

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

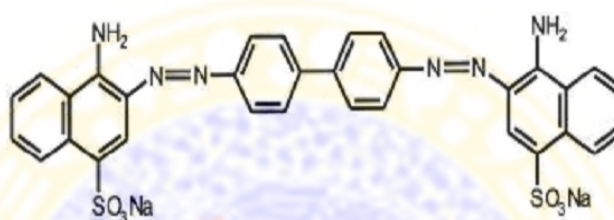
2.1 Zat Warna Tekstil *Congo Red*

Industri tekstil merupakan industri yang berkembang pesat di Indonesia. Namun, sektor ini juga menghasilkan limbah yang cukup berbahaya. Limbah cair industri tekstil pada umumnya mempunyai karakteristik warna dan kekeruhan yang tinggi, bersifat alkalin, memiliki kandungan organik dan anorganik tinggi serta mengandung bahan-bahan sintetik, seperti zat warna yang sulit diuraikan secara biologi (Fadullah, 2004). Sumber utama limbah B3 pada industri tekstil adalah zat warna. Pengolahan limbah zat warna sulit karena struktur aromatik pada zat warna yang sulit dibiodegradasi, khususnya zat warna karena terbentuknya ikatan kovalen yang kuat antara atom C dari zat warna dengan atom O, N atau S dari gugus hidroksi, amina atau tiol dari polimer. Zat warna tekstil umumnya dibuat dari senyawa azo dan turunannya yang merupakan gugus benzena yang sangat sulit didegradasi (Christina, *et al*, 2007).

Congo red mempunyai rumus molekul $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$. Nama IUPAC dari *congo red* adalah natrium benzidindiazo-bis-1-naftilamin-4-sulfonat. Senyawa ini memiliki berat molekul 696,67 g/mol (O'neil, 2001). Dalam air, *congo red* membentuk koloid berwarna merah. Kelarutan *congo red* sangat baik pada pelarut organik, seperti etanol. Warna merah yang dihasilkan *congo red* dapat diamati melalui alat spektrofotometer. Spektra *congo red* menunjukkan karakteristik pada puncak sekitar 498 nm. Dalam larutan *congo red* dapat

digunakan sebagai indikator pH 3,0-5,2. *Congo red* cenderung membentuk agregat dalam larutan organik dan air. Sehingga agregat ini memberikan ukuran dan bentuk yang bervariasi (Tapalad, *et al*, 2008).

Congo red banyak digunakan dalam industri selulosa seperti industri kain katun dan industri kertas. *Congo red* dapat menyebabkan alergi seperti *anaphylactic shock* bahkan dapat menyebabkan kanker (Baker, 1999).



Gambar 2.1 Struktur molekul *congo red*.

2.2 Selulosa

Selulosa merupakan struktur dasar sel-sel tanaman. Selulosa terdapat pada semua tanaman, serta dapat diperoleh pada binatang. Salah satu sumber selulosa adalah nanas. Nanas merupakan tanaman buah tropika berupa semak yang memiliki nama latin *Ananas comosus* yang berasal dari Brasilia, Amerika Selatan. Di Indonesia tanaman tersebut terdapat antara lain di Subang, Majalengka, Purwakarta, Purbalingga, Bengkulu, Lampung dan Palembang, yang merupakan salah satu sumber daya alam yang cukup berpotensi (Rosaliana, *dkk*, 2008).



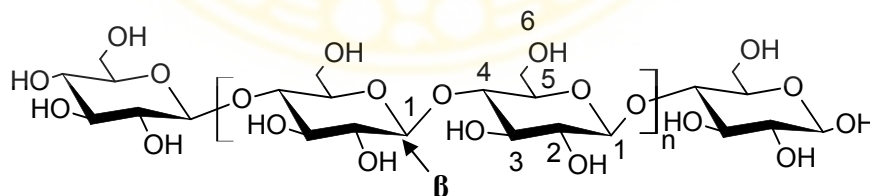
Gambar 2.2 Nanas (*Ananas Comosus*)

Salah satu limbah nanas adalah daun pada bagian pucuk buah. Limbah daun pada bagian pucuk buah nanas memiliki kandungan selulosa paling tinggi dari bagian nanas yang lain, yaitu sekitar 80% (Hidayat, 2008).

Tabel 2.2 Kandungan serat dan sifat mekanik daun nanas (*Ananas comosus*)

Kandungan serat dan sifat mekanik	Jumlah
1. Berat jenis	1,44
2. Selulosa (%)	81
3. Lignin (%)	12
4. Elastic modulus (GN/m ²)	34-82
5. Pemanjangan	0,8-1,6

Selulosa adalah polimer berantai panjang polisakarida karbohidrat yang tersusun dari unit-unit β -D-glukopiranosida yang saling terikat membentuk rantai-rantai molekul yang panjang dengan ikatan glikosida 1,4. Polimer selulosa berbentuk linier dengan berat molekul bervariasi antara 50.000 sampai 2,5 juta (Fessenden, 1995).

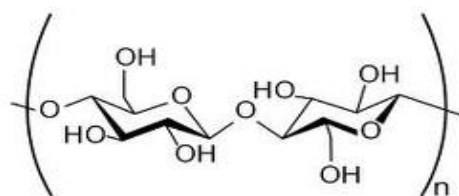


Gambar 2.3 Ikatan glikosida 1,4 pada β -glukosa

Selulosa mempunyai rumus kimia $-(C_6H_{10}O_5)_n-$ dengan n derajat polimerisasi antara 500-10.000. Berdasarkan derajat polimerisasinya selulosa dibedakan menjadi 3 macam yaitu α -selulosa, β -selulosa dan γ -selulosa. Derajat polimerisasi α -selulosa lebih besar dari 200, β -selulosa antara 10-200 dan γ -

selulosa kurang dari 10. Bila ditambah alkali 18% α -selulosa tidak larut sedangkan β -selulosa dan γ -selulosa akan larut. Dengan penambahan asam, β -selulosa akan mengendap sedangkan γ -selulosa akan tetap sebagai larutan (Kirk, 1992).

