

PEMBUATAN ADSORBEN DARI ZEOLIT ALAM
DENGAN KARAKTERISTIK *ADSORPTION PROPERTIES*
UNTUK KEMURNIAN BIOETANOL

LAPORAN AKHIR PENELITIAN BIDANG ENERGI
PENGHARGAAN PT. REKAYASA INDUSTRI

Oleh :

Dwi Karsa Agung Rakhmatullah (13302041)

Gitandra Wiradini (13301021)

Nugroho Pratomo Ariyanto (13302059)

Pembimbing :

Dr.Ir. Bambang Sunendar P.,M.Eng

PROGRAM STUDI TEKNIK FISIKA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI
INSTITUT TEKNOLOGI BANDUNG

2007

ABSTRAK

Dehidrasi etanol melalui absorben pada proses pervaporasi merupakan alternatif dalam proses pemisahan campuran azeotropik. Sebagai octane enhancer dalam bensin maka kemurniannya harus memenuhi standar. Pembuatan absorben dalam bentuk membran polimer *assymetric* dengan bantuan *tubullar support*, disintesis melalui metode sol-gel. Pemanfaatan zeolit alam sebagai potensi SDA yang besar direaksikan dengan *crosslinking agent* (asam oksalat) untuk kemudian dipelajari karakteristik fisik dan kimiawinya dengan tujuan memisahkan etanol-air serta mengetahui pengaruh perubahan komposisi dan rasio PVA/ZA terhadap porositas dan massa jenis. Adanya *crosslinking* antara PVA dan asam oksalat dapat membentuk jaringan tiga dimensi yang dapat memperkuat ikatan pada rantai polimer sehingga menambah selektivitas yang terkait dengan kristalinitas dan ketahanan terhadap air sedangkan zeolit memiliki kemampuan adsorpsi yang dapat meningkatkan laju permeasi. Sebagai pendukung dilakukan karakterisasi untuk mendukung hasil produk membran yang efisien dan efektif.

Kata kunci : pervaporasi, *crosslinking agent*, zeolit alam, azeotropik

KATA PENGANTAR

Alhamdulillah, Laporan Akhir Karya Tulis yang berjudul “Pembuatan Absorben dari Zeolit Alam dengan Karakteristik *Adsorption Properties* untuk Kemurnian Bioetanol” dapat diselesaikan. Laporan Akhir Penelitian Bidang Energi ini diajukan sebagai Penghargaan oleh PT. Rekayasa Industri.

Latar belakang penulis memilih topik tugas akhir ini adalah karena penulis tertarik pada bidang optimalisasi energi alternatif yang diperbaharui terutama yang berhubungan biomassa. Penelitian ini bertujuan untuk melakukan studi awal pembuatan membran berbahan dasar Zeolit Alam. Diharapkan penelitian awal ini dapat dilanjutkan sehingga dikemudian hari dapat dikembangkan menjadi produk yang dapat dipasarkan, digunakan, dan memiliki manfaat yang besar.

Selama proses penelitian ini penulis banyak mendapatkan bantuan dari pembimbing dan pihak-pihak lain. Pada kesempatan ini, penulis ingin mengucapkan terima kasih kepada :

1. Ibu dan kedua kakak tercinta atas dukungan doa dan semangat selama ini
2. Bapak Dr. Ir. Bambang Sunendar Purwasmita selaku pembimbing atas saran, arahan, bimbingan, bantuan serta kesediaan meluangkan waktu dan pikiran selama pengerjaan karya tulis
3. Bapak Rosyid selaku teknisi di Lab Proses Material
4. Teman – teman di Laboratorium atas bantuan dalam pengerjaan percobaan
5. Semua Pihak yang tidak penulis sebutkan satu persatu atas perannya dalam pengerjaan penelitian

Namun dalam pelaksanaan penelitian, penulis tidak luput dari kesalahan dan kekhilafan. Penulis menghargai kritik dan sarannya demi kesempurnaan dan perbaikan Laporan Akhir ini. Akhir kata, penulis mengharapkan semoga penelitian ini bermanfaat bagi kita semua.

Bandung, November 2007

Penulis

DAFTAR ISI

	halaman
Abstrak	i
Kata Pengantar	ii
Daftar Isi	iii
Daftar Istilah	v
Daftar Gambar	vi
Daftar Tabel	vii
BAB 1 Pendahuluan	
1.1 Latar Belakang Masalah	1
1.3 Tujuan penelitian	3
1.4 Batasan Masalah	3
1.5 Metodologi pnelitian	4
1.6 Sistematika Penulisan	4
BAB 2 Dasar Teori	
2.1 Pemisahan secara Pervaporasi Membran separasi	5
2.2 Material Berpori sebagai Membran	6
2.3 Zeolit	7
2.4 Metoda Pembuatan Membran	12
2.5 Sifat Material Berpori	16
2.6 Kemurnian bioetanol	17
2.5 Karakterisasi Sampel	19
BAB 3 Percobaan	
3.1 Pembuatan <i>Powder</i> Membran ZA	23
3.2 Pencetakan (<i>forming</i>)	25
3.3 <i>Drying</i>	26
3.4 Pengujian	26

BAB 4 Data dan Analisis	
4.1 Preparasi	29
4.2 Metoda Pencetakan (<i>Forming Method</i>)	30
4.3 Metoda <i>Drying</i>	31
4.4 Pengujian Massa Jenis	32
4.5 Pengujian Porositas	35
4.6 Perbandingan Dengan Membran Komersial	37
4.7 Data dan Analisis XRD	38
4.8 Data dan Analisis SEM	41
BAB 5 Kesimpulan dan Saran	
5.1 Kesimpulan	43
5.2 Saran	43
Daftar Pustaka	45

DAFTAR ISTILAH

Istilah	Keterangan
CA	Crosslinking Agent
PVA	Polyvivyl Alcohol
SDA	Structure Directing Agent
SS	Stainless Steel
ZA	Zeolit Alam

DAFTAR GAMBAR

	halaman
Gambar 2.1 Skematik proses pervaporasi	5
Gambar 2.2 Tetrahedra alumina dan silika (TO ₄) pada struktur zeolit	8
Gambar 2.3 Struktur stereotip clinoptilolite	10
Gambar 2.4 <i>Semi dry pressing</i>	13
Gambar 2.5 Tahapan drying	15
Gambar 2.6 Oven	16
Gambar 2.7 Diagram blok sistem pengukuran ultrasonik	19
Gambar 2.8 Diagram alat difraksi sinar-X	20
Gambar 2.9 Diagram <i>Scanning Electron Microscope</i>	21
Gambar 2.10 Berkas elektron yang dideteksi SEM	22
Gambar 3.1 Bagan percobaan	25
Gambar 3.2 Skematik pengujian membran dalam proses pervaporasi	27
Gambar 4.1 Hasil kalsinasi ZA	29
Gambar 4.2 Pengaruh komposisi Asam Oksalat terhadap massa jenis	33
Gambar 4.3 Pengaruh rasio PVA/ZA terhadap massa jenis	33
Gambar 4.4 Pengaruh lama waktu kalsinasi	34
Gambar 4.5 Pengaruh temperatur terhadap massa jenis	35
Gambar 4.6 Pengaruh komposisi asam oksalat terhadap Porositas	36
Gambar 4.7 Pengaruh rasio PVA/ZA terhadap Porositas	36
Gambar 4.8 Hasil XRD ZA	39
Gambar 4.9 Hasil XRD ZA pada kalsinasi suhu 800°C	40
Gambar 4.10 Hasil SEM ZA pada SS	42

DAFTAR TABEL

	halaman
Tabel 4.1 Komposisi bahan dalam sampel	30
Tabel 4.2 Komposisi bahan dalam sampel	31
Tabel 4.3 Perbandingan sampel dengan membran komersial	37
Tabel 4.4 Data Intesitas perbandingan Zeolit dari XRD	40

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Krisis energi saat ini menyebabkan manusia beralih pola pikir untuk lebih mengintensifkan penelitian dan penggunaan dari energi yang tidak terpaharui ke energi terpaharui seiring dengan indikasi keramahan terhadap lingkungan. Salah satu *renewable energy resources* tersebut adalah berasal dari biomassa yang di proses menjadi etanol. Masalah dalam proses pembuatan etanol dengan kemurnian tinggi yaitu terletak proses distilasi yang sulit dilakukan dan juga menghabiskan biaya yang tinggi.

Untuk mengatasi hal ini, etanol dan air dalam kondisi azeotropik dikondisikan dalam fasa uap terlebih dahulu untuk diumpankan ke dalam proses pervaporasi menggunakan membran. Dengan penggunaan membran yang merupakan kelebihan sistem pervaporasi *continuous*, maka diharapkan kendala tadi dapat diminimalisir.

Jenis membran inorganik yang akan dimanfaatkan termasuk golongan *assymetric* atau anisotropic membran dengan tipe microporus. Karakteristik yang memenuhi kriteria tersebut adalah zeolit dengan ukuran pori sampai kurang dari 0.28 nm. Zeolit dapat dihasilkan dari sintesis sendiri maupun aktifasi dari alam, yang masing-masing mempunyai aspek kelebihan dalam kehandalan dan aspek ekonomi. Zeolit dengan sifat adsorben yang akan diteliti lebih lanjut untuk mendukung proses kemurnian bioetanol sampai dengan (>99.95 wt% ethanol). Selain itu ketersediaan ZA di Indonesia yang cukup melimpah juga menjadi salah satu pertimbangan dibuatnya membran dari ZA. Dengan struktur yang sudah terbentuk dari proses *hydrothermal* secara alam, yang terjadi pada daerah pegunungan berapi. Maka kebutuhan SDA guna menumbuhkan pori dalam ukuran angstrom dan dengan 6 ring dengan gugus-O akan semakin kecil. Teknologi

komersial yang efisien untuk mengeringkan etanol adalah adsorpsi air dari uap etanol azeotropik oleh adsorben. Kandidat *molecular sieve* yang akan dipergunakan untuk penelitian ini adalah zeolit. Pemilihan material yang diperoleh dari proses *hydrothermal synthesis* dari *aqueous solution* diatas titik didihnya, memberikan kreativitas kita dalam reaksi kimia untuk memperoleh zeolite yang efisien dalam proses pembuatan dan efektivitas dalam kerja dehidrasi. Pemilihannya juga merujuk pada karakteristik dan properties zeolit itu sendiri. Properties tersebut antara lain : daya serap (*adsorption*), daya tukar kation (*ion exchange*), dan daya membran (*catalytic activity*).

Membran zeolit komersial yang dihasilkan dari proses sintesis dapat diinstallasi secara langsung pada kolom distilasi dalam bentuk Spherical (bola) dan Silindris. Ditinjau dari aspek Tyler/mesh prosedur bentuk silindris mempunyai kecenderungan lebih terdistribusi dan merata dengan *tubullar support* stainless steel. Dengan analisis kualitatif dan kuantitatif determinasi kedua bentuk zeolit yang lebih menguntungkan adalah silindris. Bentuk memanjang tersebut telah dicetak dan dipadatkan sehingga jumlah zeolit tiap satuan volume untuk jenis membran ini lebih besar dengan luas permukaan yang luas juga.

Dua bentuk membran zeolit telah banyak beredar di pasaran nasional dengan nama komersial Zeolit 3A. Oleh karena itu merupakan sebuah tantangan memanfaatkan potensi sumber daya alam Indonesia dengan proses lebih lanjut untuk meningkatkan nilai tambah ZA, yang tidak kalah performansinya dengan zeolit komersial. Zeolit yang dijadikan sebagai precursor dengan jenis clinoptilolite dibuat dalam pellet silindris. Membran dengan *framework* seperti ini proses aktivasinya tidak menyebabkan proses pembentukan yang panjang. Hanya saja terjadi *swelling* sehingga membran jenuh dan mengembang, tetapi asalkan tidak melebihi kapasitasnya tidak akan terjadi *crack*. Efek ini dapat dihilangkan dengan proses pemanasan dan dapat dipergunakan kembali. Kekurangan lainnya yaitu jumlah ZA yang kecil dengan kombinasi reaksi dengan SiO₂ menyebabkan kontak etanol-air dalam satuan volume terlalu singkat. Untuk itu diperlukan panjang minimal untuk memurnikan etanol sesuai yang diharapkan. Untuk mengetahui kinerja membran dapat dilakukan pervaporasi untuk mengetahui permeabilitas dan selektivitas membran. Permeabilitas dapat diwakili dengan

fluks sedangkan selektivitas dapat diketahui dari derajat pemisahan (*separation factor*). Mekanisme perpindahan massa pada pervaporasi meliputi : sorpsi, difusi, dan desorpsi. Efektivitas membran dilihat dari selektivitas dan fluks. Dengan meningkatnya selektivitas maka akan memberikan fluks yang lebih lama, maka diperlukan sebuah strategi agar kedua hal ini dapat dicapai dalam proses pembuatan etanol skala pabrik sesuai kebutuhan.

Permasalahan yang timbul dalam penelitian ini yaitu sulitnya memperoleh SDA dan juga harganya yang kurang ekonomis. Sehingga posisinya digantikan oleh CA dengan mengkombinasikannya dengan PVA. Yang termasuk CA adalah formaldehid, glutral dehid, asam oksalat, dan asam maleat, tetapi yang kami pilih asam oksalat yang mempunyai kelebihan mudah bereaksi. Kelemahan paling menonjol terletak pada proses pengolahan ZA yang terlalu konvensional sehingga tidak memberikan nilai tambah bagi para *stakeholder*.

Selain itu yang menjadi permasalahan yang cukup krusial pengontrolan variabel suhu dari tungku yang berfluktuatif cukup besar, yang berpengaruh bagi pembentukan sampel. Hal ini terkait dengan kehandalan dan ketersediaan alat yang tersedia di Laboratorium. Dan percobaan yang akan dilakukan *drying* hanya suhu saja yang dapat dimonitor. Oleh karena itu, dilakukan penelitian untuk mengetahui metoda pembuatan membran zeolit yang tepat.

1.2 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini antara lain:

1. Menguji kemungkinan pembuatan membran zeolit silindris segi metoda pengeringan dan perlakuan panas.
2. Mengetahui pengaruh waktu dan temperatur pada proses aktivasi zeolit
3. Mengetahui pengaruh komposisi PVA dan Asam Oksalat terhadap massa jenis, porositas dan kristalinitas sampel membran zeolit.
4. Mengetahui kemampuan membran yang telah dibuat dalam mengurangi kadar total air terlarut dalam larutan etanol-air.

1.3 Batasan Masalah

Pada penelitian ini diberikan batasan masalah antara lain: parameter yang divariasikan pada saat pencetakan sampel adalah komposisi PVA dan Asam Oksalat dan juga temperatur kalsinasi

1. Suhu *drying* dibuat tetap yaitu 80 °C selama 1 jam pada atmosfer nitrogen
2. Hasil yang dianalisa adalah pengaruh komposisi PVA dan Asam Oksalat serta ukuran powder membran zeolit terhadap massa jenis, porositas dan kristalinitas
3. Parameter yang diukur pada etanol-air adalah kemurnian berat (%wt)

1.4 Metodologi Penelitian

Penelitian didahului dengan studi literatur yang terkait dengan topik penelitian. Selanjutnya dilakukan perencananan eksperimen untuk menentukan temperatur dan waktu kalsinasi optimal, parameter yang divariasikan dalam pembuatan sampel, metoda pencetakan sampel, metoda *drying* dan karakterisasi serta pengujian membran. Setelah itu eksperimen dilaksanakan berdasarkan perencanaan yang telah disusun. Data-data yang diperoleh kemudian dianalisa dan dibandingkan dengan mengacu pada literatur. Terakhir dilakukan penarikan kesimpulan dari penelitian yang telah dilakukan.

