

## **Sintesis Membran Matriks Tercampur Alginat/Zeolit Alam /Kaolin untuk Pemisahan Gas CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub>**

*Synthesis of Mixed Matrix Membranes of Alginate/Natural Zeolit/Kaoline for CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> Gas Separation*

**Athaillah\*, Adhitasari Suratman, Suyanta**

Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,  
Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, Indonesia.

\*Penulis korespondensi. Email: atha8237@gmail.com

### **Abstrak**

Telah dilakukan sintesis membran matriks tercampur (Mixed Matrix Membranes, MMMs) alginat/zeolit alam/kaolin untuk pemisahan gas CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub>. Penelitian ini bertujuan mempelajari pengaruh variasi konsentrasi kandungan MMMs, ketebalan MMMs serta membandingkan pengisi anorganik multi komponen dengan komponen tunggal terhadap permeabilitas dan selektivitas CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub>. Sintesis MMMs alginat/zeolit/kaolin dilakukan dengan mendispersikan zeolit:kaolin berdasarkan rasio berat 3:1 ke dalam larutan alginat dengan berbagai variasi konsentrasi kandungan dan ketebalan MMMs. MMMs alginat/zeolit/kaolin hasil sintesis dikarakterisasi dengan FTIR dan SEM serta dilakukan uji tarik mekanik untuk melihat kuat tarik dan persen perpanjangannya. MMMs alginat/zeolit/kaolin diuji permeabilitas dan selektivitas terhadap gas CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub> berdasarkan variasi konsentrasi kandungan MMMs, variasi ketebalan MMMs dan perbandingan pengisi multi komponen dengan komponen tunggal. Hasil penelitian menunjukkan bahwa dispersi zeolit dan kaolin dalam MMMs terjadi secara homogen. Penambahan zeolit dan kaolin dalam membran alginat menurunkan kuat tarik dari 27,94 MPa menjadi 18,92 MPa dan meningkatkan persen perpanjangan dari 3,07% menjadi 3,67% pada kondisi MMMs optimum. Perbandingan konsentrasi *optimum* alginat/zeolit/kaolin dalam MMMs adalah 1,50:0,30:0,10 % (b/v) dengan ketebalan efektif adalah 0,07 mm dan menghasilkan nilai permeabilitas CO<sub>2</sub> 5,15 GPU dan CH<sub>4</sub> 1,27 GPU dengan selektivitas 4,06.

**Kata kunci:** *MMMs, Alginat, Zeolit, Kaolin, Permeabilitas, Selektivitas*

### **Abstract**

Synthesis of mixed matrix membrane (MMMs) of alginate/natural zeolite/kaoline for CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub> separation has been done. The aims of this research are to study the influence of MMMs filler concentration, MMMs thickness and to compare inorganic multi filler with single filler for permeability and selectivity of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>. Synthesis of alginat/zeolit/kaolin MMMs is prepared with dispersing zeolite/kaolin (3:1) into the alginate solution in variation of concentration and volumes. Characterization of alginate/zeolite/kaoline MMMs with FTIR and SEM was performed. Mechanical tensile test conducted for strength and elongation. Alginate/zeolite/kaoline MMMs was tested permeability and selectivity for CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in variations of filler concentration and thickness. The results showed zeolit and kaolin were dispersed homogenous in MMMs. The increase of zeolite and kaoline in alginate decrease strength from 27.94 to 18.92 MPa and increase elongation from 3.06% to 3.67% at optimum ratio of alginate/zeolite/kaoline MMMs (1.50:0.30:0.10 % (w/v)) and thickness of 0.07 mm. This conditions result CO<sub>2</sub> permeability of 5.15 GPU and CH<sub>4</sub> permeability of 1.27 GPU and selectivity of 4.06.

**Keywords:** *MMMs, Alginate, Zeolite, Kaoline, Permeability, Selectivity*

## 1. Pendahuluan

Kebutuhan energi di dunia hingga saat ini bergantung pada sumber energi minyak bumi. Konsumsi energi minyak bumi semakin meningkat berdasarkan penggunaan mesin industri dan transportasi sebagai penunjang perekonomian. Seiring dengan perkembangan teknologi industri dan transportasi yang semakin pesat maka kebutuhan akan sumber energi yang terbarukan (*renewable energy*) menjadi pertimbangan yang sangat penting, sehingga penelitian–penelitian inovatif terus dikembangkan untuk menemukan sumber energi alternatif bersifat terbarukan dan ramah lingkungan. Salah satu energi alternatif tersebut adalah biogas (Haryati, 2006).

Biogas dihasilkan melalui proses fermentasi limbah organik melalui proses pencernaan anaerobik (Haryati, 2006). Kandungan utama dalam biogas adalah  $\text{CH}_4$  55-70% dan  $\text{CO}_2$  25-40% (Hambali dkk., 2007). Kandungan  $\text{CH}_4$  yang tinggi dapat dimanfaatkan sebagai energi alternatif karena memiliki kalor pembakaran yang hampir sama dengan gas alam yaitu 8.851,43 Kkal/ $\text{m}^3$  (Prince dan Cheremisinoff, 1981). Kandungan  $\text{CO}_2$  dalam biogas dapat menurunkan nilai kalor pembakaran karena  $\text{CO}_2$  bersifat inert sehingga menjadi impuritas dalam biogas (Widyanuryawan, 2014). Oleh sebab itu perlu dilakukan pengurangan  $\text{CO}_2$  dalam biogas, salah satu cara dengan melakukan pemisahan gas  $\text{CO}_2$  dan  $\text{CH}_4$ . Membran adalah salah satu alternatif untuk pemisahan gas (Thompson dkk., 2014), hal ini karena membran mempunyai stabilitas yang tinggi, efisien (Goh dkk., 2011), membutuhkan lebih sedikit energi untuk pemisahan dan ramah terhadap lingkungan (Diestel dkk., 2014).

