A., Griebeler, J. G., Marcilio, N. R., Tessaro, I. C., & 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.

Han, Y., Wu, D., & Ho, W. S. W. (2019). Simultaneous effects of temperature and vacuum and feed pressures on facilitated

- transport membrane for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation. *Journal of Membrane Science*, 573, 476–484.
- Heidari, M., Hosseini, S. S., Omidkhan Nasrin, M. R., & Ghadimi, A. (2019). Synthesis and fabrication of adsorptive carbon nanoparticles (ACNs)/PDMS mixed matrix membranes for efficient CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *Separation and Purification Technology*, 209, 503–515.
- Hosseini, S. S., Fakharian Torbati, S., Alaei Shahmirzadi, M. A., & Tavangar, T. (2018). Fabrication, characterization, and performance evaluation of polyethersulfone/TiO<sub>2</sub> nanocomposite ultrafiltration membranes for produced water treatment. *Polymers for Advanced Technologies*, 29(10), 2619–2631.
- Hu, C. C., Cheng, P. H., Chou, S. C., Lai, C. L., Huang, S. H., Tsai, H. A., ... Lee, K. R. (2019). Separation behavior of amorphous amino-modified silica nanoparticle/polyimide mixed matrix membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 595, 117542.
- Hua, Y., Wang, H., Li, Q., Chen, G., Liu, G., Duan, J., & Jin, W. (2018). Highly efficient CH<sub>4</sub> purification by LaBTB PCP-based mixed matrix membranes. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(2), 599–606.
- Huang, M., Ouyang, L., Chen, Z., Peng, C., Zhu, X., & Zhu, M. (2017). Hydrogen production via hydrolysis of Mg-oxide composites. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(35), 22305–22311.
- Ishaq, S., Tamime, R., Bilad, M. R., & Khan, A. L. (2019). Mixed matrix membranes comprising of polysulfone and microporous Bio-MOF-1: Preparation and gas separation properties. *Separation and Purification Technology*, 210, 442–451.

- Ismail, A. F., Kusworo, T. D., & Mustafa, A. (2008a). Enhanced gas permeation performance of polyethersulfone mixed matrix hollow fiber membranes using novel Dynasylan Ameo silane agent. *Journal of Membrane Science*, 319(1–2), 306–312.
- Ismail, A. F., Rahim, R. A., & Rahman, W. A. W. A. (2008b). Characterization of polyethersulfone/Matrimid® 5218 miscible blend mixed matrix membranes for O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas separation. *Separation and Purification Technology*, 63(1), 200–206.
- Ismail, A. F., & Lorna, W. (2003). Suppression of plasticization in polysulfone membranes for gas separations by heat-treatment technique. *Separation and Purification Technology*, 30(1), 37–46.
- Ismail, A. F., Rahim, N. H., Mustafa, A., Matsuura, T., Ng, B. C., Abdullah, S., & 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, Ahmad Fauzi, Khulbe, K. C., & Matsuura, T. (2015). Gas separation membranes: Polymeric and inorganic. *Gas Separation Membranes: Polymeric and Inorganic*, 1–331.
- Japip, S., Wang, H., Xiao, Y., & Chung, T. S. (2014). Highly permeable zeolitic imidazolate framework (ZIF)-71 nanoparticles enhanced polyimide membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 467, 162–174.
- Jiang, L. Y., Chung, T. S., & Kulprathipanja, S. (2006). An investigation to revitalize the separation performance of hollow fibers with a thin mixed matrix composite skin for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 276(1–2), 113–125.

- Jiang, L. Y., Chung, T. S., & Rajagopalan, R. (2007). Dual-layer hollow carbon fiber membranes for gas separation consisting of carbon and mixed matrix layers. *Carbon*, 45(1), 166–172.
- Jomekian, A., Pakizeh, M., Mansoori, S. A. A., Poorafshari, M., Hemmati, M., Atae, D. P. 2011. Gas Transport Behavior of Novel Modified MCM-48/ Polysulfone Mixed matrix membrane Coated by PDMS. *Journal of Membrane Science & Technology*. 1: 1-6.
- Jusoh, N., Yeong, Y. F., Chew, T. L., Lau, K. K., & Shariff, A. M. (2016). Current Development and Challenges of Mixed Matrix Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation. *Separation and Purification Reviews*, 45(4), 321–344.
- Karatay, E., Kalipçılar, H., & Yilmaz, L. (2010). Preparation and performance assessment of binary and ternary PES-SAPO 34-HMA based gas separation membranes. *Journal of Membrane Science*, 364(1–2), 75–81.
- Kato, H., Lundin, S. T. B., Ahn, S. J., Takagaki, A., Kikuchi, R., & Oyama, S. T. (2019). Gas separation silica membranes prepared by chemical vapor deposition of methyl-substituted silanes. *Membranes*, 9(11).
- Kiani, S., Mousavi, S. M., Saljoughi, E., & Shahtahmassebi, N. (2017). Novel high flux nanofibrous composite membrane based on polyphenylsulfone thin barrier layer on nanofibrous support. *Fibers and Polymers*, 18(8), 1531–1544.
- Kiani, S., Mousavi, S. M., Shahtahmassebi, N., & Saljoughi, E. (2016). Preparation and characterization of polyphenylsulfone nanofibrous membranes for the potential use in liquid filtration. *Desalination and Water Treatment*, 57(35), 16250–16259.

- Kim, E. Y., Kim, H. S., Kim, D., Kim, J., & Lee, P. S. (2019). Preparation of mixed matrix membranes containing ZIF-8 and UiO-66 for multicomponent light gas separation. *Crystals*, 9(1).
- Kim, S., Chen, L., Johnson, J. K., & Marand, E. (2007). Polysulfone and functionalized carbon nanotube mixed matrix membranes for gas separation: Theory and experiment. *Journal of Membrane Science*, 294(1–2), 147–158.
- Konwar, R. J., & De, M. (2013). Effects of synthesis parameters on zeolite templated carbon for hydrogen storage application. *Microporous and Mesoporous Materials*, 175, 16–24.
- Kyotani, T., Nagai, T., Inoue, S., & Tomita, A. (1997). Formation of New Type of Porous Carbon by Carbonization in Zeolite Nanochannels. *Chemistry of Materials*, 9(2), 609–615.
- Li, W., Pan, F., Song, Y., Wang, M., Wang, H., Walker, S., Jiang, Z. (2017). Construction of molecule-selective mixed matrix membranes with confined mass transfer structure. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 25(11), 1563–1580.
- Li, Y., Chung, T. S., Cao, C., & Kulprathipanja, S. (2005). The effects of polymer chain rigidification, zeolite pore size and pore blockage on polyethersulfone (PES)-zeolite A mixed matrix membranes. *Journal of Membrane Science*, 260(1–2), 45–55.
- Liang, C. Z., Chung, T. S., & Lai, J. Y. (2019). A review of polymeric composite membranes for gas separation and energy production. *Progress in Polymer Science*, 97, 101141.
- Ma, M., Duan, R., Ouyang, L., Zhu, X., Peng, C., & Zhu, M. (2017). Hydrogen generation via hydrolysis of H-CaMg<sub>2</sub> and H-CaMg<sub>1.9</sub>Ni<sub>0.1</sub>. *International Journal of Hydrogen*

*Energy*, 42(35), 22312–22317.