1.5 Sistematika Penulisan

Laporan akhir karya tulis ini ditulis mengikuti sistematika sebagai berikut. Pada Bab I diuraikan latar belakang, batasan masalah, tujuan dan metodologi penelitian. Teori dasar tentang membran zeolit, metoda pembuatan dan karakterisasi material berpori, etanol-air serta metoda pengujian membran dijelaskan pada bab berikutnya. Pada Bab III dituliskan langkah-langkah percobaan yang diperlukan, meliputi pembuatan *powder* membran, pencetakan (*forming*), *drying*, serta karakterisasi dan pengujian membran. Data hasil pengukuran dan analisa data ditampilkan pada bab IV. Dan akhirnya, pada bab V

disampaikan kesimpulan dari seluruh kegiatan penelitian karya tulis, dan saran-saran yang dapat diberikan untuk perbaikan penelitian pada subyek yang sama di masa mendatang.

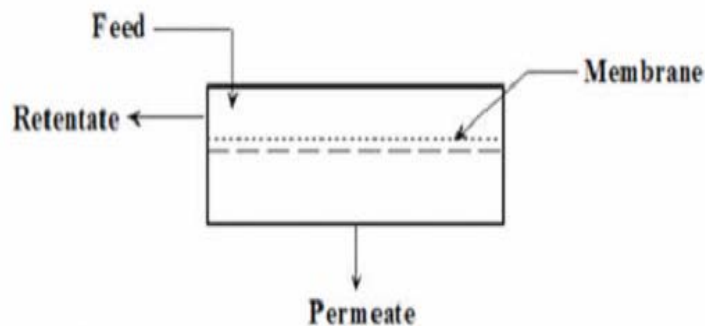
BAB II

DASAR TEORI

2.1 Pemisahan secara Pervaporasi

Proses pemisahan menjadi kendala utama dalam industri-industri kimia, salah satunya pada industri etanol. Pemisahan etanol dengan distilasi konvensional tidak dapat dihasilkan etanol dengan kemurnian tinggi, karena etanol memiliki titik azeotrop, sedangkan pemisahan dengan distilasi ekstraktif membutuhkan biaya tinggi. Dengan berkembangnya teknologi membran, pemisahan larutan yang memiliki titik azeotrop dapat dilakukan dengan mudah. Membran PVA dapat digunakan untuk memisahkan etanol-air secara pervaporasi.

Pervaporasi adalah salah satu proses pemisahan menggunakan membran yang merupakan alternatif pemisahan senyawa organik dari larutan organik dari larutan akuatik atau dehidrasi pelarut skala industrial dengan kebutuhan energi rendah. Prinsip pemisahan pada pervaporasi adalah dengan memanfaatkan perbedaan solubilitas dan difusifitas komponen. Unjuk kerja proses pervaporasi diukur dengan selektivitas pemisahan dan fluks *permeate* (Gambar 2.1). Kualitas pemisahan akan semakin baik dengan meningkatnya selektivitas. Di sisi lain, peningkatan selektivitas umumnya berbanding terbalik dengan fluks yang dihasilkan sehingga diperlukan suatu optimasi. Unjuk kerja proses pervaporasi ditentukan oleh membran yang digunakan dan kondisi operasi yang optimum.



Gambar 2.1 Skematik proses pervaporasi

Karakteristik dari proses pervaporasi :

1. Konsumsi energi rendah
2. Tidak ada kontaminasi
3. Permeate harus mudah menguap pada kondisi operasi
4. Fungsi kesetimbangan uap/air bebas

Membran PVA merupakan membran polimer berkinerja tinggi, sifat kimia dan sifat mekanik baik, afinitas terhadap air baik, serta permeabilitas tinggi. Untuk menambah selektivitas membran dapat dilakukan beberapa proses, antara lain : *crosslinking*, *blending*, dan *grafting*. Proses *crosslinking* dengan PVA dapat dilakukan dengan penambahan *crosslinking agent*, seperti formaldehid, glutaraldehid, asam oksalat, asam maleat, dianhidrid, dan sebagainya. (Moerniati, 1991). Pengaruh *crosslinking* memiliki dua aspek, yaitu :

1. Pembentukan struktur tiga dimensi yang berpengaruh pada *swelling* dan *mobility selectivity*
2. Perubahan struktur kimia yang berhubungan dengan *solubility selectivity*

Penambahan zat aditif seperti zeolit sebagai filler dapat memperbaiki karakteristik dan meningkatkan kinerja membran. Zeolit merupakan kristal mikroporous yang mengandung Si-O dan Al-O yang lebih dikenal dengan aluminosilikat. Penelitian menunjukkan bahwa membran polimer yang diisi silika dapat mencapai fluks dan selektivitas yang lebih tinggi dibandingkan dengan membran polimer sendiri dalam pervaporasi pemisahan alkohol dan air. Untuk proses pervaporasi, membran pengisi zeolit mempunyai dua area nyata, yaitu : fase membran dan fase zeolit. Molekul terlarut berada pada fase membran dan proses sorpsi mengikuti hukum Henry. Fase zeolit memberikan bagian adsorpsi dari difusi molekul.

2.2 Material Berpori sebagai Membran

Material berpori dapat dipahami sebagai komposit dengan komponen pertama adalah bagian padat dan komponen kedua adalah fasa udara di dalam pori. Keramik yang digunakan sebagai membran memiliki pori dengan rentang ukuran antara 1 um hingga mendekati 1mm. Rentang ukuran tersebut termasuk dalam kategori *liquid phase pore* atau *spatial pore* (atau disebut juga *macropore*).

Berbagai teknik telah dilakukan untuk membuat keramik dengan pori ukuran mikro tersebut. Beberapa diantaranya adalah dengan mempertahankan *interstices* antara partikel melalui *drying* bersuhu rendah. Selain itu dapat juga dilakukan dengan pembakaran untuk menghilangkan bahan organik dan meninggalkan pori. Sementara cara pencetakan (*forming method*) dapat dilakukan baik dengan *slip casting* atau *dry pressing*.

2.3 Zeolit

Mineral zeolit sudah diketahui sejak tahun 1755 oleh seorang ahli mineralogi bernama F.A.F. Cronstedt. Meskipun demikian penggunaan mineral zeolit untuk industri baru dimulai tahun 1940 dan 1973. Tahun 1940 adalah penggunaan mineral zeolit sintetis, sedangkan tahun 1973 adalah permulaan penggunaan mineral zeolit alam. Dikarenakan mineral zeolit alam sulit dipisahkan dari batuan induknya maka ini menjadi alasan dibuatnya zeolit sintesis. Mineral zeolit sintetis yang dibuat tidak dapat persis sama dengan mineral zeolit alam, walaupun zeolit sintetis mempunyai sifat fisik yang jauh lebih baik. Pada tahun tersebut merupakan titik awal penggunaan nyata bagi mineral zeolit alam untuk keperluan berbagai industri. Diharapkan dengan adanya berbagai penelitian mengenai zeolit alam diharapkan dapat meningkatkan nilai tambah.

Eksplorasi zeolit alam khususnya di Jawa Barat sebagian besar dilakukan oleh masyarakat, proses pengolahan zeolit alam untuk adsorben pada proses destilasi pembuatan bioetanol dengan karakteristik yang lebih spesifik memerlukan *treatment* lebih lanjut. Sehingga nantinya adsorben ini dapat digunakan secara langsung pada proses produksi etanol dan meningkatkan kualitas etanol yang sesuai untuk energi alternatif. Zeolit yang dipergunakan dalam penelitian ini berasal dari PPTM Bandung dengan jenis clinoptilolite, dimana penelitian untuk jenis zeolit ini masih belum menghasilkan hasil yang signifikan bila diaplikasikan secara komersial, khususnya industri etanol.

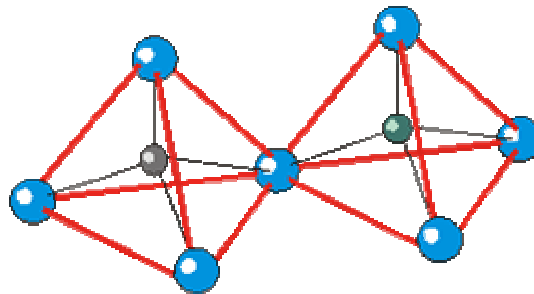
Mineral zeolit bukan merupakan mineral tunggal, melainkan sekelompok mineral yang terdiri dari beberapa jenis unsur. Secara umum mineral zeolit adalah senyawa alumino silikat hidrat dengan logam alkali tanah serta mempunyai rumus kimia sebagai berikut :



Dengan M = e.g Na, K, Li, Ag, NH, H, Ca, Ba, ...

Ikatan ion Al-Si-O adalah pembentuk struktur kristal, sedangkan logam alkali adalah kation yang mudah bertukar (*exchangeable cation*). Jumlah molekul air menunjukkan jumlah pori-pori atau volume ruang hampa yang akan terbentuk

bila unit sel kristal zeolit tersebut dipanaskan. Sekarang ini lebih dari 40 zeolit alam maupun 150 tipe yang artificial telah digunakan dalam berbagai bidang berdasarkan publikasi International Zeolit Association. Pada struktur zeolit, semua atom Al dalam bentuk tertahedra sehingga atom Al akan bermuatan negatif karena berkoordinasi dengan 4 atom oksigen dan selalu dinetralkan oleh kation alkali atau alkali tanah untuk mencapai senyawa yang stabil (gambar 2.1). Lain halnya dengan batuan lempung (*clay materials*) dengan struktur lapisan, dimana sifat pertukaran ionnya disebabkan oleh 1) brokend bonds yaitu makin kecil partikel penyerapan makin besar, 2) gugus hidroksid yang mana atom hidrogen dapat digantikan dengan kation lain atau 3) substitusi isomorf Al pada tertrahedra Si menyebabkan ikatan Al-Si cukup kuat dan mengurangi swelling.



Gambar 2.2 Tetrahedra alumina dan silika (TO_4) pada struktur zeolit

2.3.1 Metoda Pembuatan Membran Zeolit

Untuk menghasilkan membran zeolit, zeolit alam di hancurkan menggunakan ball mill atau bisa digerus secara manual (kira-kira 3 x 3 cm), selanjutnya dilakukan proses penyaringan, untuk memudahkan saat dilakukan aktifasi. Penyaringan dilakukan selama 30 menit menggunakan molecular siever sampai dengan ukuran $10\mu\text{m}$. Hasilnya dipanaskan agar terjadi aktifasi. Pemanasan dapat dilakukan pada suhu 200°C hingga 900°C pada kondisi tekanan 1 atm. Material hasil aktifasi tersebut dapat diaktifasi untuk meningkatkan luas permukaan dan kemampuan adsorpsinya.

2.3.2 Kegunaan Zeolit

Penggunaan zeolit cukup banyak, misalnya untuk industri kertas, karet, plastik, agregat ringan, semen puzolan, pupuk, pencegah polusi, pembuatan gas asam, tapal gigi, mineral penunjuk eksplorasi, pembuatan batubara, pemurnian gas alam, industri oksigen, industri petrokimia, sebagai makanan ternak dan lain-lain. Mengingat mineral zeolit terutama yang mempunyai arti ekonomi umumnya dijumpai di dalam batuan sedimen piroklastik maka diharapkan di Indonesia terdapat banyak mineral tersebut. Seperti diketahui sebagian besar wilayah Indonesia terdiri dari batuan gunung api, termasuk batuan piroklastik berbutir halus (tuf) yang merupakan sumber mineral zeolit. Dimensi penggunaan yang cukup luas dalam berbagai aspek kehidupan, maka dapat diprediksikan permintaan kesejahteraan dan perekonomian nasional.

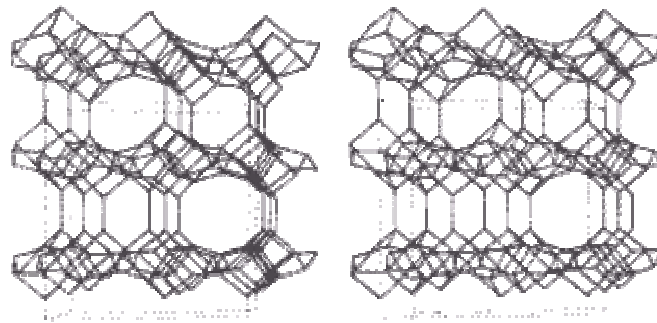
Pada dasarnya penggunaan mineral zeolit alam sama dengan zeolit sintesis. Hal ini disebabkan oleh persamaan sifat fisik dan kimia yang dimiliki oleh kedua jenis mineral zeolit. Walaupun pada galibnya mineral zeolit sintesis lebih murni, masing-masing mempunyai kelebihan dan kekurangan. Persamaan utama dua jenis tersebut ion exchange, absorpsi, dan molecular sieving.

2.3.3 Struktur Kristal Zeolit

Seperti halnya mineral kwarsa dan felspar, maka mineral zeolit mempunyai struktur kristal 3 dimensi tetrahedra silikat (Si_4^{-4}) yang biasa disebut tectosilicate. Dalam struktur ini sebagian silikon (tidak bermuatan atau netral) kadang-kadang diganti oleh aluminium bermuatan listrik, sehingga muatan listrik kristal zeolit tersebut bertambah. Kelebihan muatan ini biasanya diimbangi oleh kation-kation logam K, Na, dan Ca yang menduduki tempat tersebar dalam struktur zeolit alam yang bersangkutan.

Dalam susunan kristal zeolit terdapat dua jenis molekul air, yaitu molekul air yang terikat kuat dan molekul air yang bebas. Berbeda dengan struktur kisi kristal kwarsa yang kuat dan pejal, maka struktur kisi kristal zeolit terbuka dan mudah terlepas. Volume ruang hampa dalam struktur zeolit cukup besar kadang-kadang mencapai 50 Angstrom, sedangkan garis tengah ruang hampa tersebut bermacam-macam, berkisar antara 2A hingga lebih dari 8A, tergantung dari jenis

mineral zeolit yang bersangkutan. Dibawah ini struktur stereotip clinoptilolite yang menjadi precursor dalam penelitian ini.



Gambar 2.3 Struktur stereotip clinoptilolite

Volume dan ukuran garis tengah ruang hampa dalam kisi-kisi kristal inilah yang menjadi dasar penggunaan mineral zeolit sebagai bahan penyaring (*molecular sieving*). Molekul zat yang disaring yang ukurannya lebih kecil dari ukuran garis tengah ruang hampa mineral zeolit dapat melintas, sedangkan yang berukuran lebih besar akan tertahan atau ditolak. Kapasitas atau daya saring mineral zeolit tergantung dari volume dan jumlah ruang hampanya. Makin besar jumlah ruang hampa, maka makin besar pula daya saring zeolit alam yang bersangkutan.