Membran matriks tercampur (*Mixed matrix membranes*, MMMs) merupakan inovasi dari membran polimer yang mempunyai kemampuan terbatas terhadap permeabilitas dan selektivitas gas. MMMs merupakan gabungan antara membran anorganik dan membran organik (Jusoh dkk., 2016). Jenis membran ini memiliki potensi untuk meningkatkan selektivitas dan permeabilitas gas dengan cara menambahkan material anorganik yang karakteristik sehingga menghasilkan efek waktu difusi tertahan pada MMMs (Bastani dkk., 2013). Salah satu polimer yang dapat digunakan untuk membran alginat (Shaari dan Kamarudin, 2015). Alginat mempunyai kemampuan membentuk membran dengan natrium atau kalsium alginat melalui ikatan hidrogen antara gugus karboksil dan hidroksil satu dengan lainnya dalam larutan alginat. Penggunaan zeolit dalam MMMs sebagai material pengisi anorganik untuk pemisahan gas banyak digunakan karena sifat stabilitas termalnya dan pori-pori yang seragam. Adanya gugus polar pada kerangka alumina silika berperan penting dalam pemisahan gas yang selektif seperti  $\text{CO}_2$  dan  $\text{CH}_4$  (Jusoh dkk., 2016).

Kinerja MMMs dapat dioptimalkan dengan penambahan material pengisi anorganik multi komponen (Shari dan Kamarudin, 2015), yaitu dengan mencampurkan dua atau lebih pengisi anorganik ke dalam membran yang sama sehingga menghasilkan luas permukaan yang lebih besar sehingga dapat meningkatkan permeabilitas  $\text{CO}_2$  (Valero dkk., 2014). Salah satu material yang dapat dikombinasikan dengan zeolit adalah kaolin karena adanya permukaan luar kaolin dapat meningkatkan interaksi antar molekul dengan permukaan luar zeolit sehingga interaksi antar molekul dengan polimer juga meningkat dan dapat meningkatkan luas permukaan MMMs (Han dkk., 2016).

## 2. Metode Penelitian

### 2.1 Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah alginat (Ocean Fresh, *food grade*), zeolit alam (Klaten), kaolin JP-100 (Takehara Kagaku Kogyo, teknis),  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  1M dan asam nitrat ( $\text{HNO}_3$ ) (Merck, *analytical grade*), akuades dan akuabides (Laboratorium Kimia Dasar UGM).

### 2.2 Alat

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini adalah peralatan gelas, spuit 10 mL (*one met*), stirer, pengaduk magnetik, kertas saring, cawan porselin, alat penggerus (mortar), cawan petri plastik

diameter 10 cm, pH meter universal, shaker (Marius), neraca analitik (Mettler Toledo AB54-S), ayakan 100 mesh (Fisher), *furnace* (Fisher-184), oven (Kirin), Spektrometer *Fourier Transform Infrared* (FTIR, Shimadzu IR Prestige-21), *Scanning Electron Microscope* (SEM, JEOL JED-2300), uji mekanik (*Zwick/Z0,5 Testing Machine*), uji permeabilitas dan selektivitas CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub> (PPPTMGB Lemigas).

## 2.3 Prosedur Kerja

### Preparasi kaolin dan zeolit

Kaolin dicuci dengan akuades dan dikeringkan pada suhu 100 °C dalam oven. Setelah itu diseragamkan ukurannya dengan ayakan 100 mesh. Zeolit dicuci dengan akuabides sampai pH netral. Selanjutnya dikeringkan pada suhu 110 °C selama 4 jam dan diseragamkan ukurannya dengan ayakan 100 mesh.

### Aktivasi zeolit

Zeolit hasil preparasi dilarutkan ke dalam larutan Na<sub>2</sub>EDTA 1M selama 24 jam sambil digojog. Selanjutnya dicuci dengan akuabides dan disaring, endapan yang diperoleh dilarutkan dengan asam nitrat (HNO<sub>3</sub>) 8M selama 24 jam sambil digojog. Zeolit hasil dealuminasi disaring dan dicuci dengan akuabides sampai pH netral. Langkah berikutnya dikalsinasi dengan *furnace* pada suhu 500 °C selama 3 jam.

### Sintesis MMMs berdasarkan variasi konsentrasi zeolit dan kaolin

Tahap awal ditimbang alginat, zeolit dan kaolin dengan perbandingan zeolit/kaolin (3:1) sesuai dengan penelitian Kesuma dkk. (2013). Langkah selanjutnya adalah sintesis MMMs dengan cara dimasukkan zeolit dan kaolin dalam gelas kimia yang telah diisi akuades sebagai pelarut dengan volume tertentu. Kemudian diaduk menggunakan stirer selama 1 jam, selanjutnya sambil diaduk ditambahkan alginat secara perlahan-lahan agar tidak menggumpal dan dilanjutkan proses pengadukan selama 24 jam. Larutan yang telah homogen dimasukkan ke dalam cawan petri dan dikering anginkan pada suhu kamar sampai membran kering dengan baik.

Pada variasi konsentrasi kandungan MMMs, divariasikan konsentrasi pengisi anorganik yaitu (zeolit/kaolin). Konsentrasi alginat dan volume pelarut dibuat tetap dan konsentrasi zeolit/kaolin adalah 3:1. Konsentrasi alginat adalah 1,5% dengan volume akuades 20 mL. Konsentrasi zeolit/kaolin yang divariasikan adalah 0,20:0,40:0,60: dan 0,80 % (b/v).

### Sintesis MMMs berdasarkan variasi ketebalan MMMs

Dari variasi konsentrasi kandungan MMMs diperoleh konsentrasi optimum membran. Tahapan selanjutnya dilakukan variasi ketebalan MMMs. Variasi ketebalan MMMs dibuat berdasarkan variasi volume pelarut yaitu 20, 30, 40 dan 50 mL dengan komposisi dari masing-masing bahan disajikan pada Tabel 1.