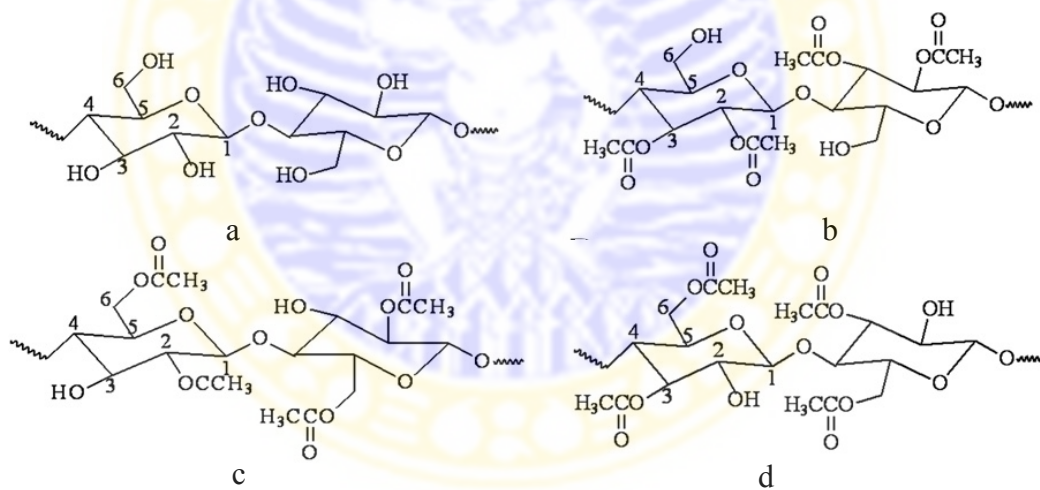
Kristal selulosa merupakan kristal stabil karena mempunyai struktur rantai yang linier. Polimer ini bersifat hidrofilik tetapi tidak dapat larut dalam air. Hal ini disebabkan karena kristalinitas dan ikatan hidrogen intermolekuler antar gugus hidroksil sangat tinggi. Gugus-gugus hidroksil pada rantai selulosa dapat membentuk suatu ikatan hidrogen. Selulosa hanya dapat larut dengan pelarut yang mampu membentuk ikatan hidrogen dengan selulosa. Adanya ikatan hidrogen tersebut menyebabkan molekul selulosa mengalami pengembangan. Penambahan air atau bahan pengembang akan meningkatkan aksesibilitas. Struktur yang berserat dan adanya ikatan hidrogen menyebabkan selulosa mempunyai kekuatan tarik yang tinggi dan tidak larut dalam kebanyakan pelarut. Kemampuan mengembang akan semakin meningkat jika ikatan hidrogen yang terbentuk antara selulosa dengan pelarut semakin kuat (Sjostrom, 1995; Steinmeier, 2004).



Gambar 2.4 Struktur molekul selulosa

2.3 Selulosa Diasetat

Selulosa asetat adalah salah satu selulosa ester dari asam asetat dan selulosa yang berbentuk padatan putih dan tidak berbau. Keunggulan selulosa asetat dibanding selulosa nitrat adalah senyawa tersebut stabil dan tidak mudah terbakar (Fengel, 1995). Dasar pembuatan selulosa adalah reaksi esterifikasi dimana selulosa diasetilasi dengan anhidrida asetat, menggunakan asam sulfat sebagai katalis. Reaksi asetilasi merupakan reaksi substitusi gugus asetil ke dalam selulosa. Proses asetilasi selulosa dapat dilakukan dalam tiga tahap yaitu penggembungan, tahap asetilasi, dan tahap hidrolisis (Sjostrom, 1995; Carl, 1997).



Gambar 2.5 Struktur selulosa (a) dan selulosa diasetat (b, c, d)

Tahap penggembungan merupakan tahap awal dimana pulp selulosa direaksikan dengan pelarut sebagai bahan penggembung (*swelling agent*). Prinsip tahap penggembungan ini adalah penetrasi molekul penggembung (pelarut) ke dalam struktur polimer (selulosa) yang juga berfungsi untuk menaikkan reaktivitas serat-serat maupun menurunkan derajat polimerisasi hingga ketinggian yang sesuai.

Makin kuat ikatan hidrogen yang terbentuk maka derajat penggembungan akan semakin meningkat.

Tahap asetilasi yaitu substitusi gugus asetil dalam selulosa. Penelitian ini menggunakan anhidrida asetat dan katalis asam sulfat pekat pada media asam asetat. Larutan yang dihasilkan setelah asetilasi adalah larutan selulosa triasetat. Tahap hidrolisis yaitu mendeasetilasi atau menghidrolisis sebagian selulosa triasetat menjadi selulosa diasetat dalam larutan asam asetat berair (Carl, 1997).

Mekanisme reaksi asetilasi ditunjukkan pada gambar 2.6.