2.3.4 Adsorpsi Oleh Membran Zeolit

Dalam keadaan normal maka ruang hampa dalam kristal zeolit terisi oleh molekul air bebas yang membentuk bulatan di sekitar kation. Bila kristal tersebut dipanaskan selama beberapa jam, biasanya pada temperatur 250-900 °C, maka kristal zeolit yang bersangkutan berfungsi menyerap gas atau cairan. Daya serap (absorbansi) zeolit tergantung dari jumlah ruang hampa dan luas permukaan. Biasanya mineral zeolit mempunyai luas permukaan beberapa ratus meter persegi untuk setiap gram berat. Beberapa jenis mineral zeolit mampu menyerap gas sebanyak 30% dari beratnya dalam keadaan kering. Pengeringan zeolit biasanya dilakukan dalam ruang hampa dengan menggunakan gas atau udara kering nitrogen atau metana dengan maksud mengurangi tekanan uap air terhadap zeolit itu sendiri.

Keuntungan lain dari penggunaan mineral zeolit sebagai bahan penyaring adalah pemilahan molekul zat yang terserap, disamping penyerapan berdasarkan

ukuran garis tengah molekul ruang hampa. Apabila ada dua molekul atau lebih yang dapat melintas, tetapi karena adanya pengaruh kutub atau hubungan antara molekul zeolit itu sendiri dengan molekul zat yang diserap, maka hanya sebuah saja yang diloloskan, sedang yang lain ditahan atau ditolak. Molekul yang berkutub lebih atau tidak jenuh akan lebih diterima daripada yang tidak berkutub atau yang jenuh.

Air dalam etanol dapat teradsorpsi karena gaya tarik dari permukaan membran zeolit lebih besar dari pada gaya tarik yang menahan air tersebut untuk tetap larut dalam etanol. Dengan memanfaatkan sifat fisik dan kimia zeolit tersebut yaitu sifat hidrofilik dan ukuran pori < 0.44 nm sehingga air dalam etanol dapat diserap secara sempurna dan pada akhirnya kemurniannya meningkat. Adsorpsi tersebut merupakan fenomena permukaan yang terjadi pada saat molekul *adsorbate* tertarik dan menempel pada permukaan dari *adsorbent*. Gaya tarik tersebut disebabkan oleh gugus-gugus hidroksil yang berada di permukaan pori dari membran zeolit.

Adsorpsi terjadi pada permukaan pori membran. Partikel zeolit memiliki tiga tipe pori, yaitu *macropore* dan *micropore* (masing-masing dengan ukuran >50 nm dan <2 nm). Di antara keduanya terdapat *mesopore*. *Macropore* merupakan jalan masuk ke dalam partikel menuju *micropore*. *Macropore* tidak berkontribusi terhadap besarnya luas permukaan membran zeolit. Sebaliknya, *micropore* adalah penyebab besarnya luas permukaan membran zeolit. *Micropore* tersebut sebagian besar terbentuk selama proses aktivasi. Pada *micropore* inilah sebagian besar peristiwa adsorpsi terjadi.

Proses adsorpsi terjadi melalui tiga tahap, yaitu:

1. *macro transport*: pergerakan material organik melalui sistem *macropore* membran zeolit.
2. *micro transport*: pergerakan material organik melalui sistem *mesopore* dan *micropore* dari membran zeolit.
3. *sorption*: melekatnya material organik pada permukaan membran zeolit, yaitu di permukaan *macropore*, *mesopore* dan *micropore*.

2.4 Metoda Pembuatan Membran

Proses pembuatan sampel pada laporan penelitian ini mengikuti proses pembuatan keramik. Secara garis besar langkah-langkah yang dilakukan dalam pembuatan keramik antara lain:

1. Pemilihan bahan dasar (*raw material selection*)
2. Pembuatan *powder* (*powder preparation*)
3. Pencetakan (*forming*)
4. Pengeringan (*drying*)

2.4.1 Pemilihan Bahan Dasar

Pada tahapan ini, bahan dasar dipilih berdasarkan kebutuhan. Beberapa hal yang dipertimbangkan adalah karakteristik dari material yang ingin dihasilkan, biaya dan kemudahan dalam memperoleh bahan tersebut. Bahan dasar kemudian diolah lebih lanjut hingga siap untuk diproses menjadi *powder*.

2.4.2 Pembuatan *Powder*

Umumnya, bahan dasar pembuatan keramik selalu dalam bentuk *powder*. Terdapat beberapa keuntungan dari dibuatnya *powder*, diantaranya untuk memperkecil ukuran partikel dan memodifikasi distribusi ukurannya. *Powder* harus dibuat dengan ukuran sekecil mungkin karena kekuatan mekanik dari keramik berbanding terbalik dengan ukuran *powder*. Pembuatan *powder* dapat dilakukan antara lain dengan menggunakan penggerus manual seperti mortar atau dapat juga menggunakan ball mill.

2.4.3 Pencetakan (*forming*)

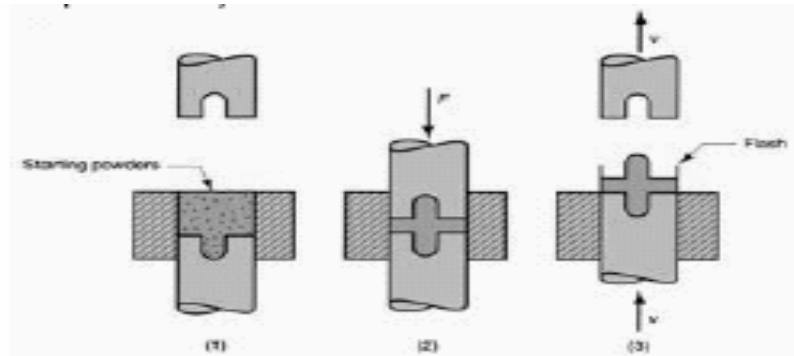
Terdapat beberapa macam metoda pencetakan keramik. Secara umum metoda-metoda tersebut dapat dikelompokkan menjadi tiga, yaitu *pressing*, *casting*, dan *plastic forming*. Sebagaimana disebutkan pada sub bab dibawah ini, *dry pressing* dan *slip casting* merupakan teknik pencetakan yang dapat digunakan untuk membuat keramik berpori. Oleh karena itu, kedua metoda tersebut akan dibahas lebih lanjut.

2.4.3.1 *Semi Dry Pressing*

Metoda *dry* atau *semi dry pressing* dapat digunakan untuk mencetak keramik dengan bentuk-bentuk sederhana, termasuk bentuk silinder berongga dan balok yang akan dibuat pada penelitian tugas akhir ini. Untuk proses *semi dry pressing* ini, *feed material* dapat berupa *powder* atau *free flowing granules*.

Granules merupakan hasil penambahan *powder* dengan additive dan air. Granules ini dapat dihasilkan dengan penambahan 10 hingga 15 persen air

Powder yang telah dicampur dengan pelarut dan additive, kemudian dimasukkan ke dalam cetakan dan dipadatkan dengan bantuan tekanan.



Gambar 2.4 *Semi dry pressing*

2.3.3.2 Additive Dalam Pencetakan Keramik

Dalam proses pencetakan keramik biasa digunakan *aditive* untuk mempermudah pencetakan dan untuk membantu mengontrol *microstruktur* dari material yang akan dihasilkan. Dalam proses pencetakan, *additive* memiliki berbagai fungsi, antara lain sebagai *binder*, *plasticizer*, *dispersants* dan *lubricants*^[9]

Fungsi penting dari binder adalah untuk meningkatkan kekuatan dari keramik hasil pencetakan, sebelum mengalami perlakuan panas, atau biasa disebut *green body*. Salah satu contoh dari *binder* yaitu sodium silicate^[10] atau biasa disebut waterglass, dengan rumus molekul Na_2SiO_3 . Selain sebagai binder, pada metoda slip casting waterglass juga berfungsi sebagai *deflocculant*.

Khusus dalam metoda *semi dry pressing*, terdapat kelemahan yaitu terjadinya gesekan antara *powder granules* dengan dinding cetakan. Akibatnya distribusi tekanan yang diterima tidak merata sehingga mengakibatkan gradien densitas pada *green body*. Untuk mengatasinya diperlukan pelumas (*lubricant*). Salah satunya, dapat digunakan PVA^[11]. PVA merupakan polimer yang tidak berbau dan tidak beracun dan dapat terdekomposisi pada suhu di atas 200 °C^[12].

2.4.4 Pengeringan

Pada tahap ini, *green body* hasil dari proses *semi dry pressing* atau *slip casting* dikeringkan untuk mengurangi kadar air yang terdapat di dalamnya. Pengeringan dapat dilakukan secara alami dengan didiamkan di udara terbuka maupun dengan bantuan alat pemanas.

Setelah pengeringan, *green body* dipanaskan lebih lanjut untuk menghilangkan *binder* yang terdapat di dalamnya. *Additive* lainnya, antara lain *plasticizer*, *lubricant* dan *dispersant* juga dihilangkan pada tahap ini. Suhu pemanasan harus memperhatikan suhu dekomposisi dari *additive* yang digunakan.

Drying merupakan proses densifikasi partikel pada temperatur tinggi dibawah temperatur lelehnya, untuk meningkatkan rapat massa dan kekuatan dari material. Pada proses *drying*, terjadi perubahan *microstruktur*.

Perubahan tersebut dapat dibagi menjadi tiga tahapan yang ditandai dengan peningkatan temperatur drying dan densifikasi material^[10]:

1. *initial stage*

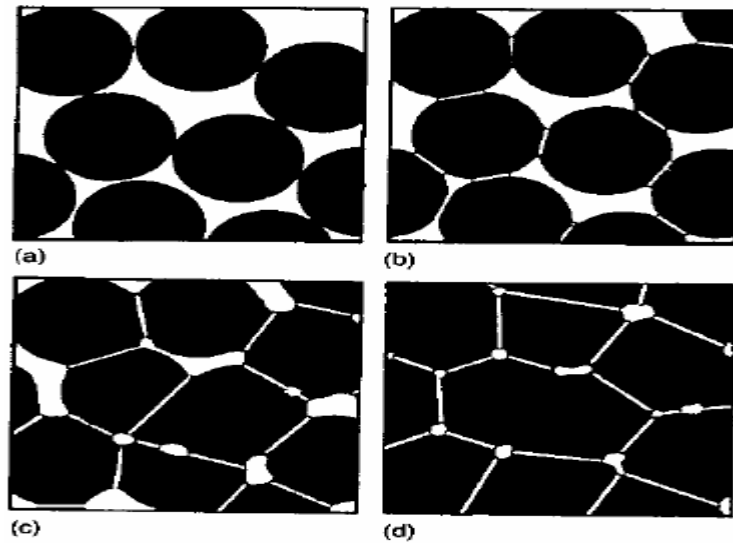
Pada tahapan ini terjadi pertumbuhan *neck*. Porositas pada tahapan ini tidak banyak berkurang, begitu pula penyusutan tidak banyak terjadi.

2. *intermediate stage*

Densifikasi paling banyak terjadi pada tahapan ini, akibatnya material yang menjalani tahapan ini akan mengalami penyusutan yang cukup signifikan. Pada tahap ini masih terdapat banyak pori meskipun bentuknya telah berubah.

3. *final stage*

Tahapan ini tidak diinginkan dalam pembuatan material berpori disebabkan tahapan ini merupakan tahap eliminasi pori. Pori yang tersisa hanya sebagian kecil yang terisolasi di sudut antara grain.



Gambar 2.5 Tahapan drying

Sebagaimana telah dijelaskan pada sub bab 2.1.1 bahwa saat karbonisasi, perlakuan panas harus dilakukan dalam suasana yang minim oksigen untuk menghindari terbakarnya karbon. Hal ini disebabkan sifat karbon yang mudah terbakar jika dipanaskan dalam suasana yang terdapat banyak oksigen^[13]. Begitu pula membran zeolit yang telah melewati proses forming melalui dry pressing menjadi *green body*. *Green body* juga akan terbakar jika drying dilakukan dengan cara konvensional dalam suasana banyak oksigen.

Untuk mengatasi hal ini, maka drying dilakukan dengan menggunakan oven. Dengan menggunakan oven, drying dilakukan dalam lingkungan yang dilingkupi uap air sehingga karbon tidak akan terbakar. Keuntungan lainnya, uap air di dalam oven juga dapat mengaktifasi lebih lanjut partikel membran zeolit sehingga memiliki jumlah *micropore* yang lebih banyak.

Panas di dalam oven berasal dari uap air yang dipanaskan di atas titik didihnya. Hal ini dimungkinkan karena air di dalam oven dipanaskan dalam keadaan tertutup rapat. [gambar 2.7] Pada saat temperatur mendekati 80°C penguapan berlangsung cepat. Uap air hasil penguapan tersebut menghasilkan tekanan di dalam oven. Ketika tekanan telah bersesuaian dengan temperatur di dalam oven, maka penguapan berhenti. [14]



Gambar 2.6 Oven

2.5 Sifat Material Berpori

Sifat-sifat yang perlu diamati dari suatu material berpori antara lain:

1. Massa jenis
2. Porositas

2.5.1 Massa Jenis

Massa jenis didefinisikan sebagai ukuran dari massa tiap satuan volum. Semakin besar massa jenis suatu objek, maka semakin besar pula massa tiap satuan volumenya. Massa jenis dapat ditentukan dengan persamaan 2.1.

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

dengan

ρ = massa jenis objek

m = massa total objek

V = volume total objek

2.5.2 Porositas

Porositas merupakan perbandingan antara volume pori total dengan volume total sampel. Volume pori dapat diketahui dengan metoda saturasi air. Pada metoda ini, sampel ditimbang terlebih dahulu. Berat ini disebut berat kering (W_d). Sampel kemudian direndam di dalam air hingga seluruh pori dalam sampel terisi air. Sampel kemudian ditimbang kembali. Berat sampel pada saat basah ini disebut berat basah (W_w). Porositas dapat dihitung dengan persamaan 2.2

$$\text{porositas} = \frac{W_w - W_d}{V_{\text{sampel}}} \times 100\% \quad (2.2)$$

2.6 Kemurnian Etanol

2.6.1 Etanol

Etanol (C_2H_5OH) diperoleh dari proses fermentasi gula oleh ragi (*Saccharomyces* sp.) yang juga menghasilkan produk sampingan berupa gas karbon monoksida. Dalam pembuatan gasohol etanol merupakan High Octane Mogas Component (HOMC) dengan angka oktan rata-rata 104; pada campuran dengan bensin 118. Proses denaturasi pada gasohol yaitu pembubuhan/ penambahan suatu zat ke dalam etanol produk pabrik sehingga etanol tersebut tidak dijadikan bahan minuman.

2.6.1.1 Azeotropik Etanol-Air

Sebuah azeotrope adalah campuran dua atau lebih senyawa kimia dalam rasio tertentu dan komposisi tersebut tidak dapat dirubah oleh distilasi sederhana. Ini dikarenakan ketika azeotrop dipanaskan, hasil penguapan mempunyai ratio yang sama sesuai campuran cairan awal. Karena komposisi tidak dapat dirubah dengan pemanasan, maka azeotrop dikenal juga sebagai *constant boiling mixtures*. Tiap azeotrop mempunyai sebuah karakteristik titik didih. Titik didih dari sebuah azeotrop dengan titik didih dibawah titik didih komponen-komponen penyusunnya (positive azeotrop) sedangkan apabila berada diatas titik didih komponen-komponen penyusunnya (negative azeotrop).

