

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Etanol (C_2H_5OH) merupakan cairan tidak berwarna hasil fermentasi biomassa yang biasa digunakan sebagai bahan campuran minuman, kosmetik, obat-obatan, dan sebagai pelarut. Ketersediaan biomassa sebagai bahan baku pembuatan etanol yang melimpah di Indonesia menjadikan etanol memiliki prospek yang baik sebagai pengganti bahan bakar alternatif dan ramah terhadap lingkungan. Etanol hasil fermentasi yang diperoleh biasanya kurang dari 10%. Kemurnian etanol yang dapat dijadikan sebagai pengganti bahan bakar harus lebih tinggi dari 99,5%. Metode yang banyak digunakan untuk meningkatkan kadar etanol adalah metode destilasi konvensional, namun kemurnian etanol yang dihasilkan maksimal hanya mencapai 95% karena terbentuknya campuran azeotrop antara etanol dan air [1 - 3]. Salah satu metode yang digunakan untuk memisahkan campuran azeotrop adalah destilasi azeotrop. Metode ini dapat meningkatkan kadar etanol dari 95% menjadi 99,5%, tetapi metode ini kurang efisien dan memerlukan biaya yang mahal, karena membutuhkan penambahan zat kimia lain sebagai komponen ketiga untuk membentuk 2 sistem, sehingga etanol dan air dapat dipisahkan [4].

Dengan berkembangnya teknologi membran, proses pemisahan dapat dilakukan dengan mudah. Membran dapat didefinisikan sebagai suatu lapisan tipis bersifat selektif yang dapat digunakan untuk memisahkan campuran larutan berdasarkan sifat permeabilitasnya. Membran memiliki beberapa keunggulan antara lain pemisahannya yang sangat spesifik, bersifat non destruktif yaitu tidak merusak zat yang akan dipisahkan, dapat dioperasikan pada suhu rendah dan tidak menimbulkan limbah baru karena pemisahannya tidak membutuhkan penambahan zat kimia lain [5]. Kinerja membran pada proses pemisahan sangat dipengaruhi oleh permeabilitas dan selektifitas membran, yang dinyatakan sebagai fluks air dan koefisien rejeksi terhadap zat terlarut tertentu [6]. Salah satu metode pemisahan yang menggunakan membran adalah metode pervaporasi. Pervaporasi adalah metode pemisahan dengan menggunakan membran berdasarkan kelarutan uap terhadap membran dan kemampuan berdifusi. Membran yang digunakan pada proses pervaporasi sebagian besar merupakan membran tak berpori

[7,8]. Kekurangan dari metode ini adalah adanya keterbatasan produksi membran tak berpori dibandingkan membran berpori.

Metode sejenis pervaporasi adalah metode destilasi membran, tetapi digunakan membran berpori. Karenanya, pada penelitian ini dilakukan proses pemurnian etanol dengan metode destilasi membran menggunakan membran berpori. Membran berpori merupakan lapisan tipis semipermeabel yang memisahkan suatu campuran berdasarkan ukuran molekul yang akan dipisahkan. Semua partikel yang memiliki ukuran lebih besar dari ukuran pori membran, akan ditolak oleh membran, hanya yang berukuran lebih kecil dari ukuran pori membran yang dapat melewati membran [9]. Membran yang digunakan pada penelitian ini adalah membran berpori yang bersifat hidrofilik. Membran hidrofilik merupakan membran memiliki kemampuan mengikat air dengan afinitas terhadap air sangat tinggi. Sifat hidrofilik ini sangat baik digunakan dalam proses pemisahan yang mengandung air. Membran hidrofilik yang digunakan pada penelitian ini adalah membran selulosa ester dan membran poliamida [10]. Selulosa ester merupakan polimer hidrofilik tetapi tidak mudah larut dalam air karena mempunyai sifat kristalinitas dan ikatan hidrogen intermolekuler antara gugus hidroksil. Membran selulosa ester merupakan membran yang bahan mentahnya dapat diperbaharui dan mudah untuk diproduksi [10]. Poliamida adalah membran hidrofilik yang bersifat stabil pada suhu tinggi, sifat mekaniknya tinggi dan tahan terhadap pelarut organik [11].

Pemisahan komponen air dan etanol akan terjadi dalam fasa uap sehingga diharapkan uap air dengan ukuran molekul lebih kecil dan laju difusi lebih cepat dibandingkan molekul etanol, lebih mudah didorong melewati membran. Di sisi lain, jumlah etanol yang lebih banyak dengan titik didih lebih rendah dibanding air akan mengakibatkan jumlah etanol dalam fasa uap lebih banyak, sehingga pemisahan kedua komponen ini dapat dipengaruhi oleh kondisi temperatur serta waktu destilasi. Adanya sebagian air yang keluar akan menyebabkan komposisi cairan berubah dan mengakibatkan beberapa sifat fisik berubah. Sifat fisik yang dimungkinkan berubah antara lain massa jenis dan indeks bias, sehingga kedua parameter ini dapat dijadikan tolok ukur terjadinya perubahan komposisi.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang yang telah diuraikan di atas, maka dapat dirumuskan permasalahan sebagai berikut :

1. Bagaimanakah pengaruh sifat hidrofilisitas membran selulosa ester dan membran poliamida pada pemurnian etanol dari campurannya dengan metode destilasi?
2. Bagaimana pengaruh variasi waktu terhadap proses destilasi etanol?

1.3 Batasan Masalah

Berdasarkan rumusan masalah yang telah disebutkan di atas, maka penelitian ini dibatasi pada :

1. Sampel etanol yang digunakan adalah etanol 96%.
2. Membran yang digunakan adalah membran selulosa ester dan membran poliamida.

1.4 Tujuan Penelitian

Berdasarkan latar belakang di atas, maka tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Mengetahui pengaruh sifat hidrofilisitas membran selulosa ester dan membran poliamida pada pemurnian etanol dari campurannya dengan metode destilasi.
2. Mengetahui pengaruh variasi waktu terhadap proses destilasi etanol.

