

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Membran

Membran berasal dari bahasa Latin “membrana” yang berarti kulit kertas. Saat ini kata “membran” telah diperluas untuk menggambarkan suatu lembaran tipis fleksibel atau film, bertindak sebagai pemisah selektif antara dua fase karena bersifat semipermeabel (Wenten, 2000).

Membran merupakan suatu lapisan tipis yang memisahkan dua fasa dan bertindak sebagai pembatas selektif terhadap perpindahan materi. Membran tidak hanya bertindak sebagai material yang pasif, tetapi lebih tepat dianggap sebagai material fungsional. Operasi membran merupakan suatu operasi yang membagi umpan menjadi dua aliran yaitu permeat yang berisi material-material yang dapat melalui membran dan retentat yang merupakan material yang tidak mampu melewati membran. Operasi membran dapat digunakan untuk memekatkan atau memurnikan larutan atau suspensi (pelarut zat terlarut atau pemisahan partikel) dan untuk memisahkan suatu campuran (Bungay, et al., 1983). Pemisahan berdasarkan membran berpotensi penting karena lebih sedikit energi yang digunakan dan lebih ekonomis dibandingkan dengan teknologi pemisahan lainnya. Salah satu kemajuan terbaru dalam pemisahan berdasarkan membran satu diantaranya adalah pervaporasi.

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., 2000).

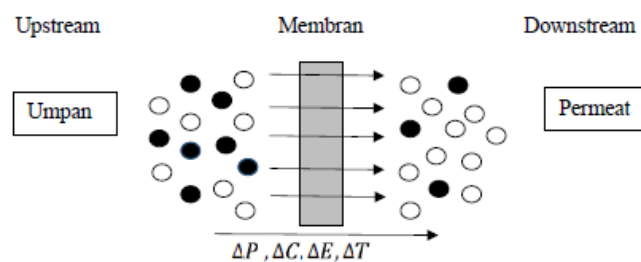
(Mulder, 1991) menyatakan bahwa membran merupakan suatu selaput tipis semipermeabel yang berfungsi sebagai rintangan (barrier) yang bersifat selektif di antara dua fasa, sehingga hanya komponen tertentu yang dapat menembus membran sedangkan komponen lainnya akan tertahan. Spesi utama

yang ditolak oleh membran disebut retentate (retentat) atau solute, sementara spesi yang dilewati membran biasanya disebut permeate (permeat) atau solvent.

Kemampuan membran dalam pemisahan komponen suatu campuran dipengaruhi oleh sifat fisika dan kimia dari membran dan komponen tersebut. Proses pemisahan membran melibatkan umpan cair atau gas dan proses perpindahan di membran dapat terjadi dengan adanya gaya penggerak (driving force). Gaya penggerak di dalam membran diperoleh dengan menurunkan aktivitas komponen yang dipisahkan pada bagian permeasi. Hal ini didapatkan dengan menurunkan tekanan parsial komponen sampai di bawah tekanan uap jenuhnya. Penurunan tekanan ini dapat dilakukan dengan menggunakan gas inert atau pompa vakum pada bagian permeat (Kujawski, 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).

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 berikut :



Gambar 1. Proses Pemisahan dengan Membran

Sumber : Mulder, 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 (ΔP), perbedaan konsentrasi (ΔC), perbedaan energi (ΔE), perbedaan temperature (ΔT).

Menurut Mulder (1996), *driving force* pada pemisahan menggunakan membran ada 4 macam. Kinerja (*performance*) instalasi membran tergantung pada jenis *driving force* yang digunakan. Macam – macam aplikasi pemisahan dengan membran berdasarkan *driving force* dan kinerja instalasinya antara lain:

1. *Driving force* gradien tekanan (ΔP)

Menurut Mulder (1996), aplikasi penggunaan antara lain : mikrofiltrasi, ultrafiltrasi, nanofiltrasi, *reverse osmosis*.

2. *Driving force* gradien Konsentrasi (ΔC)

Aplikasi penggunaan : pervaporasi, permeasi gas, permeasi uap, dialisis, dialisis – difusi.

3. *Driving force* gradien Temperatur (ΔT)

Menurut Mulder (1996), aplikasi penggunaan: thermo-osmosis, distilasi membran. Performance instalasi berupa fluks (J) dan selektivitas (α).

4. *Driving force* gradien Potensial Listrik (ΔE)

Menurut Mulder (1996), aplikasi penggunaan : elektrodialisis, elektro-osmosis, membran-elektrolisis. Kinerja (*performance*) instalasi berupa fluks (J) dan selektivitas (α).

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

1. Interaksi membran dengan larutan
2. Tekanan
3. Temperature, dan

4. Konsentrasi polarisasi

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

1. Stabil terhadap perubahan temperatur
2. Mempunyai daya tahan terhadap bahan-bahan kimia
3. Kemudahan untuk mendeteksi kebocoran
4. Kemudahan proses penggantian
5. 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. Driving force ini dapat dipicu antara lain dengan penerapan tekanan tinggi, atau pemberian tegangan listrik.

Terdapat dua faktor yang menentukan efektivitas proses filtrasi dengan membran yaitu faktor selektivitas dan faktor produktivitas. Selektivitas adalah keberhasilan pemisahan komponen, dinyatakan dalam parameter Retention (untuk sistem larutan), atau faktor pemisahan $[\alpha]$ (untuk sistem senyawa organik cair atau campuran gas). Produktivitas didefinisikan sebagai volume/massa yang mengalir melalui membran per satuan luas membran dan waktu, dan dinyatakan dalam parameter fluk. Nilai selektivitas dan produktivitas sangat bergantung pada jenis membran.

2.2 Klasifikasi Membran

(Pangarkar, 2009) menyatakan bahwa membran yang ideal harus terdiri dari lapisan kulit yang sangat tipis tidak berpori (dense layer) yang didukung oleh lapisan penyangga (support layer) yang tidak berpori. Pemilihan membran

berstruktur asimetri ini bertujuan untuk memperoleh selektivitas yang tinggi dari membran tak berpori dan laju permeasi yang tinggi pada membran berpori.