Sebuah contoh positive azeotrop yang cukup dikenal yaitu etanol 95.6% dan air 4.4% (persen berat). Etanol mendidih pada suhu 78.4°C, air pada 100°C tapi azeotrop mendidih pada 78.1°C, yang mana lebih kecil dari unsur penyusunnya. Tentu saja 78.1°C merupakan temperatur minimum *solution* ethano/air dapat dipanaskan. Positive azeotrop dikenal juga dengan istilah *minimum boiling mixtures*.

2.6.1.2 Persyaratan Etanol sebagai Octane Enhancer

Berdasarkan ketentuan etanol institute, etanol yang dapat dipergunakan untuk *octane enhancer* dalam bensin harus memiliki kemurnian diatas 99% wt. Sehingga diharapkan dapat dijadikan sebagai pengganti MTBE, campuran bensin dan etanol dari E-10 sampai dengan E-85.

Kemurnian etanol yang diperoleh proses fermentasi sangat ditentukan pada hilir pembuatan gasohol, yaitu pada distillation column yang terjadi dehydration etanol dari ~90% menjadi ~99% agar dapat dipergunakan sebagai bahan bakar alternatif yang sustainable. Dengan ketentuan minimal 7%-volume etanol dari *broth* fermentasi untuk menunjang kualitas produk yang dihasilkan. Adanya absorben berperan sangat penting dalam rangka mencapai tujuan kita memperoleh kemurnian etanol yang sesuai untuk pembuatan E-10.

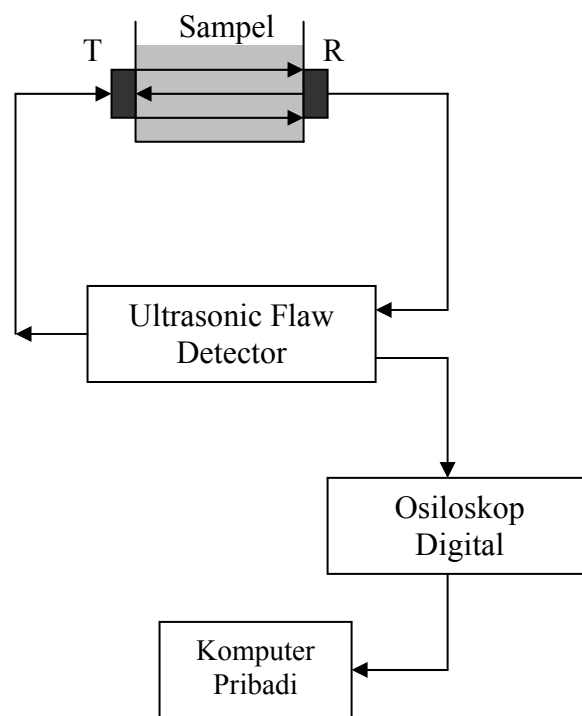
2.6.2 Filtrasi dengan membran zeolit

Komponen yang harus dihilangkan dalam larutan etanol adalah air dan komponen terlarut lain. Pada proses filtrasi, dalam air yang lebih besar dari pori membran akan tertahan, dengan sifat fisik tersebut dapat ditunjang sifat kimiawi yang hidrofilik sehingga proses pemisahan semakin sempurna.

2.6.3 Pengujian Katalitik Membran zeolit

Efektivitas membran membran zeolit dapat dilihat dari pengurangan konsentrasi kontaminan di dalam air setelah melewati membran. Salah satu parameter fisika yang dapat digunakan untuk mengetahui kemampuan dari membran zeolit. Penggunaan membran yang telah diperoleh, diujicobakan secara

langsung pada alkohol dengan kadar tertentu. Selanjutnya hasilnya dianalisis dan diuji sesuai *non-destructive testing*. Hasil uji diperbandingkan dengan sampel yang tidak diuji sehingga terlihat penurunan kadar air dalam etanol. Untuk mempelajari dan memperkirakan komposisi dari air dan alkohol di dalam larutan fermentasi etanol. Metode yang digunakan metode akustik yaitu gelombang berfrekuensi tinggi (ultrasonik). Parameter mengukur kecepatan gelombang dan koefisien atenuasi dilakukan percobaan-percobaan pada berbagai sampel larutan yang diambil selama proses fermentasi berlangsung. Diharapkan sampel-sampel larutan ini mempunyai komposisi glukosa dan alkohol yang berbeda sehingga sifat-sifat akustiknya pun berbeda.



Gambar 2.7 Diagram blok sistem pengukuran ultrasonik

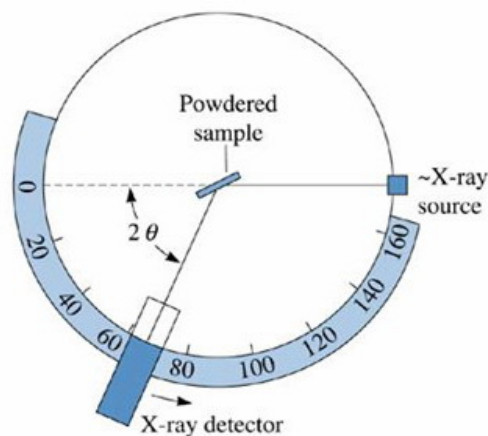
Diagram blok dari sistem pengukuran yang digunakan dalam penelitian ini ditunjukkan pada gambar 2.7 yang terdiri dari *Ultrasonic Flaw Detector*, osiloskop digital dan komputer pribadi. *Ultrasonic Flaw Detector* akan bertindak baik sebagai pemancar maupun sebagai penerima. Osiloskop digital akan bertindak sebagai alat peraga untuk mengamati sinyal-sinyal yang terjadi sedangkan komputer pribadi akan bertindak sebagai pemroses data. Sampel

larutan ditempatkan pada suatu wadah plastik yang di sebelah kiri dan kanannya terdapat sepasang transduser ultrasonik.

2.7 Karakterisasi Sampel

2.7.1 Difraksi X-ray

Prinsip dari *X-ray Diffractometer* (XRD) adalah difraksi gelombang sinar x yang mengalami *scattering* setelah bertumbukan dengan atom kristal. Pola difraksi yang dihasilkan merepresentasikan struktur kristal. Dari analisa pola difraksi dapat ditentukan parameter kisi, ukuran kristal, identifikasi fasa kristalin. Jenis material dapat ditentukan dengan membandingkan hasil XRD dengan katalog hasil difaksi berbagai macam material.



Gambar 0.8 Diagram alat difraksi sinar-X

Metoda yang biasa dipakai adalah memplot intensitas difraksi XRD terhadap sudut difraksi 2θ . Intensitas akan meninggi pada nilai 2θ yang terjadi difraksi, Intensitas yang tinggi tersebut dalam grafik terlihat membentuk puncak-puncak pada nilai 2θ tertentu

Pelebaran puncak bisa diartikan material yang benar-benar amorph, butiran yang sangat kecil dan bagus, atau material yang memiliki ukuran kristal sangat kecil melekat dengan struktur matrix yang amorph. Dari lebar puncak pada ggrafik XRD, ukuran kristal yang terbentuk dapat dihitung menggunakan persamaan Scherrer (2.6)

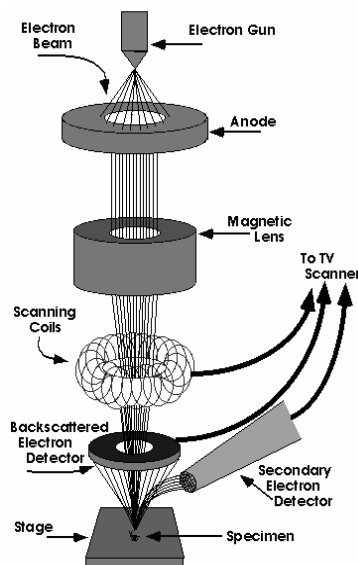
$$L_{ave} = \frac{k\lambda}{Bo \cos \theta} \quad (2.6)$$

L_{ave} merupakan ukuran kristal, k merupakan konstanta, Bo merupakan lebar puncak pada setengah maksimum (*Full Width Half Maximum*, FWHM) dan θ merupakan sudut difraksi. Persamaan Scherrer diperoleh dengan asumsi puncak kristal memiliki profil Gauss dan merupakan kristal kubus yang ukurannya kecil.

Pelebaran yang terjadi pada XRD disebabkan tiga hal, yaitu efek dari instrumen, ukuran kristal yang kecil dan regangan kisi (*lattice strain*). Untuk mengetahui pelebaran puncak karena efek instrumen, biasanya pada saat karakterisasi dicampurkan bubuk standar yang proses annealingnya dilakukan dengan baik sehingga ukuran butirnya sangat besar. Dengan demikian pelebaran puncak pada bubuk standar ini dipastikan terjadi akibat efek dari instrumen. Contohnya adalah bubuk silikon dengan ukuran sekitar 10 μm .

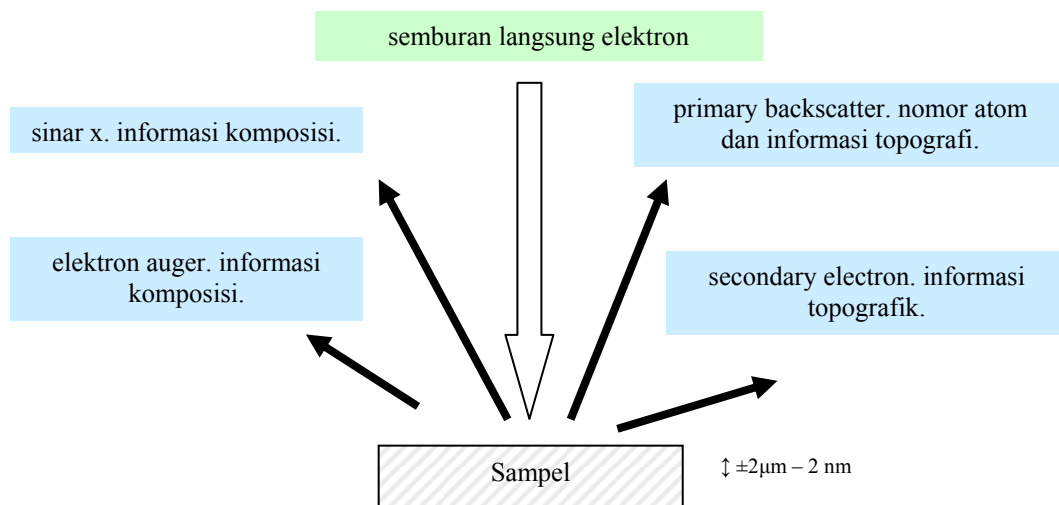
2.7.3 Scanning Electron Microscopy (SEM)

SEM merupakan pencitraan material dengan menggunakan prinsip mikroskopi. Mirip dengan mikroskop optik, namun alih-alih menggunakan cahaya, SEM menggunakan elektron sebagai sumber pencitraan dan medan elektromagnetik sebagai lensanya.



Gambar 0.9 Diagram *Scanning Electron Microscope*

Elektron diemisikan dari katoda (*elektron gun*) melalui efek foto listrik dan dipercepat menuju anoda. Filamen yang digunakan biasanya adalah tungsten atau lanthanum hexaboride (LaB_6). *Scanning coil*, akan mendefleksikan berkas electron menjadi sekumpulan *array* (berkas yang lebih kecil), disebut *scanning beam* dan lensa obyektif (magnetik) akan memfokuskannya pada permukaan sampel.



Gambar 0.10 Berkas elektron yang dideteksi SEM.

Elektron kehilangan energi pada saat tumbukan dengan atom material, akibat *scattering* dan absorpsi pada daerah interaksi dengan kedalaman 100 nm sampai 2 μm . Ini membuat material akan meradiasikan emisi meliputi sinar-X, elektron Auger, *back-scattered electron* dan *secondary electron*. Pada SEM, sinyal yang diolah merupakan hasil deteksi dari *secondary electron* yang merupakan elektron yang berpindah dari permukaan sampel.

SEM dipakai untuk mengetahui struktur mikro suatu material meliputi tekstur, morfologi, komposisi dan informasi kristalografi permukaan partikel. Morfologi yang diamati oleh SEM berupa bentuk, ukuran dan susunan partikel. EDX (*Energy Dispersive X-ray*), merupakan karakterisasi material menggunakan sinar-x yang diemisikan ketika material mengalami tumbukan dengan elektron. Sinar-x di emisikan dari transisi elektron dari lapisan kulit atom, karena itu tingkat energinya tergantung dari tingkatan energi kulit atom. Setiap elemen di dalam

tabel periodik atom memiliki susunan elektronik yang unik, sehingga akan memancarkan sinar-x yang unik pula. Dengan mendeteksi tingkat energi yang dipancarkan dari sinar-x dan intensitasnya, maka dapat diketahui atom-atom penyusun material dan persentase masanya.

BAB III

PERCOBAAN

Proses percobaan yang dilakukan secara keseluruhan mengikuti skema pada gambar 3.1. Percobaan tersebut dilaksanakan di Laboratorium Proses Material Program Studi Teknik Fisika ITB. Secara garis besar, percobaan yang dilakukan dibagi menjadi beberapa tahapan berikut:

1. Pembuatan *powder* membran ZA
2. Pencetakan (*forming*)
3. *Drying*
4. Karakterisasi dan Pengujian Membran

Penelitian yang disusun secara sequensial dan faktorial dengan menggunakan step-step teknologi pemrosesan material. Agar dapat dimanfaatkan zeolit harus mempunyai spesifikasi tertentu berkaitan dengan hal tersebut kualifikasi zeolit ditentukan oleh daya serap (*adsorption properties*).

3.1 Pembuatan *Powder* Membran ZA

3.1.1 Preparasi

Pada tahapan ini alat dan bahan yang digunakan antara lain zeolit alam, alat penggerus, *ball-mill*, dan saringan *powder*. Preparasi terdiri dari tahap peremukan (*crushing*), sampai penggerusan (*grinding*). Sebelum dilakukan proses aktivasi, ZA digerus dan dihancurkan menjadi ukuran yang lebih kecil (kira-kira 3 x 3 cm) untuk memudahkan saat dilakukan aktifasi. Setelah proses penggerusan dan *ball-mill* selama 24jam, selanjutnya ZA tersebut disaring menggunakan *molecular siever* (Compact Vibrating Shaker VSS-50) buatan Ogawa-Seiki sampai ukuran $< 10\mu\text{m}$.

