

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

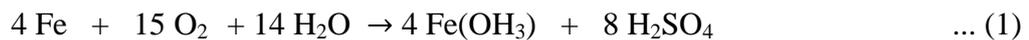
2.1 Air Asam Tambang

Air asam tambang (AAT) atau dalam bahasa asing *acid mine drainage* (AMD), atau *acid rock drainage* (ARD). Dalam industri pertambangan batubara disebut dengan *coal mine drainage* (CMD) merupakan air yang terbentuk akibat kegiatan pertambangan terbuka maupun tertutup (bawah tanah) dimana terjadi reaksi antara air, oksigen, dan batuan-batuan yang mengandung mineral-mineral sulfida sehingga menyebabkan terjadinya air asam tambang.

2.1.1 Pembentukan dan Karakteristik Air Asam Tambang

Air asam tambang timbul apabila mineral-mineral sulfida yang terkandung dalam batuan pada saat penambangan berlangsung, bereaksi dengan air dan oksigen. Oksidasi pirit (FeS_2) akan membentuk ion *ferro* (Fe^{2+}), sulfat, dan beberapa proton pembentuk keasaman, sehingga kondisi lingkungan menjadi asam.

Reaksi Pembentukan Air Asam Tambang :



Pyrite + oxygen + water → Yellowboy Sulfure Acid

Reaksi antara besi, oksigen dan air akan membentuk asam sulfat dan endapan besi hidroksida. Warna kekuningan yang mengendap di dasar saluran tambang atau pada dinding kolam pengendapan lumpur merupakan gambaran visual dari endapan besi hidroksida (*Yellowboy*). Di dalam reaksi umum pembentukan air asam tambang terjadi empat reaksi pada pirit yang menghasilkan ion-ion hidrogen yang apabila berikatan dengan ion-ion negatif dapat membentuk asam.

2.1.2 Kandungan Logam yang terdapat pada Air Asam Tambang

Pada pertambangan batubara, kandungan logam yang dimaksud dalam Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup Nomor 113 Tahun 2003 yaitu besi dan mangan.

1. Besi

Keberadaan besi pada kerak bumi menempati posisi keempat terbesar. Besi ditemukan dalam bentuk kation *ferro* (Fe^{2+}) dan *ferri* (Fe^{3+}). Pada perairan alami dengan pH sekitar 7 dan kadar oksigen terlarut yang cukup, ion *ferro* yang bersifat mudah larut dioksidasi menjadi ion *ferri*. Pada oksidasi ini terjadi pelepasan elektron. Sebaliknya, pada reduksi *ferri* menjadi *ferro* terjadi penangkapan elektron.

2. Mangan

Mangan adalah kation logam yang memiliki karakteristik kimia serupa dengan besi. Mangan berada dalam bentuk manganous (Mn^{2+}) dan manganik (Mn^{4+}).

Tabel 1. Baku Mutu Limbah Kegiatan Penambangan Batubara

Parameter	Satuan	Kadar Maksimum
pH		6 – 9
Residu Tersuspensi	mg/l	400
Besi (Fe)	mg/l	7
Mangan (Mn)	mg/l	4

Sumber : MenLH, 2003

2.2 Abu Batubara

Saat ini penggunaan batubara di kalangan industri semakin meningkat, karena selain harga yang relatif murah juga harga bahan bakar minyak untuk industri cenderung naik. Penggunaan batubara sebagai sumber energi pengganti BBM, disatu sisi sangat menguntungkan namun disisi lain menimbulkan masalah, yaitu abu batubara yang merupakan hasil samping pembakaran batubara. Dari sejumlah pemakaian batubara akan dihasilkan abu batubara sekitar 2–10% (tergantung jenis batubara, *low calory* atau *high calory*). Sampai saat ini pengelolaan limbah abu batubara oleh kalangan industri hanya ditimbun dalam areal pabrik saja (*ash disposal*).

Abu batubara adalah bagian dari sisa pembakaran batubara yang berbentuk partikel halus amorf dan abu tersebut merupakan bahan anorganik yang terbentuk dari perubahan bahan mineral (*mineral matter*) karena proses pembakaran. Dari proses pembakaran batubara pada unit pembangkit uap (*boiler*) akan terbentuk

dua jenis abu yaitu abu terbang (*fly ash*) dan abu dasar (*bottom ash*). Komposisi abu batubara yang dihasilkan terdiri dari 10-20% abu dasar, sedang sisanya sekitar 80-90% berupa abu terbang. Abu terbang ditangkap dengan *electric precipitator* sebelum dibuang ke udara melalui cerobong.

Menurut ACI Committee 226, dijelaskan bahwa abu dasar (*bottom ash*) mempunyai butiran yang cukup halus dan berwarna abu-abu kehitaman. Abu batubara mengandung silika dan alumina sekitar 80% dengan sebagian silika berbentuk amorf. Komposisi mineral yang terkandung pada abu batubara yang dominan adalah -kuarsa dan mullite. Selain itu abu batubara juga mengandung beberapa logam berat seperti tembaga (Cu), timbal (Pb), seng (Zn), kadmium (Cd), chrom (Cr).

Tabel 2. Karakteristik Abu Batubara

Parameter	Satuan	Kandungan
Ayakan 45 mili mikron	%	5 – 27
Specific gravity		2,15 – 2,6
Densitas	gr/cm ³	2,23
Kadar air	%	4
SiO ₂	%	58,75
Al ₂ O ₃	%	25,82
Fe ₂ O ₃	%	5,30
CaO	%	4,66
Alkali	%	1,36
MgO	%	3,30
Bahan lainnya	%	0,81

Sumber : Misbachul Munir, 2008

2.3 Abu Dasar (*Bottom Ash*)

Bottom ash adalah bagian dari residu yang tidak mudah terbakar pada pembakaran di tungku atau insinerator. Dalam konteks industri, biasanya mengacu pada pembakaran batubara dan terdiri sisa pembakaran yang tertanam dalam membentuk klinker dan menempel ke dinding sisi panas dari tungku pembakaran batu bara selama operasi.

Untuk abu dasar berdasarkan klasifikasi USCS mempunyai ukuran partikel yang sama dengan ukuran pasir bergradasi buruk (SP), sedangkan berdasarkan

sistem klasifikasi AASHTO abu dasar sama dengan ukuran pasir halus (A-3). Berat jenis rata-rata abu dasar adalah 2,27. Adapun sifat-sifat fisiknya antara lain warnanya abu-abu dan ukurannya lebih besar dari *fly ash*.



Gambar 1. Perbandingan Sifat Fisik *Fly Ash* dan *Bottom Ash*

Bottom ash yang digunakan dalam penelitian ini berasal dari PT Pupuk Sriwidjaja Palembang. Komponen yang terkandung dalam *bottom ash* secara umum dapat dilihat pada tabel 3.