Klasifikasi membran secara ringkas terdapat pada Tabel 1.

Tabel 1. Klasifikasi membran berdasarkan proses

Proses	Ukuran pori	Gaya dorong	Tipe membran
Mikrofiltrasi	0.1–10 μm mikropartikel	Perbedaan tekanan (0.5–2 bar)	Pori
Ultrafiltrasi	1–100 nm makromolekul	Perbedaan tekanan (1–10 bar)	Mikropori
Nanofiltrasi	0.5 – 5 nm	Perbedaan tekanan (10–25 bar)	Mikropori
Osmosis balik	< 1 nm	Perbedaan tekanan (10–100 bar)	Tidak berpori
Dialisis	< 1 nm	Perbedaan konsentrasi	Tidak berpori atau Mikropori
Elektrodialisis	< 1 nm	Perbedaan potensial listrik	Tidak berpori atau Mikropori
Pervaporasi	< 1 nm	Perbedaan konsentrasi	Tidak berpori
Permeasi gas	< 1 nm	Perbedaan tekanan parsial (1–100 bar)	Tidak berpori

Sumber : koros, et al, 1996

2.2.1 Berdasarkan Material membran

Berdasarkan material asal, membran dikelompokkan menjadi dua, yaitu membran alami dan sintetik.

1. Membran alam adalah membran yang terdapat pada jaringan tubuh makhluk hidup yang berfungsi untuk melindungi sel dari pengaruh lingkungan dan membantu proses metabolisme dengan sifat permeabilitasnya.

2. Membran sintetik dibuat sesuai dengan kebutuhan dan sifatnya disesuaikan dengan membran alami. Membran sintetik dibagi lagi menjadi membran organik dan membran anorganik. Beberapa contoh membran sintetik adalah membran yang terbuat dari polimer seperti selulosa nitrat, selulosa asetat, selulosa triasetat, polipropilena, polietilena, poliamida, polisulfonat, dan poli (eter sulfonat).

2.2.2 Berdasarkan Geometri Pori

Berdasarkan geometri porinya, membran dibedakan atas membran asimetrik dan simetrik (Gruenwedel dan Whitaker, 1987).

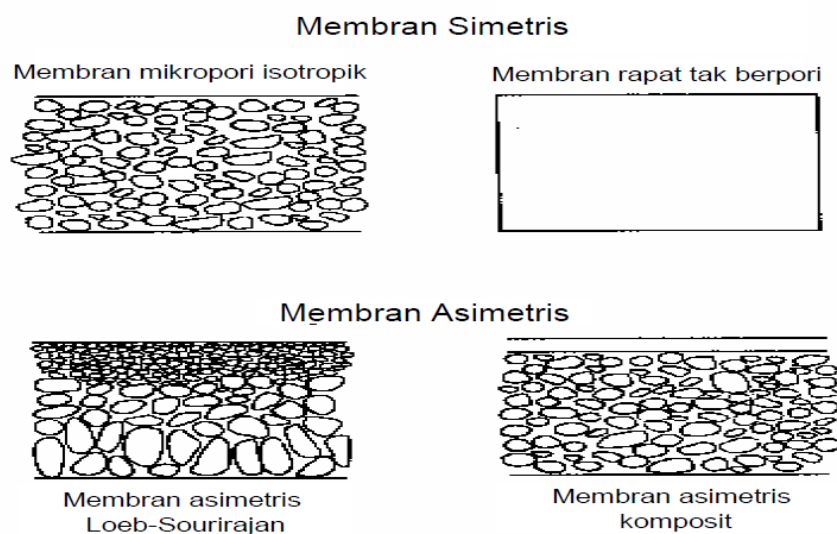
1. Membran simetrik

Membran ini mengandung pori dengan ketebalan 10-200 μm . Membran ini memiliki struktur pori yang homogen di seluruh bagian membran. Jenis membran ini kurang efektif karena memungkinkan lebih cepat terjadinya penyumbatan pori dan mengakibatkan fouling atau penyumbatan pori pada penggunaannya (Mulder, 1996). Pembuatan membran dilakukan pada ruangan tertutup yang jenuh dengan pelarut. Agar konsentrasi pelarut terjaga tetap, penambahan pelarut dilakukan dengan lambat sehingga struktur membran yang diperoleh memiliki pori yang seragam dan homogen. Gambar 2 menunjukkan penampang lintang membran simetrik.

2. Membran asimetrik

Membran asimetris merupakan membran yang memiliki struktur dan ukuran pori tidak seragam. Bagian atas membran (lapisan aktif) memiliki pori berukuran kecil dan rapat, dengan ketebalan lapisan 0,1-1 μm . Sedangkan bagian bawah membran (lapisan penyangga atau pendukung) memiliki pori yang berukuran besar, dengan ketebalan 1-150 μm . Membran asimetrik menghasilkan selektivitas yang lebih tinggi disebabkan oleh rapatnya lapisan atas membran dan mempunyai kecepatan permeasi yang tinggi karena tipisnya membran. Tingginya laju filtrasi pada membran asimetrik ini disebabkan

mekanisme penyaringan permukaan. Partikel yang ditolak tertahan pada permukaan membran (Mulder, 1996). Tingkat pemisahan membran asimetrik jauh lebih tinggi dari pada membran simetrik pada ketebalan yang sama. Hal ini disebabkan karena pada membran simetrik, partikel yang melewati pori akan menyumbat pori-pori membran sehingga penyaringan membran menurun drastis (Mulder, 1996). Gambar 2 menunjukkan penampang lintang membran asimetri.



Gambar 2. Penampang membran simetris dan asimetris

Sumber : Mulder, 1996

2.2.3 Berdasarkan Bentuknya

1. Membran datar

Membran ini memiliki bentuk melebar dan penampang lintang yang besar. Ada beberapa macam membran datar, antara lain membran datar yang terdiri atas satu lembar, membran datar bersusun yang terdiri atas beberapa lembar yang disusun bertingkat dengan menempatkan pemisah antara dua membran yang berdekatan, dan membran spiral bergulung, yang disusun bertingkat dan digulung dengan pipa sentral membentuk spiral.