### Sintesis MMMs komponen tunggal

MMMs disintesis dari alginat/zeolit dan alginat/kaolin pada volume pelarut 20 mL dengan perbandingan konsentrasi 1,50% (b/v) untuk alginat dan 0,40% (b/v) untuk zeolit atau kaolin.

**Tabel 1.** Komposisi bahan untuk variasi ketebalan MMMs

Volume pelarut (mL)	Alginat 1,50% (b/v) (g)	Zeolit 0,30% (b/v) (g)	Kaolin 0,10% (b/v) (g)
20	0,30	0,06	0,02
30	0,45	0,09	0,03
40	0,60	0,12	0,04
50	0,75	0,15	0,05

## Uji permeabilitas dan selektivitas MMMs terhadap CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub>

Membran yang telah disintesis diuji permeabilitas dan selektivitas gas CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub>. Perhitungan permeabilitas gas CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub> menggunakan persamaan 1, sedangkan selektivitas gas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> menggunakan persamaan 2.

$$P/l = \frac{Q_P}{A_m \Delta P} \quad (1)$$

$$\alpha_{CO_2/CH_4} = \frac{(P/l)_A}{(P/l)_B} \quad (2)$$

## Karakterisasi dan uji mekanik

Alginat, zeolit, kaolin dan membran yang dihasilkan pada kondisi optimum dikarakterisasi menggunakan alat FTIR. Karakterisasi morfologi permukaan membran dilakukan menggunakan SEM. Kuat tarik dan persen elongasi maksimum menggunakan uji mekanik pada variasi konsentrasi kandungan membran.

## 3. Hasil dan Pembahasan

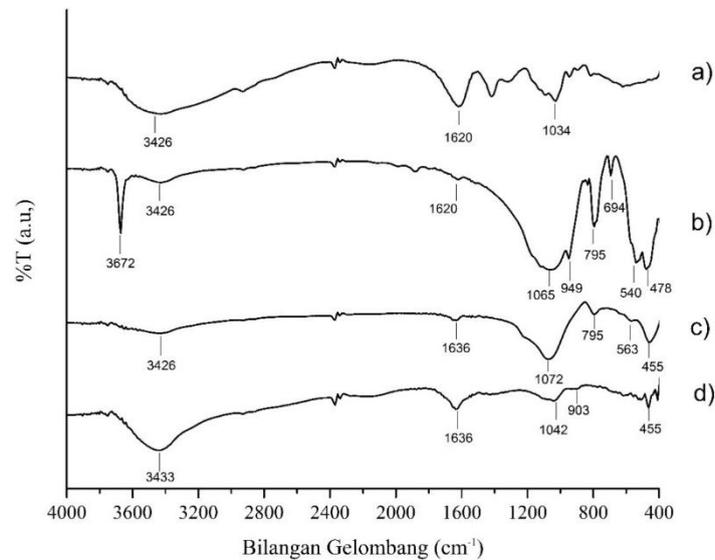
### 3.1 Karakterisasi gugus fungsional MMMs

Hasil karakterisasi gugus fungsional dengan FTIR berdasarkan Gambar 1.a menunjukkan spektra FTIR alginat yang memiliki serapan spesifik pada 1034 cm<sup>-1</sup> yang merupakan vibrasi gugus karboksil dan eter, serapan pada 1620 dan 3426 cm<sup>-1</sup> merupakan vibrasi –OH. Gambar 1.b dan 1.c merupakan spektra kaolin dan zeolit. Spektra keduanya memiliki serapan spesifik yang mirip yaitu serapan pada 478 cm<sup>-1</sup> atau 455 dan 795 cm<sup>-1</sup> yang merupakan vibrasi Si-O-Si simetris, serapan pada 540 cm<sup>-1</sup> atau 563 cm<sup>-1</sup> yang merupakan vibrasi Si-O-Al, serapan pada 1065 atau 1072 cm<sup>-1</sup> yang merupakan vibrasi Si-O-Si asimetris serta serapan pada 1620 cm<sup>-1</sup> atau 1636 dan 3426 cm<sup>-1</sup> yang merupakan vibrasi –OH dan berasal dari Si-OH atau Al-OH. Serapan pada 694 cm<sup>-1</sup> merupakan vibrasi Si-O dan serapan pada 949 dan 3672 cm<sup>-1</sup> merupakan vibrasi Al-OH dan merupakan serapan khusus pada spektra kaolin.

Hasil karakterisasi gugus fungsional dari MMMs alginat/zeolit/kaolin ditunjukkan pada Gambar 1.d. Dari spektra tersebut tidak menunjukkan adanya serapan baru yang terbentuk, hanya terjadi pergeseran dan penambahan intensitas serapan. Hal ini menunjukkan bahwa interaksi yang terjadi dalam pembentukan MMMs adalah interaksi fisika yaitu berdasarkan interaksi antar molekul.

Serapan yang diperoleh dari karakterisasi FTIR MMMs adalah serapan pada 455 cm<sup>-1</sup> yang merupakan vibrasi Si-O-Si simetris, serapan pada 903 cm<sup>-1</sup> merupakan pergeseran serapan dari 949 cm<sup>-1</sup> berasal dari kaolin yaitu vibrasi Al-OH yang menunjukkan adanya interaksi kaolin dalam MMMs. Serapan pada 1042 cm<sup>-1</sup> merupakan pergeseran dari 1072 cm<sup>-1</sup> pada zeolit dan 1065 cm<sup>-1</sup> pada kaolin yang merupakan vibrasi Si-O-Si asimetris. Terjadinya peningkatan intensitas serapan pada 1636 dan 3433 cm<sup>-1</sup> yang merupakan gugus –OH berasal dari R-OH pada alginat atau Si-OH atau Al-OH pada zeolit dan kaolin menunjukkan adanya interaksi ikatan hidrogen antara alginat dengan zeolit/kaolin. Hilangnya serapan pada 694 cm<sup>-1</sup> yang merupakan vibrasi Si-O dan 3672 cm<sup>-1</sup> yang merupakan vibrasi Al-OH dari kaolin menunjukkan terbentuknya interaksi antara kaolin dengan zeolit pada permukaan Al-OH dan Si-O kaolin melalui ikatan hidrogen.