Gambar 2.6 Mekanisme reaksi asetilasi selulosa

Reaksi asetilasi diawali dengan terjadinya protonasi anhidrida asetat oleh asam sulfat. Gugus hidroksil selulosa yang bersifat nukleofil akan menyerang anhidrida asetat sehingga terbentuk zat antara, yang akan terurai menjadi selulosa diasetat dengan melepaskan proton (Sjostrom, 1995). Selulosa diasetat digunakan sebagai komponen dalam [bahan perekat](#), pada film fotografi serta sebagai [serat sintetik](#).

2.4 Membran

Membran adalah lapisan tipis semipermeabel yang berfungsi sebagai media pemisahan yang selektif berdasarkan perbedaan ukuran partikel, koefisien difusivitas, muatan listrik, dan perbedaan muatan kelarutan. Aplikasi dari membran tersebar luas pada kehidupan sehari-hari, mulai dari pengolahan air (yang paling umum), teknologi pengolahan gas, teknologi pangan, pengolahan limbah industri logam, industri makanan dan biokimia, industri tekstil dan kulit, industri pulp, kesehatan dan pengolahan limbah (Mulder, 1996 dan Khulbe, 2001; Sadeli, 2008).

Keunggulan membran dibandingkan dengan teknologi pemisah yang lain yaitu membutuhkan energi yang lebih rendah sehingga menghemat energi, biaya operasi rendah, kemudahan operasi, sistem membran relatif lebih sederhana dan mudah diintegrasikan dengan proses yang ada, sistem membran yang kompak menyebabkan ruangan yang dibutuhkan oleh suatu modul membran relatif kecil (menghemat biaya instalasi), teknologi bersih dan ramah lingkungan, fleksibilitas tinggi dalam merancang sistem dan menghasilkan produk berkualitas tinggi (Razi, 2004; Pabby, *et al*, 2009). Namun, proses membran juga memiliki berbagai kelemahan antara lain masalah optimasi antara fluks dan rejeksi, kekuatan, sensitivitas material dan *fouling* atau polarisasi konsentrasi pada membran serta jangka hidup membran yang relatif singkat (Mulder, 1996). Sampai saat ini terus dilakukan penelitian-penelitian untuk menanggulangi kelemahan-kelemahan proses membran tersebut.

Faktor-faktor yang dapat berpengaruh terhadap kinerja suatu membran dapat dibagi menjadi dua, yaitu faktor-faktor yang berhubungan dengan karakteristik membran, serta faktor-faktor yang berhubungan dengan kondisi proses filtrasi. Parameter membran terbagi menjadi dua. Pertama parameter kimia-fisika yang berhubungan dengan ukuran dan bentuk pori, porositas, ketebalan dan tekstur permukaan. Kedua, parameter fungsional yang meliputi permeabilitas membran, selektivitas dan kekuatan mekanik. Parameter fungsional menentukan kesesuaian membran untuk digunakan dalam suatu aplikasi tertentu. Parameter yang dominan mempengaruhi permeabilitas dan rejeksi membran adalah konsentrasi awal dan massa molekul zat-zat yang terkandung dalam larutan umpan serta tekanan yang digunakan (Garcia, 2006).

Proses pemisahan pada membran dapat disebabkan oleh beberapa gaya dorong yaitu perbedaan konsentrasi, perbedaan tekanan, perbedaan suhu dan perbedaan potensial listrik. Membran dikelompokkan menjadi beberapa kategori berdasarkan ketebalan, struktur, sistem transportasi dan sifat. Membran yang dikenal dan banyak digunakan dapat dibedakan menjadi empat kategori utama yaitu: berdasarkan bahan dasar pembuatan, prinsip struktur dan pemisahan, struktur porinya dan fungsi membran (Mulder, 1996).

1. Jenis membran berdasarkan bahan dasar pembuatan

Berdasarkan bahan dasar pembuatannya membran dibedakan menjadi 2 yaitu membran biologis dan membran sintesis. Membran biologis merupakan membran yang sangat kompleks pada struktur dan fungsinya. Membran ini banyak ditemui pada sel makhluk hidup yang terdiri atas struktur dasar dari dua

lapisan lemak, antara lain terdapat pada sel kulit, ginjal, jantung dan lainnya (Mulder, 1996).

Membran sintesis merupakan membran buatan yang dibuat untuk kepentingan tertentu. Membran sintesis dibedakan menjadi 2 jenis yaitu membran organik dan membran anorganik. Membran organik adalah membran yang bahan penyusun utamanya polimer dan makromolekul dengan bahan baku senyawa organik yang dibuat pada suhu rendah (suhu kamar). Namun, membran ini memiliki beberapa kelemahan antara lain kekuatan mekanik, stabilitas termal, ketahanan terhadap bahan kimia dan struktur pori yang teratur sulit tercapai. Contohnya : membran selulosa asetat, poliamida (PA), dan lain-lain (Drioli, *et al*, 2009).

Membran anorganik merupakan membran yang tersusun dari senyawa anorganik, dengan susunan yang tidak teratur dan dapat digunakan sebagai pengganti membran polimer. Membran anorganik sangat stabil, tahan pada kondisi ekstrim dan sifat kimia sangat baik (Drioli, *et al*, 2009). Terdapat 3 tipe utama membran anorganik yaitu membran keramik, membran kaca dan membran logam. Membran keramik adalah membran dengan bahan baku utama kombinasi antara logam dan non logam pada pembentukan oksida, nitrida atau karbida. Membran keramik terdiri dari bahan anorganik berpori yang mendukung struktur keramik berpori multilayer yang menunjukkan ketidakmampuan untuk berubah bentuk pori dengan ukuran pori makropori ke mikropori (Pabby, *et al*, 2009). Membran kaca adalah membran dengan bahan baku utama silikon oksida atau silika (SiO_2). Membran logam adalah membran dengan bahan baku utama

tungsten atau molybdenum (Mulder, 1999; Pabby, *et al*, 2009). Contohnya : membran keramik (alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) dan zirconia (ZnO_2)), membran gelas (seperti SiO_2 , keramik).

