



DEHIDRASI ETANOL SECARA PERVAPORASI DENGAN MEMBRAN SELULOSA ASETAT TERMODIFIKASI ZEOLIT ALAM

Nasrun

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Malikussaleh
Kampus Utama Cot Teungku Nie Reuleut, Muara Batu, Aceh Utara – 24355
Korespondensi: HP: 085260055045, e-mail: nasrun_ibrahim@yahoo.com

Abstrak

Penelitian ini adalah mempelajari pengaruh modifikasi membran selulosa asetat dengan zeolit alam terhadap unjuk kerja membran (fluks permeasi dan selektifitas) pada dehidrasi etanol secara pervaporasi. Hasil yang diharapkan adalah selektifitas tinggi dan fluks permeasi yang tidak terlalu rendah. Penelitian ini terdiri dari enam tahap yaitu persiapan zeolit alam (termasuk aktivasi), pembuatan membran selulosa asetat, pembuatan membran selulosa asetat yang ditambahkan zeolit alam, karakterisasi membran, dan aplikasi membran sebagai media pemisah campuran etanol-air dengan percobaan pervaporasi serta uji kestabilan membran. Membran selulosa asetat termodifikasi dengan zeolit alam telah dibuat dan performansinya telah diteliti. Membran tersebut bersifat selektif terhadap air di mana terlihat bahwa fluks permeasi air dan fluks permeasi total umumnya menurun dengan kenaikan konsentrasi umpan dan naik dengan naiknya kadar penambahan zeolit alam. Fluks permeasi air dan fluks permeasi total pada membran dengan penambahan zeolit lebih tinggi daripada membran tanpa penambahan zeolit. Komposisi penambahan zeolit alam yang optimum terhadap selulosa asetat adalah 20 %-b zeolit alam terhadap berat selulosa asetat di mana diperoleh selektifitas 843, fluks permeasi air 0,79 kg/m².jam, dan fluks permeasi total 0,84 kg/m².jam pada konsentrasi umpan 98 %-b etanol dan temperatur 60 °C. Penelitian ini telah dapat meningkatkan performansi membran selulosa asetat dengan penambahan zeolit alam bila dibandingkan dengan performansi membran selulosa asetat tanpa penambahan zeolit alam (selektifitas 675, fluks permeasi air 0,76 kg/m².jam, dan fluks permeasi total 0,81 kg/m².jam) pada konsentrasi umpan dan temperatur yang sama.

Kata kunci: selulosa asetat, zeolit alam, pervaporasi, selektifitas, fluks permeasi

1. Pendahuluan

Etanol merupakan salah satu bahan kimia penting karena memiliki manfaat sangat luas antara lain sebagai pelarut, bahan bakar cair, bahan desinfektan, bahan baku industri, dan sebagainya. Dalam pemanfaatannya seringkali dibutuhkan etanol dengan kemurnian tinggi. Untuk memperoleh etanol dengan kemurnian

tinggi, biasanya digunakan proses distilasi. Namun distilasi ini hanya mampu menghasilkan etanol dengan kemurnian tidak lebih dari 95,6 %. Pada konsentrasi tersebut akan terbentuk azeotrop sehingga jika didistilasi lebih lanjut tidak akan menghasilkan etanol dengan konsentrasi lebih tinggi lagi (Nasrun, 2005).

Agar menghasilkan etanol absolut perlu pemurnian lebih lanjut seperti *extractive distillation*, *azeotroph distillation*, *ion exchange resin*, dan distilasi dengan penambahan garam (Widodo, dkk., 2004). *Extractive distillation* (distilasi-ekstraksi) memerlukan penambahan benzena dalam sistem azeotrop etanol-air sehingga diperoleh azeotrop benzena-air. Lalu sistem benzena-air dan etanol didistilasi sehingga diperoleh etanol sebagai distilat. Namun etanol yang diperoleh mengandung sedikit benzena. Hal ini berbahaya bila etanol digunakan dalam industri farmasi dan kosmetika di samping benzena juga merupakan bahan kimia yang mahal. Oleh karena itu perlu mencari alternatif yang lebih murah dan aman.