- Ma, Z., Kyotani, T., & Tomita, A. (2000). Preparation of a high surface area microporous carbon having the structural regularity of Y zeolite. *Chemical Communications*, (23), 2365–2366.
- Magueijo, V. M., Anderson, L. G., Fletcher, A. J., & Shilton, S. J. (2013). Polysulfone mixed matrix gas separation hollow fibre membranes filled with polymer and carbon xerogels. *Chemical Engineering Science*, 92, 13–20.
- Mahajan, R., Burns, R., Schaeffer, M., & Koros, W. J. (2002). Challenges in forming successful mixed matrix membranes with rigid polymeric materials. *Journal of Applied Polymer Science*, 86(4), 881–890.
- Mansourizadeh, A., & Ismail, A. F. (2009). Hollow fiber gas-liquid membrane contactors for acid gas capture: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1–3), 38–53.
- Mayeen, A., Shaji, L. K., Nair, A. K., & Kalarikkal, N. (2018). Morphological Characterization of Nanomaterials. In *Characterization of Nanomaterials*.
- Miller, S. J., Koros, W. J., & Vu, D. Q. (2007). Mixed matrix membrane technology: enhancing gas separations with polymer/molecular sieve composites. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 170(B), 1590–1596.
- Mohamad, M. B., Fong, Y. Y., & Shariff, A. (2016). Gas Separation of Carbon Dioxide from Methane Using Polysulfone Membrane Incorporated with Zeolite-T. *Procedia Engineering*, 148, 621–629.
- Mohamed, M. A., Jaafar, J., Ismail, A. F., Othman, M. H. D., & Rahman, M. A. (2017). Fourier Transform Infrared (FTIR)

Spectroscopy. In *Membrane Characterization*.

- Mubashir, M., Yeong, Y. F., Chew, T. L., & Lau, K. K. (2019). Optimization of spinning parameters on the fabrication of NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al)/cellulose acetate (CA) hollow fiber mixed matrix membrane for CO<sub>2</sub> separation. *Separation and Purification Technology*, 215, 32–43.
- Mubashir, M., Yin, Y., Leng, C. T., Keong, L. K., & Jusoh, N. (2020). Study on the effect of process parameters on CO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub> binary gas separation performance over NH<sub>2</sub>-MIL-53 (Al) / cellulose acetate hollow fiber mixed matrix membrane. *Polymer Testing*, 81, 106223.
- Mulder, M. 1996. *Basic Principles of Membrane Technology*. 2nd Editio. Dordrecht: Springer.
- Myagmarjav, O., Ikeda, A., Tanaka, N., Kubo, S., & Nomura, M. (2017). Preparation of an H<sub>2</sub>-permselective silica membrane for the separation of H<sub>2</sub> from the hydrogen iodide decomposition reaction in the iodine–sulfur process. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(9), 6012–6023.
- Nasir, R., Mukhtar, H., Man, Z., Shaharun, M. S., & Bakar, M. Z. A. (2015). Development and performance prediction of polyethersulfone-carbon molecular sieve mixed matrix membrane for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *Chemical Engineering Transactions*, 45, 1417–1422.
- Ngamou, P. H. T., Ivanova, M. E., Guillon, O., & Meulenberg, W. A. (2019). High-performance carbon molecular sieve membranes for hydrogen purification and pervaporation dehydration of organic solvents. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(12), 7082–7091.
- Nik, O. G., Chen, X. Y., & Kaliaguine, S. (2011). Amine-

- functionalized zeolite FAU/EMT-polyimide mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *Journal of Membrane Science*, 379(1–2), 468–478.
- Norahim, N., Faungnawakij, K., Quitain, A. T., & Klaysom, C. (2019). Composite membranes of graphene oxide for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 94(9), 2783–2791.
- Ockwig N.W., N. T. . (2007). Functional electrotherapy. *Chemical Reviews*, 107, 4078–4110.
- Oetjen, H. F., Schmidt, V. M., Stimming, U., & Trila, F. (1996). Performance data of a proton exchange membrane fuel cell using H<sub>2</sub>/CO as fuel gas. *Journal of the Electrochemical Society*, 143(12), 3838–3842.
- Pakizeh, M., & Hokmabadi, S. (2017). Experimental study of the effect of zeolite 4A treated with magnesium hydroxide on the characteristics and gas-permeation properties of polysulfone-based mixed-matrix membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(1), 1–7.
- Paquin, F., Rivnay, J., Salleo, A., Stingelin, N., & Silva, C. (2015). Multi-phase semicrystalline microstructures drive exciton dissociation in neat plastic semiconductors. *J. Mater. Chem. C*, 3, 10715–10722.
- Peña, M. A., Gómez, J. P., & Fierro, J. L. G. (1996). New catalytic routes for syngas and hydrogen production. *Applied Catalysis A: General*, 144(1–2), 7–57.
- Pfromm, P. H., Pinnau, I., & Koros, W. J. (1993). Gas transport through integral-asymmetric membranes: A comparison to isotropic film transport properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 48(12), 2161–2171.