2. Membran tubular

Terdapat tiga macam membran tubular, yaitu membran serat berongga (diameter <0.5 mm), membran kapiler (diameter $0.5\text{--}5.0$ mm), dan membran tubular (diameter >5 mm).

2.2.4 Berdasarkan Fungsinya

1. Membran mikrofiltrasi

Membran ini digunakan untuk pemisahan antarpartikel (bakteri, ragi) dan berfungsi untuk menyaring makromolekul $>500,000$ g/mol atau partikel berukuran $0.1\text{--}10.0$ μm . Tekanan yang digunakan $0.5\text{--}2.0$ bar. Tekanan osmotik diabaikan polarisasi konsentrasi tidak diperhitungkan. Membran ini memiliki struktur asimetrik dan simetrik. Pada membran mikrofiltrasi, garam-garam tidak dapat direjeksi oleh membran. Proses filtrasi dapat dilaksanakan pada tekanan relatif rendah yaitu di bawah 2 bar. Membran mikrofiltrasi dapat dibuat dari berbagai macam material baik organik maupun anorganik. Membran anorganik banyak digunakan karena ketahanannya pada suhu tinggi. Beberapa teknik yang digunakan untuk membuat membran antara lain sintering, track atching, stretching, dan phase inversion (Wenten, 2000).

2. Membran ultrafiltrasi

Membran ini digunakan untuk pemisahan antar molekul dan berfungsi untuk menyaring makromolekul >5000 g/mol atau partikel berukuran $0.001\text{--}0.100$ μm . Tekanan yang digunakan $1.0\text{--}3.0$ atm. Tekanan osmotik diabaikan dan polarisasi konsentrasi juga tidak diperhitungkan. Membran ini memiliki struktur asimetrik.

3. Membran nanofiltrasi

Kelompok membran intermediate yang berada di antara membran ultrafiltrasi dan reverse osmosis yang memisahkan partikel berukuran $0.0005\text{--}0.005$ μm .

4. Membran osmosis – balik

Fungsi membran ini adalah untuk menyaring garam-garam organik >50 g/mol atau partikel berukuran 0.0001–0.001 μm . Tekanan yang digunakan yaitu 8.0–12.0 atm. Membran osmosis balik digunakan untuk memisahkan zat terlarut yang memiliki berat molekul yang rendah seperti garam anorganik atau molekul organik kecil seperti glukosa dan sukrosa dari larutannya. Membran yang lebih dense (ukuran pori lebih kecil dan porositas permukaan lebih rendah) dengan tahanan hidrodinamik yang lebih besar diperlukan pada proses ini. Hal ini menyebabkan tekanan operasi pada osmosis balik akan sangat besar untuk menghasilkan fluks yang sama dengan proses mikrofiltrasi dan ultrafiltrasi. Untuk itu pada umumnya, padat serta matriks penyokong dengan tebal 50 sampai 150 μm . Tahanan ditentukan oleh lapisan atas yang rapat (Wenten, 2000).

5. Membran dialisis

Fungsi membran ini adalah untuk memisahkan larutan koloid yang mengandung elektrolit dengan bobot molekul kecil. Zat terlarut pada larutan yang konsentrasinya tinggi akan menembus membran ke arah larutan yang konsentrasinya rendah. Jadi, konsentrasi merupakan gaya pendorong.

6. Membran elektrodialisis

Fungsi membran ini adalah untuk memisahkan larutan dengan membran melalui pemberian muatan listrik. Yang menjadi gaya pendorong adalah gaya gerak listrik.

2.2.5 Berdasarkan struktur dan prinsip pemisahannya

1. Membran berpori

Membran jenis ini memiliki ruang terbuka atau kosong, terdapat berbagai macam jenis pori dalam membran. Pemisahan menggunakan membran ini berdasarkan ukuran pori. Selektivitas ditentukan lewat hubungan antara ukuran pori dan ukuran partikel yang dipisahkan.

Jenis membran ini biasanya digunakan untuk pemisahan mikrofiltrasi dan ultrafiltrasi. Berdasarkan ukuran kerapatan pori, membran dapat dibagi menjadi tiga, yaitu :

- a. Makropori : membran dengan ukuran pori > 50 nm,
- b. Mesopori : membran dengan ukuran pori antara $2 - 50$ nm,
- c. Mikropori : membran dengan ukuran pori < 2 nm (Mulder, 1996).

2. Membran non-pori

Membran ini digunakan pada pemisahan campuran dengan ukuran partikel komponen yang hampir sama. Membran non-pori berupa lapisan tipis dengan ukuran pori kurang dari $0,001 \mu\text{m}$ dan kerapatan pori rendah. Pemisahan terjadi karena adanya perbedaan kelarutan dan/atau difusivitas masing-masing komponen campuran. Sifat intrinsik material membran mempengaruhi selektivitas dan permeabilitas. Membran ini dapat memisahkan spesi yang memiliki ukuran sangat kecil yang tidak dapat dipisahkan oleh membran berpori. Membran non-pori digunakan untuk pemisahan gas dan pervaporasi, jenis membran dapat berupa membran komposit atau membran asimetrik, pemisahannya berdasarkan pada kelarutan dan perbedaan kecepatan difusi dari partikel (Mulder, 1996).

3. Carrier Membran (membran pembawa)

Mekanisme perpindahan massa pada membran jenis ini tidak ditentukan oleh membran (atau material dari membran) tetapi ditentukan oleh molekul pembawa yang spesifik yang memudahkan perpindahan spesifik terjadi. Ada dua konsep mekanisme perpindahan dari membran jenis ini yaitu : carrier tidak bergerak di dalam matriks membran atau carrier bergerak ketika dilarutkan dalam suatu cairan. Permselectivitas terhadap suatu komponen sangat tergantung pada sifat molekul carrier. Selektivitas yang tinggi dapat dicapai jika digunakan carrier khusus. Komponen yang akan dipisahkan dapat berupa gas atau cairan, ionik atau non-ionik.

