

REVIEW: PENGEMBANGAN *MIXED MATRIX MEMBRANE* UNTUK PEMISAHAN GAS CO₂/CH₄

Recent Development of Mixed Matrix Membrane for CO₂/CH₄ Separation

Rendy Muhamad Iqbal¹⁾, Sari Namarito Simarmata¹⁾, Elfrida Roulina Simanjuntak¹⁾, Wahyu Nugroho¹⁾, Lilis Rosmainar Tambunan¹⁾

¹⁾Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Palangka Raya, Kampus UPR Tunjung Nyaho, Palangka Raya 73111, Indonesia

¹⁾e-mail: iqbal.rm@mipa.upr.ac.id

ABSTRAK

Teknologi pemisahan gas telah banyak dilakukan menggunakan membran. Mixed matrix membran (MMMs) telah banyak dikembangkan dengan mengkombinasikan polimer organik dan *filler* anorganik. Pemisahan gas dengan *mixed matrix membrane* telah banyak dikembangkan dan menghasilkan kinerja yang sangat baik. Pada pemisahan gas CO₂/CH₄, satu hal yang diutamakan dan diperhatikan adalah permeabilitas yang tinggi. Umumnya semakin tinggi permeabilitas suatu gas dalam membran, maka semakin rendah pula selektivitasnya dan begitu pula sebaliknya. Beberapa *filler* yang baik digunakan untuk *mixed matrix membrane* yaitu dengan *filler* material silika, nanopartikel NiO, grafena oksida dan *metal organic frameworks* (MOF).

Kata Kunci: *Mixed matrix membrane*, pemisahan gas

ABSTRACT

Gas separation technology has been widely used using membranes. Mixed matrix membranes (MMMs) have been developed by combining organic polymers and organic fillers. Separation of the gas with a mixed matrix membrane has been widely developed and produces excellent performance. In the separation of CO₂/CH₄ gas, one thing that takes precedence and attention is the high permeability. Generally, the higher the permeability of a gas in a membrane, the lower the selectivity and vice versa. Some good fillers used for mixed matrix membranes are silica fillers, NiO nanoparticles, graphene oxides and metal organic frameworks (MOF).

Keywords: *Mixed matrix membrane, gas separation*

PENDAHULUAN

Energi merupakan salah satu kebutuhan paling penting di dunia yang bergantung pada sumber energi minyak bumi. Penggunaan minyak bumi setiap tahunnya terus meningkat berdasarkan penggunaannya baik dari segi industri serta transportasi yang menunjang sebuah perekonomian di dalam suatu negara (Athallah *et al.*, 2018; Sanders *et al.*, 2013). Salah satu sumber energi yang menjanjikan

ialah biogas karena mengandung metana dengan persentase yang tinggi. Namun, terdapat gas lain seperti CO₂ yang harus dipisahkan dari CH₄ dalam biogas. Sejak 30 tahun terakhir para ilmuwan telah mengembangkan teknologi membran sederhana sebagai salah satu proses pemisahan gas, pengembangan ini telah dipilih sebab mempunyai beberapa sifat yang lebih unggul daripada pemisahan membran

polimer dan anorganik. Membran polimer dapat didesain menjadi membran yang tidak berpori dimana jalur menuju gas melalui mekanisme *solution-diffusion*, keunggulan dari membran polimer yaitu sifat mekanik serta proses operasional yang ekonomis, selektivitas dari membran polimer cukup tinggi dengan tingkat permeabilitas yang rendah, sedangkan membran anorganik mempunyai stabilitas termal serta kimia yang baik, namun tingginya biaya material dan proses fabrikasi yang sulit untuk diproduksi dengan skala yang besar (Ubaidillah, 2018).

Pada tahun 1981, metode dari pemisahan gas untuk metode industri telah dimulai oleh peneliti Henis dan Tripodi, dimana mereka melapisi lapisan polimer tipis bersifat permeabel dengan pembuatan membran komposit yang tepat untuk pemisahan gas (Rezakazemi *et al.*, 2014). Dewasa ini, membran pemisahan gas telah banyak diaplikasikan untuk pemisahan hidrogen, pemisahan oksigen-nitrogen, dan pemisahan gas karbon dioksida-metana. Sifat pemisahan gas dengan *mixed matrix membrane* lebih efisien daripada membran polimer dan membran anorganik (Aroon *et al.*, 2010). *Mixed matrix membrane* dapat juga didefinisikan sebagai fasa padat yang terdispersi di dalam matrix polimer kontinu (Noble., 2011; Hidayat *et al.*, 2019). Thomas Graham telah menerbitkan makalah mini, didalam makalah tersebut menjelaskan prinsip-prinsip dasar untuk mendukung model solusi-difusi yang pemahamannya mengatur difusi gas dalam pemisahan gas. Dalam