- Qin, Y., Lv, J., Fu, X., Guo, R., Li, X., Zhang, J., & Wei, Z. (2016). High-performance SPEEK/amino acid salt membranes for CO<sub>2</sub> separation. *RSC Advances*, 6(3), 2252–2258.
- Rackley, S. A. (2017). Membrane separation systems. In *Carbon Capture and Storage*.
- Rafiq, S., Man, Z., Maulud, A., Muhammad, N., & Maitra, S. (2012). Separation of CO<sub>2</sub> from CH<sub>4</sub> using polysulfone/polyimide silica nanocomposite membranes. *Separation and Purification Technology*, 90, 162–172.
- Rafiq, S., Maulud, A., Man, Z., Mutalib, M. I. A., Ahmad, F., Khan, A. U., Muhammad, N. (2015). Modelling in mixed matrix membranes for gas separation. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 93(1), 88–95.
- Rahimpour, M. R., & Nategh, M. (2016). Hydrogen production from pyrolysis-derived bio-oil using membrane reactors. In *Membrane Technologies for Biorefining*.
- Ramkumar, J. (2012). Nafion perfluorosulphonate membrane: Unique properties and various applications. In *Functional Materials*.
- Rehman, R. U., Rafiq, S., Muhammad, N., Khan, A. L., Rehman, A. U., Tingting, L., ... Ghauri, M. (2017). *Development of ethanolamine-based ionic liquid membranes for efficient CO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub> separation*. 45395, 1–11.
- Reid, B. D., Ruiz-Trevino, F. A., Musselman, I. H., Balkus, K. J., & Ferraris, J. P. (2001). Gas permeability properties of polysulfone membranes containing the mesoporous molecular sieve MCM-41. *Chemistry of Materials*, 13(7), 2366–2373.
- Rezazakemi, M., Ebadi Amooghini, A., Montazer-Rahmati, M. M.,

- Ismail, A. F., & Matsuura, T. (2014). State-of-the-art membrane based CO<sub>2</sub> separation using mixed matrix membranes (MMMs): An overview on current status and future directions. *Progress in Polymer Science*, 39(5), 817–861.
- Robeson, L. M. (1991). Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. *Journal of Membrane Science*, 62(2), 165–185.
- Robeson, L. M. (2008). The upper bound revisited. *Journal of Membrane Science*, 320(1–2), 390–400.
- Rosyadah Ahmad, N. N., Mukhtar, H., Mohshim, D. F., Nasir, R., & Man, Z. (2016). Surface modification in inorganic filler of mixed matrix membrane for enhancing the gas separation performance. *Reviews in Chemical Engineering*, 32(2), 181–200.
- Şen, D., Kalipçılar, H., & Yılmaz, L. (2007). Development of polycarbonate based zeolite 4A filled mixed matrix gas separation membranes. *Journal of Membrane Science*, 303(1–2), 194–203.
- Sholl, David S; Lively, R. P. (2016). Seven Chemical Separations to Change The World. *Nature*, 532, 435–437.
- Sing, S.K.W. and Gregg, S. J. 1982. Adsorption, *Surface Area and Porosity, Second Edition*, Academic Press, New York, hal 321.
- Smith, B. 2011. Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Boca Raton: CRC Press.
- Stadie, N. P., Murialdo, M., Ahn, C. C., & Fultz, B. (2013). Anomalous isosteric enthalpy of adsorption of methane on zeolite-templated carbon. *Journal of the American Chemical*

*Society*, 135(3), 990–993.

- Stern, S. A., & Trohalaki, S. (1990). *Fundamentals of Gas Diffusion in Rubbery and Glassy Polymers*. 2(2), 22–59.
- Suleman, M. S., Lau, K. K., & Yeong, Y. F. (2018). Development, characterization and performance evaluation of a swelling resistant membrane for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 52, 390–400.
- Tanupabrungsun, T., Rirkosomboon, T., & Kulprathipanja, S. (2006). Mixed matrix membranes for gas separation. *AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings*.
- Tul Muntha, S., Kausar, A., & Siddiq, M. (2016). Progress in Applications of Polymer-Based Membranes in Gas Separation Technology. *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, 55(12), 1282–1298.
- Usman, M., Ahmed, A., Yu, B., Peng, Q., Shen, Y., & Cong, H. (2019). A review of different synthetic approaches of amorphous intrinsic microporous polymers and their potential applications in membrane-based gases separation. *European Polymer Journal*, 120, 109262.
- Vinh-Thang, H., & Kaliaguine, S. (2013). Predictive models for mixed-matrix membrane performance: A review. *Chemical Reviews*, 113(7), 4980–5028.
- Vinoba, M., Bhagiyalakshmi, M., Alqaheem, Y., Alomair, A. A., Pérez, A., & Rana, M. S. (2017). Recent progress of fillers in mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation: A review. *Separation and Purification Technology*, 188, 431–450.
- Vu, D. Q., Koros, W. J., & Miller, S. J. (2003). Mixed matrix membranes using carbon molecular sieves: I. Preparation and experimental results. *Journal of Membrane Science*, 211(2),

311–334.

- Wang, Maohuai, Zhang, Z., Gong, Y., Zhou, S., Wang, J., Wang, Z., Lu, X. (2020). Penta-graphene as a promising controllable CO<sub>2</sub> capture and separation material in an electric field. *Applied Surface Science*, 502, 144067.
- Wang, Meichun, Ouyang, L., Peng, C., Zhu, X., Zhu, W., Shao, H., & Zhu, M. (2017a). Synthesis and hydrolysis of NaZn(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> and its ammoniates. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(32), 17012–17020.
- Wang, Ming, Wang, Z., Zhao, S., Wang, J., & Wang, S. (2017b). Recent advances on mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 25(11), 1581–1597.
- Waqas Anjum, M., Bueken, B., De Vos, D., & Vankelecom, I. F. J. (2016). MIL-125(Ti) based mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation from CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>. *Journal of Membrane Science*, 502, 21–28.
- Wijiyanti, R. (2019a). *Mixed Matrix Hollow Fiber Membrane Polysulfone-Zeolite Templated Carbon : Fabrication, Characterization and Gas Separation Study*. Fakultas Sains Institut Teknologi Sepuluh Nopember: Surabaya.
- Wijiyanti, R., Ubaidillah, A. N., Gunawan, T., Karim, Z. A., Ismail, A. F., Smart, S., ... Widiastuti, N. (2019b). Polysulfone mixed matrix hollow fiber membranes using zeolite templated carbon as a performance enhancement filler for gas separation. *Chemical Engineering Research and Design*, 150, 274–288.
- Wind, J. D., Paul, D. R., & Koros, W. J. (2004). Natural gas permeation in polyimide membranes. *Journal of Membrane Science*, 228(2), 227–236.