1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat penelitian ini adalah memperoleh metode alternatif untuk pemurnian etanol yang lebih efisien.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Etanol

Etanol atau etil alkohol adalah suatu cairan tidak berwarna yang memiliki bau yang khas. Etanol meleleh pada suhu $-114,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, mendidih pada suhu $78,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, dan memiliki kerapatan $0,789\text{ g/mL}$ pada $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Etanol dapat larut dalam air dan sebagian besar pelarut organik. Etanol biasanya digunakan sebagai bahan baku industri turunan alkohol, campuran minuman keras, serta bahan baku farmasi dan kosmetika. Etanol merupakan salah satu jenis alkohol yang dihasilkan melalui fermentasi gula atau pati dengan menggunakan mikroorganisme. Etanol yang dihasilkan dari fermentasi sekitar 14%. Etanol dapat digunakan sebagai bahan bakar kendaraan bermotor, dan dapat dicampur dengan bensin untuk membentuk gasohol [12]. Berdasarkan kadar alkoholnya, etanol dibagi menjadi 3 *grade*, yaitu [13]:

- Grade* industri dengan kadar alkohol 90-94%
- Netral dengan kadar alkohol 96-99,5%, pada umumnya digunakan untuk minuman keras atau bahan baku farmasi
- Grade* bahan bakar dengan kadar alkohol di atas 99,5%

Salah satu kelebihan etanol adalah memiliki angka oktan yang tinggi sebesar 113. Etanol dapat dicampurkan dengan bensin untuk meningkatkan angka oktan bensin [13].

2.2 Destilasi

Destilasi adalah metode yang paling umum digunakan untuk pemisahan campuran cairan homogen. Prinsip pemisahan berdasarkan perbedaan titik didih atau volatilitas antara komponen dalam campuran. Proses penguapan dan kondensasi campuran berlangsung secara berulang sehingga pemisahan dapat terjadi secara maksimal. Destilasi memiliki tiga keunggulan prinsip atau metode alternatif untuk pemisahan homogen campuran cairan, yaitu [14]:

- Destilasi dapat dirancang untuk pemisahan laju aliran yang sangat tinggi atau sangat rendah.
- Kemampuan untuk memisahkan campuran cairan dengan berbagai konsentrasi campuran.
- Kemampuan untuk menghasilkan kemurnian produk yang tinggi.

2.3 Membran

Membran secara umum didefinisikan sebagai lapisan penghalang selektif (semipermeabel) di antara dua fasa. Kinerja membran dalam suatu proses pemisahan sangat ditentukan oleh dua parameter yaitu selektifitas dan laju alir melewati membran yang dinyatakan sebagai fluks dan laju permeasi. Selektifitas membran dipengaruhi oleh interaksi antarmuka dengan zat terlarut yang akan melewatinya, ukuran partikel zat terlarut dan ukuran pori permukaan membran. Proses pemisahan dengan menggunakan membran dapat terjadi secara selektif karena adanya daya dorong atau penggerak yang berupa perbedaan konsentrasi, tekanan, potensial listrik atau suhu. Teknologi membran memiliki beberapa keunggulan, antara lain dalam hal penggunaan energi, pemisahannya sangat spesifik, bersifat non-destruktif, dan ramah lingkungan [10]. Klasifikasi membran dapat dibedakan menjadi:

- a. Membran berdasarkan sumber bahan baku
- b. Membran berdasarkan morfologi
- c. Membran berdasarkan fungsi
- d. Membran berdasarkan prinsip pemisahannya

2.3.1 Jenis membran berdasarkan sumber bahan baku

Berdasarkan eksistensi, membran dibagi menjadi dua, yaitu [15]:

1. Membran alamiah
Membran alamiah adalah membran yang terdapat di jaringan tubuh organisme, baik pada sel hewan, tanaman, dan manusia. Membran alamiah dapat melindungi isi sel terhadap pengaruh lingkungan dan membantu proses metabolisme.
2. Membran sintesis
Membran sintesis merupakan membran yang dibuat secara sengaja dan sifatnya disesuaikan dengan sifat membran alamiah. Jenis membran sintesis beragam, aplikasinya luas, dan dibuat dari polimer tertentu seperti poliamida, polisulfon, dan selulosa asetat.

2.3.2 Jenis membran berdasarkan morfologi

Berdasarkan morfologinya, membran dibagi menjadi dua, yaitu [15]:

1. Membran simetris
Membran simetris adalah membran yang mempunyai struktur pori, ukuran, dan kerapatan pori yang seragam dan relatif sama di

seluruh bagian membran. Membran simetris hanya terdiri atas satu lapis saja.

2. Membran asimetris

Membran asimetris merupakan membran yang mempunyai struktur pori yang tidak sama pada bagian yang satu dan bagian yang lain yang dibawahnya. Membran ini mempunyai dua lapisan, yaitu lapisan atas yang disebut lapisan aktif dan lapisan bawah yang disebut lapisan pendukung.

2.3.3 Jenis membran berdasarkan fungsi

Berdasarkan fungsinya, membran dibagi menjadi tiga jenis, yaitu membran mikrofiltrasi, ultrafiltrasi, dan *reverse osmosis* [16]:

Tabel 2.1. Jenis membran berdasarkan fungsi

No.	Jenis Membran	Ukuran pori	Fungsi
1	Mikrofiltrasi	0,1 μm -10 μm	Dapat menahan serbuk, kanji, sel darah, bakteri
2	Ultrafiltrasi	0,001 μm -0,1 μm	Dapat menahan DNA, virus, albumin, vitamin B ₁₂ , glukosa
3	<i>Reverse osmosis</i> (RO)	0,0001 μm -0,001 μm	Dapat menahan Na ⁺ Cl ⁻

2.3.4 Jenis membran berdasarkan prinsip pemisahannya

Berdasarkan prinsip pemisahannya membran dibagi menjadi tiga yaitu [10]:

1. Membran berpori (*porous membran*)

Prinsip pemisahan membran berpori berdasarkan pada perbedaan ukuran partikel dengan ukuran pori membran. Jenis membran ini biasanya digunakan dalam proses mikrofiltrasi dan ultrafiltrasi. Berdasarkan ukuran kerapatan pori, membran ini dapat dibagi menjadi tiga, yaitu:

- Makropori yaitu membran yang memiliki ukuran pori > 50 nm
- Mesopori yaitu membran yang memiliki ukuran pori antara 2-50 nm
- Mikropori yaitu membran yang memiliki ukuran pori < 2 nm

2. Membran tidak berpori (*non-porous membran*)

Prinsip pemisahan membran tidak berpori berdasarkan pada perbedaan kelarutan dan kemampuan berdifusi. Sifat intrinsik polimer membran mempengaruhi tingkat selektivitas dan permeabilitas. Jenis membran ini biasanya digunakan untuk proses pemisahan gas dan pervaporasi.