Tabel 3. Komponen Kimia *Bottom Ash*

Parameter Uji	Satuan	Hasil Uji
SiO ₂	% db	64,30
Al ₂ O ₃	% db	2,22
Fe ₂ O ₃	% db	0,82
CaO	% db	2,43
MgO	% db	0,00
Moisture Content, H ₂ O	% ar	16,25
Lost of Ignition, LOI	% db	30,85

Sumber : Laporan Hasil Analisa, Maret 2017

2.4 Silika (SiO₂)

Silikon dioksida atau silika adalah salah satu senyawaan kimia yang paling umum. Silika murni terdapat dalam dua bentuk yaitu kuarsa dan kristobalit. Silikon selalu terikat secara tetrahedral kepada empat atom oksigen, namun ikatan-ikatannya mempunyai sifat yang cukup ionik. Dalam kristobalit, atom-atom silikon ditempatkan seperti halnya atom-atom karbon dalam intan dengan

atom-atom oksigen berada ditengah dari setiap pasangan. Dalam kuarsa terdapat heliks sehingga terbentuk kristal enansiomorf. Kuarsa dan kristobalit dapat saling dipertukarkan apabila dipanaskan. Proses ini lambat karena dibutuhkan pemutusan dan pembentukan kembali ikatan-ikatan dan energi pengaktifannya tinggi. Silika relatif tidak reaktif terhadap Cl_2 , H_2 , asam-asam dan sebagian besar logam pada suhu 25°C atau pada suhu yang lebih tinggi, tetapi dapat diserang oleh F_2 , HF aqua, hidroksida alkali dan leburan-leburan karbonat (Cotton, 1989).

Bentuk-bentuk silika merupakan beberapa struktur kristal yang penting bukan saja karena silika merupakan zat yang melimpah dan berguna, tetapi karena strukturnya (SiO_4) adalah unit yang mendasar dalam kebanyakan mineral. Kristal silika memiliki dua ciri utama yaitu:

1. setiap atom silikon berada pada pusat suatu tetrahedron yang terdiri dari empat atom oksigen.
2. setiap atom oksigen berada ditengah-ditengah antara dua atom silikon (Keenan,1992).

2.4.1 Sifat Fisika dan Sifat Kimia Silika

2.4.1.1 Sifat Fisika Silika

Nama IUPAC	: Silikon dioksida
Nama lain	: Kuarsa, Silika, Silikat oksida, Silikon (IV) oksida
Rumus molekul	: SiO_2
Massa molar	: 60,08 g mol ⁻¹
Penampilan	: Kristal Transparan
Kepadatan	: 2,648 g cm ⁻³
Titik lebur	: 1600-1725 ° C
Titik didih	: 2230°C

(Masramdhani, 2011).

2.4.1.2 Sifat Kimia Silika

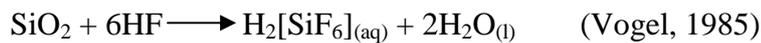
Mineral silika mempunyai berbagai sifat kimia antara lain sebagai berikut:

- a. Reaksi Asam

Silika relatif tidak reaktif terhadap asam kecuali terhadap asam hidrofluorida dan asam fosfat.



Dalam asam berlebih reaksinya adalah:

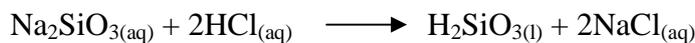


b. Reaksi basa

Silika dapat bereaksi dengan basa, terutama dengan basa kuat, seperti dengan hidroksida alkali.



Secara komersial, silika dibuat dengan mencampur larutan natrium silikat dengan suatu asam mineral. Reaksi ini menghasilkan suatu dispersi pekat yang akhirnya memisahkan partikel dari silika terhidrat, yang dikenal sebagai silika hidrosol atau asam silikat yang kemudian dikeringkan pada suhu 110°C agar terbentuk silika gel. Reaksi yang terjadi :



(R. Bakri, 2008).

2.4.2 Silika Presipitasi

Silika presipitasi yang biasa disebut *particulate* silika, terbentuk baik dari fase uap maupun dari presipitasi larutan. Silika presipitasi dalam bentuk *powder* atau bubuk memiliki struktur yang lebih terbuka dengan volume pori yang lebih tinggi daripada silika gel dalam bentuk yang sama. Silika dapat dipresipitasi dari larutan natrium silikat dengan menggunakan konsentrasi yang lebih rendah daripada dalam pembuatan gel. Proses presipitasi terjadi dalam beberapa langkah diantaranya adalah nukleasi partikel, pertumbuhan partikel menjadi ukuran yang diinginkan, koagulasi untuk membentuk akumulasi dengan kontrol pH dan konsentrasi ion natrium, serta penguatan kumpulan partikel tanpa nukleasi lebih lanjut. Silika banyak digunakan di industri karena sifat dan morfologinya yang unik, meliputi antara lain : luas permukaan dan volume porinya yang besar, dan kemampuan untuk menyerap berbagai zat seperti air, oli serta bahan radioaktif.

Pada umumnya silika bisa bersifat hidrofobik ataupun hidrofilik sesuai dengan struktur dan morfologinya. (Bagus, 2006).

2.4.2.1 Sifat Fisika dan Kimia Silika Presipitasi

a. Sifat Fisika :

Bentuk	: <i>powder</i>
Warna	: putih
<i>Solubility in water</i>	: 0,012 g/100ml
Kandungan silika	: $\pm 99\%$
Densitas	: 2,634 g/cm ³
<i>Surface area</i>	: 5-100 m ² /g
<i>Spesific gravity</i>	: 2

b. Sifat Kimia :

Silika presipitasi memiliki dua gugus fungsi yang berbeda pada permukaannya, yaitu gugus (Si-OH) dan gugus siloxane (Si-O-Si). Kedua gugus fungsi ini mempengaruhi properti pada permukaan sekaligus aplikasi dari silika presipitasi itu sendiri. Suatu permukaan dengan 5-6 gugus silanol per nm², menghasilkan silika presipitasi yang hidrofilik. Sedangkan gugus siloksan bersifat inert secara kimiawi dan kereaktifannya menghasilkan silika presipitasi dengan permukaan yang beragam.

Sehingga reaksinya dengan organosilanes atau silikon membuatnya bersifat hidrofobik. Kandungan-kandungan dalam silika presipitasi dapat dianalisa dengan berbagai metode. Kandungan silika dapat diketahui secara gravimetri menggunakan *hydrofluoric acid*, analisa zat pengotor berupa logam dapat dilakukan dengan AAS, sedangkan kandungan sulfat dapat diperoleh dengan titrasi potensiometri.