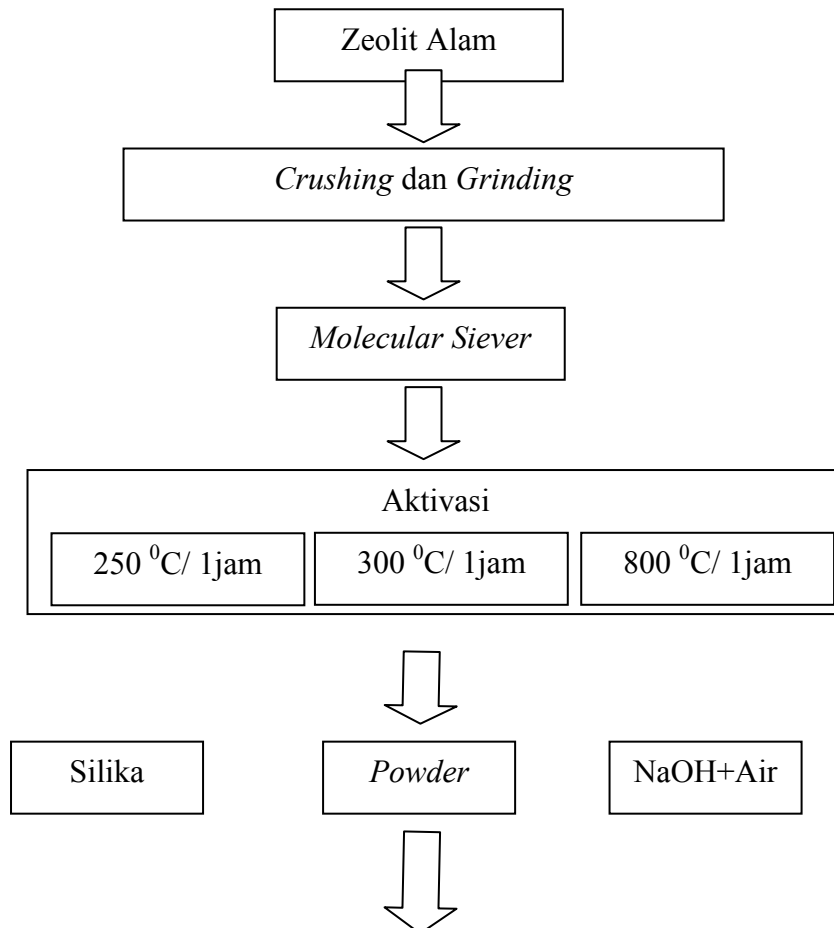
Larutan PVA 90% dibuat dari PVA=27.77gr dan 250ml air distilasi diaduk menggunakan stirrer selama satu jam dengan arus 0.2A dan 2Volt (~200rpm), hal ini juga dilakukan untuk pembuatan NaOH 0.3M. Untuk *tubular support* dibuat dengan panjang 5cm sembilan buah direndam dalam larutan HNO₃ selama satu

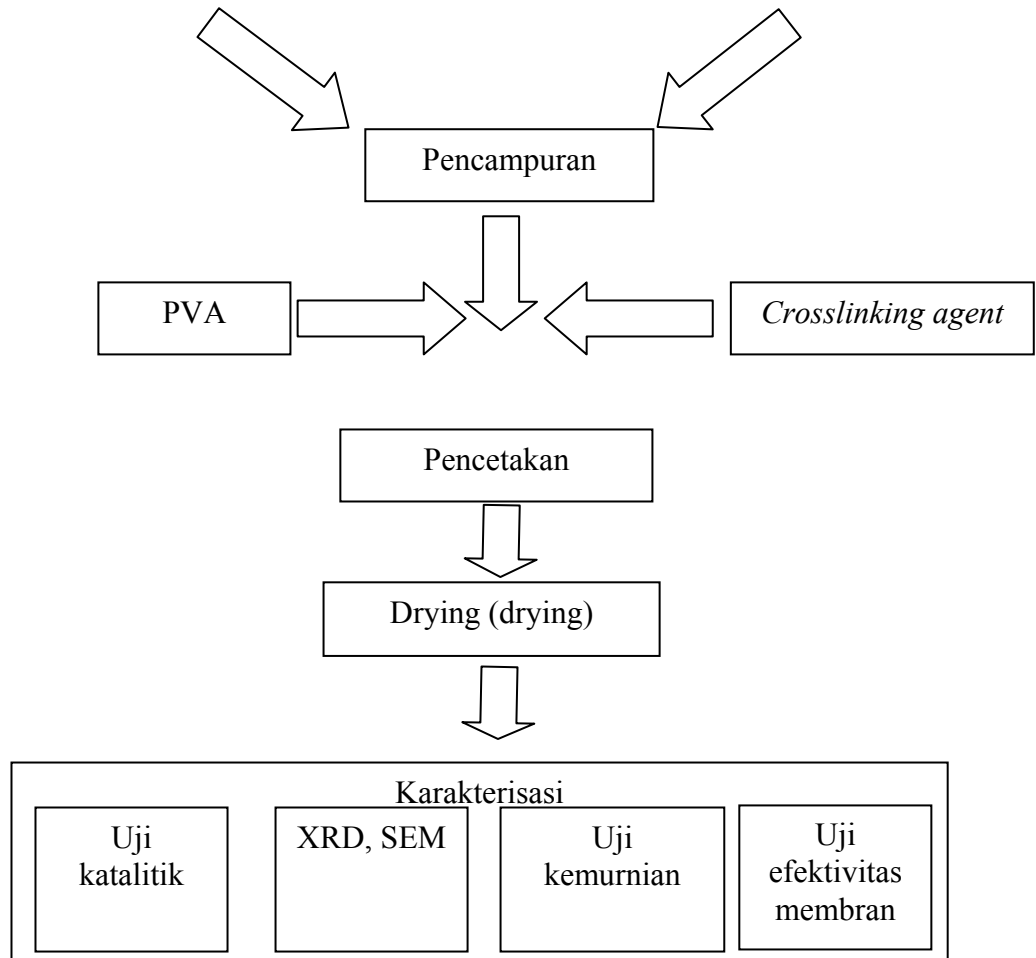
jam dengan stirrer ultrasonic. Untuk menghilangkan pengotor dipermukaan bagian dalam dan luar permukaan SS.

3.1.2 Aktifasi

Ada dua cara yang umum digunakan dalam proses aktifasi zeolit, yaitu pemanasan selama 2-3 jam, dan kimia dengan menggunakan pereaksi NaOH atau H₂SO₄. Aktifasi dilakukan pada suhu 200°C-900°C dengan menggunakan jenis tungku berbentuk silinder dengan diameter 7 cm dan panjang 30 cm. Variasi dilakukan terhadap lamanya pembakaran antara lain 1 jam, 2 jam, dan 3 jam dan juga variasi temperatur (250 °C, 300 °C, dan 800 °C). Hasil pembakaran yang optimal selanjutnya diolah telah siap menjadi *powder*.

Selanjutnya didinginkan dalam udara terbuka. Tahap ini bertujuan untuk memperoleh ukuran produk yang sesuai dengan tujuan penggunaan. Pembuatan *powder* terdiri dari tahap peremukan (*crushing*), sampai penggerusan (*grinding*). Proses ini bertujuan untuk meningkatkan sifat-sifat khusus zeolit dengan cara menghilangkan unsur-unsur pengotor dan menguapkan air yang terperangkap dalam pori kristal zeolit.





Gambar 3.1 Bagan Percobaan

3.2 Pencetakan (*forming*)

Metoda pencetakan yang digunakan adalah metoda *semi-dry pressing* dan *slip casting*. Alat dan bahan yang digunakan antara lain *powder ZA*, air biodespilasi, silika, PVA 90%, larutan HCl 5M, asam oksalat, NaOH 0.3M, catalyst, gelas kimia, pipet, pengaduk elektronik, timbangan elektronik dengan ketelitian 0.1 gram (Precisa 8000D-PAG Oerlikon AG), termometer, mesin pres dengan tekanan maksimum 20 kN dan *tubullar support SS*.

Pada metoda pencetakan, *zeolit alam*, asam oksalat, PVA dan dicampurkan dan ditambahkan air dengan komposisi 50 % dari berat total bahan. Campuran kemudian diaduk dengan pengaduk elektronik hingga *zeolit alam* terdispersi secara merata dalam air. Setelah itu campuran tersebut dituangkan ke dalam cetakan SS (*stainless steel*) dan dibiarkan mengering secara alami selama kurang lebih 24 jam. Setelah kering sampel dikeluarkan dari cetakan. Sampel

(AA, AB, dan AC) yang dicetak tadi hasil aktivasi di pres sampai tekanan ~20 kN, yang dicampur dengan polystyrene sebagai *additive (nucleation agent)* sebagai *template*

3.2.1 Semi-dry Pressing

Semi dry pressing dimulai dengan mencampurkan *zeolit alam* dengan asam oksalat dan NaOH. Campuran diaduk secara manual dan terakhir ditambahkan larutan PVA dan catalyst. Pengadukan dilakukan sampai *powder* berubah menjadi larutan sol yang lebih merata dan terdistribusi dengan ukuran yang hampir sama satu sama lain dengan arus 0.1A dan 2 Volt (~150 rpm) selama satu jam.

Selanjutnya campuran tersebut dimasukkan ke dalam cetakan dan ditekan secara manual dengan bantuan mesin press. Setelah itu sampel dikeluarkan dari cetakan dan dibiarkan selama sekitar 24 jam agar terjadi pengeringan secara alami. Terdapat *tubular support* yang digunakan yaitu terbuat dari SS dengan pori ~500nm dengan ketebalan 1mm (i.d. 8.5mm dan o.d. 9.5mm) dengan berat 7.6 gr.

3.3 Drying

Drying dilakukan dengan dua metoda. Metoda pertama dengan menggunakan oven dan yang kedua menggunakan *microwave*. Pada metoda pertama, dilakukan uji coba perlakuan panas di dalam oven produksi Toni Teknik yang terdapat di Laboratorium Proses Material Teknik Fisika ITB. Pengujian dilakukan sekali pada suhu 80 °C selama 18jam. Metoda kedua menggunakan microwave tidak dilakukan karena sesuatu hal pada saat awal percobaan.

3.4 Pengujian

3.4.1 Pengujian Massa Jenis

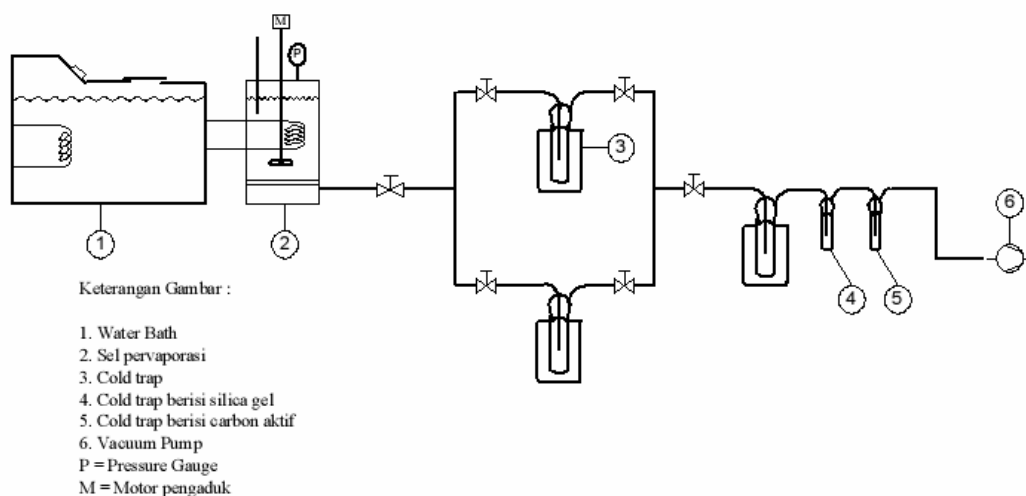
Sampel yang berbentuk silinder diukur jari-jari, tinggi dan tebalnya dengan menggunakan jangka sorong. Setelah itu sampel ditimbang dengan timbangan elektronik. Massa jenis dapat ditentukan dengan persamaan 2.1.

3.4.2. Pengujian porositas

Sampel berbentuk balok sebelumnya ditimbang dalam keadaan kering. Data tersebut kemudian disebut berat kering (W_d). Sampel kemudian direndam dalam air pada wadah kaca tertutup dan divakum selama kurang lebih 2 jam hingga tidak lagi muncul gelembung udara dari dalam sampel. Setelah itu sampel dikeluarkan dan air yang berlebih pada permukaannya dihilangkan dengan di lap. Setelah itu sampel ditimbang. Data yang diperoleh kemudian disebut sebagai berat basah (W_w). Porositas dihitung dengan persamaan 2.2

3.4.3 Pengujian Membran

Untuk menguji efektifitas membran dalam mengurangi kadar air di dalam larutan etanol-air, digunakan sampel yang berbentuk silinder (gambar 3.3). Etanol yang digunakan adalah etanol teknis yang berasal dari toko bahan-bahan kimia Bratachem. Alasan digunakannya air keran karena *membran* yang akan dibuat akan diaplikasikan pada tingkat akhir proses fermentasi, salah satunya keran pada wastafel. Hasilnya dibandingkan dengan kadar zat padat terlarut dalam air yang belum disaring.



Gambar 3.2 Skematik pengujian membran dalam proses pervaporasi

Pada metoda *dip coating*, zeolit alam, sodium silikat, PVA dan PEG dicampurkan dan ditambahkan air dengan komposisi 50 % dari berat total bahan. Campuran kemudian diaduk dengan pengaduk elektronik hingga *zeolit alam* terdispersi secara merata dalam air.. Setelah terbentuk sol, substrat alumina dan stainless steel dengan panjang 5cm, 10 cm, dan 15 cm dicelupkan ke dalam larutan sol tersebut kemudian diangkat dan dikeringkan di udara terbuka selama 24 jam. Pembuatan gel dimulai dengan mencampurkan zeolit alam dengan sodium silikat dan PEG. Campuran diaduk secara manual dan terakhir ditambahkan larutan PVA. Proses modifikasi dimaksudkan untuk mengubah sifat permukaan zeolit alam dengan cara melapiskan polimer organik (sintesis dan alamiah) pada zeolit tersebut. Penentuan luas permukaan zeolit alam dilakukan dengan alat surface areameter. Hasil penelitian menunjukkan bahwa zeolit yang diimpregnasi dengan logam yang disertai oksidasi dan reduksi mempunyai luas permukaan yang lebih besar, dibanding dengan zeolit alam, zeolit aktif dan zeolit aktif yang diimpregnasi dengan pembakaran.

3.4.4 Karakterisasi Membran

Dibawah ini merupakan hasil XRD dari zeolit yang telah mengalami proses pertama, dengan hasil ini dapat diketahui kemiripan peak tertinggi dengan zeolit komersial hasil dari sintesis, dimaksudkan diperoleh temperatur optimal hasil dari extrapolasi antara hasil suhu 200-900 °C. Tahap ini bertujuan untuk mengetahui properties dan karakter apakah material yang kita hasilkan sesuai yang diharapkan. Metode karakterisasi dengan menggunakan SEM (Scanning Electron Microscope) dan XRD (X-ray Diffractometer). XRD yang dipergunakan Philips Analytical X-Ray B.V. dengan maximum intensity: 954.8100 untuk hasil sampel pertama dan maximum intensity: 492.8400 pada sampel kedua (kalsinasi) serta panjang gelombang alfa =1.54056 Angstrom. Hasil karakterisasi ini untuk memperlihatkan properties dari material yang dihasilkan dari proses reaksi kimia, dimana karakteristik material tentu berbeda dengan bahan baku.