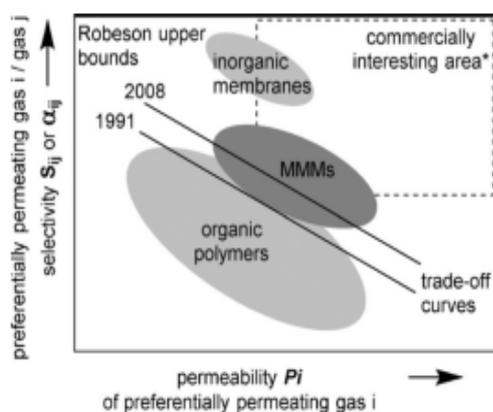
bentuk ini gas berdifusi melalui membran polimer yang tidak berpori lalu melarutkannya kedalam permukaan membran yang terkena tekanan gas tinggi kemudian menyebar melalui polimer serta menyerap dari permukaan membran yang telah terkena tekanan rendah dan melalui difusi gas pada membran polimer (Sander *et al.*, 2013)

Sejauh ini biogas dapat menjadi solusi pengganti energi dari bahan bakar minyak serta ramah lingkungan (Sutanto *et al.*, 2017), kandungan utama dari biogas ialah CH_4 . Dimana hasil fermentasi atau produksi biogas lainnya menunjukkan konsentrasi CH_4 mencakup 50-75% dan gas CO_2 memiliki jumlah 25-50%. Pada reaksi pembakaran gas CH_4 mempunyai karakteristik yang menghasilkan produk CO_2 , sehingga sangat diperlukan proses pemurnian biogas (Agustin & Sakti. 2010). Pada konsep pemisahan pemisahan gas dengan membran salah satu hal yang diutamakan dan diperhatikan adalah permeabilitas yang tinggi. Umumnya semakin tinggi permeabilitas suatu gas dalam membran, maka semakin rendah pula selektivitasnya dan begitu pula sebaliknya. Oleh karena itu, pemisahan CO_2 dengan menggunakan membran maka berkembang pula material baru yang dapat meningkatkan selektivitas serta permeabilitas dari kinerja membran tersebut yang berupa kombinasi antara membran polimer dan membran anorganik (Wibowo & Wijayanto. 2010). Secara keseluruhan, hasil dari *mixed matrix membrane* akan menunjukkan bahwa penggunaan kedua kombinasi antara

membran polimer dan anorganik lebih efektif untuk menghasilkan kinerja yang tinggi dalam pengaplikasian untuk meningkatkan kemurnian biogas dan pengolahan gas alam. Pada artikel ini, dapat dilihat dari beberapa penelitian tentang perbandingan CO_2/CH_4 dengan sejumlah material yang lebih efektif dalam pemisahan gas CO_2/CH_4 menggunakan proses *mixed matrix membrane*. Berdasarkan sifat material tersebut akan menentukan material mana yang lebih baik dan mempunyai selektifitas yang tinggi dalam pemisahan gas CO_2/CH_4 .

MEMBRAN PEMISAH GAS

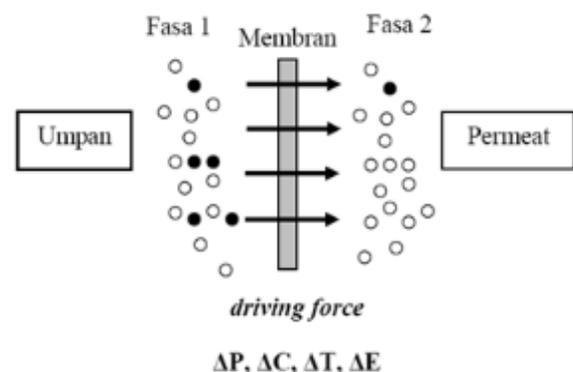
Membran pemisah gas begitu menguntungkan terhadap industri kimia dimana membran memungkinkan penghematan disipin selama pemisahan campuran yang umum telah dijumpai selama produksi. Penghematan energi yang mencakup sampai 50% dari jumlah biaya produksi dengan pencapaian penerapan teknologi membran (Dechnik *et al.*, 2017).