2.5 Ekstraksi

Ekstraksi adalah proses pemisahan suatu zat dari campurannya dengan menggunakan pelarut. Pelarut yang digunakan harus dapat mengekstrak substansi

yang diinginkan tanpa melarutkan material lainnya. Secara garis besar, proses pemisahan secara ekstraksi terdiri dari tiga langkah dasar yaitu :

1. Penambahan sejumlah massa pelarut untuk dikontakkan dengan sampel, biasanya melalui proses difusi.
2. Zat terlarut akan terpisah dari sampel dan larut oleh pelarut membentuk fase ekstrak.
3. Pemisahan fase ekstrak dengan sampel (Wilson, 2000).

Pemisahan zat-zat terlarut antara dua cairan yang tidak saling mencampur antara lain menggunakan alat corong pisah. Ada suatu jenis pemisahan lainnya dimana pada satu fase dapat berulang-ulang dikontakkan dengan fase yang lain, misalnya ekstraksi berulang-ulang suatu larutan dalam pelarut air dan pelarut organik, dalam hal ini digunakan suatu alat yaitu ekstraktor sokhlet. Metode sokhlet merupakan metode ekstraksi dari padatan dengan pelarut cair secara *kontinue*. Alatnya dinamakan sokhlet (ekstraktor sokhlet) yang digunakan untuk ekstraksi *kontinue* dari sejumlah kecil bahan. Istilah-istilah berikut ini umumnya digunakan dalam teknik ekstraksi:

1. Bahan ekstraksi : Campuran bahan yang akan diekstraksi
2. Ekstraktan (cairan penarik) : Pelarut yang digunakan untuk mengekstraksi
3. Pelarut (media ekstraksi) : Cairan yang digunakan untuk melangsungkan ekstraksi
4. Ekstrak : Bahan yang dipisahkan dari bahan ekstraksi
5. Larutan ekstrak : Pelarut setelah proses pengambilan ekstrak
6. Rafinat (residu ekstraksi) : Bahan ekstraksi setelah diambil ekstraknya
7. Ekstraktor : Alat ekstraksi

(Indra Wibawa, 2012).

2.5.1 Ekstraksi Cair-Cair

Pada ekstraksi cair-cair, satu komponen bahan atau lebih dari suatu campuran dipisahkan dengan bantuan pelarut. Ekstraksi cair-cair terutama digunakan apabila pemisahan campuran dengan cara destilasi tidak mungkin dilakukan (misalnya karena pembentukan azeotrop atau karena kepekaannya terhadap panas) atau tidak

ekonomis. Ekstraksi cair-cair selalu terdiri dari sedikitnya dua tahap, yaitu pencampuran secara intensif bahan ekstraksi dengan pelarut dan pemisahan kedua fase cair itu sesempurna mungkin. Pada ekstraksi cair-cair, zat terlarut dipisahkan dari cairan pembawa (diluen) menggunakan pelarut cair. Campuran cairan pembawa dan pelarut ini adalah heterogen, jika dipisahkan terdapat 2 fase yaitu fase diluen (rafinat) dan fase pelarut (ekstrak). Perbedaan konsentrasi zat terlarut di dalam suatu fasa dengan konsentrasi pada keadaan setimbang merupakan pendorong terjadinya pelarutan (pelepasan) zat terlarut dari larutan yang ada. Gaya dorong (*driving force*) yang menyebabkan terjadinya proses ekstraksi dapat ditentukan dengan mengukur jarak sistem dari kondisi setimbang (Indra W.,2012).
Fase rafinat = fase residu, berisi cairan pembawa dan sisa zat terlarut.
Fase ekstrak = fase yang berisi zat terlarut dan pelarut.

Untuk mencapai proses ekstraksi cair-cair yang baik, pelarut yang digunakan memenuhi kriteria sebagai berikut :

- a. kemampuan tinggi melarutkan komponen zat terlarut di dalam campuran
 - b. kemampuan tinggi untuk diambil kembali
 - c. perbedaan berat jenis antara ekstrak dan rafinat lebih besar
 - d. pelarut dan larutan yang akan diekstraksi harus tidak mudah campur
 - e. tidak mudah bereaksi dengan zat yang akan diekstraksi
 - f. tidak merusak alat secara korosi
 - g. tidak mudah terbakar, tidak beracun dan harganya relatif murah
- (Martunus & Helwani, 2004;2005).

2.5.2 Ekstraksi Padat-Cair

Pada ekstraksi padat-cair, komponen yang dapat larut dipisahkan dari bahan padat dengan bantuan pelarut (ekstraktan). Pada ekstraksi ini, ketika bahan ekstraksi dicampur dengan pelarut maka pelarut akan bereaksi dengan bahan padat dan membentuk larutan ekstrak. Larutan ekstrak dengan konsentrasi yang tinggi terbentuk di bagian dalam bahan ekstraksi. Dengan cara difusi akan terjadi kesetimbangan konsentrasi antara larutan tersebut dengan larutan di luar bahan

padat. Syarat yang harus dipenuhi untuk mencapai kecepatan ekstraksi yang tinggi pada ekstraksi padat cair adalah sebagai berikut:

- a. Karena perpindahan massa berlangsung pada bidang kontak antara fase padat dan fase cair, maka bahan itu perlu memiliki permukaan yang seluas mungkin.
- b. Kecepatan alir pelarut sedapat mungkin besar dibandingkan dengan laju alir bahan ekstraksi.
- c. Suhu yang lebih tinggi (viskositas pelarut lebih rendah, kelarutan ekstrak lebih besar) pada umumnya menguntungkan kecepatan ekstraksi.

Ekstraksi padat-cair merupakan suatu proses yang melibatkan perpindahan massa antar fasa. Perbedaan aktivitas kimia antara fasa padatan dan fasa pelarut mencerminkan seberapa jauh sistem berada dari kesetimbangan, sehingga akan menentukan pula laju zat terlarut antar fasa. Proses ini merupakan proses yang bersifat fisik karena komponen terlarut kemudian dikembalikan lagi ke keadaan semula tanpa mengalami perubahan kimiawi (Lucas, 1949).

Dalam proses ekstraksi padat-cair diperlukan kontak yang sangat lama antara pelarut dan padatan. Proses ini paling banyak ditemui di dalam usaha untuk mengisolasi suatu substansi yang terkandung di dalam suatu bahan alam sehingga yang berperan penting dalam menentukan sempurnanya proses ekstraksi ini adalah sifat-sifat bahan alam tersebut dan juga bahan yang akan diekstraksi. Tingkat ekstraksi bahan ditentukan oleh ukuran partikel bahan tersebut. Bahan yang diekstrak sebaiknya berukuran seragam untuk mempermudah kontak antara bahan dan pelarut sehingga ekstraksi berlangsung dengan baik (Sudarmadji, 1996).