2. Jenis membran berdasarkan prinsip struktur dan pemisahan

Berdasarkan prinsip struktur dan pemisahan membran dibedakan menjadi 3 yaitu membran berpori, membran tak berpori dan membran cair. Membran berpori adalah membran yang prinsip pemisahannya berdasarkan pada ukuran partikel zat yang akan dipisahkan. Biasanya digunakan untuk proses mikrofiltrasi dan ultrafiltrasi.

Membran tak berpori adalah membran padat yang terdiri dari film padat yang melalui permeat yang dtransportasikan oleh difusi dengan daya penggerak dari tekanan, konsentrasi atau gradien potensial elektrik (Baker, 2004). Pemisahan molekulnya didasarkan pada ukuran molekul yang sama. Prinsip pemisahannya berdasarkan atas perbedaan kelarutan, kemampuan berdifusi membran, tingkat selektivitas dan permeabilitas bahan polimer membran. Membran ini memiliki sebuah struktur anisotropik dengan ukuran pori kurang dari 1 nm. Biasanya membran ini digunakan untuk proses pemisahan osmosa balik, *gas separation* dan pervaporasi (Mulder, 1996).

Membran cair adalah membran yang pemisahannya tidak ditentukan oleh material membran, tetapi ditentukan oleh sifat molekul pembawa (*carrier molecul*) yang spesifik. Pada metode ini *carrier* dicampur dengan kandungan membran sehingga *carrier* akan bergerak ketika larut dalam suatu larutan

(Mulder, 1996). Teknik ini mempunyai selektivitas yang tinggi untuk pemisahan ion logam maupun senyawa organik atau anorganik (Bargeman, *et al*, 1986).

3. Jenis membran berdasarkan struktur porinya

Berdasarkan struktur porinya membran dibedakan menjadi 2 yaitu membran simetris dan membran asimetris. Membran simetris adalah membran dengan ukuran pori-pori yang sama pada kedua sisi dalam maupun sisi luarnya dan homogen di seluruh bagian membran. Tebal membran berkisar antara 10-200 μm dengan ukuran pori yang relatif sama pada kedua sisi membran (Mulder, 1996). Kinerja membran dipengaruhi oleh ketebalan membran secara keseluruhan. Semakin tebal membran, maka kecepatan permeat makin menurun (Drioli, *et al*, 2009).

Membran asimetris adalah membran dengan struktur pori yang tidak beragam, lapisan atas pori (sisi luar) lebih rapat dengan ketebalan antara 0.1-0.5 μm . Sedangkan lapisan bawah (sisi dalam) lapisan pendukung porinya lebih renggang dengan ketebalan antara 50-200 μm . Salah satu contoh membran asimetri adalah membran komposit (Drioli, *et al*, 2009).

4. Jenis membran berdasarkan fungsi

Berdasarkan struktur porinya membran dibedakan menjadi 4 yaitu membran mikrofiltrasi, membran ultrafiltrasi, membran nanofiltrasi, membran *reverse osmosis* dan membran pervaporasi. Membran mikrofiltrasi adalah membran berpori yang digunakan untuk memisahkan partikel suspensi dan koloid dengan ukuran diameter antara 0,1-10 μm (Baker, 2004). Ukuran pori membran berkisar antara 0.005-10 μm , mempunyai tekanan rendah kurang dari 2 bar dan berfungsi

sebagai pemisah antara suspensi dan koloid. Struktur membran ini simetrik dan asimetris dengan prinsip pemisahan berdasarkan ukuran dari partikel (Mulder, 1996). Membran ini sudah banyak diaplikasikan antara lain untuk pengolahan air, mikrofiltrasi udara untuk produksi mikroelektrik, filter virus, sterilisasi anggur, sterilisasi air dan sebagainya (Baker, 2004).

Membran ultrafiltrasi adalah membran halus berpori yang digunakan untuk memisahkan makromolekul seperti bakteri. Membran ultrafiltrasi membedakan antara makromolekul terlarut berdasarkan perbedaan ukuran. Ukuran pori membran antara 1-100 μm dengan tekanan sedang 1-10 bar, umumnya berdiameter 10-1000 \AA dengan diameter rata-rata 1-10 \AA dan strukturnya asimetrik. Prinsip pemisahan berdasarkan ukuran partikel (Mulder, 1996; Baker, 2004). Membran ultrafiltrasi biasanya memiliki struktur anisotropik dan memiliki pori yang baik pada lapisan permukaan yang disebut mikropori. Pori ini menyebabkan pemisahan berlangsung dengan baik dan sifat mekanik membran makin kuat. Waktu hidup membran ultrafiltrasi lebih pendek dari membran *reverse osmosis* yaitu sekitar 2-3 tahun. Laju alirnya sekitar 10.000-100.000 gal/hari, sepersepuluh dari rata-rata laju alir dengan menggunakan sistem *reverse osmosis*. Aplikasi dari membran ini antara lain untuk ultrafiltrasi makanan seperti ultrafiltrasi keju dan klarifikasi jus apel dan pemisahan emulsi minyak-air (Baker, 2004).