Salah satu alternatif adalah proses membran yaitu pemisahan secara pervaporasi. Pervaporasi memiliki beberapa kelebihan dibandingkan dengan distilasi, antara lain dapat memisahkan campuran azeotrop dan tidak membutuhkan aditif. Pada pervaporasi etanol-air, membran yang digunakan harus bersifat hidrofilik dan selektif. Saat ini membran zeolit banyak digunakan untuk pervaporasi etanol-air karena sifat hidrofilisitas dan daya tahannya yang baik (Ani, 2007). Penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa membran CA/zeolit dapat digunakan sebagai membran pada proses pervaporasi campuran etanol-air dengan unjuk kerja yang baik (Permata, 2008). Pervaporasi etanol-air dengan membran zeolit MFI telah dilakukan dengan perolehan faktor pemisahannya 20 pada 373 K sampai 40 pada 348 K (Kuhn, dkk., 2009).

Zeolit merupakan senyawa yang tersusun dari unsur utama silika (SiO_2) dan alumina (Al_2O_3). Bila zeolit ditambahkan terhadap polimer selulosa asetat maka zeolit akan terdispersi ke dalam polimer selulosa asetat sehingga struktur selulosa asetat akan berubah. Zeolit bersifat polar sehingga cenderung menyerap senyawa-senyawa polar seperti air dan etanol (Nasrun, 2005). Hasil percobaan menunjukkan bahwa penambahan zeolit alam Malang ke dalam membran selulosa asetat (CA) dapat meningkatkan fluks sebesar 1,35 – 1,4 kali dan selektivitas

sebesar 3,5 – 8,2 kali dibandingkan dengan membran CA homogen (Permata, 2008).

Zeolit bersifat polar sehingga dapat dijadikan adsorben dimana molekul-molekul polar diserap lebih kuat dari pada molekul-molekul non-polar. Dalam penelitian ini akan dilakukan modifikasi membran selulosa asetat dengan penambahan zeolit alam Aceh asal Ujong Pancu sehingga meningkatkan performansi membran.

2. Bahan dan Metode

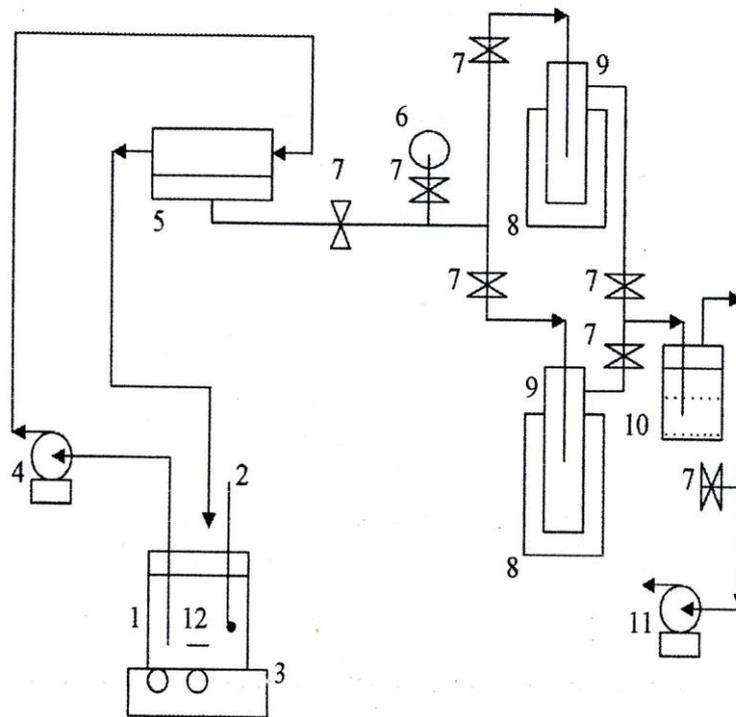
Bahan dan peralatan yang diperlukan dalam penelitian ini antara lain adalah selulosa asetat dari Sigma-Aldrich dengan kandungan asetil 39,8 %-b, berat molekul rata-rata 30.000 (*GPC*), indek refraksi 1,4750 (n_D^{20}), dan densitas 1,300, pelarut aseton *pa* dari Merck, zeolit alam Aceh asal Ujong Pancu, rangkaian sistem pervaporasi hasil rakitan seperti yang ditunjukkan dalam gambar 1, plat kaca ukuran 20 cm x 20 cm, dan lain-lain.