Faktor-faktor yang berpengaruh dalam proses ekstraksi antara lain :

- a. Jenis pelarut

Jenis pelarut mempengaruhi senyawa yang tersari, jumlah zat terlarut yang terekstrak dan kecepatan ekstraksi.

- b. Suhu

Secara umum, kenaikan suhu akan meningkatkan jumlah zat terlarut ke dalam pelarut.

- c. Rasio pelarut dan bahan baku

Jika rasio pelarut-bahan baku besar maka akan memperbesar pula jumlah senyawa yang terlarut. Akibatnya laju ekstraksi akan semakin meningkat.

d. Ukuran partikel

Laju ekstraksi juga meningkat apabila ukuran partikel bahan baku semakin kecil. Dalam arti lain, rendemen ekstrak akan semakin besar bila ukuran partikel semakin kecil.

e. Pengadukan

Fungsi pengadukan adalah untuk mempercepat terjadinya reaksi antara pelarut dengan zat terlarut.

f. Lama waktu

Lamanya waktu ekstraksi akan menghasilkan ekstrak yang lebih banyak, karena kontak antara zat terlarut dengan pelarut lebih lama.(Ubay, 2011).

2.6 Membran

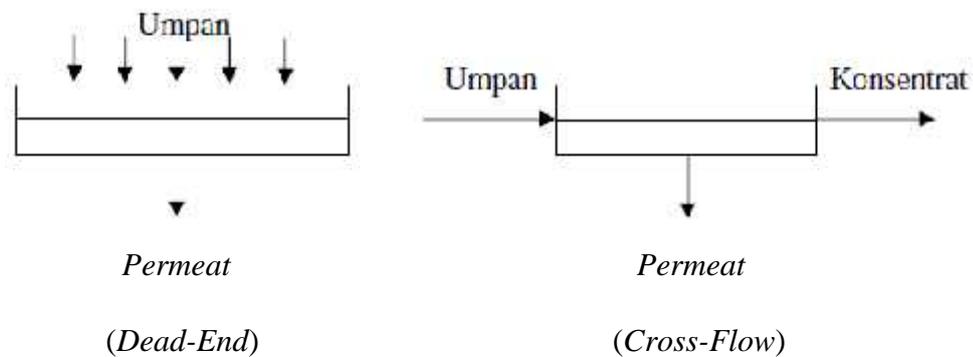
Membran didefinisikan sebagai suatu media berpori, berbentuk film tipis, bersifat semipermeabel yang berfungsi untuk memisahkan partikel dengan ukuran molekuler (spesi) dalam suatu sistem larutan. Spesi yang memiliki ukuran yang lebih besar dari pori membran akan tertahan sedangkan spesi dengan ukuran yang lebih kecil dari pori membran akan lolos menembus pori membran (Kesting, RE, 2000).

Proses pemisahan dengan membran dapat terjadi karena adanya perbedaan ukuran pori, bentuk, serta struktur kimianya. Membran demikian biasa disebut sebagai membran semipermeable, artinya dapat menahan spesi tertentu, tetapi dapat melewatkan spesi yang lainnya. Fasa campuran yang akan dipisahkan disebut umpan (*feed*), hasil pemisahan disebut sebagai *permeat* (Heru Pratomo,2003).

2.6.1 Tipe Aliran Umpan

Pada dasarnya ada dua tipe konfigurasi aliran pada proses pemisahan menggunakan membran yaitu tipe aliran melintas (*Dead-End*) dan aliran silang

(*Cross-Flow*). Perbedaan kedua tipe proses pemisahannya dapat dilihat pada gambar 2 berikut.



Gambar 2. Tipe proses pemisahan

Sumber : Kimura, 1995

Pada filtrasi aliran melintas, umpan dialirkan tegak lurus ke permukaan membran sehingga partikel terakumulasi dan membentuk suatu lapisan pada permukaan membran, hal ini berdampak terhadap penurunan fluks dan rejeksi. Pada tipe aliran silang (*Cross-Flow*), umpan mengalir sepanjang permukaan membran sehingga hanya sebagian yang terakumulasi.

2.6.2 Karakteristik Membran

Untuk memahami proses pemisahan dengan membran, akan ditentukan karakteristik membran yang dalam hubungannya dengan sifat dan struktur membran seperti kandungan air, ukuran pori, jumlah pori, luas membran, dan ketebalan membran.

1. Kandungan air

Kandungan air merupakan tingkat kemampuan polimer untuk menyerap air. Sifat ini ditunjukkan oleh adanya gugus yang bersifat hidrofilik dalam rantai polimer. Polimer yang banyak mengandung gugus hidroksil akan bersifat hidrofilik. Kandungan air ini akan mempengaruhi difusivitas penetrasi melalui membran karena semakin banyak yang terikat dengan membran, akan menyebabkan rantai polimer bebas bergerak, sehingga molekul semakin mudah menembus membran polimer melewati ruang kosong antara rantai polimer dengan rantai lainnya.

2. Ukuran dan Jumlah pori

Pada proses pemisahan menggunakan membran ukuran dan jumlah pori merupakan faktor yang harus dipertimbangkan agar memenuhi standar ultrafiltrasi. Ukuran pori akan menentukan sifat selektifitas membran, yaitu kemampuan dari membran untuk menahan molekul-molekul zat terlarut, sehingga tidak ada yang lolos menembus pori membran. Sedangkan jumlah pori menentukan sifat permeabilitas membran yaitu kemudahan membran untuk melewatkan molekul-molekul air, dimana jika permeabilitas membran yang dihasilkan tinggi, maka membran layak digunakan.

3. Ketebalan Membran

Ketebalan membran merupakan salah satu karakterisasi membran yang diukur untuk mengetahui laju permeasi membran. Ketebalan membran polysulfon diukur dengan menggunakan mikrometer. Ukuran ketebalan membran menurut standar ultrafiltrasi adalah 50-150 (Rautenbach, 1997).

4. Luas Membran

Luas membran yang telah dibuat disesuaikan dengan luas modul membran dari rancangan alat, dimana pengukuran panjang dan lebar membran ini dilakukan secara manual dengan menggunakan mistar.