3. Membran pembawa (*Carrier Membran*)

Proses perpindahan dengan menggunakan membran jenis ini ditentukan oleh molekul pembawa spesifik yang memudahkan perpindahan spesifik terjadi. Mekanisme perpindahan dari membran ini terdiri dari dua jenis yaitu: *carrier* tidak bergerak di dalam matriks membran atau *carrier* bergerak ketika dilarutkan dalam suatu cairan. Perselektivitas terhadap suatu komponen sangat tergantung pada sifat molekul *carrier*. Komponen yang dapat dipisahkan dapat berupa gas atau cairan, ionik atau non-ionik.

Berdasarkan sifat afinitasnya terhadap air, membran polimer dibagi menjadi dua yaitu hidrofilik dan hidrofobik. Polimer hidrofilik merupakan polimer yang memiliki kemampuan mengikat air dan afinitas terhadap air sangat tinggi. Membran hidrofilik umumnya memiliki ketahanan yang lebih baik terhadap *fouling* dan dapat mempertahankan permeabilitas tetap tinggi dibandingkan dengan membran hidrofobik [8]. *Fouling* adalah proses terbentuknya endapan di atas membran, akibat adanya penyumbatan lubang pori pada permukaan membran oleh partikel padat atau larutan berpartikel besar dalam umpan [10]. Sifat membran hidrofilik sangat cocok digunakan dalam proses pemisahan yang mengandung air karena membran polimer hidrofilik akan bertindak sebagai saringan yang lebih memilih menyerap molekul air dibandingkan molekul lain yang ada dalam aliran proses [17]. Beberapa contoh membran hidrofilik adalah poliamida aromatik, selulosa triasetat, polivinil asetat, polieter urea [10].

Secara umum, teknik proses pembuatan membran ada lima, yaitu *sintering*, *stretching*, *track-etching*, *template-leaching*, dan inversi fasa.

- a. *sintering* pada temperatur tertentu sehingga antar muka partikel yang berdekatan akan menghilang dan terbentuk pori – pori baru.
- b. *Stretching* merupakan proses pembuatan membran dari film yang terbuat dari polimer semikristalin ditarik searah proses ekstruksi

sehingga bagian kristalin dari polimer terletak sejajar dengan arah ekstruksi.

- c. *Track – etching* merupakan proses pembuatan membran dari film polimer yang ditembak oleh partikel radiasi dengan energy tinggi yang tegak lurus terhadap arah film hingga membentuk lintasan pada matriks polimer, lalu film dimasukkan ke dalam bak asam atau basa dan matriks polimer akan membentuk pori silinder yang sama dengan distribusi pori yang sempit.
- d. Teknik *template – leaching* merupakan teknik pembuatan membran berpori dengan melepaskan salah satu komponen (*leaching*) dari material dasar penyusun membran yang umumnya terdiri dari tiga komponen berbeda.
- e. Teknik inversi fasa merupakan suatu proses perubahan bentuk polimer dari fasa cair menjadi fasa padat. Satu fasa yang mengandung polimer diubah melalui proses pengendapan menjadi dua fasa yang terpisah, yaitu fasa padat yang banyak mengandung polimer dan fasa cair yang mengandung sedikit polimer. Membran yang digunakan pada penelitian ini terbentuk dari polimer yang *dicasting* pada suatu substrat membentuk lapisan film [10].

2.4 Selulosa

Selulosa ester merupakan turunan selulosa berupa suatu polisakarida yang terkandung dalam tanaman. Salah satu contoh selulosa ester adalah selulosa asetat [10]. Selulosa asetat merupakan salah satu contoh membran asimetris. Struktur asimetris membuat membran selulosa asetat rentan terhadap pemadatan di bawah tekanan operasi yang tinggi, terutama pada suhu yang tinggi. Selulosa asetat memiliki permeabilitas yang kecil pada pelarut polar tetapi besar pada pelarut non polar. Selulosa asetat memiliki beberapa keuntungan sebagai material membran antara lain, mudah untuk diproduksi, bahan mentahnya merupakan sumber yang dapat diperbaharui, dan sifat selektif yang cukup tinggi sehingga materi-materi yang berukuran kecil dapat ditahan [10, 18].

2.5 Poliamida

Poliamida yang paling umum dikenal dengan nilon merupakan polimer hasil reaksi kondensasi antara gugus amino dari satu molekul dengan gugus asam karboksilat dari molekul lainnya yang menghasilkan struktur seperti protein [19]. Berdasarkan

strukturnya, poliamida dibedakan menjadi dua jenis yaitu poliamida aromatik dan poliamida alifatik. Poliamida aromatik memiliki kestabilan sifat termal dan sifat mekanik, serta tahan terhadap pelarut organik sehingga lebih disukai dibandingkan poliamida alifatik. Poliamida melebur pada suhu yang lebih tinggi dibanding poliester karena mempunyai ikatan hidrogen antar molekulnya [20].

2.6 Analisis Etanol

2.6.1 Uji Indeks Bias

Indeks bias merupakan salah satu sifat optis yang penting dari medium suatu bahan. Dalam bidang kimia, pengukuran indeks bias secara luas telah digunakan untuk mengetahui konsentrasi dan komposisi larutan, untuk menentukan kemurnian dan kadaluarsa dari oli.

Salah satu alat yang dapat digunakan untuk menentukan indeks bias suatu larutan adalah refraktometer. Refraktometer bekerja menggunakan prinsip pembiasan cahaya ketika melalui suatu larutan untuk menentukan jumlah zat terlarut dalam larutan dengan melewatkan cahaya ke dalamnya. Sumber cahaya ditransmisikan oleh serat optik ke dalam salah satu sisi prisma dan secara internal akan dipantulkan ke interface prisma dan sampel larutan. Cahaya tersebut akan dipantulkan kembali ke sisi yang berlawanan pada sudut tertentu yang tergantung dari indeks bias larutannya. Nilai indeks bias refraktometer dikenal sebagai nilai Brix (BV) yang konstan untuk suatu zat pada kondisi suhu dan tekanan standar [21].

2.6.2 Uji Massa Jenis (Densitas)

Densitas (ρ) didefinisikan sebagai massa per satuan volume dengan satuan kilogram per meter kubik (1 kg/m^3). Jika sebuah bahan yang materialnya homogen bermassa m memiliki volume V , densitasnya ρ adalah [22]:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (2.1)$$

Alat yang biasa digunakan untuk menentukan massa jenis cairan dan padat adalah piknometer. Piknometer merupakan suatu bejana yang isi atau volumenya ditetapkan secara sangat teliti. Massa jenis cairan adalah perbedaan berat piknometer isi dan yang kosong dibagi volume piknometer [23].