Penelitian ini terdiri dari enam tahap yaitu persiapan zeolit alam (termasuk aktivasi), pembuatan membran selulosa asetat, pembuatan membran selulosa asetat yang ditambahkan zeolit alam, karakterisasi membran, dan aplikasi membran sebagai media pemisah campuran etanol-air dengan percobaan pervaporasi serta uji kestabilan membran. Variasi percobaan dilakukan terhadap konsentrasi umpan campuran etanol-air pada temperatur operasi 60 °C dan tekanan sisi umpan dan sisi permeat konstan.

Pembuatan membran dilakukan dengan metode inversi fasa melalui teknik penguapan pelarut. Membran yang dibuat terdiri dari polimer selulosa asetat dan selulosa asetat dengan penambahan zeolit alam. Pembuatan *dope* selulosa asetat terdiri dari 15 %-b selulosa asetat dengan aseton sebagai pelarut. Kemudian ke dalam *dope* ditambahkan sedikit demi sedikit dengan zeolit alam sebanyak (5, 10, 15, dan 20 %) dari berat selulosa asetat sambil terus diaduk sehingga semua zeolit terdispersi sempurna ke dalam *dope*.

Karakterisasi membran dilakukan dengan uji sorpsi untuk mengetahui derajat *swelling* masing-masing membran. Di samping uji sorpsi, membran juga

dikarakterisasi dengan *Scanning Electron Microscopy (SEM)* tipe *JSM-6360*. Percobaan dilakukan dengan umpan campuran etanol-air dengan konsentrasi (75, 85, 90, 95,6, dan 98 %-b etanol) pada suhu 60 °C dan tekanan vakum. Umpan dibuat dengan pengenceran etanol *pa* yang berasal dari Merck di mana penetapan konsentrasi dilakukan dengan analisa kromatografi gas.



Gambar 1. Skema rakitan sistem pervaporasi

Fluks massa adalah banyaknya massa permeat yang diperoleh per satuan luas penampang per satuan waktu proses pervaporasi. Massa permeat yang diperoleh pada proses pervaporasi ditimbang dengan neraca. Fluks dihitung menggunakan persamaan (Mulder, 2006):

$$J = (1/A) (dm/dt) \quad (1)$$

Nilai dm/dt diperoleh dari kurva hubungan massa permeat terhadap waktu pada keadaan tunak, yaitu *slope* kurva tersebut.

Selektifitas dapat diperoleh dengan uji kromatografi gas. Sampel yang diuji adalah komposisi umpan untuk berbagai variasi campuran etanol-air yang digunakan dan komposisi permeat yang diperoleh pada masing-masing membran. Selektifitas dihitung dengan persamaan (Mulder, 2006):