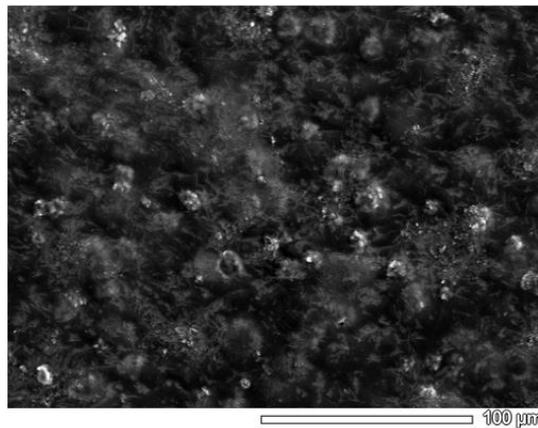
Han dkk., (2016) yang menjelaskan bahwa zeolit dapat terserap pada permukaan Al-OH dan permukaan Si-O pada kaolin. Kombinasi material anorganik ini menghasilkan luas permukaan yang lebih besar karena terjadinya peningkatan interaksi antar molekul pada permukaan luar kaolin dengan permukaan luar zeolit sehingga interaksi antar molekul dengan polimer juga meningkat. Shaari dan Kamarudin (2015) menjelaskan bahwa gugus karboksil dan hidroksil pada alginat dapat berinteraksi dengan gugus polar seperti gugus aluminasilika pada zeolit membentuk ikatan hidrogen.



**Gambar 1.** Spektrum FTIR (a) alginat; (b) kaolin; (c) zeolit dan (d) MMMs alginat/zeolit/kaolin

### 3.2 Karakterisasi morfologi permukaan MMMs

Morfologi permukaan MMMs alginat/zeolit/kaolin dikarakterisasi menggunakan SEM-EDX dengan tujuan untuk melihat morfologi permukaan MMMs dan penyebaran zeolit/kaolin dalam membran alginat. Citra SEM dapat dilihat pada Gambar 2.



**Gambar 2.** Citra SEM MMMs alginat/zeolit/kaolin

Citra SEM menunjukkan bahwa zeolit/kaolin terdispersi secara merata dalam alginat. Hal ini menunjukkan bahwa sintesis MMMs menghasilkan campuran yang homogen antara polimer dengan pengisi anorganik. Permukaan MMMs tidak halus menunjukkan keberadaan zeolit dan kaolin.

### 3.3 Uji kuat tarik dan persen perpanjangan MMMs

Berdasarkan nilai kuat tarik yang diperoleh pada Tabel 2, semakin tinggi konsentrasi zeolit/kaolin ditambahkan menyebabkan menurunnya nilai kuat tarik dari 27,94 MPa menjadi 18,92 MPa pada 0,20-0,40 % (b/v). Hal ini terjadi karena terjadinya penurunan ikatan antar rantai alginat dan jarak antar polimer alginat yang semakin besar mengakibatkan energi atau kekuatan yang digunakan untuk memutus ikatan menjadi semakin kecil. Akan tetapi, konsentrasi zeolit/kaolin pada

0,40-0,60 % (b/v) mengalami kenaikan kuat tarik menjadi 19,79 MPa. Hal ini terjadi karena zeolit/kaolin mulai membentuk agregasi menyebabkan struktur semakin rapat dan energi yang dibutuhkan untuk memutuskan ikatan semakin meningkat.

**Tabel 2.** Uji kuat tarik untuk variasi konsentrasi MMMs alginat, zeolit dan kaolin pada V=20 mL, alginat 1,5% (b/v), dan zeolit/kaolin=3:1

Konsentrasi zeolit/kaolin [% (b/v)]	Kuat tarik (MPa)	Perpanjangan (%)
0,20	27,94	3,07
0,40	18,92	3,67
0,60	19,27	4,45
0,80	19,79	4,87

Hal ini sesuai dengan pernyataan Gontard dkk. (1993) bahwa rantai polimer berinteraksi dengan pengisi anorganik sehingga interaksi intermolekul rantai polimer berkurang, struktur molekul menjadi tidak teratur, gaya antar rantai polimer yang terbentuk semakin lemah. Adelnia dkk. (2015) menjelaskan bahwa kehadiran ikatan hidrogen antara permukaan pengisi anorganik dengan polimer mengarah pada adisi antar molekul yang kuat dan dispersi homogen dari pengisi anorganik dalam matriks. Akibatnya, menghasilkan tekanan seragam yang tersebar melalui pengisi anorganik.

Berdasarkan Tabel 2 dapat dilihat bahwa persen perpanjangan MMMs semakin meningkat dengan penambahan zeolit/kaolin. Hasil ini berbanding terbalik dengan kuat tarik. Persen perpanjangan yang diperoleh adalah 3,07-4,87% pada 0,2-0,8% (b/v). Hal ini disebabkan karena adanya pengaruh antar molekul yang kuat antara alginat dengan zeolit/kaolin melalui ikatan hidrogen menyebabkan tarikan yang dihasilkan berpindah ke zeolit/kaolin dan terdistribusi merata sehingga struktur MMMs menjadi lebih lentur. Hasil ini sesuai dengan Adelnia dkk. (2015) yang menjelaskan bahwa persen perpanjangan MMMs meningkat secara bertahap dengan penambahan pengisi anorganik. Peningkatan kelenturan dan kekakuan diperoleh jika adanya interaksi antar molekul yang kuat. Dengan kata lain, perambatan retakan akan terhambat dengan cara tegangan yang dihasilkan didistribusikan secara merata melalui pengisi anorganik dan dipindahkan dari matriks ke pengisi anorganik.