2.6.3 Klasifikasi Membran

Membran dapat diklasifikasikan ke dalam beberapa kelompok berdasarkan bahan yang digunakan, yaitu :

a. Membran Polimer

Pada dasarnya semua polimer dapat digunakan sebagai penghalang (*barrier*) atau material membran namun sifat fisika dan sifat kimianya sangat berbeda dikarenakan hanya polimer tertentu yang dapat digunakan dalam percobaan. Membran polimer diklasifikasikan menjadi membran berpori dan membran tidak berpori. Membran berpori diaplikasikan pada mikrofiltrasi dan ultrafiltrasi, sedangkan membran nonpori diaplikasikan pada pemisahan gas dan pervation. Faktor utama untuk penentuan pemisahan material pada

membran berpori adalah ukuran pori dan distribusi ukuran pori serta stabilitas kimia dan termal pada membran. Sedangkan pada membran nonpori yang digunakan untuk pemisahan gas/pervaporasi ditentukan oleh performansi membran yaitu pada selektifitas dan fluks. Pada umumnya menggunakan membran asimetrik.

b. Membran Anorganik

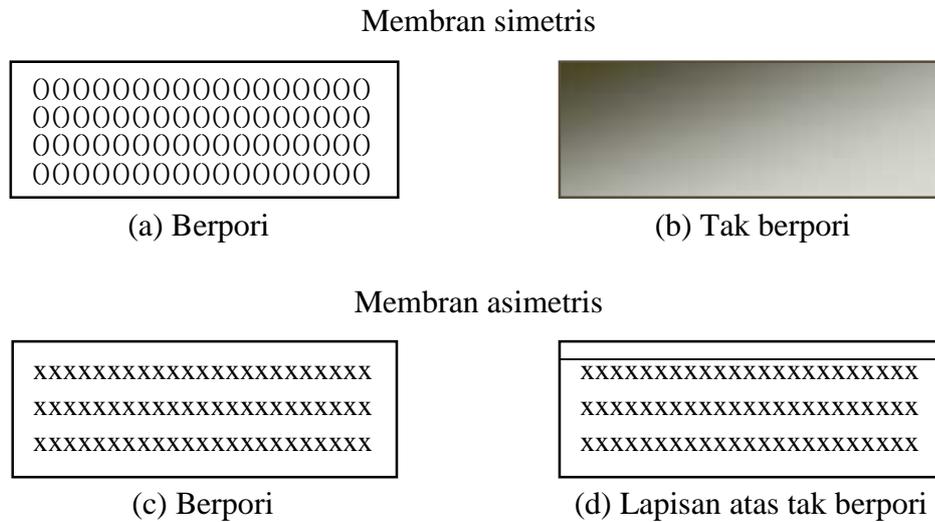
Pada membran anorganik stabilitas kimia dan termalnya berhubungan dengan material polimer. Pembagian tipe membran anorganik dibedakan menjadi 3, yaitu :

1. Membran keramik, dibentuk dengan perpaduan sebuah logam dengan non logam sehingga membentuk oksida, nitrida, atau karbida.
2. Membran gelas (silika, SiO_2), menggunakan teknik *demixed glasses*.
3. Membran metalik, ditentukan dengan sintering bubuk logam, namun penjelasan mengenai membran ini masih terbatas.

c. Membran Biologi

Struktur dan fungsi dari membran biologi sangat berbeda dengan membran sintetik. Membran biologi atau membran sel mempunyai struktur yang sangat kompleks. Karakteristik beberapa membran sel mengandung struktur lipid bilayer.

Jenis-jenis membran dan strukturnya dapat dilihat pada Gambar 3. Berdasarkan strukturnya, membran dibagi menjadi dua jenis yaitu membran simetris dan asimetris. Membran simetris tersusun atas satu macam lapisan (homogen) dengan ketebalan 10-200 μm . Membran jenis ini dapat menahan hampir semua partikel umpan dalam pori-porinya sehingga dapat tersumbat dan menurunkan permeabilitas dengan cepat. Membran asimetris terdiri dari lapisan tipis yang aktif dan beberapa lapisan pendukung yang berpori di bawahnya (heterogen). Ukuran dan kerapatan porinya tidak sama dari bagian atas ke bagian bawah. Ketebalan lapisan tipisnya adalah 0,1-0,5 μm dan lapisan pendukungnya 50-150 μm .



Gambar 3. Membran Berdasarkan Strukturnya

Berdasarkan prinsip pemisahannya, membran digolongkan kepada tiga kelompok, yaitu :

a. Membran berpori (*porous membrane*)

Membran ini digunakan untuk pemisahan partikel besar hingga makromolekul (mikrofiltrasi dan ultrafiltrasi). Ukuran pori akan menentukan sifat pemisahannya, dimana selektifitas yang tinggi dapat diperoleh jika ukuran pori lebih kecil daripada ukuran partikel yang akan dipisahkan.

b. Membran tidak berpori (*dense membrane*)

Membran ini digunakan dalam pemisahan gas dan pervaporasi yang mampu memisahkan campuran senyawa yang memiliki berat molekul relatif sama, misalnya dalam proses pemisahan gas yang dapat memisahkan campuran H_2/N_2 , O_2/N_2 , CO_2/N_2 . Selektifitas pada membran ini terjadi akibat perbedaan kelarutan (*solubility*) atau difusifitas.

c. Membran cair

Pada membran ini proses transpor tidak dipengaruhi oleh membran atau material membran, melainkan oleh molekul pembawa (*carrier*) yang sangat spesifik. Pembawa yang mengandung membran berada di dalam

pori membran. Selektifitas membran bergantung kepada kekhususan molekul pembawa yang digunakan.

Berdasarkan gradien tekanan sebagai daya dorong dan permeabilitasnya, membran dibagi menjadi:

a. Mikrofiltrasi (MF)

Membran ini beroperasi dengan tekanan sekitar 0,1–2 bar dan permeabilitasnya lebih besar dari $50 \text{ L/m}^2 \cdot \text{jam} \cdot \text{bar}$

b. Ultrafiltrasi (UF)

Membran ini beroperasi dengan tekanan berkisar 1-5 bar dan permeabilitasnya $10\text{--}50 \text{ L/m}^2 \cdot \text{jam} \cdot \text{bar}$

c. Nanofiltrasi

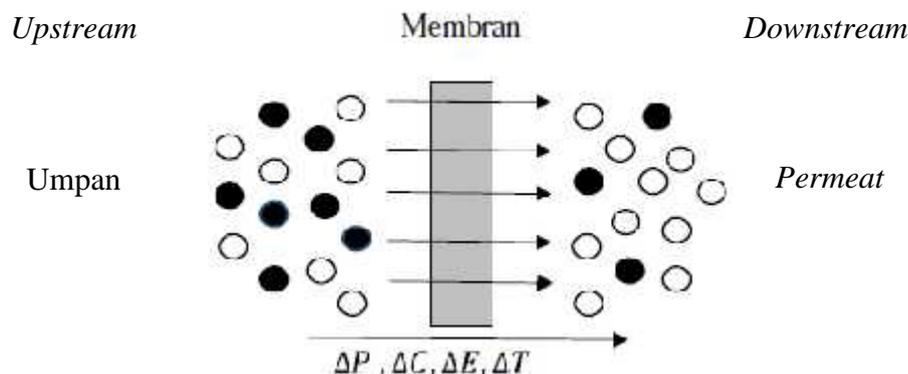
Membran ini beroperasi dengan tekanan berkisar 5–20 bar dan permeabilitasnya mencapai $1,4 - 12 \text{ L/m}^2 \cdot \text{jam} \cdot \text{bar}$

d. *Reverse Osmosis* (RO)