$$\alpha = (w_1/w_2)_{\text{permeat}} / (w_1/w_2)_{\text{umpan}} \quad (2)$$

dimana,

w_1 = fraksi berat komponen 1

w_2 = fraksi berat komponen 2

3. Hasil dan Diskusi

3.1 Karakterisasi Membran

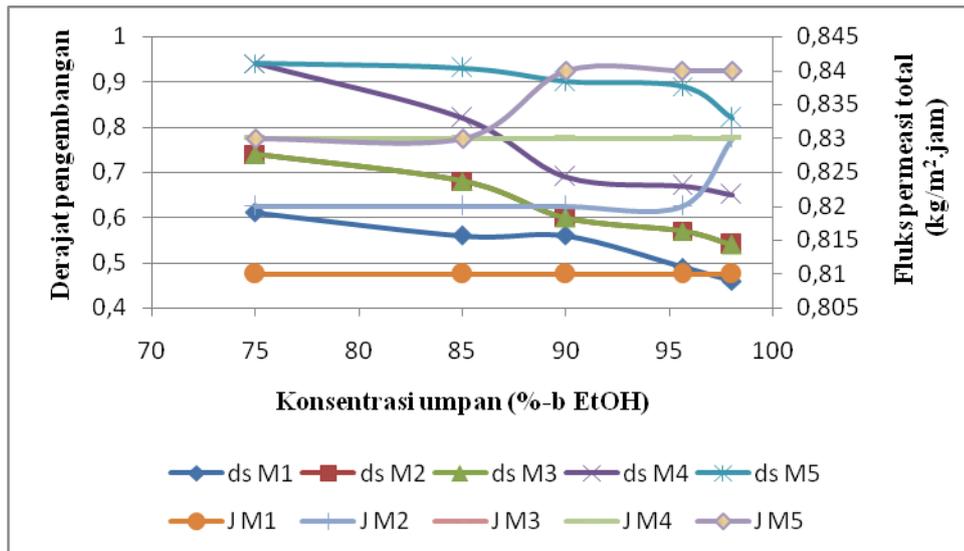
Karakterisasi membran dilakukan dengan percobaan sorpsi terhadap berbagai jenis membran pada berbagai konsentrasi umpan dan temperatur tetap 60 °C. Data-data yang diperoleh dari percobaan sorpsi adalah data-data berat kering dan berat basah membran. Kemudian data-data tersebut digunakan untuk menentukan derajat pengembangan (*degree of swelling*).

3.2 Pengaruh *Degree of Swelling* terhadap Fluks Permeasi

Gambar 2 memperlihatkan bahwa pada umumnya *degree of swelling* pada setiap membran cenderung menurun seiring dengan meningkatnya konsentrasi umpan, sedangkan fluks permeasi total cenderung konstan pada setiap konsentrasi umpan. Jadi dalam hal ini tidak dapat diambil suatu hubungan yang signifikan antara *degree of swelling* dan fluks permeasi total. Suatu hal yang perlu diperhatikan bahwa *degree of swelling* akan bertambah dengan bertambahnya komposisi zeolit alam yang ditambahkan ke dalam selulosa asetat. Demikian juga halnya dengan fluks permeasi total.

Interaksi antara membran dengan penetrasi terutama air menyebabkan terjadinya pengembangan (*swelling*). *Degree of swelling* bergantung pada jumlah penetrasi yang tersorpsi ke dalam membran. Dengan bertambahnya konsentrasi

etanol dalam umpan (konsentrasi air berkurang) maka *degree of swelling* akan berkurang. Bila zeolit ditambahkan ke dalam selulosa asetat maka *degree of swelling* akan bertambah karena zeolit cenderung menyerap air sehingga fluks permeasi juga akan bertambah.



Gambar 2. Pengaruh *Degree of Swelling* terhadap Fluks Permeasi

Keterangan:

M1 = membran selulosa asetat tanpa zeolit

M2 = membran selulosa asetat dengan 5 %-b zeolit dari berat selulosa asetat

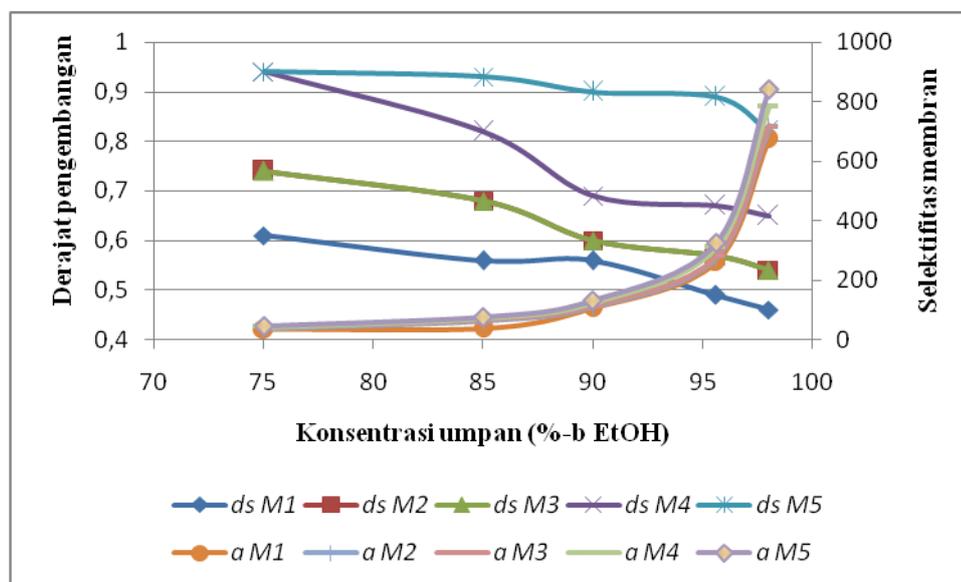
M3 = membran selulosa asetat dengan 10 %-b zeolit dari berat selulosa asetat