2.3 Membran *Cellulose Nitrate*

Membran *Cellulose Nitrate* dikembangkan oleh Loeb-Sourirajan sekitar tahun 1950an (Baker, 2004). Membran ini telah banyak tersedia secara komersil. Membran yang terbentuk dari polimer sintetik ini bersifat hidrofilik, murah, cenderung tidak bermasalah terhadap penyerapan maupun penyumbatan dan memiliki fluks tinggi.

Selulosa memiliki tiga gugus hidroksil per residu anhidroglukosa, sehingga dapat dilakukan reaksi-reaksi seperti esterifikasi, esterifikasi dan lain-lain. Bentuk esterifikasi selulosa dengan menggunakan anhidrida asam nitrat menghasilkan *cellulose nitrate* (CN). Membran *cellulose nitrate* adalah membran yang dihasilkan dari selulosa ester anorganik turunan selulosa dengan asam nitrat. Bahan kimia pembuatan membran *cellulose nitrate* yaitu asam nitrat dan asam sulfat. Membran *cellulose nitrate* merupakan polimer yang bersifat hidrofilik, ester organik selulosa yang berupa padatan tidak berbau, tidak beracun, tidak berasa, yang berwarna putih yang dibuat dengan mereaksikan selulosa dengan asam nitrat anhidrat dengan bantuan asam sulfat sebagai katalis (Kroschiwitch, 1990).

Cellulose nitrate digunakan untuk bahan baku cat plastik, bahan peledak, plastik cetakan, film fotografi, penyalut (*coating*), dan rayon (Brady dan Clausser, 1991).



Gambar 3. Selulosa Nitrat

Keuntungan *cellulose nitrate* sebagai material membran adalah hidrofilik, sehingga mempunyai ketahanan yang baik terhadap terjadinya *fouling* terutama terhadap protein dan lemak. Membran *cellulose nitrate* juga relatif tahan terhadap natrium hipoklorat yang banyak digunakan sebagai bahan pembersih dan sanitasi (Scott dan Hughes, 1996). Membran ini relatif mudah untuk manufaktur dan bahan mentahnya merupakan sumber yang dapat diperbarui (Wenten, 1999).

Kerugian dari membran ini adalah kecendrungan terjadinya hidrolisis pada kondisi pH dibawah 3 dan diatas 7 dan suhu yang melebihi 30-35°C. Membran jenis ini mudah didegradasi oleh mikroorganisme (Scott dan Hughes, 1996). Kelemahan lainnya dari membran *cellulose nitrate* ini adalah resistensinya yang lemah terhadap klorin (Wenten, 1999).

Sifat/gunanya :

1. Mudah terbakar sehingga dipakai sebagai bahan peledak
2. Digunakan untuk pembuatan seluloid (film). Caranya, apabila *cellulose nitrate* dilarutkan dalam kamfer, maka terbentuk seluloid. Nitrat dilarutkan dalam kamfer, maka terbentuk seluloid. Membran *cellulose nitrate* yang digunakan berpori 0,1µm dengan diameter 47 mm.

2.4 Teknologi Pervaporasi

Pervaporasi adalah proses membran dimana cairan murni atau campuran cairan kontak dengan membran di sisi umpan pada tekanan atmosferik sedangkan aliran permeat diambil sebagai uap karena sisi permeat memiliki tekanan uap yang lebih rendah (Mulder, 1996).

Campuran umpan cair bersentuhan dengan salah satu sisi membran; permeat diambil sebagai uap dari sisi lainnya. Perpindahan melalui membran diinduksi oleh perbedaan tekanan uap antara larutan umpan dan uap permeat. Perbedaan tekanan uap ini dapat dijaga dalam beberapa cara. Pada skala laboratorium, pompa vakum biasanya digunakan untuk menciptakan kondisi vakum di sisi permeat sistem. Pada skala industri, vakum permeat paling

ekonomis dicapai dengan mendinginkan uap permeat hingga terkondensasi; kondensasi secara spontan menciptakan vakum parsial (Baker, 2004).

Pervaporasi merupakan proses pemisahan yang mengontakkan campuran larutan secara langsung dengan salah satu sisi dari membran (upstream side), sedangkan produknya yaitu permeat atau pervaporat, dikeluarkan dalam fasa uap dari sisi membran yang lain (downstream side) (Bungay, et al., 1983).

Pervaporasi merupakan salah satu proses pemisahan dengan membran (permeasi) yang diikuti oleh proses evaporasi. Istilah pervaporasi pertama kali dikenalkan oleh Kober (1917) pada tahun 1917 untuk menggambarkan percobaan dialisis di laboratorium (Pangarkar, 2009). Kober menemukan fenomena bahwa cairan di dalam kantong koloid akan terevaporasi walaupun kantong dalam kondisi tertutup rapat. Melalui penelitian lebih lanjut, ia akhirnya menyimpulkan bahwa yang dikeluarkan oleh membran adalah uap dari larutan. Fenomena ini kemudian diterminologikan dengan pervaporasi.

Pervaporasi melibatkan: (1) umpan berupa komponen murni dan campuran homogen yang pada tekanan atmosfer memiliki fasa cair dan (2) permeat yang akan dipisahkan dalam bentuk uap sebagai akibat tekanan yang sangat rendah pada sisi permeat. Umpan yang akan dipisahkan dikontakkan dengan permukaan membran, sementara permeat dikeluarkan dalam bentuk uap pada sisi berlawanan menuju vakum lalu didinginkan (Kujawski, 2000). Sehingga, pada proses ini terjadi perubahan fasa komponen terpermeasi dari fasa cair ke fasa uap.

Aplikasi proses pervaporasi dalam bidang kimia diantaranya untuk: (1) proses dehidrasi campuran alkohol-air, organik-air, dan sistem air dan hidrokarbon terklorinasi; (2) pemisahan senyawa organik dari air; (3) pemisahan campuran organik-organik; (4) pemisahan produk yang rentan terhadap panas. Aplikasi lain yang cukup penting adalah untuk pemisahan campuran dengan titik didih berdekatan dan campuran azeotrop.