Membran ini beroperasi dengan tekanan berkisar 10–100 bar dan permeabilitasnya mencapai $0,005 - 1,4 \text{ L/m}^2 \cdot \text{jam} \cdot \text{bar}$

2.6.4 Prinsip Pemisahan dengan Membran

Proses pemisahan dengan menggunakan media membran dapat terjadi karena membran mempunyai sifat selektifitas yaitu kemampuan untuk memisahkan suatu partikel dari campurannya. Hal ini dikarenakan partikel memiliki ukuran lebih besar dari pori membran. Untuk lebih jelasnya mengenai proses pemisahan dengan menggunakan membran dapat dilihat pada gambar 4 berikut :



Gambar 4. Proses Pemisahan dengan Membran

Sumber : Mulder, M., 1995

Upstream merupakan sisi umpan terdiri dari bermacam-macam molekul (komponen) yang akan dipisahkan, sedangkan *downstream* adalah sisi *permeat* yang merupakan hasil pemisahan. Pemisahan terjadi karena adanya gaya dorong (*driving force*) sehingga molekul-molekul berdifusi melalui membran yang disebabkan adanya perbedaan tekanan (P), perbedaan konsentrasi (C), perbedaan energi (E), perbedaan temperatur (T).

Faktor-faktor yang berpengaruh dalam proses pemisahan dengan membran meliputi :

- a. Interaksi membran dengan larutan
- b. Tekanan
- c. Temperatur
- d. Konsentrasi polarisasi

Dalam penggunaannya, pemilihan membran didasarkan kepada sifat-sifat sebagai berikut :

- a. Stabil terhadap perubahan temperatur
- b. Mempunyai daya tahan terhadap bahan-bahan kimia
- c. Kemudahan untuk mendeteksi kebocoran
- d. Kemudahan proses penggantian
- e. Efisiensi pemisahan

Prinsip proses pemisahan dengan membran adalah pemanfaatan sifat membran, di mana dalam kondisi yang identik, jenis molekul tertentu akan berpindah dari satu fasa fluida ke fasa lainnya di sisi lain membran dalam kecepatan yang berbeda-beda, sehingga membran bertindak sebagai filter yang sangat spesifik, di mana satu jenis molekul akan mengalir melalui membran, sedangkan jenis molekul yang berbeda akan “tertangkap” oleh membran. *Driving force* yang memungkinkan molekul untuk menembus membran antara lain adanya perbedaan suhu, tekanan atau konsentrasi fluida.

2.6.5 Kinerja Membran

Kemampuan membran dalam menyaring suatu zat atau molekul diketahui dari permeabilitas dan selektifitas membran. Efisiensi membran diketahui melalui permeabilitas, sedangkan kemampuan pemisahan diketahui melalui selektifitas.

1. Permeabilitas

Permeabilitas merupakan kecepatan permeasi diartikan sebagai volume yang melewati membran persatuan luas dalam satuan waktu tertentu dengan gaya penggerak berupa tekanan. Permeabilitas membran dilihat dari fluks. Fluks adalah kecepatan aliran melewati membran dihitung dengan persamaan (2).

$$J = \frac{V}{A \cdot t} \quad \dots (2)$$

Dimana : J = fluks volume (L/m².jam)

t = waktu (jam)

A = luas permukaan membran (m²)

V = volume permeat (L)

Fluks merupakan salah satu parameter kinerja membran yang dipengaruhi oleh beberapa faktor, yaitu parameter operasional seperti konsentrasi umpan, suhu, laju alir, dan tekanan, sifat-sifat fisik larutan umpan, dan faktor desain. Kenaikan konsentrasi umpan menyebabkan fluks akan turun. Perubahan konsentrasi umpan akan merubah harga viskositas, densitas, dan difusifitas larutan umpan. Demikian juga, peningkatan suhu dapat menaikkan fluks baik pada daerah yang dikendalikan oleh tekanan atau yang dikendalikan oleh perpindahan massa. Fluks

dapat juga dinyatakan sebagai koefisien permeabilitas. Nilai permeabilitas untuk membran dalam melewati pelarut. Koefisien permeabilitas untuk membran jenis proses ultrafiltrasi berada pada kisaran $0,5-5 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hari} \cdot \text{bar}$ ($20-200 \text{ L}/\text{m}^2 \cdot \text{jam} \cdot \text{bar}$) (Wenten,1999).

2. Selektivitas

Selektivitas suatu membran merupakan ukuran kemampuan suatu membran menahan atau melewati suatu molekul. Selektivitas membran tergantung pada interaksi antar permukaan dengan molekul, ukuran molekul, dan ukuran pori membran. Selektivitas umumnya dinyatakan oleh satu dari dua parameter, yaitu retensi/rejeksi (R) atau faktor pemisahan (). Menurut Mulder 1996, nilai rejeksi suatu zat padat terlarut (solute) dinyatakan sebagai berikut :

$$R = \left(1 - \frac{C_{permeat}}{C_{umpan}} \right) \times 100\%$$

Dimana : R = persentasi tahanan

$C_{permeat}$ = konsentrasi partikel dalam *permeat*

C_{umpan} = konsentrasi partikel dalam umpan

Nilai R bervariasi antara 0 – 100%, dimana R 100% artinya terjadi pemisahan sempurna, dalam hal ini membran semi permeabel ideal sedangkan nilai R 0% berarti partikel semua lolos dari membran. Suatu fenomena umum yang sering ditemukan dalam suatu proses pemisahan dengan membran, yaitu apabila fluks membran besar maka rejeksi juga akan rendah, demikian pula sebaliknya jika rejeksi tinggi maka fluks juga akan rendah. Biasanya membran yang baik memiliki porositas permukaan yang tinggi (fraksi pori/luas permukaan) dan distribusi ukuran pori yang sesempit mungkin sehingga perlu dilakukan suatu optimasi terhadap perlakuan membran untuk mendapatkan fluks dan rejeksi yang tinggi (Mulder,1996).

Ukuran pori juga berperan dalam menentukan selektivitas membran. Membran yang memiliki ukuran pori kecil akan memberikan tolakan yang lebih besar daripada membran yang mempunyai ukuran pori lebih besar (Mulder, 1991). Wenten (1999) menyatakan bahwa terdapat empat jenis desain membran

yaitu *dead-end*, *cross-flow*, *hybrid dead-end crossflow* dan *cascade*. Sistem *dead-end* arah aliran tegak lurus terhadap membran, mempunyai kelemahan yaitu cenderung mengakibatkan *fouling* yang sangat tinggi karena terbentuknya *cake* di permukaan membran pada sisi umpan. Sedangkan pada sistem *crossflow*, umpan dialirkan arah sejajar dengan permukaan membran. Akibatnya pembentukan *cake* terjadi sangat lambat karena tersapu oleh gaya geser yang disebabkan oleh aliran *crossflow* umpan.