M4 = membran selulosa asetat dengan 15 %-b zeolit dari berat selulosa asetat

M5 = membran selulosa asetat dengan 20 %-b zeolit dari berat selulosa asetat

Pada percobaan pervaporasi dalam penelitian ini terlihat bahwa campuran azeotrop etanol-air (95,6 %-b etanol) dapat dipisahkan karena adanya perbedaan polaritas yang kecil antara membran dan komponen yang dipisahkan sehingga cairan umpan akan terserap pada permukaan membran. Pemisahan campuran azeotrop dengan membran umumnya berkaitan dengan perbedaan polaritas, bukan pada perbedaan komponen mudah menguap (*volatile*) seperti pada pemisahan dengan destilasi.

3.3 Pengaruh *Degree of Swelling* terhadap Selektifitas Membran



Gambar 3. Pengaruh *degree of swelling* terhadap selektifitas membran

Gambar 3 menunjukkan bahwa selektifitas membran meningkat dengan kenaikan konsentrasi umpan dan kenaikan komposisi zeolit alam dalam membran, sementara *degree of swelling* menurun dengan kenaikan konsentrasi umpan dan meningkat dengan kenaikan komposisi zeolit alam dalam membran. Hal tersebut dapat dijelaskan bahwa dengan bertambahnya konsentrasi etanol dalam umpan (konsentrasi air berkurang) maka air yang tersorpsi ke dalam membran makin sedikit sehingga *degree of swelling* makin rendah.

Derajat pengembangan (*degree of swelling*) yang rendah menyebabkan kemampuan penetran berdifusi dalam membran sangat bergantung pada ukuran molekul penetran tersebut. Ukuran molekul air (2,8 Å), lebih kecil dibandingkan dengan etanol (4,5 Å) sehingga molekul air lebih mudah berdifusi ke dalam membran yang menyebabkan selektifitas membran meningkat (Matsuoka, dkk., 2002).

3.4 Pengaruh Penambahan Zeolit Alam Ujong Pancu ke dalam Selulosa Asetat terhadap Performansi Membran

Zeolit merupakan senyawa yang tersusun dari unsur utama yaitu silika (SiO₂) dan alumina (Al₂O₃) sebagaimana hasil uji *Energy Dispersive Spectroscopy* (EDS) yang ditunjukkan dalam tabel 1 dan 2. Bila zeolit ditambahkan ke dalam

polimer selulosa asetat maka zeolit akan terdispersi ke dalam polimer selulosa asetat sehingga struktur selulosa asetat akan berubah. Zeolit bersifat polar sehingga cenderung menyerap senyawa-senyawa polar seperti air dan etanol.

Sifat polar zeolit dapat mengakibatkan semakin banyak air yang terikat dalam struktur membran sehingga meningkatkan fluks permeasi pada membran. Penambahan zeolit ke dalam polimer selulosa asetat dapat meningkatkan fluks permeasi sebagaimana telah dijelaskan dalam pasal terdahulu. Pada membran selulosa asetat tanpa penambahan zeolit (M1), fluks permeasi total yang dihasilkan pada komposisi umpan 95,6 %-b etanol (komposisi azeotrop) dan temperatur 60 °C adalah 0,81 kg/m².jam. Pada membran selulosa asetat yang ditambahkan dengan 20 %-b zeolit terhadap berat selulosa asetat (M5), fluks permeasi total yang dihasilkan pada komposisi umpan 95,6 %-b etanol (komposisi azeotrop) dan temperatur 60 °C meningkat menjadi 0,84 kg/m².jam.