### 3.4 Pengaruh Variasi Konsentrasi Zeolit/Kaolin dalam MMMs terhadap Permeabilitas dan Selektivitas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>

Berdasarkan Gambar 3 adanya kenaikan permeabilitas CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub> dari konsentrasi zeolit/kaolin 0,20-0,40 % (b/v). Hal tersebut menunjukkan bahwa penambahan konsentrasi zeolit/kaolin akan meningkatkan jumlah pori dalam MMMs. Semakin banyak pori, maka MMMs akan memiliki jalur pori yang banyak untuk dilalui CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub> sehingga permeabilitas yang dihasilkan akan lebih meningkat. Nilai permeabilitas tertinggi ditunjukkan dengan permeabilitas CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub> yang dihasilkan pada konsentrasi zeolit/kaolin 0,40 % (b/v), yaitu 5,15 GPU pada CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub> 1,27 GPU.

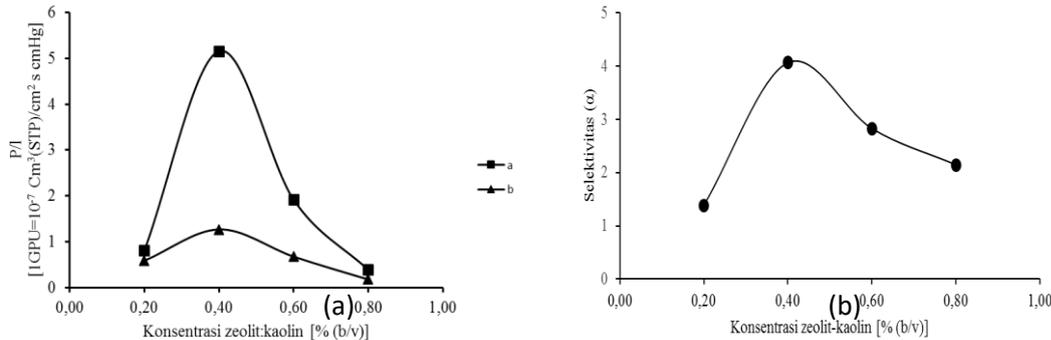
Gong dkk. (2016) menjelaskan bahwa adsorpsi CO<sub>2</sub> pada MMMs dihitung berdasarkan asumsi pori-pori zeolit dalam membran yang tersedia untuk adsorpsi CO<sub>2</sub>. Adanya adisi antara zeolit/polimer yang baik juga dapat meningkatkan pemisahan CO<sub>2</sub> dengan MMMs.

Penurunan permeabilitas CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub> dari konsentrasi zeolit/kaolin 0,40 % (b/v) sampai 0,80% (b/v) menunjukkan bahwa penambahan zeolit/kaolin dalam MMMs mulai membentuk agregasi. Hal ini menyebabkan jarak difusi gas meningkat dalam agregat pengisi anorganik dan jarak antar molekul pengisi anorganik meningkat sehingga MMMs menjadi kurang efektif. Efek tersebut menyebabkan permeabilitas CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub> menurun. Permeabilitas yang dihasilkan pada konsentrasi zeolit/kaolin 0,8% (b/v) adalah 0,39 GPU pada CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub> 0,18 GPU.

Noble dkk. (2011) menjelaskan bahwa dispersi pengisi anorganik dalam MMMs merupakan faktor penting. Salah satu asumsi adalah distribusi seragam partikel dalam matriks polimer. Partikel dapat membentuk agregat, terutama pada pengisi anorganik besar. Efek ini meningkatkan jarak

difusi dalam pengisi anorganik yang teragregasi serta menurunkan jarak antar molekul, sehingga menurunkan efektivitas.

Gambar 3(a) menunjukkan bahwa permeabilitas yang dihasilkan CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub> adalah seragam untuk semua variasi konsentrasi zeolit/kaolin yaitu jika permeabilitas CO<sub>2</sub> meningkat dengan penambahan zeolit/kaolin, maka permeabilitas CH<sub>4</sub> juga akan meningkat, demikian juga sebaliknya. Akan tetapi CO<sub>2</sub> menghasilkan nilai permeabilitas yang lebih tinggi dibandingkan dengan CH<sub>4</sub>. Perbandingan permeabilitas CO<sub>2</sub> terhadap CH<sub>4</sub> merupakan selektivitas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> seperti ditunjukkan pada Gambar 3(b).



Gambar 3 (a) Permeasi gas CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub> dan (b) Selektivitas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> untuk variasi konsentrasi kandungan MMMs alginat/zeolit/kaolin pada P=10 psi, V=20 mL, alginat 1,50% (b/v), dan zeolit/kaolin=3:1

Permeabilitas CO<sub>2</sub> lebih tinggi daripada CH<sub>4</sub> karena CO<sub>2</sub> dapat berinteraksi dengan polimer pada proses adsorpsi dan interaksi pada pori pada proses difusi. Interaksi yang terjadi antara CO<sub>2</sub> pada MMMs adalah interaksi polar-polar karena CO<sub>2</sub> mempunyai *quadrupole moment*. Berbeda dengan CH<sub>4</sub> yang tidak *quadrupole moment* sehingga tidak ada interaksi yang terjadi dengan MMMs sehingga permeabilitasnya hanya dipengaruhi oleh laju alir dari tekanan gas. Interaksi ini menghasilkan perbedaan permeabilitas CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub>. Semakin tinggi perbedaannya, maka akan semakin meningkat selektivitasnya. Selektivitas tertinggi yang dihasilkan adalah pada variasi konsentrasi zeolit/kaolin 0,40 % (b/v) yaitu 4,06.

Adelnia dkk. (2015) menjelaskan bahwa peningkatan permeabilitas CO<sub>2</sub> karena adanya interaksi polar-polar antara CO<sub>2</sub> dengan polimer. Efek dari interaksi tersebut menyebabkan CO<sub>2</sub> bertindak sebagai *plasticizer* untuk polimer, sehingga meningkatkan gerakan segmental dari rantai polimer, meningkatkan tingkat pembentukan jarak sementara dan selanjutnya memfasilitasi transportasi CO<sub>2</sub>. Jarak sementara berperan dalam permeasi difusi. Dalam kasus CH<sub>4</sub>, tidak ada interaksi khusus, sehingga efek tersebut tidak dibahas.