- Xia, Q. C., Liu, M. L., Cao, X. L., Wang, Y., Xing, W., & Sun, S. P. (2018). Structure design and applications of dual-layer polymeric membranes. *Journal of Membrane Science*, 562, 85–111.
- Xie, Y., Hill, C. A. S., Xiao, Z., Militz, H., & Mai, C. (2010). Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(7), 806–819.
- Yu, S., Li, S., Liu, Y., Cui, S., & Shen, X. (2019). High-performance microporous polymer membranes prepared by interfacial polymerization for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 573, 425–438.
- Yuan, S., Li, X., Zhu, J., Zhang, G., Van Puyvelde, P., & Van Der Bruggen, B. (2019). Covalent organic frameworks for membrane separation. *Chemical Society Reviews*, 48(10), 2665–2681.
- Zahri, K., Wong, K. C., Goh, P. S., & Ismail, A. F. (2016). Graphene oxide/polysulfone hollow fiber mixed matrix membranes for gas separation. *RSC Advances*, 6(92), 89130–89139.
- Zhang, Y., Balkus, K. J., Musselman, I. H., & Ferraris, J. P. (2008). Mixed-matrix membranes composed of Matrimid® and mesoporous ZSM-5 nanoparticles. *Journal of Membrane Science*, 325(1), 28–39.
- Zhao, B., Peng, N., Liang, C., Yong, W. F., & Chung, T. S. (2015). Hollow fiber membrane dehumidification device for air conditioning system. *Membranes*, 5(4), 722–738.
- Zhou, Z., Palatinus, L., & Sun, J. (2016). Structure determination of modulated structures by powder X-ray diffraction and electron diffraction. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 3(11),

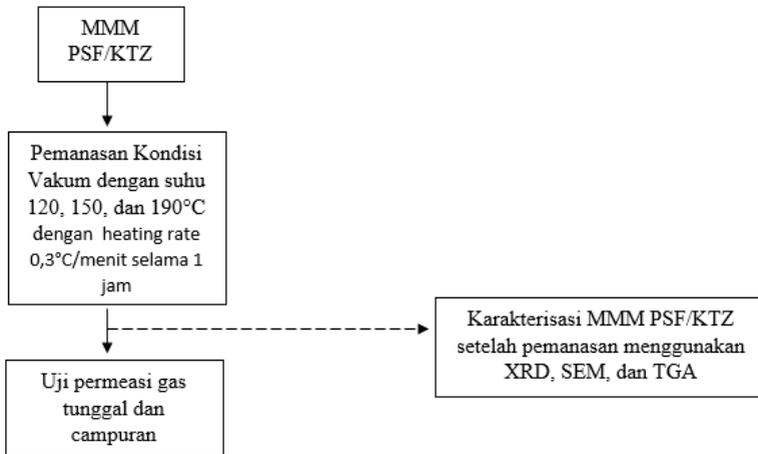
1351–1352.

Zimmerman, C. M., Singh, A., & Koros, W. J. (1997). Tailoring mixed matrix composite membranes for gas separations. *Journal of Membrane Science*, 137(1–2), 145–154.

Zulhairun, A. K., Subramaniam, M. N., Samavati, A., Ramli, M. K. N., Krishparao, M., Goh, P. S., & 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.

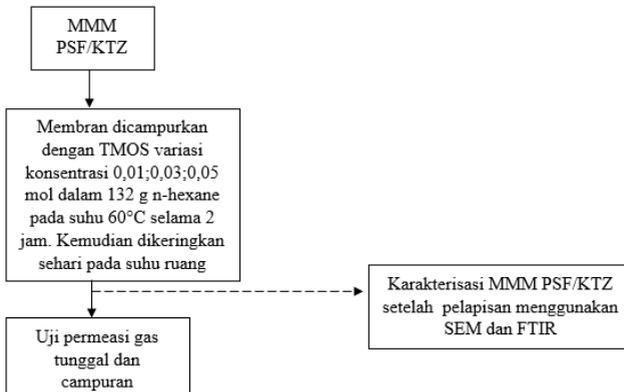
## LAMPIRAN A SKEMA KERJA

### A.1 Pemanasan MMM PSF/KTZ



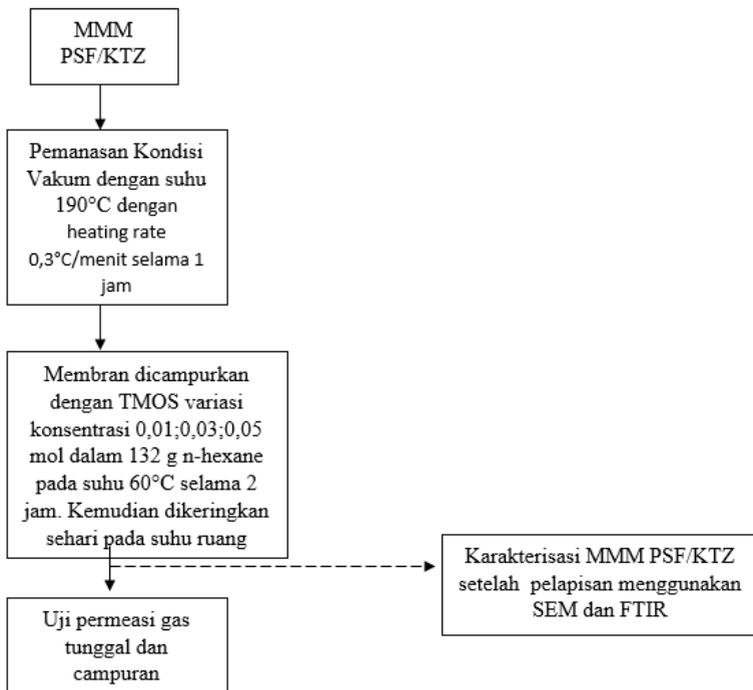
Gambar A.1 Skema kerja pemanasan MMM PSF/KTZ

### A.2 Pelapisan MMM PSF/KTZ



Gambar A.2 Skema kerja pelapisan MMM PSF/KTZ

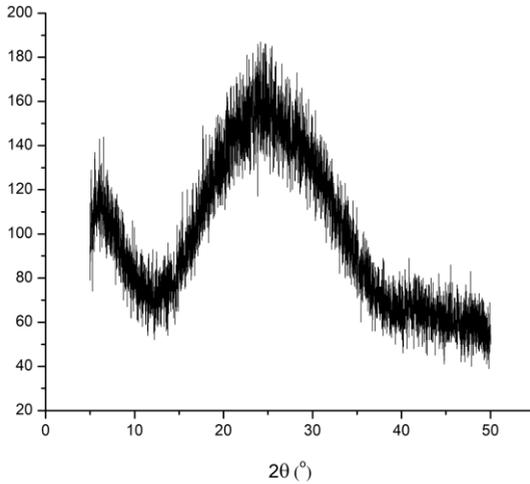
### A.3 Pemanasan dan Pelapisan MMM PSF/KTZ