2.7 Karakterisasi Membran

2.7.1 Swelling

Swelling atau derajat pengembangan merupakan suatu perubahan bentuk karena adanya perubahan volume dimana jaringan mengabsorpsi pelarut hingga mencapai derajat keseimbangan *swelling* [24]. Ciri – ciri terjadinya *swelling* adalah terjadi peningkatan massa dan volume polimer. *Swelling* terbagi menjadi 2 jenis, yaitu [25]:

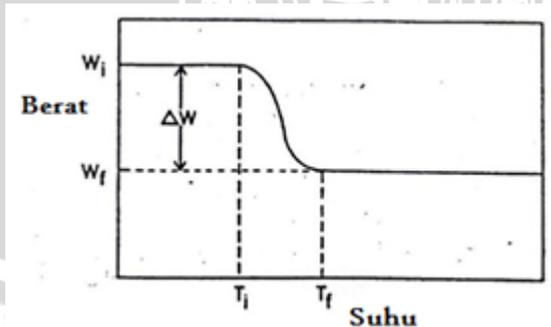
1. *Unlimited swelling* (tak hingga), yaitu *swelling* yang berlanjut ke tahap pelarutan.
2. *Limited swelling* (terbatas), yaitu *swelling* yang tidak berlanjut ke tahap pelarutan.

Penentuan *swelling* biasanya dilakukan dengan merendam membran polimer dalam suatu pelarut dan dalam jangka waktu tertentu, lalu menimbang massa polimer sebelum dan sesudah direndam. Perhitungan *swelling* dapat dilakukan dengan membandingkan nilai massa pelarut yang masuk ke rantai polimer dengan massa polimer sebelum direndam dalam pelarut [25]:

$$\%swelling = \left(\frac{w-w_0}{w_0} \right) \times 100\% \quad (2.2)$$

2.7.2 Analisis Termal dengan Metode TGA/DTA

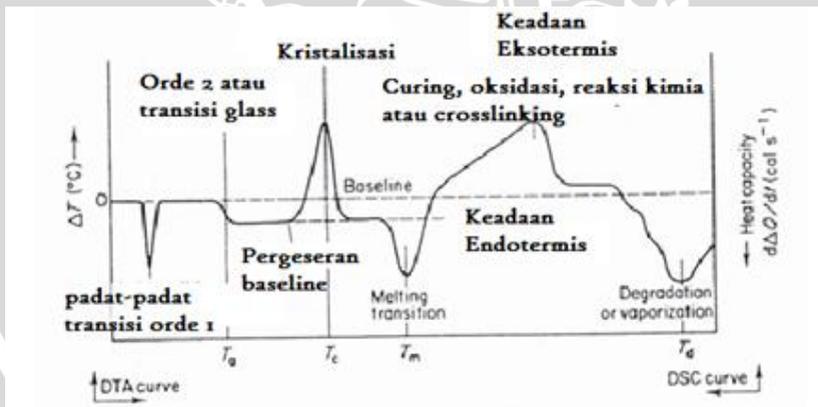
Sifat termal polimer dapat dianalisis dengan menggunakan *Thermogravimetric Analysis (TGA) - Differential Thermal Analysis (DTA)*. TGA merupakan metode untuk mengukur kehilangan berat (*weight loss*) dari suatu senyawa atau material sebagai fungsi dari suhu dan waktu dengan hasil berupa rekaman diagram yang kontinyu. Reaksi dekomposisi satu tahap yang terjadi akan sesuai dengan Gambar 2.1.



Gambar 2.1 Skema termogram dekomposisi satu tahap

Pada analisa TGA, sampel yang digunakan dengan berat tertentu dipanaskan pada laju konstan, kemudian berat awal (W_i) dipertahankan sampai mulai terdekomposisi pada suhu T_i . pada kondisi pemanasan dekomposisi akan berlangsung pada kisaran suhu tertentu $T_i - T_f$ dan daerah konstan kedua suhu yang akan teramati di atas T_f yang berhubungan dengan berat residu W_f . Berat W_i , W_f , dan ΔW merupakan harga yang sangat penting dan dapat digunakan pada perhitungan kuantitatif dari perubahan komposisinya. T_i dan T_f merupakan harga yang bergantung dengan beberapa variabel misalnya laju pemanasan, sifat dari padatan (ukurannya), dan atmosfer di atas sampel [26].

DTA merupakan salah satu jenis metode analisa termal material yang berbasis pada pengukuran perbedaan suhu antara referensi inert dengan sampel ketika suhu lingkungan berubah dengan laju pemanasan konstan. Ketika struktur kristal atau ikatan kimia dari suatu material berubah, perubahan tersebut akan mempengaruhi perubahan penyerapan atau pelepasan panas yang mengakibatkan perubahan suhu material yang terjadi tidak linier/tidak sebanding dengan referensi inert. Dengan menganalisa data perubahan yang terjadi, maka dapat diketahui suhu di mana suatu struktur kristal atau ikatan kimia berubah [27]. Fenomena yang terjadi pada DTA dapat dilihat pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2 Contoh termogram DTA untuk polimer

Pada kurva DTA, terdapat daerah antara puncak dan baseline sebanding dengan perubahan entalpi dalam sampel. Perubahan baseline dihasilkan dari perubahan kapasitas panas pada sampel.

1. Transisi orde satu (puncaknya kecil) yaitu transisi fisika pada polimer dari struktur dengan ukuran yang berbeda, konfigurasi dan analisa spektra lebih lebar daripada transisi yang sama dalam masa relatif kecil.
2. Transisi orde dua atau transisi gelas disebabkan karena adanya perubahan bentuk kurva secara tiba – tiba. Sampel akan menyerap panas lebih banyak karena kapasitas panasnya lebih tinggi.
3. Puncak yang lebar disebabkan oleh reaksi kimia seperti polimerisasi, curing (diduga eksotermis atau endotermis), oksidasi atau crosslinking (biasanya selalu endotermis).
4. Transisi pendinginan terkadang terdapat pada suhu yang lebih rendah.



BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan mulai bulan Maret sampai dengan Juni 2014 di Laboratorium Kimia Fisika Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Brawijaya, Malang.