### 3.5 Pengaruh Variasi Ketebalan MMMs terhadap Permeabilitas dan Selektivitas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>

Berdasarkan Gambar 4 dapat dilihat bahwa permeabilitas CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub> mengalami penurunan dengan bertambahnya ketebalan MMMs. Hal ini menunjukkan bahwa semakin tebal membran, permeasi gas yang melewati membran akan semakin terhambat, sehingga menyebabkan permeabilitas gas menurun. Jarak difusi dan kerapatan MMMs diperkirakan menjadi faktor yang berpengaruh terhadap permeabilitas CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub>.

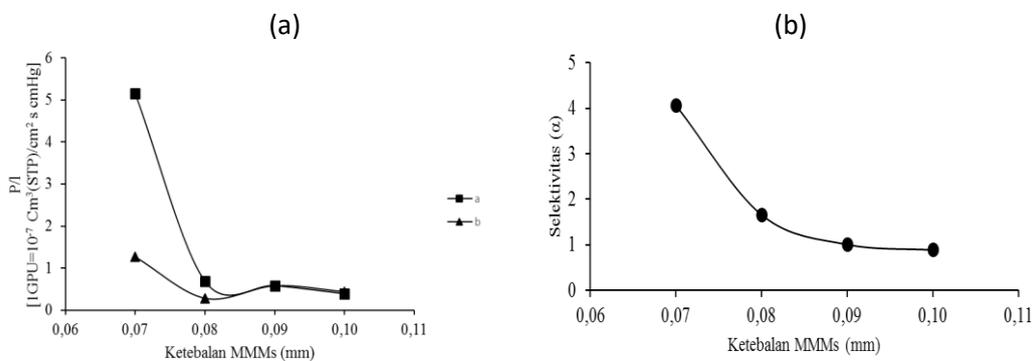
Jarak difusi berpengaruh terhadap permeasi gas. Semakin tipis MMMs, laju permeasi gas semakin meningkat menyebabkan permeabilitas CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub> meningkat, akan tetapi semakin tebal membran akan menyebabkan jarak difusi gas meningkat sehingga laju permeasi gas terhambat menyebabkan permeabilitas CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub> berkurang.

Kerapatan MMMs juga berpengaruh terhadap permeabilitas CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub>. Semakin tipis MMMs kerapatan membran akan semakin merata dan struktur yang teratur, akan tetapi semakin

tebal MMMs kerapatan membran akan berbeda antara bagian atas dengan bagian bawah dan struktur molekul yang terbentuk semakin kurang teratur. Bagian atas MMMs yang terjadi kontak langsung dengan udara pada saat pembentukan MMMs akan menghasilkan kerapatan yang lebih tinggi dibandingkan dengan bagian bawah. Kerapatan semakin tinggi akan meningkatkan interaksi dengan CO<sub>2</sub> yang bersifat polar sehingga permeabilitas meningkat. Akan tetapi permeabilitas CO<sub>2</sub> menurun dengan berkurangnya kerapatan.

Pada Gambar 4(a) dapat dilihat bahwa ketebalan MMMs yang menghasilkan permeabilitas CO<sub>2</sub> tertinggi menunjukkan ketebalan efektif MMMs. Permeabilitas CO<sub>2</sub> tertinggi diperoleh pada ketebalan MMMs tertipis yaitu 0,07 mm dengan nilai permeabilitas CO<sub>2</sub> 5,15 GPU dan CH<sub>4</sub> 1,27 GPU.

Huang dan Paul (2007) menjelaskan bahwa ketebalan membran mempengaruhi fluks. Fluks berbanding lurus dengan permeasi gas. Semakin tipis membran maka fluks yang dihasilkan akan semakin besar, akan tetapi semakin mudah menimbulkan kecacatan. Sifat permeasi gas digunakan untuk menghitung ketebalan efektif dari struktur lapisan membran berdasarkan permeabilitas gas.



**Gambar 4.** (a) Permeasi gas CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub> dan (b) Selektivitas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> untuk variasi ketebalan MMMs alginat/zeolit/kaolin=1,50:0,30:0,10 % (b/v) dan P=10 psi

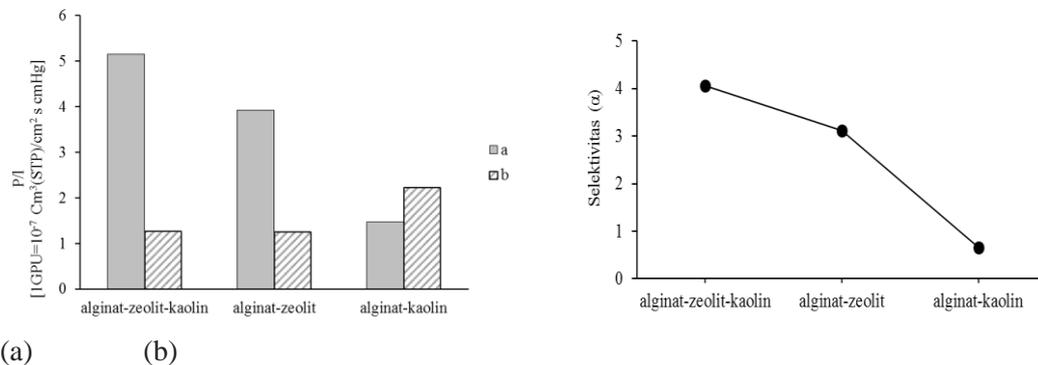
Alsari dkk., (2007) menjelaskan bahwa proses pembentukan struktur membran lebih baik pada lapisan yang lebih tipis karena dapat meningkatkan kepadatan membran dan susunan molekul terbentuk lebih teratur. Hasil morfologi membran padat dari polifenilena oksida (PPO) yang ditunjukkan dengan mikroskop kekuatan atom (AFM) dan *plasma etching technique* menunjukkan bahwa pembentukan struktur membran yang paling teratur terjadi pada bagian permukaan atas karena adanya kontak langsung dengan udara luar saat proses pembentukan membran dan keteraturan membran semakin berkurang dengan jarak yang semakin jauh dari permukaan atas membran. Meningkatnya ketebalan membran menyebabkan kepadatan keseluruhan membran menurun, sehingga interaksi antara gas dengan membran berkurang dan menyebabkan permeabilitas gas semakin menurun.