Pada bagian lain dapat dijelaskan bahwa di samping peningkatan fluks permeasi juga terjadi peningkatan selektifitas membran. Hal ini terjadi karena sifat kepolaran zeolit yang cenderung menarik molekul yang bersifat polar seperti air dan etanol. Molekul air lebih polar daripada molekul etanol sehingga mengakibatkan membran lebih cenderung menarik molekul air sehingga selektifitas membran juga meningkat. Pada membran M1, selektifitas pada komposisi umpan 95,6 %-b etanol (komposisi azeotrop) dan temperatur 60 °C adalah 262. Pada membran M5, selektifitas pada kondisi tersebut meningkat menjadi 325. Selektifitas tertinggi, 843 diperoleh pada membran M5 dengan komposisi umpan 98 %-b etanol dan temperatur 60 °C.

Sebagaimana polimer poli (vinil alkohol) (PVA), polimer selulosa asetat juga memiliki gugus hidroksil yang merupakan gugus hidrofilik sebagai penarik yang kuat untuk afinitas dan serapan air (Haryadi, dkk., 2006). Hal ini menyebabkan PVA dan selulosa asetat lebih menyerap air daripada etanol sehingga air diserap dan berdifusi secara selektif ke dalam membran dibandingkan etanol. Ketika zeolit ditambahkan maka gugus hidroksil bertambah banyak maka afinitas membran terhadap air akan meningkat. Apakah ada interaksi antara selulosa asetat dan zeolit? Perlu dibuktikan terlebih dahulu dengan analisa *FT-IR*.

Tabel 1. Analisa kuantitatif zeolit alam Ujong Pancu sebelum aktivasi dengan EDS (rasio Si/Al = 2,3)

ZAF Method Standardless Quantitative Analysis
Fitting Coefficient : 0.2357

Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
C K	0.277	18.62	0.16	26.81				4.7173
O K	0.525	50.76	0.19	54.89				61.1186
Na K	1.041	3.66	0.18	2.75				3.5543
Mg K	1.253	0.95	0.13	0.67				0.7852
Al K	1.486	6.38	0.11	4.09				6.4191
Si K	1.739	15.09	0.12	9.29				16.9976
K K*	3.312	0.20	0.13	0.09				0.3034
Ca K	3.690	0.80	0.15	0.35				1.3086
Ti K*	4.508	0.10	0.19	0.04				0.1337
Fe K	6.398	2.28	0.34	0.71				3.1421
Cu K*	8.040	0.69	0.70	0.19				0.9008
Zn K	8.630	0.48	0.90	0.13				0.6193
Total		100.00		100.00				

Tabel 2. Analisa kuantitatif zeolit alam Ujong Pancu setelah aktivasi dengan EDS (rasio Si/Al = 3,3)

ZAF Method Standardless Quantitative Analysis
Fitting Coefficient : 0.2602

Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
C K	0.277	20.73	0.14	30.53				6.0027
O K	0.525	46.94	0.21	51.89				53.6345
Na K	1.041	0.33	0.19	0.25				0.3175
Mg K	1.253	1.33	0.12	0.96				1.1637
Al K	1.486	6.53	0.11	4.28				6.9289
Si K	1.739	13.40	0.11	8.44				15.9551
K K	3.312	1.20	0.13	0.54				1.9861
Ca K	3.690	0.48	0.14	0.21				0.8340
Ti K	4.508	1.55	0.18	0.57				2.2738
Mn K*	5.894	0.46	0.31	0.15				0.6612
Fe K	6.398	5.75	0.32	1.82				8.4307
Cu K	8.040	0.65	0.67	0.18				0.9068
Zn K	8.630	0.65	0.87	0.18				0.9050
Total		100.00		100.00				