Gambar A.3 Skema kerja Pemanasan dan Pelapisan MMM PSF/KTZ

**LAMPIRAN B.**  
**DATA DAN GRAFIK HASIL ANALISIS XRD**

**B.1 Difraktogram MMM PSF/KTZ dengan Pemanasan 120°C**

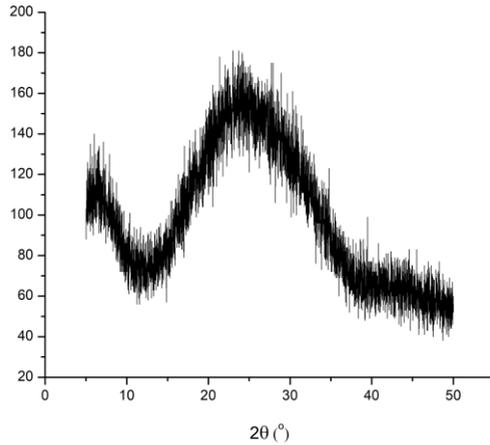


**Gambar B.1 Difraktogram MMM PSF/KTZ dengan Pemanasan 120°C**

**Tabel B.1 Data hasil XRD dari MMM PSF/KTZ pemanasan suhu 120°C**

Pos[°2Th.]	Height [cts]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
24.19	187.00	13.51964	100

## B.2 Difraktogram MMM PSF/KTZ dengan Pemanasan 150°C

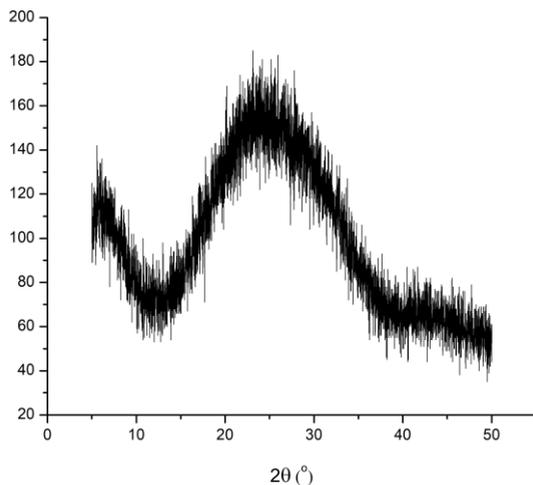


Gambar B.2 Difraktogram MMM PSF/KTZ dengan Pemanasan 150°C

Tabel B.2 Data hasil XRD dari MMM PSF/KTZ pemanasan suhu 150°C

Pos[°2Th.]	Height [cts]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
23.70	181.00	14.63950827	100

## B.3 Difraktogram MMM PSF/KTZ dengan Pemanasan 190°C



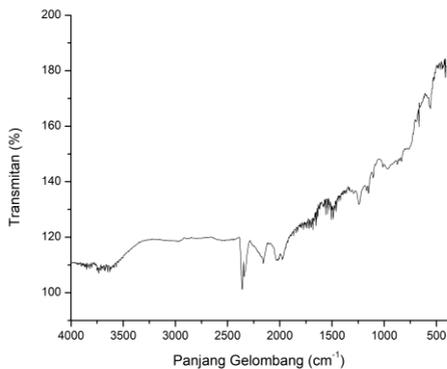
Gambar B.3 Difraktogram MMM PSF/KTZ dengan Pemanasan 190°C

Tabel B.3 Data hasil XRD dari MMM PSF/KTZ pemanasan suhu 190°C

Pos[°2Th.]	Height [cts]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
23.15	185.00	15.76261266	100

**LAMPIRAN C.**  
**DATA DAN GRAFIK HASIL ANALISIS FTIR**

C.1 Spektra IR MMM PSF/KTZ 190°C

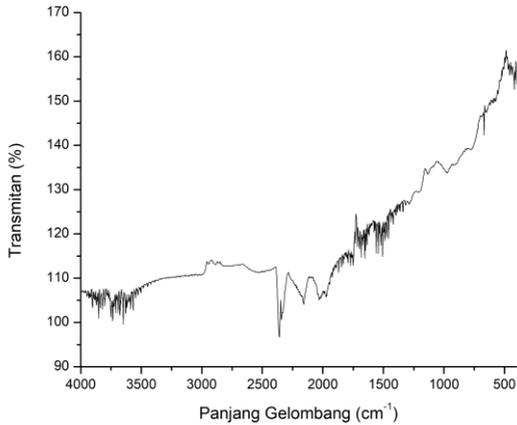


Gambar C.1 Spektra IR MMM PSF/KTZ 190°C

Tabel C.1 Spektra IR MMM PSF/KTZ 190°C

Peak	Intensitas	Peak	Intensitas
673.16	166.14	1105.21	141.44
694.37	161.72	1161.15	138.48
723.31	157.49	1240.23	131.82
761.88	151.83	1581.63	131.69
829.39	148.65	1965.46	113.05
854.47	147.48	2029.11	111.85
871.82	146.53	2150.63	112.72
968.27	144.74	2339.65	106.44
1002.98	146.22	2360.87	101.14
1087.85	146.30		

## C.2 Spektra IR MMM PSF/KTZ 190°C 0,03 mol TMOS

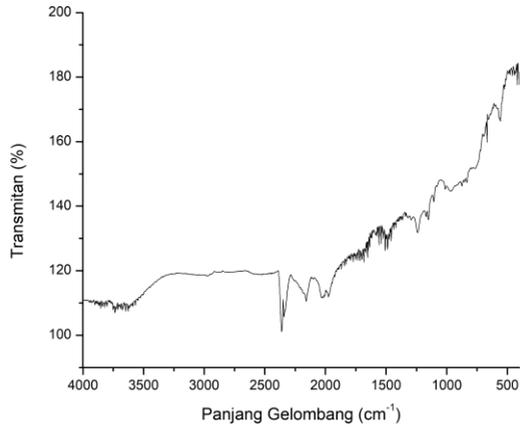


Gambar C.2 Spektra IR MMM PSF/KTZ 190°C 0,03 mol TMOS

Tabel C.2 Spektra IR MMM PSF/KTZ 190°C 0,03 mol TMOS

Peak	Intensitas	Peak	Intensitas
673.1568	147.551116	1105.212	134.968004
694.3738	146.644407	1161.147	134.299012
723.306	143.704939	1240.229	129.515081
761.8823	139.463169	1581.629	122.981801
829.3909	138.571449	1965.464	106.745466
854.4655	137.844443	2029.114	105.08415
871.8248	137.163762	2150.63	105.781064
968.2656	133.963558	2339.654	101.53037
1002.984	134.73585	2360.871	96.733017
1087.852	135.304484		