2.6.6 Keunggulan dan Kelemahan Teknologi Membran

Jika dibandingkan dengan teknologi pemisahan lainnya, keunggulan dari teknologi membran antara lain adalah :

- Proses pemisahan dapat dilaksanakan secara berkesinambungan (*continuous*)
- Konsumsi energi umumnya rendah
- Dapat dengan mudah dipadukan dengan teknologi pemisahan lainnya (*hybrid*)
- Umumnya dioperasikan dalam kondisi sedang (bukan pada tekanan dan temperatur tinggi) dan sifat membran mudah untuk dimodifikasi
- Mudah untuk melakukan *up-scaling*
- Tidak memerlukan aditif

Namun demikian, dalam pengoperasiannya, perlu juga diperhatikan hal-hal berikut :

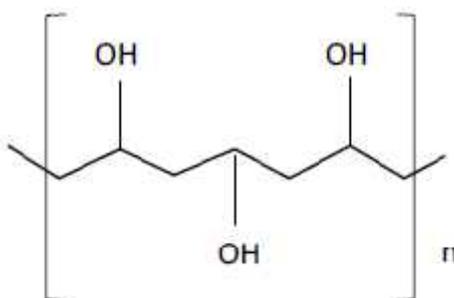
- Penyumbatan/*fouling*
- Umur membran yang singkat
- Selektivitas yang rendah

Fouling atau penyumbatan merupakan masalah yang sangat umum terjadi, yang terjadi akibat kontaminan yang menumpuk di dalam dan permukaan pori membran dalam waktu tertentu. *Fouling* tidak dapat dielakkan, walaupun membran sudah melalui proses pre-treatment. Jenis *fouling* yang terjadi sangat bergantung pada berbagai faktor, termasuk diantaranya kualitas umpan, jenis membran, bahan membran, dan perancangan serta pengendalian proses.

Tiga jenis *fouling* yang sering terjadi pada membran adalah *fouling* akibat partikel, *biofouling*, dan *scaling*. Kontaminasi ini menyebabkan perlunya beban kerja lebih tinggi, untuk menjamin kapasitas membran yang berkesinambungan. Pada titik tertentu, beban kerja yang diterapkan akan menjadi terlalu tinggi, sehingga proses tidak lagi ekonomis. *Fouling* dapat diminimalisasi dengan cara menaikkan pH sistem, menerapkan sistem *backwash*, serta penggunaan zat disinfektan untuk mencegah bakteri yang dapat menyerang membran. Sedangkan cara untuk menyingkirkan *fouling* adalah dengan *flushing* atau *chemical cleaning*.

2.7 Polivinil Alkohol

Polivinil Alkohol (PVA) merupakan polimer yang sangat menarik karena memiliki karakter yang sesuai untuk aplikasi dalam bidang farmasi dan biomedis. Polimer ini paling umum digunakan karena salah satu sifatnya yaitu hidrofilik. Sifat mekanik dari PVA merupakan sifat yang menarik terutama dalam preparasi hidrogel. PVA memiliki struktur kimia yang sederhana dengan gugus hidroksil yang tidak beraturan. Monomernya yaitu vinil alkohol yang tidak berada dalam bentuk stabil, tetapi berada dalam keadaan tautomer dengan asetaldehid (Wang, 2004). Struktur PVA dapat dilihat pada gambar 5.



Gambar 5. Struktur Polivinil Alkohol

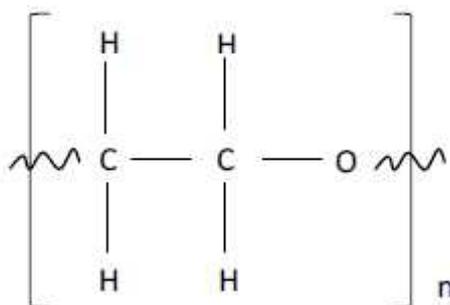
Menurut penelitian Irwan Noezar (2008) mengenai pembuatan membran PVA, membran tersebut memiliki sifat yang sangat mudah berinteraksi dengan air. Hal ini disebabkan karena gugus fungsional yang dimilikinya berupa gugus OH- sehingga membran bersifat hidrofilik. Molekul-molekul air akan berinteraksi dengan membran melalui pembentukan ikatan hidrogen. Gugus hidroksil yang terdapat pada rantai polimer akan menyebabkan membran PVA bersifat Polar.

Sifat Hidrofilik dan kepolaran membran akan menentukan selektivitas dan fluks membran.

2.8 Polietilen Glikol

Polietilen Glikol merupakan adalah molekul sederhana dengan struktur molekul liner atau bercabang. Pada suhu ruang, PEG dengan bobot molekul dibawah 700 berbentuk cair, sedangkan yang memiliki bobot 700-900 berbentuk semi padat, dan PEG yang memiliki bobot 900-1000 berbentuk padatan. Pelarut dalam air dan beberapa pelarut organik seperti toluene, aseton, metanol, dan metil klorida (Fadillah, 2003).

PEG secara dagang dibuat dari hasil reaksi antara etilena oksida dengan air atau reaksi antara etilena glikol dengan sejumlah kecil katalis natrium klorida, dan jumlah etilen glikol menentukan bobot molekul PEG. Struktur dari PEG dapat dilihat pada gambar 6.



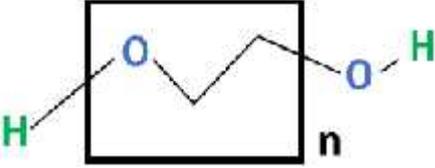
Gambar 6. Struktur Polietilen Glikol

Penambahan bahan aditif pada membran berguna untuk meningkatkan atau memodifikasi sifat-sifat mekanik, kimia, dan fisik membran (Kim dkk, 1989). PEG merupakan salah satu diantara zat aditif yang sering ditambahkan pada pembuatan membran yang berfungsi sebagai porogen untuk meningkatkan keteraturan bentuk pori-pori pada membran sehingga struktur pori lebih rapat dan membran yang dihasilkan semakin bagus. Dalam memodifikasi membran, PEG ini berfungsi sebagai zat aditif untuk meningkatkan absorpsi dan disolusi suatu zat aktif yang sukar larut dalam air. Bahan material polimer seperti PES mempunyai kelarutan yang kecil dalam air, sehingga akan mengakibatkan menurunnya aliran

water flux karena adanya penyumbatan pada area pori-pori membran selama proses filtrasi (Shargel dkk, 1999).