Membran nanofiltrasi adalah membran yang memiliki ukuran pori kurang dari 2 nm dengan struktur asimetrik dan bertekanan antara 10-25 bar. Fungsi dari membran ini adalah untuk memisahkan komponen terlarut dengan berat molekul

rendah. Prinsip pemisahan berdasarkan perbedaan kelarutan dan kemampuan difusitas (Mulder, 1996).

Membran *reverse osmosis* adalah membran yang berfungsi memisahkan komponen terlarut dengan berat molekul rendah dan mempunyai ukuran pori kurang dari 2 nm, struktur membran asimetrik dan tekanan air payau 15-25 bar, sedangkan air laut 40-80 bar. Prinsip pemisahan berdasarkan perbedaan kelarutan dan kemampuan difusitas. Sedangkan membran pervaporasi merupakan membran yang tidak berpori dengan struktur asimetrik dimana proses pemisahannya berdasarkan kelarutan serta interaksi umpan dan permeat (Mulder, 1996). Aplikasi dari membran ini antara lain untuk desalinasi air laut, desalinasi air payau, pencucian limbah silikon dari industri elektronik (Baker, 2004).

2.4.1 Membran Selulosa Diasetat

Membran selulosa asetat merupakan salah satu contoh dari membran organik. Membran ini terdiri dari selulosa asetat, aseton dan formamida. Aseton berfungsi sebagai pelarut, sedangkan formamida berfungsi sebagai pengontrol ukuran dan jumlah pori membran. Pori pada membran selulosa asetat pada bagian atas lebih kecil dibandingkan pada bagian bawah, karena itu disebut pori asimetris (Mulder, 1996).

Membran selulosa diasetat telah banyak diaplikasikan di Indonesia. Widyaningsih, 2003, membuat membran selulosa diasetat dari pulp kenaf dan mengaplikasikannya untuk penjernihan air. Ahmad, 2005, membuat membran selulosa diasetat dari pulp merang dan mengaplikasikannya untuk air keruh.

Ciptaraharja, 2006, menghilangkan ion valensi tinggi dan senyawa organik dengan menggunakan membran selulosa diasetat.

2.4.2 Membran Fotokatalitik

Membran fotokatalitik dipengaruhi oleh 2 parameter utama yaitu selektivitas membran dan jumlah katalis yang ditambahkan dalam membran (Molinari *et al*, 2002). TiO_2 dapat berfungsi sebagai komposit yang telah dipadukan dengan material lain ataupun sebagai bahan tambahan yang dapat meningkatkan kinerja membran. Peningkatan sifat dan kinerja membran setelah penambahan TiO_2 disebabkan karena terjadi perubahan struktur pada ikatan antar TiO_2 dengan bahan membran yang berupa polimer. Ikatan koordinasi antara polimer bahan membran dengan TiO_2 terjadi bila pada salah satu atom penyusun polimer mengandung pasangan elektron bebas yang mendonorkan elektronnya ke atom TiO_2 yang menyebabkan terjadinya perubahan ikatan antar atom O dengan TiO_2 sehingga ikatannya makin kuat (Bae, 2005).

2.4.3 Karakterisasi Membran

Untuk menentukan kualitas membran dilakukan karakterisasi terhadap membran, dimana parameter-parameter yang penting adalah parameter fluks (permeabilitas), rejeksi (perselektivitas), ketebalan, morfologi dan sifat mekanik membran.

1. Fluks (permeabilitas) dan rejeksi (selektivitas).

Kinerja membran ditentukan oleh dua parameter yaitu Fluks dan Rejeksi. Fluks atau permeabilitas merupakan ukuran dari suatu spesi untuk melewati pori membran. Koefisien permeabilitas didefinisikan sebagai jumlah volume

permeat yang melewati membran per satuan luas dan per satuan waktu pada tekanan dan temperatur tertentu. Pada membran berpori, permeabilitas ditentukan oleh jumlah dan ukuran pori, sedangkan untuk membran komposit permeabilitas dipengaruhi oleh karakter lapisan tipis (Ousman, *et al*, 1996; Baker 2004). Terjadinya fouling dan polarisasi konsentrasi dapat mengurangi nilai fluks (Jagannadh, *et al*, 1996)

$$J = \frac{V}{A.t} \quad (1)$$

Variabel J merupakan nilai fluks ($L.m^{-2} . hari^{-1}$), t merupakan waktu (hari), V merupakan volume permeat (L) dan A merupakan luas permukaan membran (m^2).

Rejeksi atau Selektivitas merupakan kemampuan membran untuk melewatkan spesi tertentu dan menahan spesi yang lain. Harga rejeksi dipengaruhi oleh ukuran pori-pori membran. Selektivitas biasanya dinyatakan dengan rejeksi (R) atau faktor pemisahan (α). Rejeksi (R) dinyatakan untuk larutan-larutan encer yang mengandung komponen pelarut (umumnya adalah air) dan komponen zat terlarut. Retensi menunjukkan harga fraksi konsentrasi zat terlarut yang tertahan oleh membran. Untuk suatu larutan yang terdiri pelarut dan zat terlarut selektivitas dinyatakan sebagai rejeksi terhadap zat terlarut. Zat terlarut akan ditahan oleh membran sedangkan pelarut dapat melewati membran dengan bebas

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100\% \quad (2)$$

Variabel R adalah koefisien rejeksi, C_p adalah konsentrasi zat terlarut dalam permeat dan C_f adalah konsentrasi zat terlarut dalam umpan (*feed*).