3.2 Alat dan Bahan Penelitian

3.2.1 Alat Penelitian

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain seperangkat alat gelas, seperangkat alat destilasi, pompa air, *magnetic stirrer*, termometer, plat kaca, batang stainless steel, *aluminium foil*, neraca analitik merk Mettler AE 50, refraktometer, piknometer 1 mL, dan TGA/DTA Linseis STA DT 1600.

3.2.2 Bahan Penelitian

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain etanol 96% (b/b), etanol absolut, membran selulosa ester, benang nilon, HCl pekat, dan akuades.

3.3 Tahapan Penelitian

Adapun tahap pelaksanaan penelitian yang dilakukan adalah sebagai berikut:

1. Persiapan alat dan bahan
2. Pembuatan membran berpori poliamida
3. Karakterisasi sifat membran berpori selulosa ester
4. Pemurnian etanol menggunakan metode membran destilasi
5. Analisis sifat fisik etanol sebelum dan setelah destilasi
6. Analisis data

3.4 Metode Kerja

3.4.1 Pembuatan Membran Poliamida

Benang nilon sebanyak 4 gram dimasukkan ke dalam gelas kimia dan ditambahkan 16 mL HCl pekat kemudian diaduk dengan pengaduk magnetik selama 6 jam hingga membentuk *dope*. *Dope* dibiarkan hingga gelembung hilang kemudian sedikit dituang di atas plat kaca dan diratakan menggunakan batang *stainless steel*, kemudian dimasukkan dalam air sehingga terbentuk membran

poliamida. Membran yang telah terbentuk dipotong berbentuk lingkaran dengan diameter 3,5 cm.

3.4.2 Karakterisasi membran

3.4.2.1 Analisis termal membran selulosa ester dengan metode TGA/DTA

Analisa termal dilakukan untuk menentukan pengaruh perlakuan suhu terhadap perubahan sifat membran selulosa ester. Analisa termal dilakukan menggunakan *Thermogravimetric Analysis* serta *Differential Thermal Analysis*. Membran yang akan dianalisa diletakkan dalam cawan yang digantung dalam reaktor. Gantungan cawan dihubungkan dengan timbangan digital untuk mengukur perubahan berat membran terhadap fungsi suhu. Sampel dianalisa pada kisaran suhu 0 – 540°C. Hasil analisis diperoleh termogram yang digunakan untuk acuan ketahanan termal membran.

3.4.2.2 Uji Swelling

Membran yang telah dikeringkan, dipotong menjadi 2 bagian, kemudian ditimbang sehingga diperoleh berat keringnya. Setelah itu masing-masing membran direndam dalam dua jenis cairan yaitu akuades dan etanol selama 30 menit. Selanjutnya membran ditiriskan dan cairan yang melekat pada permukaan membran dikeringkan dan ditimbang. Percobaan perendaman, pengeringan dan penimbangan diulangi hingga 30 menit ke-5.

3.4.3 Pemurnian Etanol menggunakan Metode Membran Destilasi

Proses destilasi dilakukan untuk memisahkan etanol dari campurannya. Etanol teknis 96% sebanyak 150 mL dimasukkan ke dalam labu alas bulat dan dirangkaikan dengan set alat destilasi. Membran diletakkan dalam *holder* membran yang ditempatkan di antara labu dan *Claisen*. Selanjutnya set destilasi dihubungkan dengan pompa penurun tekanan. Proses destilasi dilakukan pada temperatur 80°C selama 3 jam. Setiap 1 jam, dilakukan sampling sebanyak 5 mL baik untuk destilat maupun residu. Percobaan destilasi dilakukan untuk kedua jenis membran, selulosa ester dan poliamida.

3.4.4 Analisis sifat fisik etanol

3.4.4.1 Uji indeks bias

Indeks bias etanol dapat diukur dengan menggunakan refraktometer digital. Sedikit sampel ditetaskan ke dalam wadah sampel refraktometer. Kemudian tombol *read* ditekan dan harga indeks bias dari sampel etanol akan terbaca. Sampel yang diukur adalah semua destilat dan residu sebelum dan setelah destilasi. Semua pengukuran indeks bias cairan dilakukan sebanyak 3 kali ulangan.

3.4.4.2 Uji massa jenis (densitas)

Massa jenis etanol ditentukan dengan menggunakan piknometer 1 mL. Terlebih dahulu piknometer 1 mL kosong dan kering ditimbang dengan neraca analitik. Selanjutnya piknometer diisi dengan akuades sampai penuh dan ditutup kemudian ditimbang. Cara yang sama juga dilakukan untuk sampel cairan sebelum dan setelah destilasi. Komposisi etanol baik sebelum maupun setelah destilasi dapat diketahui dengan cara ekstrapolasi dalam membandingkan kurva baku massa jenis terhadap fraksi mol etanol. Larutan standar dibuat dengan cara mengencerkan etanol 96% menggunakan akuades. Secara lengkap variasi konsentrasi yang digunakan diberikan pada Lampiran B.1.

3.4.5. Analisis Data

3.4.5.1 Uji Swelling

Derajat swelling dapat dihitung dengan persamaan sebagai berikut:

$$\text{Derajat swelling} = \frac{BK-BA}{BA}$$

BK = Massa membran setelah perendaman (gram)

BA = Massa membran kering (gram)

3.4.5.2 Uji Massa Jenis

Massa jenis dapat dihitung dengan persamaan sebagai berikut:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

ρ = Massa jenis (gr/mL)

m = Massa larutan (gram)

V = Volume larutan (mL)

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh sifat hidrofilitas membran selulosa ester dan membran poliamida pada pemurnian etanol dengan metode destilasi. Pada penelitian ini digunakan variasi waktu destilasi 1 – 3 jam. Hasil yang diperoleh dianalisis berdasarkan nilai indeks bias dan massa jenisnya. Sebagai pendukung pada penelitian ini juga dilakukan karakterisasi sifat fisik membran, mencakup sifat termal menggunakan TGA/DTA dan derajat swelling dalam akuades dan etanol 96%.