PEG adalah senyawa hasil kondensasi dari oksietilen dan air dengan rumus molekul $H(OCH_2CH_2)_nOH$, dimana n merupakan bilangan (jumlah) rata-rata pengulangan grup oksietilen mulai dari 4 sampai 180. Bilangan yang mengiringi dibelakang PEG menunjukkan berat molekul rata-rata dari pada PEG, seperti PEG dengan $n = 80$ akan mempunyai berat molekul rata-rata sekitar 3500 Dalton dan dicantumkan sebagai PEG 3500. Sedangkan senyawa dengan berat molekul rendah terdiri dari $n = 2$ sampai $n = 4$ seperti *diethylene glycol*, *triethylene glycol*, dan *tetraethylene glycol*, merupakan senyawa-senyawa murni. Senyawa dengan berat molekul rendah sampai 700 bersifat cairan kental, tidak berwarna, tidak berbau dengan titik beku $-10^\circ C$ (*diethylene glycol*), sementara senyawa-senyawa hasil polimerisasi dengan berat molekul yang lebih tinggi yaitu sampai 1000 berbentuk padat seperti lilin dengan titik didih mencapai $67^\circ C$ untuk $n = 180$. Sifat-sifat fisika PEG dapat dilihat pada Tabel 4 (Wikipedia, 2007). Keistimewaan dari PEG adalah senyawa tersebut bersifat larut dalam air (Chou dkk, 2007). PEG juga larut dalam berbagai pelarut organik dari golongan hidrokarbon aromatik, seperti metanol, benzen, *dichlorometane* dan tidak larut dalam dietil eter dan heksan. Sifat-sifat lain daripada PEG adalah merupakan senyawa yang tidak beracun, netral, tidak mudah menguap dan tidak iritasi. Pelarut PEG banyak digunakan sebagai emulsifier dan detergen, *humectants*, dan pada bidang farmasi. Berikut ditampilkan pada Tabel 4 karakteristik PEG :

Tabel 4. Sifat-sifat Fisika dan Kimia PEG

PEG (<i>Polyethylene glycol</i>)	
	
Nama Kimia	<i>Polyethylene glycol</i>
Rumus kimia	$C_{2n}H_{4n+6}O_{n+2}$
Berat molekul	$44n + 62$ g/mol
Bilangan CAS	[25322-68-3]
Densitas	1,1 – 1,2 g/cm
Titik cair	104
Titik lebur	580
Titik api	182 – 287

Semakin besar nilai berat molekul PEG maka akan semakin padat PEG tersebut dan sebaliknya. PEG berdasarkan molekulnya dibagi menjadi : PEG 200, 400, 600, 1000, 1500, 1540, 3350, 4000, 6000, 8000 dan diatas 100.000 sampai 300.000. PEG dengan berat molekul dibawah 1000 berupa cairan jernih tidak berwarna, PEG dengan berat molekul 1000–1500 berupa semi padat. PEG 3000–20.000 berupa padatan semi kristalin, dan diatas 100.000 berupa resin pada suhu kamar. Jadi PEG semakin meningkat kekerasannya dengan bertambah besarnya berat molekul. Umumnya PEG dengan berat molekul 1500–2000 yang digunakan untuk pembuatan dispersi padat. Sedangkan untuk PEG dibawah 1500 digunakan dalam dispersi cair (Leuner dan Dressman, 2000).

2.9 Scanning Electron Microscopy (SEM)

Scanning Electron Microscope (SEM) merupakan sebuah tipe mikroskop elektron yang menggambarkan permukaan sampel melalui proses *scan* dengan menggunakan pancaran energi yang tinggi dari elektron dalam suatu pola *scan raster*. SEM digunakan untuk mengamati morfologi suatu bahan dengan prinsip kerja sifat gelombang dari elektron yaitu difraksi pada sudut yang sangat kecil. Penggunaan SEM sebagai salah satu mikroskop elektron didasarkan pada fakta

bahwa alat ini dapat digunakan untuk mengamati dan mengkarakterisasi bahan dengan skala mikrometer (μm) hingga nanometer (nm).

Dalam SEM lensa yang digunakan adalah suatu lensa elektromagnetik, yakni medan magnet dan medan listrik, yang dibuat sedemikian rupa sehingga elektron yang melewatinya dibelokkan seperti cahaya oleh lensa elektromagnetik tersebut. Sebagai pengganti sumber cahaya dipergunakan suatu pemacu elektron (*electron gun*), yang berfungsi sebagai sumber elektron yang dapat menembaki elektron yang berenergi tinggi, biasanya antara 20 KeV-200 KeV, terkadang sampai 1 MeV. Analisa SEM pada membran yaitu untuk melihat morfologi permukaan membran, ukuran pori. Permukaan membran dan ukuran pori mempengaruhi kinerja membran dalam filtrasi suatu bahan.

2.10 Spektrofotometri Serapan Atom

Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) atau *Atomic Absorption Spectroscopy* (AAS) adalah suatu alat yang digunakan pada metode analisis untuk penentuan unsur-unsur logam dan metalloid yang pengukurannya berdasarkan penyerapan cahaya dengan panjang gelombang tertentu oleh atom logam dalam keadaan bebas (Skoog, 2000). Metode ini sangat tepat untuk analisis zat pada konsentrasi rendah. Teknik ini juga memiliki kelebihan dibandingkan dengan metode spektroskopi emisi konvensional. Selain dengan metode serapan atom, unsur-unsur dengan energi eksitasi rendah dapat juga dianalisis dengan fotometri nyala, tetapi fotometri nyala tidak cocok untuk unsur-unsur dengan energi eksitasi tinggi. Fotometri nyala memiliki range ukur optimum pada panjang gelombang 400–800 nm, sedangkan AAS memiliki *range* ukur optimum pada panjang gelombang 200–300 nm (Skoog, 2000).

2.10.1 Prinsip Kerja Spektrofotometri Serapan Atom

Metode AAS berprinsip pada adsorpsi cahaya oleh atom. Atom-atom menyerap cahaya tersebut pada panjang gelombang tertentu, tergantung pada sifat unsurnya. Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) meliputi absorpsi sinar oleh atom-atom netral unsur logam yang masih berada dalam keadaan dasarnya

(*ground state*). Sinar yang diserap biasanya ialah sinar ultra violet dan sinar tampak. Prinsip Spektrometri Serapan Atom (SSA) pada dasarnya sama seperti absorpsi sinar oleh molekul atau ion senyawa dalam larutan.

Hukum absorpsi sinar (Lambert-Beer) yang berlaku pada spektrofotometer absorpsi sinar ultra violet, sinar tampak maupun infra merah, juga berlaku pada Spektrometri Serapan Atom (SSA). Perbedaan analisis Spektrometri Serapan Atom (SSA) dengan spektrofotometri molekul adalah peralatan dan bentuk spektrum absorpsinya.