Sedangkan untuk campuran gas atau campuran cairan organik, selektivitas biasanya dinyatakan sebagai faktor pemisahan (α) yang dihitung dengan persamaan berikut:

$$\alpha_{A/B} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad (3)$$

nilai y_A dan y_B berturut-turut adalah konsentrasi komponen A dan konsentrasi komponen B dalam permeat dan x_A dan x_B berturut-turut adalah konsentrasi komponen A dan B dalam umpan. Pemisahan yang baik dinyatakan dengan nilai α lebih besar dari 1.

2. Ketebalan membran.

Pengukuran ketebalan membran adalah indikator keseragaman dan kontrol kualitas membran. Membran diukur sisi kanan, kiri, tengah, atas dan bawah. Tebal membran diukur beberapa kali, menggunakan mikrometer sekrup kemudian dihitung ketebalan rata-ratanya. Membran yang berkualitas baik adalah membran yang tipis dan kuat (Baker, 2004).

3. SEM (*Scanning Elektron Microscopy*)

Scanning Elektron Microscopy (SEM) merupakan salah satu jenis mikroskop elektron yang dapat menghasilkan gambar dengan memfokuskan berkas elektron berenergi tinggi pada permukaan suatu sampel. *Scanning elektron microscopy* merupakan metode karakterisasi morfologi pada membran. *Scanning elektron microscopy* merupakan alat yang dapat digunakan untuk menguji dan menganalisis karakteristik mikrostruktur dari suatu benda

padat. SEM juga dapat digunakan untuk mengkarakterisasi bahan organik dan anorganik heterogen dengan menggunakan skala nanometer sampai mikrometer. SEM digunakan untuk mengetahui struktur permukaan dan penampang melintang suatu polimer, geometri pori, ukuran pori, distribusi pori dan porositas pada permukaan dengan menggunakan mikroskop elektron (Mulder, 1996; Goldstein, *et al*, 2003).

Keunggulan SEM terletak pada gambar dimana gambar yang dihasilkan oleh SEM mirip gambar tiga dimensi dari permukaan material yang beragam, berkas sinar elektron yang digunakan halus dan fokus dalam menyapu seluruh permukaan material untuk menghasilkan suatu gambar, analisis karakteristik radiasi sinar X dari sampel dapat menghasilkan identifikasi baik secara kualitatif maupun kuantitatif serta lebih fleksibel karena rentang perbesaran gambarnya antara 10-10000x (Goldstein, *et al*, 2003).

Prinsip kerja SEM yaitu seberkas elektron dengan energi kinetik 1-25 kV ditembakkan pada sampel membran. Elektron yang ditembakkan tersebut disebut elektron primer (energi tinggi), dan yang dipantulkan adalah elektron sekunder (energi rendah). Elektron sekunder tidak dipantulkan tetapi disebarkan oleh atom pada permukaan membran dan membentuk gambaran pada layar/mikrograf. Membran yang diperoleh dapat terbakar atau rusak bila terkena berkas elektron atau pada saat dikeringkan. Hal tersebut dapat diatasi dengan cara melapisi membran dengan cara konduksi (Mulder, 1996).

4. Uji Tarik

Uji sifat mekanik membran dilakukan dengan uji tarik. Uji tarik merupakan pengujian salah satu sifat polimer yang melibatkan deformasi material di bawah tekanan tertentu. Uji tarik mengukur besarnya gaya yang diperlukan untuk membuat membran terputus. Suatu bahan dengan uji tarik yang tinggi memiliki sifat mekanik lebih kuat dibandingkan bahan dengan uji tarik rendah. Beberapa besaran fisika yang digunakan untuk menentukan sifat fisik material yaitu tegangan (*stress*), regangan (*strain*), *Modulus Young*, dan *tensile strength*. Semua besaran ini diperoleh dengan melakukan uji tarik terhadap material yang akan diukur (Stevens, 2001).

Tegangan (*stress*) adalah besarnya gaya (F) yang diberikan pada material yang diuji persatuan luas material (A). Tegangan sangat berperan dalam menentukan sifat mekanik dari suatu material. Dimana apabila tegangan yang didapatkan semakin besar nilainya, maka mekanik dari suatu material tersebut makin bagus.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (3)$$

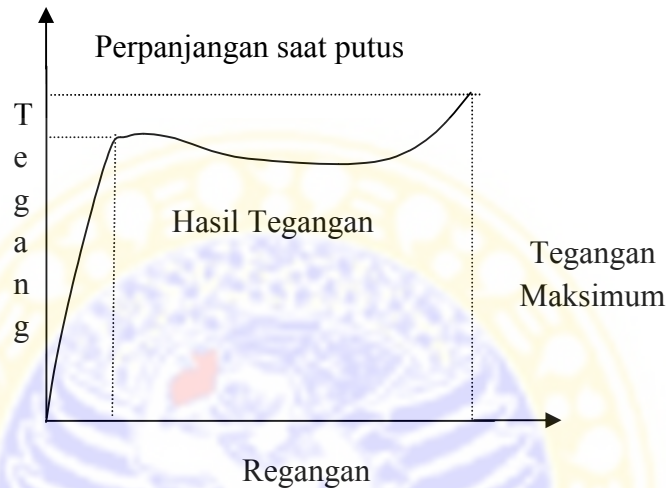
Regangan (ϵ) merupakan selisih dari pertambahan panjang (Δl) dibagi panjang mula-mula (l_0) dari suatu material.

$$\epsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (4)$$

Setelah nilai dari tegangan dan regangan diketahui, maka dapat digunakan untuk menentukan *Modulus Young*. *Modulus Young* (E) merupakan hasil bagi antara nilai dari tegangan dan regangan. *Modulus Young* (E) adalah kemiringan

dari kurva tegangan – regangan sebelum tercapai hasil tegangan (Carl, *et al*, 1997).