### C.3 Spektra IR MMM PSF/KTZ

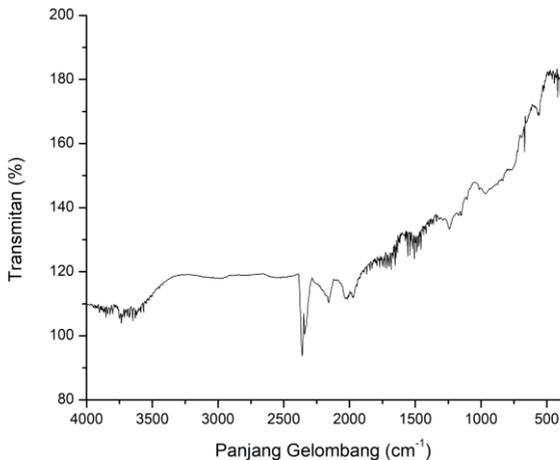


Gambar C.3 Spektra IR MMM PSF/KTZ

Tabel C.3 Spektra IR MMM PSF/KTZ

Peak	Intensitas	Peak	Intensitas
673.1568	166.1364	1105.212	141.4437
694.3738	161.719	1161.147	138.484
723.306	157.486	1240.229	131.8164
761.8823	151.8264	1581.629	131.6913
829.3909	148.6541	1965.464	113.0461
854.4655	147.4763	2029.114	111.8491
871.8248	146.5328	2150.63	112.7233
968.2656	144.7442	2339.654	106.4381
1002.984	146.2209	2360.871	101.1443
1087.852	146.3034		

## C.4 Spektra IR MMM PSF/KTZ 0,03 mol TMOS



Gambar C.4 Spektra IR MMM PSF/KTZ 0,03 mol TMOS

Tabel C.4 Spektra IR MMM PSF/KTZ 0,03 mol TMOS

Peak	Intensitas	Peak	Intensitas
673.1568	165.4101	1105.212	142.6036
694.3738	161.9685	1161.147	138.776
723.306	157.7995	1240.229	133.3803
761.8823	151.9489	1581.629	131.8178
829.3909	149.3063	1965.464	113.0256
854.4655	148.3188	2029.114	111.6259
871.8248	147.3257	2150.63	112.3347
968.2656	144.3595	2339.654	101.2281
1002.984	146.1313	2360.871	93.73884
1087.852	145.7627		

## LAMPIRAN D. DATA UJI PERMEASI GAS

### 1. Permeabilitas

#### Parameter Tetap :

$$R = 8314 \text{ L Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$T = 298,15 \text{ K}$$

$$A = 0,000575 \text{ m}^2$$

$$P_{\text{atm}} = 101300 \text{ Pa}$$

$$V_{\text{tangki kosong}} = 44,3 \times 10^{-3} \text{ dm}^3$$

Perhitungan dengan metode *bubble flow* adalah sebagai berikut :

$$P_i = \frac{V P_{\text{atm}}}{R T A t \Delta P} \quad (\text{E.1})$$

- Permeasi gas  $\text{H}_2$  pada MMM PSF/KTZ

$$P_1 = \frac{5 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 101300 \text{ Pa}}{8314 \text{ L Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot 0,000575 \text{ m}^2 \cdot 0,22 \text{ s} \cdot 0,015 \times 10^6 \text{ Pa}}$$

$$= 0,000108 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$$

$$P_2 = \frac{5 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 101300 \text{ Pa}}{8314 \text{ L Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot 0,000575 \text{ m}^2 \cdot 0,16 \text{ s} \cdot 0,015 \times 10^6 \text{ Pa}}$$

$$= 0,000148 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$$

$$P_3 = \frac{5 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 101300 \text{ Pa}}{8314 \text{ L Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot 0,000575 \text{ m}^2 \cdot 0,19 \text{ s} \cdot 0,015 \times 10^6 \text{ Pa}}$$

$$= 0,000125 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$$

$$P_4 = \frac{5 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 101300 \text{ Pa}}{8314 \text{ L Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot 0,000575 \text{ m}^2 \cdot 0,19 \text{ s} \cdot 0,015 \times 10^6 \text{ Pa}}$$

$$= 0,000125 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$$

$$P_5 = \frac{5 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot 101300 \text{ Pa}}{8314 \text{ L Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot 0,000575 \text{ m}^2 \cdot 0,16 \text{ s} \cdot 0,015 \times 10^6 \text{ Pa}}$$

$$= 0,000148 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{Rata-rata permeasi gas H}_2 &= (P_1 + P_2 + P_3 + P_4 + P_5)/5 \\ &= 0,00013057 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1} \\ &= 389775,29 \text{ GPU} \end{aligned}$$

Perhitungan dengan metode perbedaan tekanan adalah sebagai berikut :

$$P_i = \frac{(P_1 - P_0)V_{\text{tangki kosong}}}{RTAtP_{\text{atm}}} \quad (\text{E.2})$$

- Permeasi gas H<sub>2</sub> pada MMM PSF/KTZ 120°C

$$P_1 = \frac{(80,87 \text{ Pa} - 3,4 \text{ Pa}) 44,3 \times 10^{-3} \text{ dm}^3}{8314 \text{ L Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot 0,000575 \text{ m}^2 \cdot 15,19 \text{ s} \cdot 101300 \text{ Pa}} = 1,56 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$$

$$P_2 = \frac{(82,81 \text{ Pa} - 3,4 \text{ Pa}) 44,3 \times 10^{-3} \text{ dm}^3}{8314 \text{ L Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot 0,000575 \text{ m}^2 \cdot 15,41 \text{ s} \cdot 101300 \text{ Pa}} = 1,58 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$$

$$P_3 = \frac{(83,62 \text{ Pa} - 3,4 \text{ Pa}) 44,3 \times 10^{-3} \text{ dm}^3}{8314 \text{ L Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot 0,000575 \text{ m}^2 \cdot 15,53 \text{ s} \cdot 101300 \text{ Pa}} = 1,58 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$$

$$P_4 = \frac{(82,79 \text{ Pa} - 3,4 \text{ Pa}) 44,3 \times 10^{-3} \text{ dm}^3}{8314 \text{ L Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot 0,000575 \text{ m}^2 \cdot 15,44 \text{ s} \cdot 101300 \text{ Pa}} = 1,58 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$$

$$P_5 = \frac{(80,16 \text{ Pa} - 3,4 \text{ Pa}) 44,3 \times 10^{-3} \text{ dm}^3}{8314 \text{ L Pa K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298,15 \text{ K} \cdot 0,000575 \text{ m}^2 \cdot 15,22 \text{ s} \cdot 101300 \text{ Pa}} = 1,55 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{Rata-rata permeasi gas H}_2 &= (P_1 + P_2 + P_3 + P_4 + P_5)/5 \\ &= 1,57 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1} \\ &= 4,69 \text{ GPU} \end{aligned}$$