Terjadinya penurunan permeabilitas CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub> dengan meningkatnya ketebalan MMMs akan mempengaruhi nilai selektivitas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> yang merupakan perbandingan permeabilitas antara CO<sub>2</sub> dengan CH<sub>4</sub>. Nilai selektivitas CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> yang diperoleh ditunjukkan pada Gambar 4(b). Berdasarkan gambar ini dapat dilihat bahwa selektivitas MMMs semakin menurun dengan meningkatnya ketebalan MMMs. Nilai selektivitas terendah adalah pada ketebalan MMMs terbesar (0,1 mm) dengan nilai selektivitas 0,89 dan nilai selektivitas tertinggi pada ketebalan MMMs terendah (0,07 mm) dengan nilai selektivitas 4,06. Ketebalan efektif yang diperoleh dari variasi ketebalan MMMs alginat/zeolit/kaolin adalah 0,07 mm.

### 3.6 Perbandingan Nilai Permeabilitas dan Selektivitas CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub> terhadap MMMs Komponen Tunggal

Berdasarkan Gambar 5 dapat dilihat bahwa MMMs alginat-kaolin menghasilkan nilai permeabilitas CO<sub>2</sub> yang lebih rendah dibandingkan dengan permeabilitas CH<sub>4</sub>. Hal ini disebabkan karena kaolin memiliki luas permukaan yang rendah dan jari pori yang besar sehingga kurang selektif untuk pemisahan CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub>. Nilai permeabilitas CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub> yang diperoleh adalah 1,47 dan 2,22 GPU.

Kesuma dkk. (2013) menjelaskan bahwa kaolin memiliki ukuran pori lebih besar dari pada zeolit sehingga cenderung mengadsorpsi banyak gas seperti CH<sub>4</sub> dan CO<sub>2</sub> dan luas permukaan spesifik yang relatif rendah 7-20 m<sup>2</sup>/g. Oleh karena itu, kaolin menjadi kurang selektif jika digunakan untuk pemisahan CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub>.



**Gambar 5.** Perbandingan nilai (a) permeabilitas CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub> dan (b) nilai selektivitas gas CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub> antara MMMs alginat/zeolit:kaolin= 1,50:0,30:0,10 % (b/v) dengan MMMs alginat/zeolit dan MMMs alginat/kaolin=1,50:0,40 % (b/v) pada V=20 mL dan P=10 psi

MMMs alginat/zeolit diperoleh nilai permeabilitas CO<sub>2</sub> yang lebih tinggi dibandingkan dengan MMMs alginat-kaolin. Hal ini disebabkan karena zeolit memiliki luas permukaan yang lebih tinggi daripada kaolin dan ukuran pori yang lebih kecil dibandingkan dengan kaolin sehingga selektif terhadap pemisahan CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub>. Hasil permeabilitas CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub> yang diperoleh adalah 3,93 dan 1,26 GPU.

Kesuma dkk. (2013) menjelaskan zeolit dengan ukuran pori yang lebih kecil mempunyai potensi lebih dalam menyerap gas. Jika diaplikasikan dalam biogas yakni untuk pemurnian CH<sub>4</sub>, zeolit merupakan material yang sesuai karena zeolit lebih cenderung berinteraksi dengan gas CO<sub>2</sub> yang memiliki ukuran molekul lebih kecil dibandingkan CH<sub>4</sub>. Selain dari itu, zeolit memiliki luas permukaan lebih besar dibandingkan kaolin, sehingga dapat berinteraksi lebih banyak dengan molekul-molekul gas dan menyebabkan gas CO<sub>2</sub> yang dapat diadsorpsi menjadi lebih banyak dibandingkan kaolin yang memiliki luas permukaan lebih kecil. Luas permukaan dari zeolit alam adalah sekitar 48 m<sup>2</sup>/g.

MMMs alginat/zeolit/kaolin merupakan MMMs pengisi anorganik multi komponen. Kombinasi zeolit dengan kaolin menghasilkan nilai permeabilitas CO<sub>2</sub> lebih tinggi dibandingkan dengan MMMs komponen tunggal yaitu zeolit atau kaolin. Hal ini menunjukkan bahwa kombinasi zeolit dengan kaolin dapat meningkatkan luas permukaan sehingga kinerja MMMs dapat ditingkatkan. Zeolit dapat berinteraksi dengan permukaan kaolin sehingga menyebabkan interaksi antar molekul meningkat dan permukaan menjadi lebih besar. Hasil permeabilitas CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub> yang diperoleh adalah 5,15 dan 1,27 GPU.

Hasil ini sesuai dengan penelitian Kesuma dkk. (2013) yang menunjukkan bahwa material hasil gabungan antara zeolit dan kaolin pada rasio optimum menghasilkan luas permukaan yang lebih tinggi dibandingkan dengan zeolit. Luas permukaan zeolit, kaolin dan zeolit/kaolin yang diperoleh berturut-turut adalah 17,21; 48,45; 120,27 m<sup>2</sup>/g. Han dkk. (2016) menjelaskan bahwa zeolit dan

kaolin dapat digunakan sebagai pengisi anorganik multi komponen karena zeolit dapat terserap pada permukaan Al-OH dan Si-O pada kaolin. Kombinasi material anorganik ini menghasilkan luas permukaan yang lebih besar karena terjadinya peningkatan interaksi antar molekul pada permukaan luar kaolin dengan permukaan luar zeolit sehingga interaksi antar molekul dengan polimer juga meningkat.