BAB IV

DATA DAN ANALISIS

4.1 Preparasi

Seperti telah dijelaskan pada sub bab 3.1, proses kalsinasi ZA dilakukan dengan menggunakan pertama, yaitu tungku persegi panjang, tungku berbentuk silinder dengan diameter 7 cm dan panjang 30 cm berhasil merubah ZA menjadi *powder*. Saat suhu diantara 200 °C sampai 300°C terjadi pembakaran, sedangkan pada suhu diatas 300 °C tidak berhasil. Sehingga ZA berubah menjadi warna menjadi kemerah-merahan dari kehijau-hijauan. Hal ini terjadi karena ZA sebagai bahan dasar yang mengandung ring Al-Si-O sangat mudah terbakar jika dipanaskan dalam udara yang mengandung banyak oksigen. Volume tungku yang besar dibandingkan dengan sedikitnya jumlah ZA yang dipanaskan mengakibatkan banyaknya oksigen yang berada di dalam tungku sehingga memicu terjadinya pembakaran. Terlihat pada gambar dari kiri ke kanan peningkatan temperatur bertambah seiring lama pembakaran yang menyebabkan perubahan secara kualitatif.



Gambar 4.1 Hasil kalsinasi ZA

Sampel paling kiri merupakan ZA tanpa perlakuan panas, sedangkan ujung kanan dengan suhu tertinggi 900 °C. Proses penghentian pembakaran secara impulsif yaitu saat suhu dicapai tungku langsung dimatikan. Sementara itu, kalsinasi ZA berhasil dilakukan dengan menggunakan tungku yang lebih kecil dan tertutup, yaitu tungku silinder. Hal ini disebabkan volume tungku yang kecil dan hampir seluruhnya terisi oleh ZA. Selain itu tungku ini juga lebih tertutup sehingga oksigen yang berada di dalam tungku saat pemanasan tidak cukup untuk memicu terjadinya pembakaran. Hasil kalsinasi dengan menggunakan tungku silinder dapat dilihat pada gambar 4.1

4.2 Metoda Pencetakan (*Forming Method*)

Dari hasil percobaan diketahui bahwa apabila dilihat dari proses pencampuran powder ZA dengan *additive*, metoda *semi-dry pressing* lebih mudah dilakukan daripada metoda *slip casting*. Pada percobaan, pembuatan sampel dengan metoda *slip casting* tidak berhasil dilakukan. Kendala utama yaitu pada pembuatan *slurry*. Powder ZA sulit untuk dibuat menjadi suspensi stabil dalam

polystyrene dalam bentuk monomer meskipun telah ditambahkan *additive* ditambah *catalyst* dan diaduk selama kurang lebih satu jam. Akibatnya saat penuangan *sol* ke dalam cetakan SS, yang mengalir hanya airnya saja sementara sebagian besar ZA mengendap dan menempel di dasar gelas kimia. Terdapat beberapa hal yang menjadi penyebab ZA dan air tidak dapat menjadi suspensi stabil. Yang pertama disebabkan ukuran powder ZA yang terlalu besar sehingga partikel-partikel ZA cenderung untuk mengendap daripada terdispersi secara merata menjadi koloid. Sebab yang kedua adalah kurangnya jumlah asam oksalat yang digunakan sehingga ia tidak berfungsi sebagai *deflocculant*. Sulitnya membuat suspensi stabil ZA ini juga disebabkan tidak digunakannya *additive* yang berfungsi sebagai *dispersant*.

No.	PVA	Zeolit Alam	Silika	NaOH	Air	Polystyrene
AA	10ml	10.0gr	5.0gr	16ml	20ml	5ml
AB	10ml	2.9gr	7.5gr	26ml	10ml	5ml
AC	5ml	3.9gr	20.0gr	20ml	130ml	5ml

Tabel 4.1 Komposisi bahan dalam sampel

Sementara itu dengan metoda *semi dry pressing* sampel berhasil dibuat dengan baik. Pada metoda *semi dry pressing* ini, *green body* hasil pencetakan dapat dengan mudah dikeluarkan dari cetakan karena PVA sebagai *lubricant* berfungsi dengan baik untuk mengurangi friksi antara permukaan cetakan dengan permukaan sampel. Komposisi sampel hasil kalsinasi tadi yaitu AA= 250°C;3jam, AB= 300°C ;2jam, dan AC = 800 °C;1jam (Tabel 4.1). Terjadi getas pada saat pengeringan di udara terbuka selama 2 hari sehingga proses selanjutnya tidak dilakukan perlakuan panas atau kalsinasi pada sampel ZA dengan jenis clinoptilolite pada *tubullar support*. Preparasi pada sampel 9buah diperoleh dengan bervariasi komposisi asam oksalat (10%, 20%, dan 30%) dengan rasio PVA/ZA masing-masing dengan rasio 9:1, 8:2, dan 7:3 dikombinasikan dengan komposisi asam oksalat. Dengan adanya hal ini diharapkan proses nukleasi pada substrat terjadi sempurna menggunakan SS.

No.	PVA	Zeolit Alam	Silika	Asam Oksalat	NaOH	Air	
1	a	40ml	4.44gr	2.5 gr	4.44gr	20ml	20ml
	b	40ml	4.44gr	2.5 gr	8.88gr	20ml	20ml
	c	40ml	4.44gr	2.5 gr	13.32gr	20ml	20ml
2	a	40ml	20.00gr	2.5 gr	6.00gr	20ml	20ml
	b	40ml	20.00gr	2.5 gr	12.00gr	20ml	20ml

	c	40ml	20.00gr	2.5 gr	18.00gr	20ml	20ml
3	a	40ml	13.33gr	2.5 gr	5.33gr	20ml	20ml
	b	40ml	13.33gr	2.5 gr	10.66gr	20ml	20ml
	c	40ml	13.33gr	2.5 gr	15.99gr	20ml	20ml

Tabel 4.2 Komposisi bahan dalam sampel

4.3 Metoda *Drying*

Dari dua metoda *Drying* yang digunakan, hanya satu metode yang berhasil dilakukan. Pengeringan tanpa disertai pemberian tekanan di dalam udara terbuka selama dua hari ternyata tidak dapat memperkuat *green body* hasil pencetakan. Sampel hasil pengeringan dengan menggunakan oven justru hancur seluruhnya dan tidak menempel secara sempurna pada substrat. Sampel-sampel tersebut berubah kembali menjadi powder.

Partikel zeolit dalam *green body* belum berikatan satu sama lain. Ikatan dapat terjadi karena pada *green body* masih terdapat *additive* yaitu polystyrene, PVA. Kemungkinan, uap air di dalam oven melarutkan *additive-additive* tersebut, sementara belum terjadi ikatan antar partikel zeolit. Akibatnya sampel tidak dapat mempertahankan bentuknya dan yang tersisa hanya powder *ZA*.

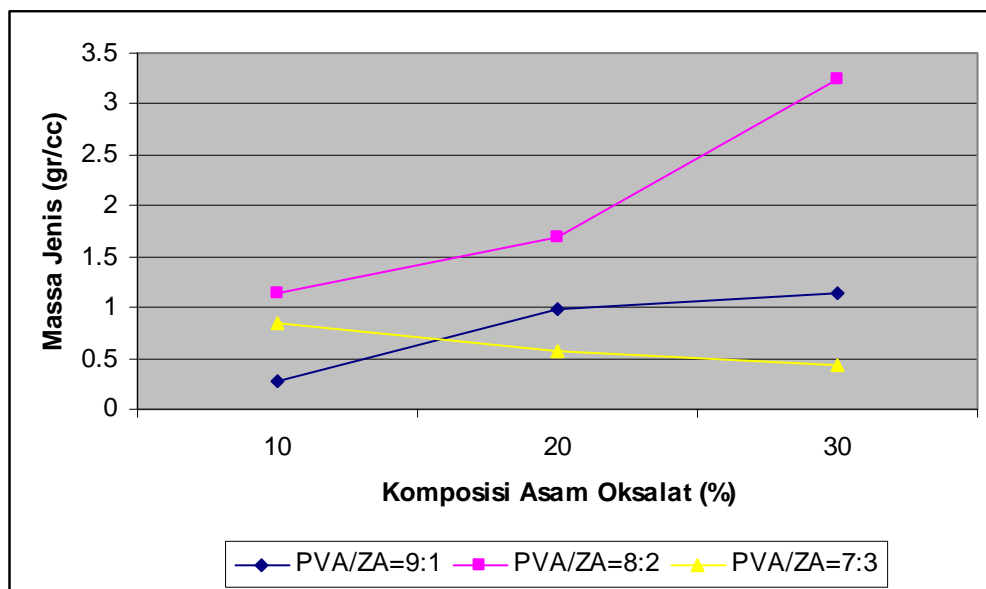
Pada metoda kedua, yaitu perlakuan panas dalam oven, sampel berhasil dibuat. Setelah pemanasan selesai sampel tidak dapat langsung dikeluarkan dari tungku karena udara di luar tungku mengandung banyak oksigen yang dapat menyebabkan terjadinya pembakaran pada sampel. Meskipun sampel tidak hancur, akan tetapi partikel zeolit dipermukaan sampel masih mudah lepas. Partikel yang lepas tersebut akan semakin banyak pada sampel dengan komposisi asam oksalat yang semakin sedikit, yang terjadi anomali pada rasio PVA/*ZA*. Hal ini menunjukkan bahwa suhu *drying* 80 °C belum cukup untuk membuat *ZA* saling berikatan satu sama lain. Sementara itu, anggapan semula bahwa PVA akan terkalsinasi pada suhu 80 °C dan menjadi jembatan pengikat antar partikel *ZA* sebagaimana terdapat pada sub bab 2.3.6.2 nampaknya kurang berhasil. Diduga, komposisi PVA yang diatur tetap sebesar 10 % masih kurang untuk dapat mengikat seluruh partikel *ZA* di dalam sampel. Kemungkinan kedua, PVA tidak tercampur secara merata saat proses pencetakan. Akibatnya tidak semua partikel

ZA dapat terikat oleh zeolit yang berasal dari PVA dan sumber silika yang ditambahkan tidak berpengaruh secara linier. Dan pada saat pencampuran polystyrene dan catalyst pada langkah pertama lama pengadukan terlalu cepat (15 menit) sehingga proses laju reaksi dengan peningkatan arus dan menyebabkan rotasi makin cepat ditambahkan dengan catalyst tidak terlalu signifikan.

4.4 Pengujian Massa Jenis

Setelah sampel beserta *tubular support*-nya mengalami *drying* selama 18jam pada suhu 80°C, perhitungan massa jenis diperoleh dari pengurangan massa yang SS setelah proses drying dengan SS sebelum proses drying (7.6gram). Selanjutnya dibagi dengan volume kosong SS antara bagian dalam dan bagian luar.

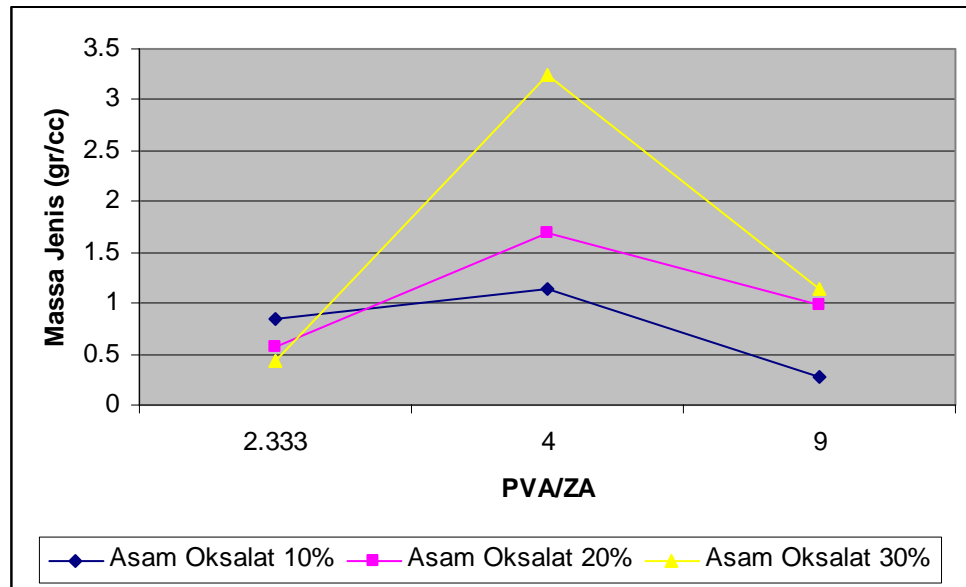
Dari data yang diperoleh terlihat bahwa massa jenis sampel semakin tinggi dengan semakin besarnya komposisi asam oksalat. Massa jenis terendah dimiliki oleh sampel dengan komposisi asam oksalat 10 %, yaitu sebesar 0.28 gr/cc Sedangkan massa jenis tertinggi dimiliki oleh sampel dengan komposisi asam oksalat 30 %, yaitu sebesar 3.2525 gr/cc.



Gambar 4.2 Pengaruh komposisi Asam Oksalat terhadap massa jenis

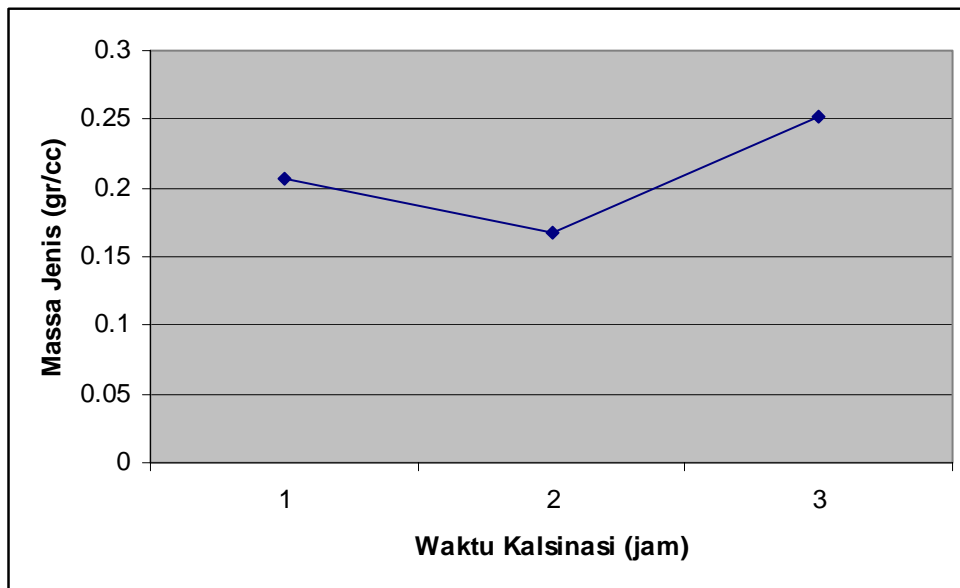
Asam oksalat berfungsi sebagai perekat pada tahap pencetakan, yaitu sebelum sampel dikenai perlakuan panas. Pada sampel dengan komposisi asam

oksalat yang banyak, partikel-partikel ZA nya akan lebih berdekatan karena direkatkan oleh asam oksalat tersebut. Akibatnya, massa partikel ZA tiap satu satuan volume akan lebih besar. Letak partikel ZA yang saling berdekatan ini akan terus berlangsung hingga setelah dilakukan perlakuan panas. Hal inilah yang menjadi penyebab naiknya massa jenis sampel seiring dengan naiknya komposisi asam oksalat.