Tabel D.1 Hasil uji permeasi MMM PSF/KTZ

Jenis Gas	MMM PSF/KTZ				
	Volume (mL)	Tekanan (MPa)	Waktu (s)	T(K)	P (GPU)
H <sub>2</sub>	5	0.015	0.22	298.15	389775.29
	5	0.015	0.16	298.15	
	5	0.015	0.19	298.15	

	5	0.015	0.19	298.15	
	5	0.015	0.16	298.15	
CO <sub>2</sub>	5	0.015	0.59	298.15	116361.03
	5	0.015	0.59	298.15	
	5	0.015	0.63	298.15	
	5	0.015	0.6	298.15	
	5	0.015	0.63	298.15	
CH <sub>4</sub>	5	0.015	0.85	298.15	85088.91
	5	0.015	0.87	298.15	
	5	0.015	0.81	298.15	
	5	0.015	0.85	298.15	
	5	0.015	0.78	298.15	

Tabel D.2 Hasil Uji Permeasi MMM PSF/KTZ Pemanasan Suhu 120°C

Jenis Gas	MMM PSF/KTZ Pemanasan Suhu 120°C				
	Tekanan Sebelum (Pa)	Tekanan Sesudah (Pa)	Waktu (s)	T(K)	P (GPU)
H <sub>2</sub>	3.4	80.87	15.19	298.15	4.69
	3.4	82.81	15.41	298.15	
	3.4	83.62	15.53	298.15	
	3.4	82.79	15.44	298.15	
	3.4	80.16	15.22	298.15	
CO <sub>2</sub>	3.08	109.8	59.66	298.15	1.63
	3.08	110.5	59.84	298.15	
	3.09	108.6	59.56	298.15	
	3.09	109.1	59.4	298.15	
	3.09	109.4	59.53	298.15	

CH <sub>4</sub>	1.83	67.95	59.28	298.15	1.01
	1.84	67.78	59.66	298.15	
	1.84	66.22	59.56	298.15	
	1.84	68.38	59.59	298.15	
	1.85	68.27	59.44	298.15	

Tabel D.3 Hasil Uji Permeasi MMM PSF/KTZ Pemanasan Suhu 150°C

Jenis Gas	MMM PSF/KTZ Pemanasan Suhu 150°C				
	Tekanan Sebelum (Pa)	Tekanan Sesudah (Pa)	Waktu (s)	T(K)	P (GPU)
H <sub>2</sub>	2.95	64.97	14.59	298.15	3.89
	2.95	64.13	14.47	298.15	
	2.95	64.69	14.56	298.15	
	2.95	63.88	14.62	298.15	
	2.95	66.72	14.66	298.15	
CO <sub>2</sub>	2.81	93.9	59.5	298.15	1.41
	2.82	94.34	59.5	298.15	
	2.82	94.52	59.54	298.15	
	2.82	93.92	59.41	298.15	
	2.82	94.77	59.78	298.15	
CH <sub>4</sub>	1	28.3	59.44	298.15	0.42
	1	28.37	59.59	298.15	
	1	28.34	59.69	298.15	
	1	28.31	59.44	298.15	
	1	28.35	59.72	298.15	

Tabel D.4 Hasil Uji Permeasi MMM PSF/KTZ Pemanasan Suhu 190°C

Jenis Gas	MMM PSF/KTZ Pemanasan Suhu 190°C				
	Volume (mL)	Tekanan (MPa)	Waktu (s)	T(K)	P (GPU)
H <sub>2</sub>	5	0.02	0.63	298.15	107433.20
	5	0.02	0.5	298.15	
	5	0.02	0.44	298.15	
	5	0.02	0.5	298.15	
	5	0.02	0.44	298.15	
CO <sub>2</sub>	5	0.02	1.38	298.15	41229.82
	5	0.02	1.24	298.15	
	5	0.02	1.32	298.15	
	5	0.02	1.25	298.15	
	5	0.02	1.25	298.15	
CH <sub>4</sub>	5	0.02	1.81	298.15	30293.33
	5	0.02	1.75	298.15	
	5	0.02	1.72	298.15	
	5	0.02	1.82	298.15	
	5	0.02	1.66	298.15	

Tabel D.5 Hasil Uji Permeasi MMM PSF/KTZ Pelapisan 0,01 mol TMOS

Jenis Gas	MMM PSF/KTZ Pelapisan 0,01 mol TMOS				
	Volume (mL)	Tekanan (MPa)	Waktu (s)	T(K)	P (GPU)
H <sub>2</sub>	5	0.1	0.75	298.15	13818.57
	5	0.1	0.75	298.15	
	5	0.1	0.81	298.15	

	5	0.1	0.75	298.15	
	5	0.1	0.78	298.15	
CO <sub>2</sub>	5	0.2	1.84	298.15	2887.87
	5	0.2	1.85	298.15	
	5	0.2	1.87	298.15	
	5	0.2	1.81	298.15	
	5	0.2	1.81	298.15	
CH <sub>4</sub>	5	0.12	1.65	298.15	5297.68
	5	0.12	1.69	298.15	
	5	0.12	1.66	298.15	
	5	0.12	1.65	298.15	
	5	0.12	1.69	298.15	

Tabel D.6 Hasil Uji Permeasi MMM PSF/KTZ Pelapisan 0,03 mol TMOS

Jenis Gas	MMM PSF/KTZ Pelapisan 0,03 mol TMOS				
	Volume (mL)	Tekanan (MPa)	Waktu (s)	T(K)	P (GPU)
H <sub>2</sub>	5	0.221	11.06	298.15	444.11
	5	0.221	10.53	298.15	
	5	0.221	10.87	298.15	
	5	0.221	10.66	298.15	
	5	0.221	10.91	298.15	
CO <sub>2</sub>	6.06	89.8	14.85	298.15	5.42
	6.06	93.81	14.88	298.15	
	6.04	90.59	14.6	298.15	
	6.04	92.34	14.91	298.15	
	6.05	88.92	14.81	298.15	
CH <sub>4</sub>	5.74	114.8	14.44	298.15	6.75