Perbandingan nilai permeabilitas yang dihasilkan antara MMMs multi komponen dengan MMMs komponen tunggal akan berpengaruh terhadap nilai selektivitas yang dihasilkan. Selektivitas yang diperoleh dari MMMs tersebut ditunjukkan pada Gambar 5(b). Berdasarkan gambar tersebut dapat dilihat bahwa dengan adanya peningkatan permeabilitas CO<sub>2</sub> pada pengisi zeolit/kaolin menghasilkan peningkatan selektivitas yang lebih baik dibandingkan pengisi zeolit yang merupakan material yang baik dan paling sering digunakan dalam pemisahan gas. Selektivitas pengisi zeolit/kaolin yang dihasilkan adalah 4,06 sedangkan selektivitas pengisi zeolit adalah 3,11. Hal ini menunjukkan bahwa kombinasi zeolit/kaolin dapat meningkatkan kinerja MMMs dalam pemisahan gas CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub> berdasarkan peningkatan luas permukaannya.

#### 4. Kesimpulan

Perbandingan konsentrasi zeolit/kaolin optimum adalah 0,30:0,10 % (b/v) dengan konsentrasi alginat 1,50 % (b/v) pada volume pelarut 20 mL. Ketebalan efektif yang diperoleh pada variasi ketebalan MMMs adalah 0,07 mm. Pengisi anorganik dalam bentuk multi komponen (zeolit/kaolin) dapat meningkatkan nilai permeabilitas dan selektivitas gas CO<sub>2</sub> dan CH<sub>4</sub> dibandingkan dengan komponen tunggal.

#### Daftar Pustaka

- Adelnia, H., Bidsorkhi, H.C., Ismail, A.F. and Matsuura, T., 2015, Gas Permeability and Permselectivity Properties of Ethylene Vinyl Acetate/Sepiolite Mixed Matrix Membranes, *Sep. Purif. Technol.*, 146, 351–357.
- Alsari, A., Kruczek, B. and Matsuura, T., 2007, Effect of Pressure and Membrane Thickness on The Permeability of Gases in Dense Polyphenylene Oxide (PPO) Membranes: Thermodynamic Interpretation, *Separ. Sci. Technol.*, 42, 2143–2155.
- Bastani, D., Esmaili, N. and Asadollahi, M., 2013, Polymeric Mixed Matrix Membranes Containing Zeolites as a Filler for Gas Separation Application: A Review, *J. Ind. Eng. Chem.*, 19, 375–393.
- Diestel L., Liu, X.L., Li, Y.S., Yang, W.S. and Caro, J., 2014, Comparative Permeation Studies on Three Supported Membranes: Pure ZIF-8, Pure Polymethylphenylsiloxane, and Mixed Matrix Membranes, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 189, 210–215.
- Goh, P.S., Ismail, A.F., Sanip, S.M., Ng, B.C. and Aziz, M., 2011, Recent Advances of Inorganic Fillers in Mixed Matrix Membrane for Gas Separation, *Sep. Purif. Technol.*, 81, 243–264.
- Gong, H., Lee, S.S. and Bae, T.H., 2016, Mixed-Matrix Membranes Containing Inorganically Surface-Modified 5A Zeolite for Enhanced CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 237, 82–89.
- Gontard, N., Guilbert, S. and Cuq, J.L., 1993, Water and Glycerol As Plasticizers Affect Mechanical and Water Vapor Barrier Properties of an Edible Wheat Gluten Film, *J. Food Sci.*, 58(1), 206–211.
- Hambali, E., Mujdalifah, S., Tambunan, A.H., Pattiwiri, A.W. dan Hendroko, R., 2007, *Teknologi Bioenergi*, Agro Media Pustaka, Jakarta.
- Han, Y., Liu, W., Zhou, J. and Chen, J., 2016, Interactions Between Kaolinite Al-OH Surface and Sodium Hexametaphosphate, *Appl. Surf. Sci.*, 387, 759–765.
- Haryati, T., 2006, Biogas: Limbah Peternakan yang Menjadi Sumber Energi Alternatif, *Wartazoa*, 16(3), 160–169.
- Huang, Y. and Paul, D. R., 2007, Effect of Film Thickness on The Gas-Permeation Characteristics of Glassy Polymer Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 2342–2347.

- Jusoh, N., Yeong, Y.F., Chew, T.L., Lau K.K. and Shariff, A.M., 2016, Current Development and Challenges of MixedMatrix Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation, *Sep. Purif. Rev.*, 45, 321-344.
- Kesuma, R.F., Sitorus, B. dan Adhitiyawarman, 2013, Karakterisasi Pori Adsorben Berbahan Baku Kaolin Capkala dan Zeolit Dealuminasi, *Jurnal Kimia Khatulistiwa*, 2(1), 19-23.
- Noble, R.D., 2011, Perspectives on Mixed Matrix Membranes, *J. Membrane. Sci.*, 378, 393–397.
- Prince, E.C and Cheremisinoff, P.N., 1981, *Biogas Production and Utilization*, Ann Arbor Science Publisher Inc., Michigan.
- Shaari, N., and Kamarudin, S.K., 2015, Chitosan and alginate Types of Bio-Membrane in Fuel Cell Application: An Overview, *J. Power. Sources.*, 289, 71-80.
- Thompson, J.A., Vaughn, J.T., Brunelli, N.A., Koros, W.J., Jones, C.W. and Nair, S., 2014, Mixed-Linker Zeolitic Imidazolate Framework Mixed-Matrix Membranes for Aggressive CO<sub>2</sub> Separation from Natural Gas, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 192, 43-51.
- Valero, M., Zornoza, B., Téllez, C. and Coronas, J., 2014, Mixed Matrix Membranes for Gas Separation by Combination of Silica MCM-41 and MOF NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) in Glassy Polymers, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 192, 23–28.
- Widyanuriawan, D., 2014, Biogas Purification Using Natural Zeolite and NaOH, *Appl. Mech. & Mater.*, 664, 415-418