4.1. Pembuatan Membran Poliamida

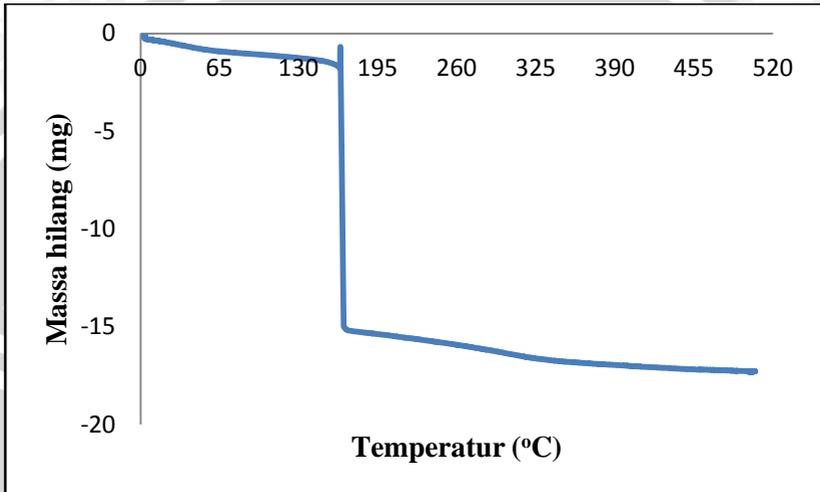
Membran poliamida dibuat dengan metode inversi fasa. Pada metoda ini polimer yang semula padat kemudian dilarutkan membentuk fasa cair yang dikenal sebagai *dope*. Pelarut yang digunakan adalah HCl pekat. Pelarutan poliamida terjadi karena adanya hidrolisis yang berlangsung secara parsial, kemudian produk hidrolisis akan larut membentuk *dope*. Saat *dope* dibuat lapis tipis di atas plat kaca dan dicelupkan dalam bak koagulasi yang berisi air, terbentuk lapisan tipis membran padat. Perubahan fasa padat dari cairan *dope* terjadi karena adanya difusi pelarut ke dalam non pelarut air dan non-pelarut ke dalam film tipis. Saat awal dicelupkan, laju difusi pelarut HCl akan berlangsung secara cepat sehingga terbentuk lapisan yang kaya dengan polimer dan terbentuk pori yang rapat pada bagian atas sehingga membentuk lapisan aktif (*skin*). Setelah terbentuk padatan maka laju difusi pelarut dan non-pelarut akan lebih lambat karena sudah terhalangi fasa kaya polimer. Sebagai akibatnya pembentukan fasa padat akan lebih lambat dan polimer yang memadat sudah berkurang [10]. Fenomena ini membentuk lapisan bawah yang kurang rapat dan membentuk lapisan pasif/penyangga. Oleh karenanya membran yang terbentuk merupakan membran asimetrik.

4.2. Karakterisasi Membran

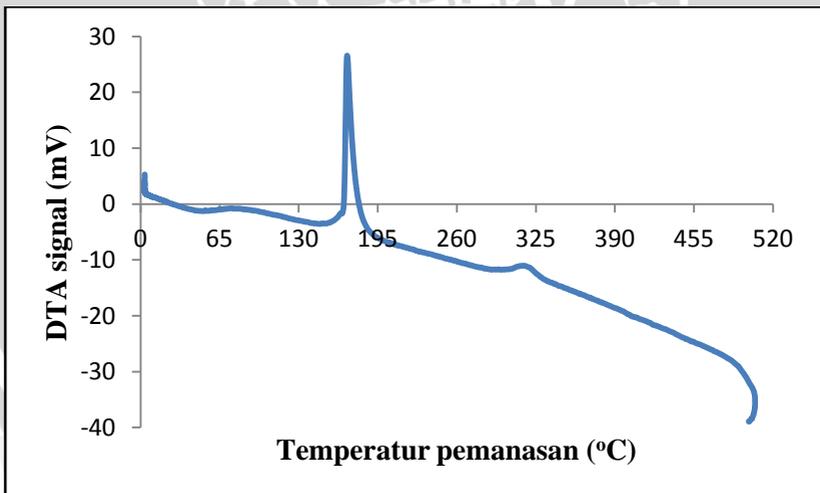
4.2.1 Analisis termal membran selulosa ester dengan metode TGA/DTA

Pada penelitian ini membran digunakan di atas temperatur kamar, yaitu 80°C, karena sifat termal bahan yang digunakan sangat penting. Atas dasar inilah dilakukan analisis secara TGA/DTA.

untuk selulosa ester, sedangkan membran poliamida telah diketahui memiliki ketahanan termal yang tinggi. Hasil termogram TGA untuk selulosa ester diberikan pada Gambar 4.1 sedangkan termogram DTA pada Gambar 4.2.



Gambar 4.1. Termogram TGA untuk selulosa ester



Gambar 4.2. Termogram DTA membran selulosa ester

Berdasarkan dua jenis termogram TGA dan DTA dapat diperoleh informasi kemungkinan perubahan fasa atau terjadinya reaksi. Bila termogram DTA memiliki puncak tetapi tidak ada penurunan berat maka kemungkinan terjadi perubahan fasa, namun jika terjadi perubahan berat dimungkinkan terjadi suatu perubahan ikatan.

Tabel 4.1. Interpretasi Termogram TGA dan DTA membran selulosa ester

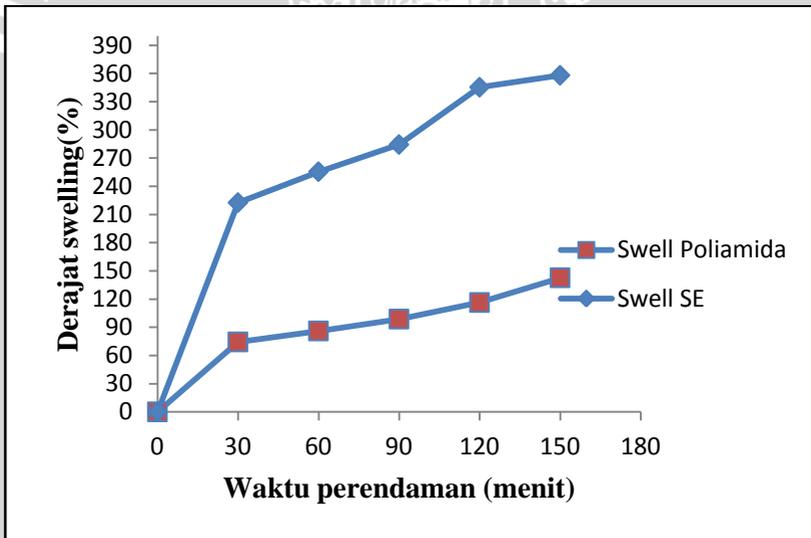
No.	Suhu TGA (°C)	Suhu DTA (°C)	Interpretasi
1	3,3-164,2	48,8-75,9	Terjadi sedikit penurunan berat pada TGA tetapi naik kembali; terjadi perubahan <i>baseline</i> pada DTA menunjukkan titik transisi gelas
2	165,8-173,3	157,8-183,3 170,1	Terjadi penurunan berat secara drastis pada TGA; terdapat puncak tajam eksotermis pada DTA dengan titik puncak 170,1 Menunjukkan terjadi kristalisasi disertai pemutusan rantai
3	14,1-320,2	291,4-333,6	Terjadi penurunan pada TGA, dan pada DTA terbentuk puncak eksotermis lebar tetapi kecil; kemungkinan terjadi ikatan silang atau reaksi oksidasi
4	320,2-504,1	>460,0	Baik pada TGA maupun DTA termogram turun dan terjadi degradasi termal