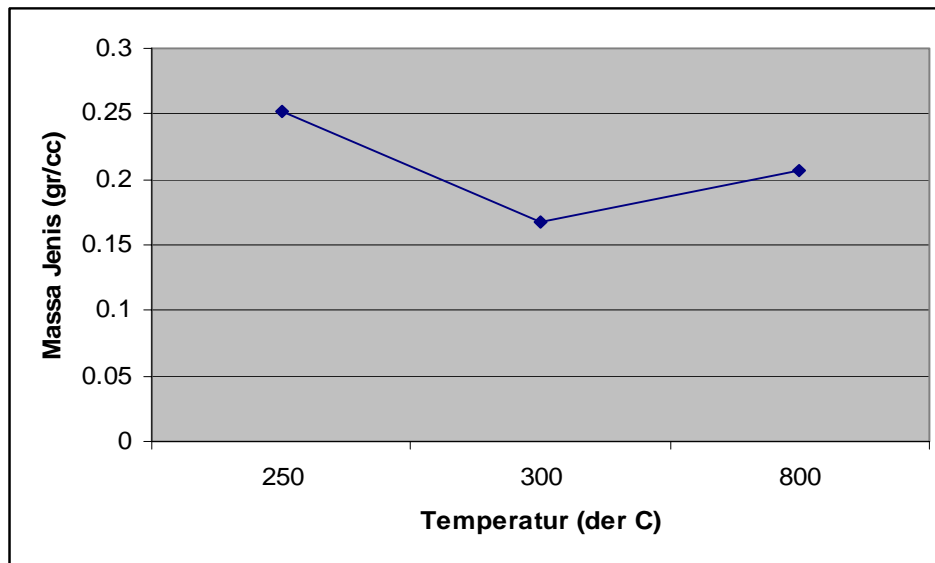
Gambar 4.3 Pengaruh rasio PVA/ZA terhadap massa jenis

Dari grafik diatas dapat dikatakan pada rasio PVA/ZA=4 memiliki massa jenis tertinggi dari sampel yang sama dengan konsentrasi asam oksalat yang berbeda. Komposisi paling optimal terdapat pada komposisi asam oksalat 30% dengan rasio PVA/ZA=4 dengan massa jenis 3.25 gr/cc.



Gambar 4.4 Pengaruh lama waktu kalsinasi

Dari grafik diatas terlihat bahwa waktu kalsinasi berpengaruh pada kerapatan produk meskipun terjadi anomali pada selang 2jam hal ini juga tergantung temperatur yang dipergunakan (Gambar 4.4) . Sehingga diperrlukan strategi agar tercapai kondisi yang optimal agar mendapatkan massa jenis yang diharapkan. Hal juga dikarenakan properties dari ZA nya yang cukup unik tergantung karakteristik yang akan dimanfaatkan, dalam hal ini fenomena adsorpsi air yang dipergunakan. Sehingga rasio Si/Al tidak boleh lebih dari 20 agar membran polimer yang diperoleh mempunyai sifat hidrofilik. Pada grafik diatas terlihat jelas pada suhu 300°C dengan lama 2jam memperkuat sifat peralihan dari hidrofilik menuju hidropobik. Yang secara langsung berhubungan langsung dengan massa jenis membran yang akan diperoleh berikut porositasnya.

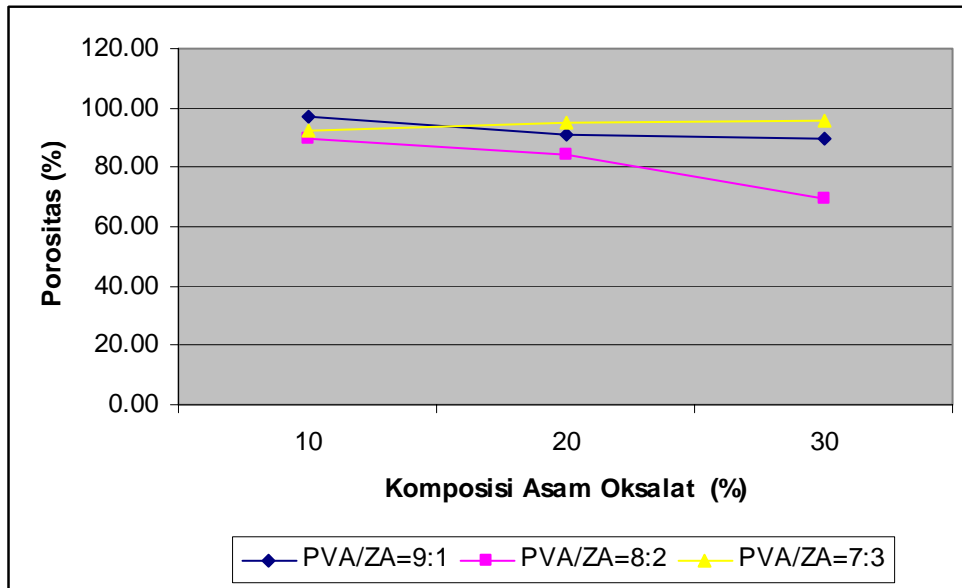


Gambar 4.5 Pengaruh Temperatur terhadap Massa Jenis

4.5 Pengujian Porositas

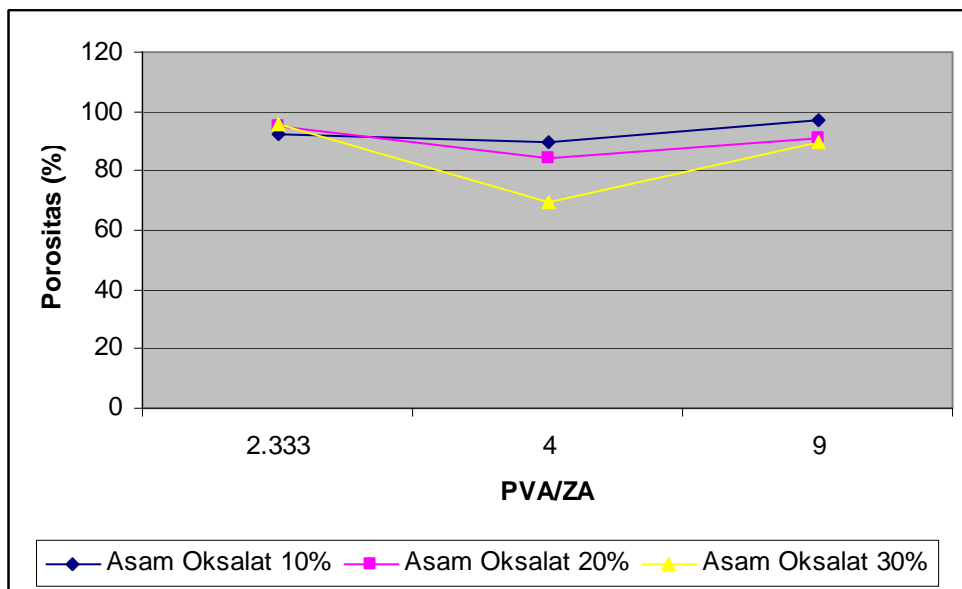
Kebalikan dari data massa jenis, besar porositas berkurang seiring dengan bertambahnya komposisi asam oksalat. Untuk material berpori yang termasuk dalam katagori *spatial pore*, pori dapat berasal dari *bubble*, atau ruang kosong antara partikel [9]. Untuk sampel yang dibuat pada penelitian ini, pori hanya berasal dari ruang kosong antara partikel, karena tidak terdapat *additive* yang dapat menghasilkan *bubble*.

Dengan semakin banyaknya komposisi asam oksalat, tentunya partikel-partikel karbon akan saling berdekatan karena direkatkan oleh asam oksalat. Akibatnya ruang kosong antar partikel menjadi lebih sedikit. Hal ini secara langsung mengurangi porositas dari sampel. Porositas akan semakin kecil jika semakin banyak asam oksalat yang tidak terbakar setelah proses *drying*. Asam oksalat yang seharusnya terbakar dan meninggalkan ruang kosong, tetap berada di antara partikel ZA, sehingga menutup ruang antar partikel.



Gambar 4.6 Pengaruh komposisi asam oksalat terhadap Porositas

Asam oksalat, selain berfungsi memperkuat *green body* (sampel sebelum dikenai perlakuan panas) juga memperkuat sampel setelah dilakukan perlakuan panas ^[14]. Pernyataan ini sesuai dengan data hasil pengukuran yang menunjukkan meningkatnya porositas seiring dengan meningkatnya komposisi asam oksalat.



Gambar 4.7 Pengaruh rasio PVA/ZA terhadap Porositas

Pada saat sampel belum diberi perlakuan panas, kekuatan sampel merupakan hasil dari ikatan antara asam oksalat dengan partikel *ZA*. Sementara antar partikel *ZA* sendiri belum terjadi ikatan satu sama lain. Setelah melalui proses perlakuan panas (*Drying*), asam oksalat akan terbakar, sehingga ia tidak

lagi berperan dalam memberikan kekuatan terhadap sampel. Efek *swelling* terjadi menyebabkan hal tersebut tidak ada pengaruh terhadap porositas. Kekuatan setelah tahap *Drying* ini diperoleh dari ikatan antar partikel ZA dan antara karbon dari PVA dengan ZA. Sampel dengan komposisi asam oksalat yang tinggi tentunya jarak antar partikel karbonnya akan lebih dekat. Akibatnya, pembentukan *neck* pada tahap awal *Drying* akan lebih mudah sehingga permukaan partikel yang saling berikatan akan semakin luas. Hal ini menyebabkan sampel dengan komposisi asam oksalat lebih banyak akan lebih berat massa jenisnya dibandingkan dengan sampel dengan komposisi asam oksalat yang lebih sedikit.

Akan tetapi dapat terjadi kemungkinan lain yang menjadi penyebab data massa jenis seperti pada gambar 4.7 di atas. Karena *Drying* pada penelitian ini dilakukan pada suhu rendah, yaitu 80°C, ada kemungkinan asam oksalat dalam sampel tidak seluruhnya terbakar. Meskipun PVA akan terdekomposisi pada suhu sekitar 100 C, akan tetapi tidak semua PVA akan terbakar karena distribusi suhu tidak merata pada seluruh bagian sampel. Terlebih lagi waktu pembakaran yang hanya satu jam pada suhu tersebut memberikan kemungkinan asam oksalat tidak terbakar seluruhnya. Akibatnya asam oksalat masih menjadi perekat antar partikel karbon, sementara *neck* belum terbentuk antar partikel karbon tersebut. Semakin banyak komposisi asam oksalat, semakin banyak pula asam oksalat yang masih tertinggal setelah proses *Drying*. Sisa asam oksalat tersebutlah yang berkontribusi terhadap besarnya massa jenis sampel.

4.5 Perbandingan Dengan Membran Komersial

Jika dibandingkan dengan membran Zeolit komersial, nilai kuat lentur dari sampel yang dibuat tergolong sangat rendah. Terlihat dari tabel 3.1 bahwa massa jenis maksimal yang mampu dicapai oleh sampel adalah 3.25 gr/cc, yaitu sampel dengan komposisi asam oksalat terbesar (30%). Sementara itu porositas dari sampel yang telah dibuat tergolong cukup baik.

<i>Pengujian</i>	<i>Sampel</i>	<i>Membran Komersial</i>
Massa Jenis (gr/cc)	0.28 – 3.25	1.1

Tabel 4.3 Perbandingan sampel dengan membran komersial

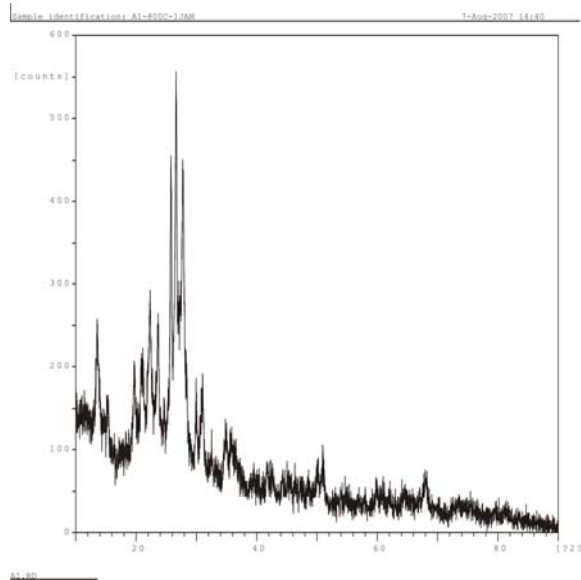
Hal itu juga menunjukkan bahwa semakin besar komposisi zeolit maka fluks semakin tinggi. Hal ini terjadi karena zeolit dalam hal ini produk membran polimer zeolit memiliki atom Al yang membuat zeolit bersifat hidrofilik dan memiliki kemampuan untuk mengadsorpsi air sehingga dapat meningkatkan permeabilitas membran. Semakin besar komposisi zeolit maka daya adsorpsi terhadap air semakin meningkat karena luas kontak antara air dan zeolit semakin besar. dapat dilihat bahwa komposisi umpan mempengaruhi fluks. Semakin besar komposisi umpan etanol maka fluks yang dihasilkan semakin kecil. Hal terjadi karena membran bersifat hidrofilik sehingga lebih cenderung menolak etanol dan lebih menyerap air

Meskipun percobaan untuk menghitung fluks dan *separation factor* tidak dilakukan karena keterbatasan alat, tetapi hasilnya akan menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi asam oksalat maka selektivitas membran bertambah yang ditandai dengan meningkatnya *separation factor*. Hal ini terjadi karena semakin kuatnya ikatan pada membran yang disebabkan adanya reaksi *crosslinking* disinilah peran asam oksalat sebagai CA. Bertambah kuatnya ikatan pada membran menyebabkan jarak antara rantai polimer menjadi semakin rapat sehingga akan mengurangi kesempatan molekul etanol lolos melalui membran. Dan juga akan menunjukkan bahwa semakin besar komposisi zeolit maka *separation factor* bertambah. Bertambahnya *separation factor* ini disebabkan karena zeolit dapat menambah ketahanan termal dan ketahanan terhadap pelarut. Membran PVA yang memiliki sifat hidrofilik jika berinteraksi dengan air akan menyebabkan *swelling*. Pada saat *swelling* ini, ikatan rantai pada polimer akan melemah dan jaraknya semakin jauh sehingga kemungkinan lolosnya etanol semakin besar. Disini peran zeolit semakin tampak baik dalam meningkatkan karakteristik membran maupun kinerjanya. Adanya penambahan zeolit dan CA dapat meningkatkan permeabilitas dan selektivitas membran.