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (5)$$



Gambar 2.7 Kurva tegangan dan regangan

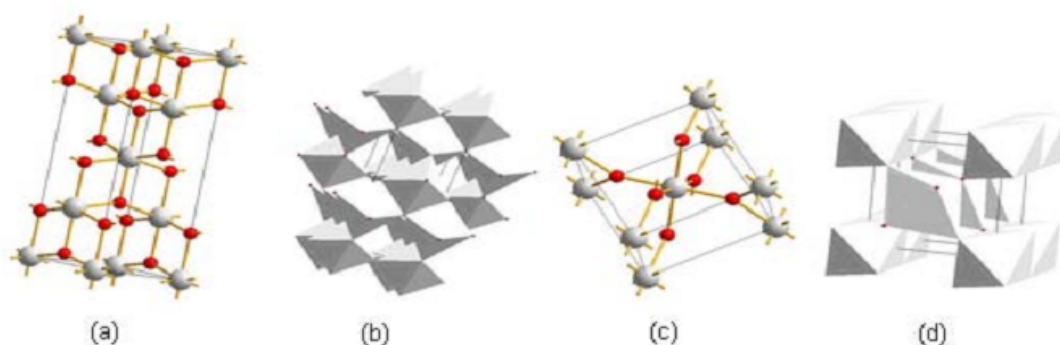
6. Spektroskopi *Infrared* (IR)

Spektroskopi *Infrared* (IR) merupakan alat untuk mengidentifikasi gugus fungsi, senyawa dan mengidentifikasi suatu campuran (Underwood, *et al*, 1996). Prinsip analisa ini adalah adanya vibrasi yang dimiliki oleh sebuah molekul, dibaca aktivitasnya melalui penyerapan sinar IR yang dilewatkan. Spektroskopi IR mengukur frekuensi dari radiasi yang terabsorpsi, dan plot hasil dari energi terabsorpsi versus frekuensi dikenal sebagai spektrum IR dari material yang dianalisis. Identifikasi senyawa dapat dilakukan karena perbedaan struktur kimia material akan memberikan vibrasi karakteristik dan menghasilkan spektra IR yang berbeda (Braun, 1987).

2.5 Titanium Dioksida (TiO₂)

Titanium dioksida merupakan senyawa berwarna putih dengan sifat tidak berbau, beracun, stabil terhadap fotokorosi serta ditemukan dalam bentuk mineral anatase, rutil maupun brookit. Titanium dioksida memiliki sifat kelarutan cukup baik dalam H₂O, HCl, HNO₃ serta larut dalam campuran alkali hidrogen sulfat, alkali hidroksida dan alkali karbonat. Titanium dioksida tergolong salah satu jenis semikonduktor yang memiliki sifat fotokatalitik. Hal ini disebabkan karena sifatnya yaitu stabil terhadap cahaya (tidak mudah mengalami fotokorosi), mempunyai kestabilan kimia yang tinggi, nilai beda pita energi yang tidak terlalu besar, pasangan elektron-*hole* memiliki waktu hidup yang lama dan tidak beracun (Ni, *et al*, 2007; Rizzo, *et al*, 2006; Anpo, 1996).

Menurut Banfield, 2001, TiO₂ mempunyai paling sedikit 8 struktur. Empat diantaranya ditemukan di alam yaitu: rutil, anatase, brookite dan TiO₂. Sedangkan empat struktur lainnya di buat dengan tekanan tinggi, yaitu: TiO₂ (II) dengan struktur α -PbO₂, TiO₂ dengan struktur *hollandite* mengadopsi struktur ZrO₂ dan *cotunnite* mengadopsi struktur PdCl₂. Walaupun demikian, hanya 2 fasa yang sering digunakan sebagai fotokatalis yaitu anatase dan rutil (Banfield, 2001 dalam Lin 2006).



Gambar 2.8 Struktur Kristal TiO_2 dalam fasa anatase (a,b) dan rutile (c,d) Atom oksigen ditunjukkan dengan bola merah, sedangkan atom titanium ditunjukkan dengan bola perak (Swope *et al*, 1995).

Struktur kristal TiO_2 bentuk anatase memiliki sifat fotokatalitik yang paling besar. Hal ini karena pada struktur anatase ini memiliki komposisi yang tinggi dimana setiap ion Ti^{2+} dikelilingi 6 ion O^{2-} membentuk struktur rantai oktahedron. Energi celah pada pita semikonduktor menunjukkan energi cahaya minimum yang digunakan untuk menghasilkan elektron pada pita konduksi sehingga menghasilkan konduktivitas listrik dan *hole* positif pada pita valensi yang mengalami kekosongan elektron. *Hole* positif ini akan berinteraksi dengan air atau gugus hidroksi membentuk radikal hidroksi (Fujishima, *et al*, 2002).