Pada umumnya selektifitas pervaporasi adalah tinggi, proses pervaporasi sering digunakan untuk memisahkan campuran yang tidak tahan panas dan campuran yang mempunyai titik azeotrop. Proses pemisahan secara pervaporasi

menggunakan membran non pori/dense dan asimetris. Keunggulan proses pervaporasi penggunaan energi relatif rendah.

2.5 Keunggulan dan Kelemahan Teknologi Membran

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

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

Menurut (Pangarkar, 2009), Kelebihan proses pervaporasi dibandingkan proses pemisahan konvensional (seperti distilasi, ekstraksi, dan lain-lain) adalah:

1. Biaya investasi dan operasi rendah.
2. Dapat memisahkan campuran azeotrop
3. Tidak membutuhkan zat aditif (entrainer) sehingga tidak ada kontaminasi.
4. Konsumsi energi relatif lebih rendah sehingga lebih ekonomis
5. Ramah lingkungan karena tidak menghasilkan limbah.
6. Mudah dioperasikan dan membutuhkan ruang lebih sedikit karena sistem lebih kompak.

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

1. Penyumbatan/fouling
2. Umur membran yang singkat
3. Selektivitas yang rendah

Fouling dapat didefinisikan sebagai pengendapan partikel, koloid, makromolekul, garam, dll, yang tertahan pada permukaan membran atau di dalam dinding pori membran, yang menyebabkan penurunan fluks secara terus menerus. *Fouling* sangat spesifik untuk aplikasi tertentu dan hampir tidak mungkin untuk menggambarkan teori umum.

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 mulai 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 otomatis. *Fouling* dapat diminimalisasi dengan cara menaikkan pH sistem, menerapkan sistem *backwash*, serta penggunaan zat *disinfectant* untuk mencegah bakteri yang dapat menyerang membran. Sedangkan cara untuk menyingkirkan *fouling* adalah dengan *flushing* atau *chemical cleaning*.

Karakteristik fouling:

- Fluks menurun sementara semua parameter operasi, seperti tekanan, laju aliran, suhu, dan konsentrasi umpan tetap konstan
- Penurunan fluks secara irreversibel

Jenis-Jenis Foulant

- Protein
pH tinggi lebih disukai untuk foulants protein, tidak hanya karena protein sedikit lebih larut dari pada pH rendah, tetapi juga karena mungkin "peptisasi" (hidrolisis) dari protein, yang mempercepat pembersihan.

- Lemak, minyak, dan pelumas

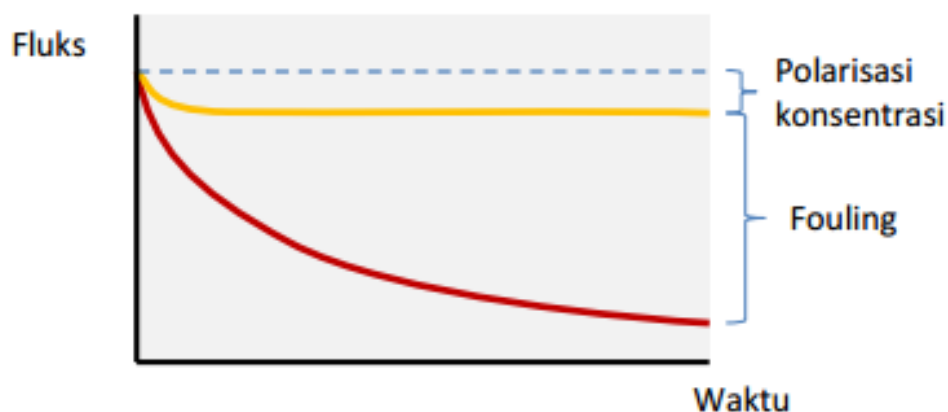
Endapan lemak memiliki afinitas yang lebih besar untuk polimer sintetis hidrofobik dari polimer hidrofilik atau bahan anorganik tetapi dapat dihilangkan secara mudah dari kaca, diikuti oleh stainless steel, akrilik, polietilen, polivinil klorida, dan polisulfon.

- Karbohidrat

Gula dengan berat molekul rendah mudah larut dalam air dan dengan demikian tidak perlu pembersih khusus •Pati, polisakarida, serat, dan bahan pektin mungkin perlu beberapa perlakuan khusus.

- Garam-garam

Asam dan bahan kimia seperti EDTA dapat digunakan untuk melarutkan garam foulants.



Gambar 4. Polarisasi, konsentrasi, dan fouling

Sumber : Mulder, 1996

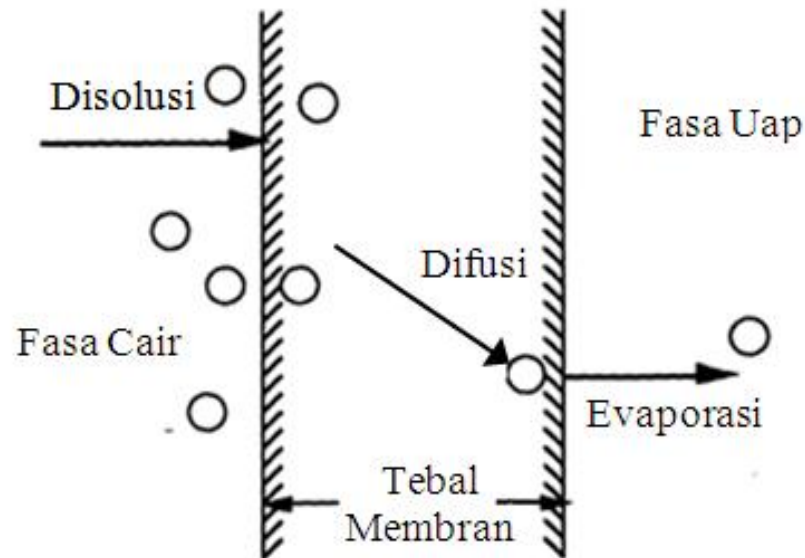
Telah lama diketahui bahwa satu dari sekian banyak kendala utama dalam mendapatkan hasil yang optimal dari sistem pemisahan dengan membran adalah fouling pada membran. Bahan-bahan utama yang dapat menyebabkan terjadinya fouling pada dinding membran di sisi larutan umpan adalah kontaminan biologis, senyawa makromolekul, senyawa anorganik tertentu dan bahan koloid. Lapisan foulant yang terbentuk bisa saja bersifat netral, tapi bisa juga bermuatan tertentu. Sedangkan kecepatan pembentukan dan pertumbuhan lapisan tipis ini pada