4.6 Data dan Analisis XRD

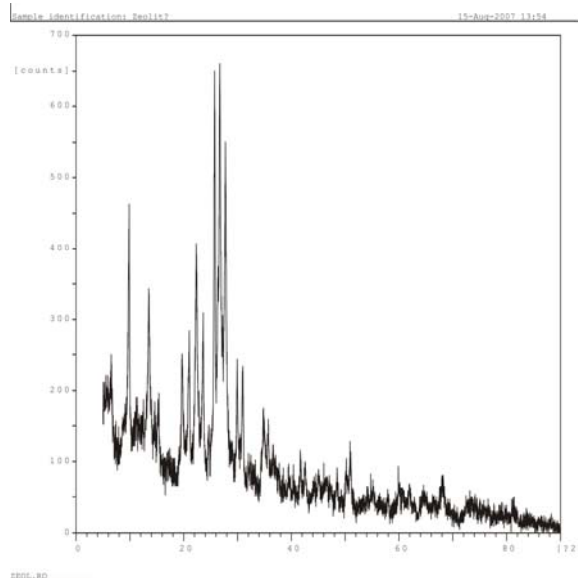
Pada awalnya ZA yang dipergunakan dalam penelitian ini berasal dari PPTM Bandung, dimana penelitian untuk jenis Zeolit ini masih belum menghasilkan hasil dengan *impact* yang besar bila diaplikasikan secara komersial, khususnya industri etanol. Tentu saja jenisnya belum diketahui, oleh karena itu untuk memudahkan untuk estimasi temperatur kalsinasi dan jenis framework ZA

itu sendiri menggunakan XRD. Dengan peak tertinggi dengan 9.88° sesuai data dalam IZA struktur maka dapat dipastikan ZA yang diperoleh untuk penelitian karya tulis ini berjenis clinoptilolite dengan rasio Si/Al -3.5. Dengan rasio yang tergolong kecil tersebut maka ZA mempunyai sifat hidrofilik, yang memberikan keuntungan untuk pemisahan etanol dari air. Pada akhirnya pemanfaatan tidak terbatas pada sifat kimianya saja tetapi pada sifat fisik dalam hal ini ukuran pori. Diharapkan dengan kombinasi 2 sifat tersebut diperoleh membran yang efektif dan efisien.



Gambar 4.8 Hasil XRD ZA

Sedangkan pada hasil gambar XRD dibawah ini powder ZA yang telah dikalsinasi pada suhu 800°C . Terlihat peningkatan peak tertinggi pada penyinaran sinar-X 100% pada 26.15° , setelah proses interpolasi temperatur antara ZA sebelum dan sesudah kalsinasi agar mendekati peak Zeolit komersial (3A) pada titik 21.3° . Maka diperoleh temperatur optimal pada 250°C .



Gambar 4.9 Hasil XRD ZA pada kalsinasi suhu 800°C

Karakterisasi secara kuantitatif ditujukan untuk mengetahui angka kristalinitas produk Zeolit 3A yang terbentuk. Angka kristalinitas produk diperoleh dengan cara membandingkan jumlah intensitas (I) 3 puncak tertinggi dari difraktogram produk terhadap jumlah intensitas (I) 3 puncak tertinggi dari difraktogram standar pada sudut 2θ yang sama. Sebagai standar perbandingan digunakan standar dari Zeolit 3A. Cara perhitungan angka kristalinitas produk Zeolit kalsinasi dapat dilihat dengan mengambil contoh Zeolit 3A (IZA) produk dengan Si/Al = 20. Menunjukkan kecenderungan bahwa kristalinitas Zeolit (IZA) meningkat^[14] dengan kenaikan harga Si/Al. Hal tersebut dapat dijelaskan sebagai berikut : Sumber silika yang digunakan dalam percobaan ini adalah *calcined silica* dari Merck dan clinoptilolite alam. Silika dalam clinoptilolite alam berada dalam kondisi metastabil, sedangkan silika dalam *calcined silica* sebagian besar berada dalam bentuk^[13,14] monomer dalam pembentukan kristal Zeolit 3A.

Jenis	Zeolit Alam		Zeolit Kalsinasi		Zeolit IZA		Zeolit 3A	
Peak tertinggi 1	9.88	954.81	26.61	492.84	9.88	1423.24	23.11	2758.71
Peak tertinggi 2	26.715	772.44	25.87	376.52	22.36	700.23	23.92	1416.92
Peak tertinggi 3	25.75	713.24	27.78	357.30	11.19	569.29	24.42	720.05
		2440.4		1226.67		2692.77		4895.68

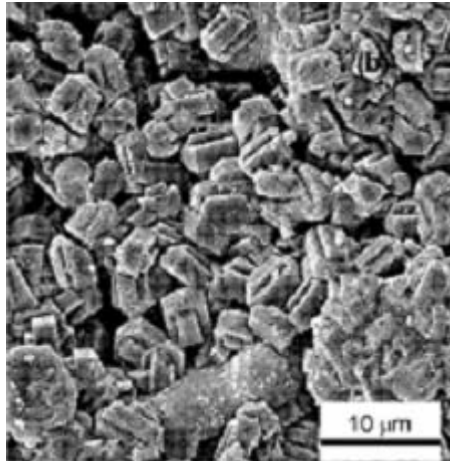
Tabel 4.4 Data Intesitas perbandingan Zeolit dari XRD

Penjumlahan ketiga peak tertinggi dengan intensitas tertinggi dibandingkan dengan zeolit komersial berdasarkan IZA, maka akan diperoleh kristalinitas. Untuk zeolit alam mempunyai kristalinitas 49.85% untuk zeolit terkalsinasi pada suhu 800°C adalah 25.0563% (Tabel 4.4). Penurunan ini disebabkan temperatur kalsinasi terlalu tinggi sehingga menyebabkan kerusakan pada struktur zeolit yang pada akhirnya menurunkan rasio Si/Al. Sedangkan dengan meningkatnya rasio tersebut maka kristalinitas juga meningkat.

Dibentuk dulu menjadi silika monomer (depolimerisasi silika), sehingga sumber silika polimer akan lebih lambat dalam membentuk kristal zeolit dalam substrat. Sedangkan sumber silika monomer akan langsung membentuk kristal. Oleh karena pengaturan Si/Al dilakukan dengan penambahan *calcined silica* yang diproduksi Merck dengan kemurnian yang tinggi, maka makin tinggi Si/Al, sumber silika monomer yang terdapat dalam reaktan akan semakin banyak sehingga laju kristalisasi juga semakin meningkat. Laju kristalisasi meningkat maka kristalinitas akan meningkat dan bisa dipacu dengan *nucleation agent* yaitu polystyrene. Silika dan laju pembentukan Zeolit menurun. Dengan kata lain, meningkatnya kandungan aluminium dalam larutan sintesis akan menurunkan kristalinitas membran zeolit produk.

4.7 Data dan Analisis SEM

Dari hasil SEM tersebut dibawah ini didapat dari sampel yang berupa serbuk silika dari stirrer 10menit dikeringkan dengan dalam oven , sehingga belum dapat diamati dengan jelas bentuk dan ukurannya. Silica yang di SEM masih banyak yang mengumpul hal ini dikarenakan gugusan OH masih mendominasi permukaan silica. Namun, hasil keseluruhan pengujian SEM dari preparasi tidak dapat merepresentasikan distribusi ukuran partikel. Oleh karena itu, analisis yang dilakukan hanya bergantung pada gambar yang didapatkan saja, sehingga kesalahan mungkin terjadi akibat dari kesalahan pada pengamatan (kurangnya fokus dan kontras dari gambar yang didapatkan juga ikut menentukan terjadinya kesalahan pada pengamatan) serta vibrasi dari sample yang diamati sehingga gambar yang discan kurang fokus. Hal ini terjadi karena akibat dari preparasi yang kurang tepat.



Gambar 4.10 Hasil SEM ZA pada SS

Dari gambar di atas terlihat bahwa kristal yang terbentuk adalah kristal campuran dari kristal kecil dan besar. Terbentuknya campuran kristal ini kemungkinan diakibatkan oleh bahan sumber silika yang digunakan. Dari literatur disebutkan bahwa sumber silika yang banyak mengandung polimer akan menghasilkan kristal yang besar, sedangkan yang banyak mengandung monomer akan menghasilkan kristal yang kecil. Kelakuan ini dapat dijelaskan sebagai berikut

Menurut Derouane dkk, tahap depolimerisasi silika yang dikenal lambat, merupakan tahap penentu laju nukleasi dan pertumbuhan kristal zeolit pada SS. Jadi pada sumber silika yang banyak mengandung monomer, laju nukleasinya cenderung lebih cepat dibandingkan sumber silika yang banyak mengandung polimer, sebab sumber silika yang berbentuk polimer tersebut harus didepolimerisasi terlebih dulu sebelum membentuk kristal. Oleh karena laju nukleasinya lebih cepat, maka sumber silika yang banyak mengandung monomer tersebut akan menghasilkan nuklei yang banyak, dan akhirnya kristal yang dihasilkan kecil-kecil. Sedangkan sumber silika yang banyak mengandung polimer, yang laju nukleasinya lambat, akan menghasilkan kristal yang besar-besar. Dalam penelitian, bahan sumber silika yang digunakan adalah calcined silica yang banyak mengandung monomer dan clinoptilolite alam yang mengandung polimer silika. Sehingga kristal yang dihasilkan adalah campuran kristal kecil dan besar. Dalam penelitian, semakin tinggi rasio Si/Al maka penggunaan calcined silica akan semakin meningkat, sehingga kristal kecil yang dihasilkan akan semakin banyak.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

1. Temperatur kalsinasi optimal untuk mengaktifasi zeolit alam dengan jenis clinoptilolite pada suhu 300°C selama 2jam
2. Proses pengeringan dengan oven lebih optimal untuk meningkatkan massa jenis bila dibandingkan dengan oven pada sampel yang dikalsinasi maupun tidak dikalsinasi
3. Dengan meningkatkan konsentrasi CA dan rasio PVA/ZA maka massa jenis akan meningkat
4. Jika dibandingkan dengan filter komersil massa jenis masih tergolong lebih tinggi
5. Pengaruh konsentrasi CA dan rasio PVA/ZA tidak berpengaruh secara signifikan terhadap perubahan porositas
6. Semakin tinggi rasio PVA/ZA akan meningkatkan kristalinitas membran
7. Laju nukleasi dan pertumbuhan kristal zeolit pada SS dapat ditingkatkan dengan menambahkan silika monomer dan *nucleation agent*
8. Kombinasi sifat fisik dan kimia pada membran akan menghasilkan kinerja yang efektif dan efisien

5.2 Saran

1. Powder membran zeolit dari zeolit alam dilakukan dengan *vibrating mill* agar diperoleh partikel dalam skala nano
2. Karakterisasi diharapkan menggunakan TEM, BET dan SANS diperlukan untuk memperoleh hasil yang jelas
3. Dilakukan penelitian untuk mengetahui pengaruh porositas, distribusi ukuran pori dan fluks yang melewati membran terhadap peningkatan konsentrasi umpan etanol

4. Pemakaian TPABr sebagai *templating agent* dan *calcined silica* sebagai sumber bahan silika sebaiknya tetap digunakan, karena telah dapat dibuktikan menghasilkan kristalinitas membran produk yang tinggi
5. Sebaiknya dilakukan variasi Si/Al yang lebih tinggi lagi, yaitu $\text{Si/Al} > 500$ untuk memperoleh kecenderungan morfologi kristal zeolit yang dihasilkan
6. Penelitian selanjutnya hendaknya menguji juga kinerja membran baik selektivitasnya maupun fluks

DAFTAR PUSTAKA

1. Ulrich Scubert, Nicola Husing. Synthesis of Inorganic Materials. Wiley-VCH,2006.
2. Hong, J, M.Voloch, M.R. Ladisch, and G.T. Tsao. Adsorption of Ethanol-Water Mixtures by Biomass Materials. Biotechnology and Bioengineering, vol.24, September 1981.
3. F. Earl Royals. Advanced Organic Chemistry, Prentice Hall.1954.
4. Ladisch, Michael R. and Karen Dyck. Dehydration of Ethanol : New Approach Gives Positive Energy Balance. Science, vol. 205, no.4409, August 1979.
5. "Ceramics Forming Methods," lecture notes, Program Studi Teknik Fisika, Institut Teknologi Bandung, 2006.
6. Minoru Takahashi dan Masayoshi Fuji, "Synthesis and Fabrication of Inorganic Porous Materials : From Nanometer to Millimeter Sizes," Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, Gifu, Japan, 2002.
7. "Ceramic lecture outline " Mech. Eng. Dept. concordia univ, Dr M. Medraj.
8. Bambang Sunendar, "Keramik", catatan kuliah untuk TF-4232 Teknologi Proses Material, Program Studi Teknik Fisika, ITB, 2005.
9. Askeland, Donald R, the Science and Engineering of Materials. Boston : PWS, 1987.
10. "Poly Vinyl_Alcohol", <http://en.wikipedia.org/wiki>
11. <http://www.iza-structure.org/databases/>
12. Bambang Sunendar, "Keramik", catatan kuliah untuk TF-4232 Teknologi Proses Material, Program Studi Teknik Fisika, ITB, 2005.

13. E.A Vasilyeva, "ceramic materials with controlled porosity" russian academy of sciences, 2002.
14. "Ceramics Processing," lecture notes, Program Studi Teknik Fisika, Institut Teknologi Bandung, 2006
15. Mumpton, F.A and Sand, L.B., in "Natural Zeolite, occurrence, properties and uses", Pergamon Press, Oxford, (1978) . Breck, D.W., "Zeolite Molecular Sieves", John Willey Interscience, New York, (1974).
16. A. Dyer., "Introduction to Zeolite Molecular Sieves", John Willey and Sons, Chichester, (1988)
17. Tsitsishvili, G.V., in "Natural Zeolite, occurrence, properties and uses", Pergamon Press, Oxford, (1978).
18. Siemmen, M.J et al. in "Natural Zeolite, occurrence, properties and uses", Pergamon Press, Oxford, (1978) Breck, D.W., "Zeolite Molecular Sieves", John Willey Interscience, New York, (1974)

LEMBAR PENGESAHAN

1. Judul Penelitian : Pembuatan Absorben dari Zeolit Alam dengan Karakteristik *Adsorption Properties* untuk Kemurnian Bioetanol
Bidang Kegiatan : Penelitian Energi
2. Bidang Ilmu : Teknologi dan Rekayasa
3. Ketua Pelaksana Kegiatan/ Penulis Utama
 - a. Nama Lengkap : Dwi Karsa Agung Rakhmatullah
 - b. NIM : 13302041
 - c. Jurusan : Teknik Fisika
 - d. Perguruan Tinggi : Institut Teknologi Bandung
 - e. Alamat : Cisitu Lama VIII/12 Bandung
+6281572174602
 - f. Alamat email : svdkar@gmail.com
4. Anggota Pelaksana Kegiatan : 2 Orang
5. Dosen Pendamping
 - a. Nama Lengkap : Dr.Ir. Bambang Sunendar Purwasasmita
 - b. NIP : 131471326
 - c. Alamat : Komplek Perumahan Griya Bandung Asri
Blok I No.118, Bojong Soang, Kab.Bandung
+62815626388
6. Biaya Kegiatan Total
 - a. Rekayasa Industri : Rp 3.650.000,00
7. Jangka Waktu Pelaksanaan : 6 Bulan

Menyetujui,
Dosen Pendamping

Bandung, 23 November 2007
Ketua Pelaksana Kegiatan

(Dr.Ir. Bambang Sunendar P.)
NIP.131471326

(Dwi Karsa Agung R.)
NIM.13302041