Hasil interpretasi pada Tabel 4.1. membran selulosa ester memiliki titik transisi gelas pada daerah 49 – 76°C ditunjukkan dengan adanya perubahan *baseline* tanpa terbentuk puncak. Pada termogram TGA meskipun terjadi sedikit penurunan berat namun setelah itu naik kembali, hal ini menunjukkan tidak adanya komponen yang hilang. Titik transisi gelas merupakan satu sifat termal yang khas untuk polimer tetapi merupakan transisi orde 2 sehingga tidak akan menyebabkan terjadinya perubahan berat.

Setelah itu, membran selulosa ester akan mengalami perubahan kristalinitas ditandai dengan adanya titik kristalisasi pada termogram DTA. Hal ini akan menyebabkan membran menjadi lebih rapuh dan kemungkinan mulai terjadi pemutusan rantai sehingga sebagian materi akan hilang yang ditunjukkan dengan terjadinya kehilangan berat yang signifikan. Membran ini tidak memiliki titik leleh sehingga jika dipanaskan lebih lanjut membran akan mengalami degradasi. Terjadinya degradasi juga terlihat dari termogram DTA saat dilakukan pendinginan tidak terbentuk lagi puncak.

4.2.2 Uji Swelling

Uji sifat *swelling* dalam etanol dilakukan untuk membran selulosa ester dan membran poliamida. Hasil penelitian disajikan dalam Gambar 4.3.



Gambar 4.3. Derajat swelling membran poliamida dan membran selulosa ester dalam etanol

Perendaman membran hingga 150 menit masih menyebabkan peningkatan derajat swelling. Hal ini menunjukkan proses swelling belum mencapai kesetimbangan meskipun laju swelling cenderung konstan dibandingkan 30 menit awal. Tampak bahwa derajat swelling membran terhadap etanol untuk selulosa ester adalah lebih besar dibandingkan membran poliamida. Hal ini menunjukkan

bahwa afinitas membran selulosa ester terhadap etanol adalah lebih tinggi sehingga etanol akan lebih tertahan jika digunakan membran ini. Dengan kata lain ada kemungkinan bahwa membran poliamida lebih bersifat hidrofilik dibandingkan membran selulosa ester.

Swelling suatu materi polimer dapat terjadi jika dalam polimer terdapat ikatan silang atau jika kristalinitas membran lebih rendah karena fasa amorf yang lebih tinggi. Proses swelling dapat terjadi karena etanol masuk ke dalam daerah mikrofibril yang susunannya tidak teratur atau amorf [24].

Adanya fasa amorf yang cukup tinggi pada membran selulosa ester juga tampak dari sifat termal bahan polimer yang memiliki puncak kristalisasi yang tajam dan tinggi.

4.3. Pemurnian Etanol menggunakan Metode Membran Destilasi

4.3.1 Destilasi menggunakan membran selulosa ester

Penggunaan selulosa ester untuk destilasi dilakukan pada 2 kondisi pemanasan yaitu temperatur 60°C dan 75°C. Destilasi dilakukan untuk volume etanol 96% sebanyak 150 mL. Percobaan pertama dilakukan pada temperatur pemanasan 75°C, tekanan normal 1 atm, dengan pertimbangan titik didih etanol adalah 78,5°C. Namun hingga waktu 3 jam, hanya sedikit destilat yang dapat diamati dan setelah selesai membran yang digunakan menjadi rapuh dan rusak. Atas dasar ini maka percobaan dilanjutkan untuk temperatur lebih rendah namun dengan penurunan tekanan operasional. Ringkasan hasil pengamatan selama destilasi berlangsung disajikan dalam Tabel 4.2.

Berdasarkan hasil pada Tabel 4.2 membran selulosa ester meskipun berdasarkan derajat swelling memiliki kemampuan yang baik untuk menahan etanol namun memiliki kestabilan termal yang kurang baik sehingga tidak dimungkinkan dipakai untuk proses destilasi. Sifat ini sesuai dengan hasil karakterisasi menggunakan DTA yang menunjukkan bahwa selulosa ester akan mulai mengalami peningkatan kristalinitas saat temperatur mencapai 48,8 °C akibat adanya perubahan sifat transisi gelas. Semakin tinggi kristalinitas suatu material polimer maka bahan akan cenderung semakin rapuh. Karena itulah destilasi selanjutnya dilakukan dengan menggunakan membran poliamida yang diketahui memiliki kestabilan termal tinggi.

Tabel 4.2. Hasil destilasi etanol menggunakan membran selulosa ester

No	Temperatur pemanasan (°C)	Temperatur fasa uap (°C)	Pengamatan
1	60	48	Membran rusak saat temperatur pemanas mencapai 50 °C
2	75	35	Membran rusak saat temperatur pemanas mencapai 50 °C

4.3.2 Destilasi menggunakan membran poliamida

Destilasi menggunakan membran poliamida dilakukan pada temperatur 80°C dengan penurunan tekanan selama 3 jam untuk volume etanol 96% dalam 150 mL. Percobaan destilasi dilakukan sebanyak 4 kali ulangan. Setiap 1 jam dilakukan sampling 5 mL untuk masing – masing destilat dan residu. Ringkasan pengamatan selama destilasi berlangsung diberikan dalam Tabel 4.3.

Tabel 4.3. Ringkasan pengamatan destilasi menggunakan membran poliamida

Waktu (jam)	Temperatur (°C)	Pengamatan
1	33	Cairan mulai menguap
	48	Uap mulai menembus membran
	57	Destilat mulai menetes
	57-62	Destilat masih menetes dapat ditampung sebanyak 54 mL
2	62-63	Destilat tertampung 35 mL
3	64-65	Destilat tertampung 32 mL

Selanjutnya dari destilat yang tertampung serta residu dilakukan pengukuran massa jenis serta indeks bias cairan. Data massa jenis diekstrapolasi ke dalam kurva baku yang telah dibuat sebelumnya agar dapat diperoleh fraksi mol etanol untuk dianalisis lebih lanjut sehingga diperoleh kadar etanol baik dalam destilat maupun residu.