4. Simpulan dan Saran

Membran selulosa asetat dan selulosa asetat dengan penambahan zeolit alam telah dibuat dan digunakan pada percobaan pervaporasi untuk pemisahan campuran etanol-air. Modifikasi membran selulosa asetat dengan zeolit alam berpengaruh terhadap performansi membran di mana fluks permeasi dan selektifitas membran meningkat pada pemisahan campuran etanol-air secara pervaporasi. Sifat hidrofilik selulosa asetat dan kepolaran zeolit menyebabkan

kecenderungan membran menyerap molekul air dibandingkan etanol. Komposisi penambahan zeolit alam yang optimum terhadap selulosa asetat adalah 20 %-b zeolit alam terhadap berat selulosa asetat di mana diperoleh selektifitas 843, fluks permeasi air 0,79 kg/m².jam, dan fluks permeasi total 0,84 kg/m².jam pada konsentrasi umpan 98 %-b etanol dan temperatur 60 °C.

Penelitian ini dapat dilanjutkan dengan mengamati proses dehidrasi senyawa turunan atau derivat senyawa alkohol yang lebih nonpolar yang banyak digunakan dalam industri seperti isopropanol dan butanol.

5. Daftar Pustaka

1. Ani, R. A. (2009), *Teknologi Pervaporasi untuk Dehidrasi Etanol Menggunakan Membran Zeolit NaA*, Tesis Magister, Institut Teknologi Bandung.
2. Cao, J., Xiaolong Ma, Aijun Yang, and Wenju Xu (2006), Preparation of Cellulose Acetate/Nano-SiO₂ Composites and their Application in Filtration of Cigarette Smoke, *Polymers & Polymer Composites*, **14**, 1, Academic Research Library, 65 – 71.
3. Haryadi, T. Subroto, V. Qodriani (2006), “Dehidrasi Etanol dengan Teknik Pervaporasi menggunakan membran poli(vinil alkohol) termodifikasi”, *Jurnal P & PT*, **IV**, 1, 182 – 191.
4. Kuhn, J., S. Sutanto, J. Gascon, J. Gross, and F. Kapteijn (2009), Performance and stability of multi-channel MFI zeolite membranes detemplated by calcination and ozonation in ethanol/water pervaporation, *Journal of Membrane Science*, **339** (issues 1 – 2), 261 – 274.
5. Meireles, CS., GR. Filho, RMN. Assuncao, DA. Cerqueira, M. Zeni, K. Mello, S. Lorenzi (2008), Production and Characterization of Membranes of Recycled Waste Materials: Cellulose Acetate, Obtained From Sugarcane Bagasse With Polystyrene From Plastics Cups, *Polymer Engineering and Science*, **August**, **48**, 8, Academic Research Library, 1443 – 1448.
6. Metsuoka, H., S. Fukui, T. Kato (2002), On the appearance of molecular effects in different tribological systems, *Euchem*, 4.
7. Mulder, M. (2006), *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers, Dorddercht, 2nd ed., 7 – 38, 145, 325.

8. Nasrun (2005), Studi Pemakaian Zeolit untuk Meningkatkan Performansi Membran, *Prosiding National Conference On Chemical Engineering Science and Applications (ChESA) 2005*, Universitas Syiah Kuala, 83 – 92.
9. Permata, A. A. (2009), *Aplikasi Membran CA/Zeolit untuk Pemisahan Campuran Alkohol-Air*, Tesis Magister, Institut Teknologi Bandung.
10. Poerwadio, A. D., A. Masduqi (2004), Penurunan Kadar Besi oleh Media Zeolit Alam Ponorogo secara Kontinyu, *Jurnal Purifikasi*, **Oktober**, (Vol. 5, No. 4), 169 – 174.
11. Terrazas-Bandala, L.P., LA. Manjarrez-Navarez, A. Duarte-Moller, M.L. Ballinas-Casarrubias, G. Gonzalez-Sanchez (2005), SEM Analysis of Composite Cellulose Acetate Membranes for Separation Operations, *Microsc Microanal*, **11** (Suppl 2), 774 – 775.
12. Widodo, S., I. N. Widiasta, I. G. Wenten (2004), Pengembangan Teknologi Pervaporasi untuk Produksi Etanol Absolut, *Prosiding Seminar Nasional Rekayasa Kimia dan Proses 2004*, Universitas Diponegoro Semarang, F-27-1 – F-27-6.