umumnya bergantung pada sifat-sifat foulant dan larutannya, juga pada parameter pengoperasian membran seperti suhu, pH, fluks melewati membran, laju alir aksial (axial flow rate) yang paralel dengan membran dan konsentrasi foulant dalam umpan. Fouling pada dinding membran umumnya menyebabkan penurunan fluks pelarut melewati membran. Ada dua proses yang terkait dengan fenomena fouling ini, yakni secara internal akan terjadi proses peracunan (poisoning) dan secara eksternal adalah pertumbuhan fouling itu sendiri. Pada proses membran tertentu, misalnya osmosis balik, kepadatan membran dan naiknya tekanan osmotik pada permukaan membran juga dapat menyebabkan menurunnya fluks pelarut melewati membran, akan tetapi efek ini tidak dapat dikategorikan sebagai fouling. Dari hasil pengamatan eksperimental yang menggunakan larutan koloid sebagai larutan umpan, dapat diperkirakan bahwa penyebab utama menurunnya fluks lapisan foulant pada dinding membran, walaupun faktor-faktor lain juga tidak dapat diabaikan. Studi tentang fenomena fouling oleh larutan koloid pada dinding membran dari berbagai proses membran, terutama osmosis balik, awalnya difokuskan pada bagaimana memperoleh data berkurangnya fluks dengan penjelasan kualitatif yang mungkin dapat dilakukan dengan data tersebut dan data-data lain yang terkait. Baru kemudian diikuti oleh upaya kajian teoritik untuk menjelaskan faktor-faktor yang mungkin mempengaruhi pengendapan koloid dan pertumbuhan foulant. Untuk membran ultrafiltrasi, sejumlah peneliti telah berhasil mengusulkan model analitik yang cukup baik yang menjelaskan batas fluks yang bisa dicapai ketika lapisan tipis yang mengendap mencapai ketebalan asimptotik. Bergantung pada kondisi aliran, batas fluks sangat dipengaruhi oleh faktor-faktor seperti aliran aksial, tekanan osmotik atau sifat difusi dari partikel. Peneliti-peneliti yang patut dikemukakan disini sehubungan dengan pekerjaan seperti tersebut adalah Green dan Belfort, Doshi dan Trettin, dan Zydney dan Colton, di mana mereka ini telah memperlihatkan kondisi operasi yang mereka gunakan ketika melakukan percobaan dan model-model untuk migrasi partikel, ultrafiltrasi yang bergantung pada tekanan, serta penjelasan tentang difusi partikel yang sangat mempengaruhi besarnya fouling dan batas fluks.

2.6 Fenomena Perpindahan dalam Proses Pervaporasi

Peristiwa perpindahan komponen melalui membran tidak berpori seperti halnya membran pervaporasi dapat dijelaskan melalui mekanisme pelarutan dan difusi (solution-diffusion) (Wijmans dan Baker, 1995). Mekanisme ini ditentukan oleh penyerapan (sorption) dan difusi yang selektif. Secara umum fenomena perpindahan dalam proses pervaporasi terjadi melalui tiga tahap (Feng, 1997; Pangarkar 2009; Wee et al., 2008).

1. Adsorpsi selektif yang terjadi pada permukaan membran-umpan fasa cair, proses ini dipengaruhi oleh interaksi atau afinitas antara penetran dengan membran. Interaksi ini dinyatakan dengan sifat termodinamika yaitu parameter kelarutan (solubility). Tahap sorpsi merupakan tahap yang paling penting pada proses pervaporasi karena selanjutnya akan menentukan perpindahan yang selektif.
2. Difusi selektif melalui membran, tahap ini akan dipengaruhi oleh ukuran, bentuk, dan berat molekul zat terlarut, serta ketersediaan ruang bebas inter/intra molekuler pada polimer. Laju difusi penetran melalui membran ditentukan oleh besarnya perbedaan potensial antara kedua sisi membran. Perbedaan potensial ini akan ditentukan oleh besarnya perbedaan tekanan parsial komponen-komponen campuran pada kedua sisi membran tersebut. Berdasarkan mekanisme ini, difusi melalui membran menjadi pembatas laju reaksi.
3. Desorpsi komponen ke fasa uap pada sisi permeat, desorpsi komponen pada sisi permeat berlangsung cepat dan non-selektif. Pada tahap ini penetran dikeluarkan dari membran dalam fasa uap. Perubahan fasa ini terjadi karena tekanan pada sisi permeat jauh lebih rendah daripada tekanan uap permeat. Difusivitas fasa uap pada tahap terakhir ini sangat tinggi sehingga tahap desorpsi menjadi paling tidak resisten dalam keseluruhan proses transportasi.



Gambar 5. Mekanisme solution-diffusion

Sumber : Feng, 1997

Mekanisme pemisahan membran berpori ada 4 tipe mekanisme transportasi pada membran berpori, yaitu :

- a. Knudsen (free molecule) diffusion : selektivitas rendah dibanding surface diffusion dan capillary condensation.
- b. Surface diffusion: terjadi secara paralel dengan knudsen diffusion. Molekul gas teradsorpsi pada dinding pori-pori membran dan bermigrasi di sepanjang permukaan. Surface diffusion meningkatkan permeabilitas komponen sehingga menyerap lebih kuat ke pori-pori membran. Pada saat yang sama, diameter pori berkurang sehingga selektivitas meningkat. Peristiwa ini hanya terjadi pada temperatur dan diameter pori tertentu.
- c. Capillary condensation : terjadi jika fase terkondensasi (sebagian) mengisi pori-pori membran. Jika pori-pori membran terisi penuh oleh fase terkondensasi, hanya spesies yang dapat larut dalam fase terkondensasi yang dapat terserap melalui membran. Fluks dan selektivitas tinggi.
- d. Molecular sieving : digunakan jika ukuran pori cukup kecil (3,0 -5,2)

2.7 Kinerja Membran Pervaporasi

Kinerja suatu membran ditentukan oleh dua parameter, fluks dan selektifitas. Membran mempunyai kinerja yang baik apabila menghasilkan fluks yang tinggi dan rejeksi yang tidak terlalu rendah.