2.6 X-Ray Diffraction (XRD)

X-ray diffraction (XRD) merupakan teknik analisis nondestruktif yang digunakan untuk mengidentifikasi fasa, orientasi, struktur, susunan atom dari suatu material. Pada dasarnya, material dibedakan menjadi 2 bentuk, yaitu bentuk amorf dan kristalin. Amorf adalah bentuk dimana atom-atom tersusun secara random dan tidak teratur. Berbeda dengan amorf, kristalin adalah suatu bentuk dengan atom-atom yang tersusun teratur, dimana terdapat suatu unit sel yang

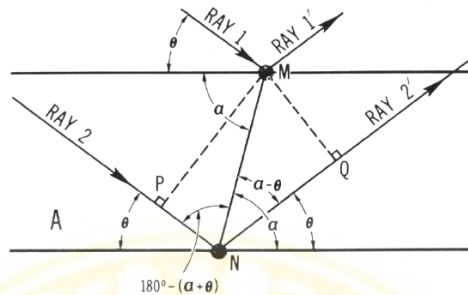
mengalami repetisi membentuk suatu pola yang disebut dengan kristal. Analisis menggunakan XRD hanya dapat digunakan untuk material kristalin (Braun, 1987).

Prinsip kerja dari XRD adalah Sinar-X dihasilkan dari tabung sinar-X yang terjadi akibat adanya tumbukan elektron-elektron yang bergerak sangat cepat dan mengenai logam sasaran elektron ini membawa energi foton yang cukup untuk mengionisasikan sebagian elektron di kulit K (1s), sehingga elektron yang berada pada orbital kulit luar akan berpindah dan mengisi orbital 1s dengan memancarkan sejumlah energi berupa sinar-X. radiasi yang dihasilkan orbital K ke orbital yang lain disebut sinar-X deret K, dimana K1 adalah eksitasi elektron ke kulit L. K2 adalah eksitasi elektron ke kulit M. Demikian juga untuk K3 dan seterusnya. Sinar-X yang dipakai dalam analisa suatu kristal biasanya memancarkan pita-pita radiasi K1 dan K2. sebagai contoh adalah penggunaan logam Cu sebagai sasaran dan logam Ni sebagai filter, dimana K2 akan diserap oleh Ni dan Cu K1 dengan panjang gelombang $1,54 \text{ \AA}$ akan lolos dan digunakan untuk suatu analisa. Berkas sinar radiasi Cu K1 ini jika mengenai bidang kristal dari suatu mineral, maka akan dipancarkan oleh atom-atom dalam kristal (Ewing, 1985).

Apabila sinar X mengenai atom pada suatu kristal, maka elektron-elektron akan beresilasi pada frekuensi dan arah yang sama menghasilkan interferensi konstruktif. Difraksi sinar X pada bidang kisi dapat dijelaskan dengan menggunakan persamaan Bragg :

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$$

Dengan λ = panjang gelombang sinar X, d = celah parallel bidang kisi, dan 2θ = sudut difraksi.



Gambar 2.9. Difraksi Bragg pada 2 bidang kisi

Identifikasi spesies dari pola difraksi didasarkan pada posisi garis (dalam θ dan 2θ) dan intensitas relatifnya. Harga 2θ ditentukan oleh harga d . Dengan bantuan persamaan Bragg, maka harga d dapat dihitung dari panjang gelombang yang diketahui dan sudut terukur. Intensitas garis tergantung pada jumlah dan jenis pusat atom pemantul yang ada pada setiap lapisan. Identifikasi kristal dilakukan secara empiris dimana diperlukan data standar mengenai harga d dan garis intensitas dari senyawa murni. Standar diatur dengan urutan mulai dari harga d dengan garis intensitas paling besar. Eliminasi dari senyawa-senyawa yang mungkin dapat dilakukan dengan mempertimbangkan harga d dengan garis intensitas tertinggi kedua, ketiga dan seterusnya. Biasanya tiga atau empat harga d cukup untuk mengidentifikasi senyawa dengan tepat. Dengan mengukur intensitas dari garis difraksi dan membandingkannya dengan standar maka analisis kuantitatif dari campuran kristal dapat dilakukan (Skoog dan West, 1980).

Intensitas refleksi ditentukan oleh distribusi elektron dalam unit sel. Densitas elektron tertinggi terdapat pada sebuah atom, sehingga intensitas

tergantungan dari jenis atom dan posisi atom dalam unit sel. Bidang dengan densitas elektron tinggi, akan direfleksikan dengan kuat, dan sebaliknya bidang dengan densitas elektron rendah akan memiliki intensitas yang lemah. Oleh karena itulah, data yang diperoleh dari pembacaan XRD berupa intensitas versus 2θ (Braun, 1987).

2.7 Spektrofotometri UV-Vis

Spektrofotometri adalah salah satu cabang analisis instrumental yang berhubungan dengan segala sesuatu tentang interaksi sinar dengan molekul. Hasil interaksi tersebut bisa menimbulkan pemantulan, pembiasan, penyerapan, fluoresensi, fosforilasi, dan ionisasi. Dalam analisis kimia, peristiwa absorpsi merupakan dasar dari spektrofotometri karena proses tersebut bersifat spesifik untuk setiap zat kimia (Sudarmadji, 1989).

Pada analisis secara spektrofotometri UV-Vis untuk mengidentifikasi spesies kimia digunakan panjang gelombang elektromagnetik, 200-300 nm untuk daerah UV dan 380-780 nm untuk daerah tampak. Radiasi elektromagnetik (REM) monokromatis atau polikromatis jika dilewatkan pada suatu media yang homogen dengan intensitas cahaya yang datang (I_0), maka sebagian dari cahaya tersebut dipantulkan (I_r), sebagian diabsorpsi (I_a) dan sebagian diteruskan (I_t), sehingga dapat dituliskan sebagai berikut :

$$I_0 = I_a + I_t + I_r \quad (6)$$

Dengan ketentuan : I_0 = Intensitas cahaya masuk

I_r = Intensitas cahaya yang dipantulkan

I_t = intensitas cahaya yang diteruskan

I_a = intensitas cahaya yang diserap