Hasil analisis massa jenis seperti diberikan dalam Lampiran B.2.3 diekstrapolasi ke dalam kurva baku massa jenis terhadap fraksi mol etanol yang memiliki persamaan:

$$y = -0,171x + 0,962$$

dengan y = massa jenis

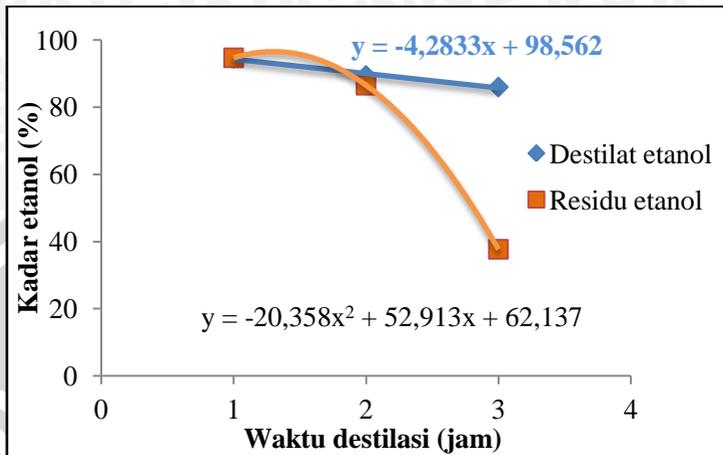
x = fraksi mol etanol

Harga fraksi mol kemudian digunakan untuk menghitung kadar etanol dalam destilat dan residu. Data yang diperoleh digunakan untuk menghitung kemampuan membran menahan etanol.

Tabel 4.4. Kemampuan membran menahan dan melewatkan etanol saat destilasi

Waktu (jam)	Kadar etanol (%)		Rejeksi membran (%)
	Destilat	Residu	
1	94,55	94,69	0,15
2	89,44	86,53	-3,36
3	85,99	37,66	-128,34

Berdasarkan hasil destilasi maka tampak bahwa semakin lama waktu destilasi kemampuan membran untuk melewatkan etanol adalah semakin tinggi ditunjukkan dengan rejeksi yang semakin kecil atau banyaknya etanol yang berdifusi semakin besar. Nilai negatif dari rejeksi dimungkinkan karena adanya etanol yang terjebak dalam membran sehingga transfer massa antara etanol dalam residu dan destilat tidak berkesetimbangan. Dalam keadaan ideal jika kadar etanol dalam destilat bertambah, maka dalam residu akan meningkat. Laju perubahan etanol dalam residu tidak setara dengan laju perubahan etanol dalam destilat seperti yang diberikan dalam Gambar 4.4.



Gambar 4.4 Laju perubahan kadar etanol dalam destilat dan residu

Berdasarkan Gambar 4.4 tampak bahwa berkurangnya etanol dalam residu jauh lebih cepat dibanding perubahan dalam destilat yang mengindikasikan adanya etanol yang terjebak dalam membran. Hasil ini juga didukung dari harga derajat swelling membran dalam etanol.

Pada proses destilasi, difusi terjadi karena adanya perbedaan tekanan uap parsial setiap komponen yang akan dipisahkan pada antar muka membran dengan cairan [28]. Mekanisme pemisahan terjadi karena terjadi kesetimbangan uap dan cairan. Hal ini menunjukkan bahwa komponen dengan tekanan uap parsial lebih tinggi akan memiliki laju permeasi yang tinggi. Meskipun ukuran molekul etanol lebih besar dibanding air, namun jumlah etanol jauh lebih banyak dibanding air sehingga tekanan uap parsial etanol juga lebih tinggi.

Pada sisi residu temperatur lebih tinggi sehingga etanol berbentuk uap, kemudian partikel uap akan berdifusi melalui pori membran ke sisi destilat yang lebih dingin. Selanjutnya akan terjadi kondensasi dan uap etanol akan berubah menjadi fasa cair.

Sifat fisik lain yang juga dianalisis adalah indeks bias untuk destilat dan residu diberikan dalam Tabel 4.5.

Tabel 4.5. Hasil pengukuran indeks bias hasil destilasi dengan membran destilasi

Waktu (jam)	Indeks Bias	
	Destilat	Residu
1	1,3328	1,3331
2	1,3348	1,3352
3	1,3364	1,3412

Berdasarkan data indeks bias, baik destilat maupun residu meningkat meskipun dalam destilat peningkatan kurang signifikan. Hasil destilasi mengindikasikan bahwa meskipun etanol lebih banyak berdifusi menembus membran dengan semakin lama destilasi, namun kadar etanol dalam destilat adalah semakin rendah. Hal ini disebabkan adanya etanol yang tertahan dalam membran seperti ditunjukkan sebagai derajat swelling yang tinggi yaitu lebih besar dari 140% saat swelling 150 menit. Kadar etanol dalam destilat yang masih rendah terjadi karena saat etanol menembus membran masih dimungkinkan adanya air yang juga menembus membran mengingat keduanya merupakan campuran azeotrop. Dengan demikian bila metoda ini akan dikembangkan sebagai alternatif untuk pemurnian etanol maka diperlukan jenis membran yang memiliki swelling rendah dalam etanol dan penampungan destilat dilakukan sebagai fraksi-fraksi.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan:

1. Sifat hidrofilitas pada membran poliamida belum dapat meningkatkan kemurnian etanol secara destilasi. Hal ini berdasarkan %Derajat swelling membran poliamida dalam etanol yang diperoleh sebesar 140% yang menunjukkan adanya etanol yang terjebak di membran sehingga pemisahan tidak terjadi secara maksimal dan tidak terjadi peningkatan kemurnian.
2. Waktu destilasi mempunyai pengaruh terhadap proses pemurnian etanol secara destilasi. Semakin lama waktu destilasi, kemampuan membran poliamida melewatkan etanol semakin tinggi.

5.2 Saran

Upaya untuk meningkatkan kemurnian etanol dilakukan penelitian lebih lanjut menggunakan membran yang bersifat hidrofob dan metode destilasi perlu dilakukan secara fraksinasi.