	5.74	113.2	14.37	298.15	
	5.74	111.5	14.22	298.15	
	5.74	112	14.57	298.15	
	5.74	112	14.62	298.15	

Tabel D.7 Hasil Uji Permeasi MMM PSF/KTZ Pelapisan 0,05 mol TMOS

Jenis Gas	MMM PSF/KTZ Pelapisan 0,05 mol TMOS				
	Volume (mL)	Tekanan (MPa)	Waktu (s)	T(K)	P (GPU)
H <sub>2</sub>	5	0.223	10.59	298.15	423.67
	5	0.223	10.9	298.15	
	5	0.223	11.18	298.15	
	5	0.223	11.69	298.15	
	5	0.223	11.85	298.15	
CO <sub>2</sub>	5	0.21	32.1	298.15	157.35
	5	0.21	31.97	298.15	
	5	0.21	31.84	298.15	
	5	0.21	32.97	298.15	
	5	0.21	31.59	298.15	
CH <sub>4</sub>	5	0.22	39.34	298.15	125.88

	5	0.22	39.06	298.15	
	5	0.22	37.3	298.15	
	5	0.22	38.12	298.15	
	5	0.22	37.69	298.15	

Tabel D.8 Hasil Uji Permeasi MMM PSF/KTZ 190°C 0,01 mol TMOS

Jenis Gas	MMM PSF/KTZ 190°C 0,01 mol TMOS				
	Volume (mL)	Tekanan (MPa)	Waktu (s)	T(K)	P (GPU)
H <sub>2</sub>	5	0.25	32.31	298.15	128.083
	5	0.25	32.94	298.15	
	5	0.25	33.28	298.15	
	5	0.25	33.47	298.15	
	5	0.25	33.59	298.15	
CO <sub>2</sub>	5	0.21	77.19	298.15	58.548
	5	0.21	83.12	298.15	
	5	0.21	86.72	298.15	
	5	0.21	90.25	298.15	
	5	0.21	96.3	298.15	
CH <sub>4</sub>	5	0.21	88.81	298.15	58.468
	5	0.21	89.34	298.15	
	5	0.21	86.09	298.15	
	5	0.21	85.38	298.15	
	5	0.21	82.5	298.15	

Tabel D.9 Hasil Uji Permeasi MMM PSF/KTZ 190°C 0,03 mol  
TMOS

Jenis Gas	MMM PSF/KTZ 190°C 0,03 mol TMOS				
	Tekanan Sebelum (Pa)	Tekanan Sesudah (Pa)	Waktu (s)	T(K)	P (GPU)
H <sub>2</sub>	0.24	1.71	59.44	298.15	3.89
	0.25	1.72	59.53	298.15	
	0.25	1.73	59.43	298.15	
	0.25	1.7	59.44	298.15	
	0.25	1.7	59.31	298.15	
CO <sub>2</sub>	0.28	1.07	59.37	298.15	1.41
	0.29	1.09	59.41	298.15	
	0.29	1.09	59.5	298.15	
	0.29	1.09	59.53	298.15	
	0.29	1.09	59.62	298.15	
CH <sub>4</sub>	0.31	0.44	59.66	298.15	0.42
	0.31	0.45	59.5	298.15	
	0.32	0.45	59.91	298.15	
	0.32	0.46	60.16	298.15	
	0.32	0.46	59.63	298.15	

Tabel D.10 Hasil Uji Permeasi MMM PSF/KTZ 190°C 0,05 mol TMOS

Jenis Gas	MMM PSF/KTZ 190°C 0,05 mol TMOS				
	Tekanan Sebelum (Pa)	Tekanan Sesudah (Pa)	Waktu (s)	T(K)	P (GPU)
H <sub>2</sub>	0.29	7.6	59.56	298.15	3.89
	0.29	7.53	59.44	298.15	
	0.3	7.67	59.66	298.15	
	0.3	7.68	59.72	298.15	
	0.3	7.61	59.75	298.15	
CO <sub>2</sub>	0.33	2.76	59.56	298.15	1.41
	0.33	2.75	59.53	298.15	
	0.33	2.77	59.57	298.15	
	0.33	2.76	59.72	298.15	
	0.33	2.8	60	298.15	
CH <sub>4</sub>	0.31	3.01	59.43	298.15	0.42
	0.32	2.92	59.54	298.15	
	0.32	2.91	59.35	298.15	
	0.33	2.91	59.53	298.15	
	0.33	2.94	59.19	298.15	

## 2. Selektivitas

$$\alpha_{i/j} = \frac{P_{i/L}}{P_{j/L}} \quad (\text{E.3})$$

## BIODATA PENULIS



Penulis bernama Irmaliza Shafitri Caralin yang dilahirkan di Pekanbaru pada tanggal 18 Mei 1999 sebagai anak pertama dari empat bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan di SDN Pondok Ranggon 03 Pagi, SMPN 147 Jakarta, dan SMAN 105 Jakarta. Penulis melanjutkan pendidikan tinggi di Departemen Kimia Fakultas Sains Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS) melalui jalur PKM pada tahun 2016 dan terdaftar dengan NRP 01211640000110. Penulis mengambil

bidang minat Kimia Material Energi di bawah bimbingan ibu Nurul Widiastuti Ph.D. Selama menempuh pendidikan, penulis pernah ikut dalam beberapa organisasi, pelatihan dan kepanitian. Penulis pernah menjabat sebagai Kepala Divisi Pengabdian Masyarakat Departemen Sosial Masyarakat HIMKA ITS 2018/2019. Penulis juga pernah melakukan Kerja Praktik (KP) di PT. Galenium Pharmasia Laboratories, Bogor. Dalam melakukan tugas akhir, penulis melakukan penelitian di *Separation Systems Engineering Laboratory, Shibaura Institute of Technology (SIT)*, Jepang untuk modifikasi dan uji kinerja membran, di bawah bimbingan Prof. Mikihiro Nomura.

Penulis dapat dihubungi melalui :

Email : [irmalizasc1805@gmail.com](mailto:irmalizasc1805@gmail.com)