2.7.1 Fluks

Permeabilitas membran merupakan ukuran kecepatan suatu spesi menembus membran, permeabilitas dipengaruhi oleh jumlah pori, ukuran pori, tekanan yang dioperasikan dan ketebalan membran. Permeabilitas sering dinyatakan sebagai fluks (koefisien permeabilitas). Definisi fluks adalah jumlah volume permeat yang melewati satu satuan luas membran dalam waktu tertentu dengan adanya gaya dorong, dalam hal ini adalah tekanan (Mulder, 1996). Permeat yang diperoleh dari proses pervaporasi ditentukan nilai fluks nya dengan persamaan sebagai berikut :

$$J_v = V / A t$$

Dimana :

$$J_v = \text{Fluks Volume (L/m}^2 \cdot \text{jam)}$$

$$V = \text{Volme (L)}$$

$$A = \text{Luas Membran (m}^2\text{)}$$

$$t = \text{Waktu Tempuh (jam)}$$

Nilai fluks dan rejeksi merupakan parameter utama dalam menilai kinerja membran (Wenten, 1999; Osada & Nakagawa, 1992). Penurunan fluks terjadi karena adanya fouling pada membran tetapi adanya fouling dapat meningkatkan rejeksi, untuk mencegah adanya fouling maka membran harus selalu dibersihkan. Faktor yang mempengaruhi nilai fluks antara lain tekanan transmembran, kecepatan cross-flow dan konsentrasi larutan.

Permeabilitas merupakan kecepatan permeasi, yang diartikan sebagai volume yang melewati membran persatuan luas dalam satuan waktu tertentu dengan gaya penggerak berupa tekanan. Nilai koefisien permeabilitas air murni menunjukkan kemudahan molekul air untuk melewati membran. Semakin tinggi

nilai koefisien permeabilitas, menunjukkan semakin mudah air untuk melewati membran. Permeabilitas membran dilihat dari nilai fluks (Lindu, 2010).

Nilai fluks dari suatu membran merupakan laju alir volumetrik suatu larutan melalui membran per satuan luas permukaan membran per satuan waktu. Nilai fluks membran dihitung berdasarkan data volume air yang mengalir melalui luas permukaan membran selama satu jam. Semakin tebal menyebabkan air semakin sulit untuk melewati membran, sehingga nilai fluks semakin kecil.

2.7.2 Selektivitas

Selektivitas membran dapat diperoleh dengan alkoholmeter atau uji kromatografi gas. Sampel yang diuji adalah komposisi umpan alkohol-air yang digunakan dan komposisi permeat yang diperoleh pada akhir pervaporasi. Parameter yang diukur adalah faktor pemisahan dan dapat dihitung dengan persamaan berikut:

$$\alpha_{A/B} = \frac{y_A / y_B}{x_A / x_B}$$

dengan :

y_A = Fraksi komponen uap air

y_B = Fraksi komponen uap etanol

x_A = Fraksi komponen cairan air

x_B = Fraksi komponen cairan etanol

Nilai selektivitas α lebih besar dari satu. Jika laju permeasi komponen A yang melalui membran lebih besar dari komponen B, maka faktor pemisahan dituliskan sebagai $\alpha_{A/B}$. Sebaliknya jika laju permeasi komponen B lebih besar, maka faktor separasi ditulis sebagai $\alpha_{B/A}$. Jika $\alpha_{A/B} = \alpha_{B/A}$, berarti tidak terjadi pemisahan oleh membran.

Menurut Scott dan Hughes (1996), yang mempengaruhi dalam penggunaan membran diantaranya :

- Ukuran Molekul

Ukuran molekul membran sangat mempengaruhi kinerja membran. Pada pembuatan membran mikrofiltrasi dan ultrafiltrasi mempunyai spesifikasi khusus.

- Bentuk Membran

Membran dapat dibuat dalam berbagai macam bentuk, bentuk datar, bentuk tabung dan bentuk serat berongga

- Bahan Membran

Perbedaan bahan membran akan mempengaruhi pada hasil rejeksi dan distribusi ukuran pori.

- Karakteristik Larutan

Karakteristik larutan ini mempunyai pengaruh terhadap permeabilitas membran.

- Parameter Operasional

Jenis parameter yang digunakan pada operasional umumnya terdiri dari tekanan membran, permukaan membran, temperatur dan konsentrasi.

2.8 Etanol

Etanol atau etil alkohol (C_2H_5OH) termasuk kelompok hidroksil yang memberikan polaritas pada molekul dan mengakibatkan meningkatnya ikatan hidrogen intermolekuler. Etanol memiliki massa jenis 0.7893 g/mL. Titik didih etanol pada tekanan atmosfer adalah 78.32 °C. Indeks bias dan viskositas pada temperatur 20°C adalah 1.36143 dan 1.17 cP (Kirk and Othmer, 1965). Etanol digunakan pada berbagai produk meliputi campuran bahan bakar, produk minuman, penambah rasa, industri farmasi, dan bahan-bahan kimia.

Etanol merupakan salah satu sumber energi alternatif yang dapat dijadikan sebagai energi alternatif dari bahan bakar nabati (BBN). Etanol mempunyai beberapa kelebihan dari pada bahan bakar lain seperti premium antara lain sifat etanol yang dapat diperbaharui, menghasilkan gas buangan yang ramah lingkungan karena gas CO_2 yang dihasilkan rendah (Jeon, 2007).

ETANOL (Etil Alkohol) Etanol, disebut juga etil alkohol, alkohol murni, alkohol absolut, atau alkohol saja, adalah sejenis cairan yang mudah menguap,

mudah terbakar, tak berwarna, dan merupakan alkohol yang paling sering digunakan dalam kehidupan sehari-hari. Etanol termasuk ke dalam alkohol rantai tunggal, dengan rumus kimia CH_5OH dan rumus empiris $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Ia merupakan isomer konstitusional dari dimetil eter. Etanol sering disingkat menjadi EtOH, dengan “Et” merupakan singkatan dari gugus etil (C_2H_5). Ada 2 jenis alkohol, yaitu food grade dan fuel grade. Semakin banyak jumlah pelarut semakin banyak pula jumlah produk yang akan diperoleh, hal ini dikarenakan distribusi partikel dalam pelarut semakin menyebar, sehingga memperluas permukaan kontak. Perbedaan konsentrasi solute dalam pelarut dan padatan semakin besar. (Gamse, 2002) Etanol adalah cairan tak berwarna yang mudah menguap dengan aroma yang khas. Ia terbakar tanpa asap dengan lidah api berwarna biru yang kadang-kadang tidak dapat terlihat pada cahaya biasa. Sifat-sifat fisika etanol utamanya dipengaruhi oleh keberadaan gugus hidroksil dan pendeknya rantai karbon etanol. Gugus hidroksil dapat berpartisipasi ke dalam ikatan hidrogen, sehingga membuatnya cair dan lebih sulit menguap dari pada senyawa organik lainnya dengan massa molekul yang sama. Etanol adalah pelarut yang serbaguna, larut dalam air dan pelarut organik lainnya, meliputi asam asetat, aseton, benzena, karbon tetraklorida, kloroform, dietil eter, etilena glikol, gliserol, nitrometana, piridina, dan toluena. Ia juga larut dalam hidrokarbon alifatik yang ringan, seperti pentana dan heksana, dan juga larut dalam senyawa klorida alifatik seperti trikloroetana dan tetrakloroetilena.

Etanol atau etil alkohol menurut Bambang dan Ega (2009) adalah salah satu turunan dari senyawa hidroksil atau gugus OH yang terdiri dari karbon, hidrogen, dan oksigen dengan rumus kimia $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Istilah umum yang sering dipakai untuk senyawa tersebut adalah alkohol. Etanol merupakan zat cair, berbau spesifik, mudah terbakar, tidak berwarna, mudah menguap, dan mudah larut dalam air.

Di dalam perdagangan kualitas alkohol di kenal dengan beberapa tingkatan.

1. Alkohol Teknis (96,5°GL)

Digunakan terutama untuk kepentingan industri sebagai bahan pelarut organik, bahan baku maupun bahan antara produksi berbagai senyawa organik lainnya. Alkohol teknis biasanya terdenaturasi memakai ½ -1 % piridin dan diberi warna memakai 0,0005% metal violet.

2. Alkohol Murni (96,0 – 96,5 °GL)

Digunakan terutama untuk kepentingan farmasi dan konsumsi misal untuk minuman keras.

3. Alkohol Absolut (99,7 – 99,8 °GL)

Digunakan di dalam pembuatan sejumlah besar obat-obatan dan juga sebagai bahan antara didalam pembuatan senyawa-senyawa lain skala laboratorium. Alkohol jenis ini disebut *Fuel Grade Ethanol* (F.G.E) atau *anhydrous ethanol* yaitu etanol yang bebas air atau hanya mengandung air minimal.

Alkohol absolut terdenaturasi banyak digunakan sebagai bahan bakar kendaraan bermotor dan motor bensin lainnya.

Etanol banyak digunakan sebagai pelarut berbagai bahan-bahan kimia yang ditujukan untuk konsumsi dan kegunaan manusia. Contohnya adalah pada parfum, perasa, pewarna makanan, dan obat-obatan. Dalam kimia, etanol adalah pelarut yang penting sekaligus sebagai stok umpan untuk sintesis senyawa kimia lainnya.

Etanol dapat juga dijadikan sebagai bahan bakar, namun harus etanol dengan kadar kemurnian yang tinggi atau terbebas oleh air. Adapun cara pemurnian etanol dapat dilakukan dengan destilasi tetapi kemurniannya hanya sampai 96% karena adanya peristiwa azeotrop antara campuran etanol dan air. Untuk dapat memperoleh etanol dengan kadar yang tinggi maka dilakukan suatu cara yaitu absorpsi fisik atau molecular sieve. Dalam penggunaan etanol sebagai bahan bakar, tidak dapat langsung digunakan pada kendaraan bermotor, namun etanol harus ditambahkan dengan bensin. Sebagai contoh sebanyak 10% etanol

dari 1 liter bensin dapat digunakan sebagai bahan bakar (disebut E10). Namun haruslah berhati-hati dalam penggunaan bahan bakar ini, karena etanol yang digunakan harus benar-benar bebas dari air, dikarenakan ketersediaan air dapat menyebabkan kerusakan dan korosi pada mesin.

Pada saat ini, kadar etanol paling tinggi yang ada di pasaran adalah 96% untuk konsentrasi teknis. Ada banyak cara untuk mengukur kadar etanol dan setiap metode pengukuran memiliki keunggulan dan kekurangannya masing-masing. Beberapa metode itu adalah analisis menggunakan GC (Gas Chromatography), analisis dengan HPLC (High Performance Liquid Chromatography), metode enzim, dan metode dengan menggunakan hidrometer alkohol.

Etanol dapat dibuat dengan beberapa cara sebagai berikut:

- Etanol untuk konsumsi umumnya dihasilkan dengan proses fermentasi atau peragian bahan makanan yang mengandung pati atau karbohidrat, seperti beras dan umbi. Etanol yang dihasilkan dari proses fermentasi biasanya berkadar rendah. Untuk mendapatkan etanol dengan kadar yang lebih tinggi diperlukan proses pemurnian melalui penyulingan ataupun destilasi. Etanol untuk keperluan industri dalam skala lebih besar dihasilkan dari fermentasi tetes tebu, yaitu hasil samping dalam industri gula tebu atau gula bit.
- Melalui sintesis kimia melalui reaksi antara gas etilen dan uap air dengan asam sebagai katalis. Katalis yang dipakai biasanya asam fosfat. Asam sulfat juga dapat digunakan sebagai katalis, namun sangat jarang digunakan. (<http://www.ristek.co.id>, 2008).