Gambar 1. Skematis dari hubungan antara permeabilitas dan selektivitas pemisah gas (Dechnik *et al.*, 2017)

Permeabilitas dan selektifitas merupakan parameter penting untuk proses pemisahan gas. Dimana selektifitas lebih rendah akan memerlukan operasi yang lebih kompleks dan biaya yang lebih tinggi karena pemrosesan multistep, sementara untuk permeabilitas berkorelasi dengan produktifitas membran serta menentukan luas atau jumlah modul membran yang diperlukan. Kedua faktor tersebut dapat mempengaruhi proses pemisahan gas. (Sanip *et al.*, 2011)

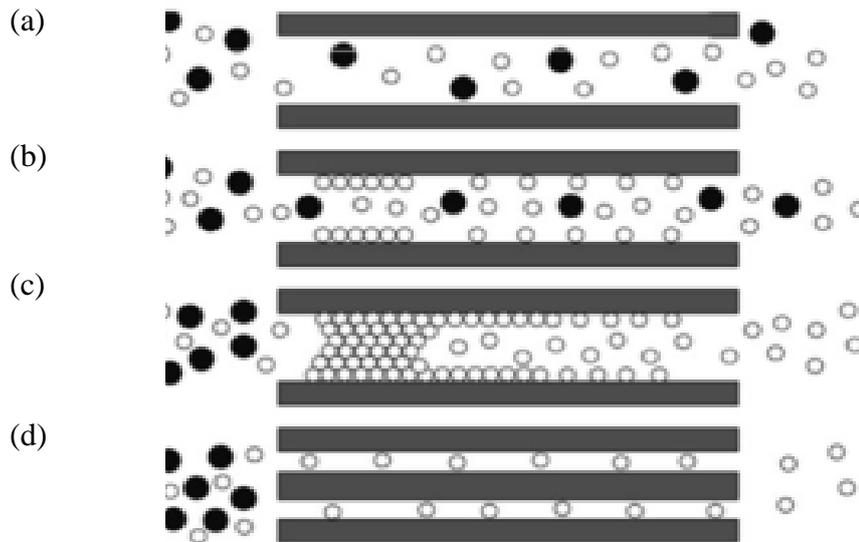
Pemisahan berbasis membran merupakan kandidat yang menjanjikan dalam pemisahan gas serta menarik banyak perhatian dengan banyak aplikasi seperti pengolahan gas alam, pemisahan udara, pemisahan/pemurnian gas pada industri yang berbeda (Brunetti *et al.*, 2010; Noroozi & Bakhtiari, 2019). Proses pemisahan gas dengan membran bisa terjadi akibat adanya gaya dorong (*driving force*) dan proses fisika-kimia antara membran dengan gas yang memiliki gaya dorong seperti gradien konsentrasi (ΔC), gradien tekanan (ΔP), gradien temperatur (ΔT), serta gradien potensial (ΔE) (Ubaidillah, 2018)



Gambar 2. Skema pemisahan komponen pada membran (Ubaidillah, 2018)

Pemisahan gas alam membutuhkan membran yang permeabel untuk pemisahan gas dalam skala besar. Membran anorganik mempunyai karakteristik perselektifitas yang sangat baik dalam skala besar. Namun, kesulitan dalam pengembangan manufaktur yang akhirnya memungkinkan untuk menjadi permasalahan

dalam pemisahan gas. Mekanisme transport pemisahan gas dapat dibedakan menjadi 4 macam yaitu *knudsen diffusion*, *surface diffusion*, *capillary condensation*, *molecular sieving* dan seperti yang diajukan pada gambar tiga di bawah ini.



Gambar 3. Mekanisme transport pada membran berpori, (a) *knudsen diffusion*, (b) *surface diffusion*, (c) *capillary condensation*, (d) *molecular sieving* (Ubaidillah., 2018)

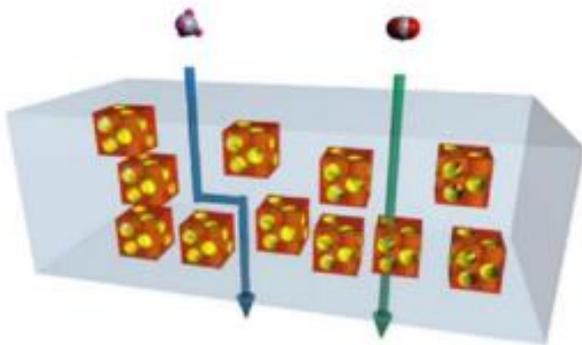
Mixed Matrix Membrane sebagai Pemisah Gas

Mixed matrix membrane adalah kombinasi membran polimer yang memiliki filler anorganik sehingga menjadi salah satu jenis membran yang telah banyak berkembang karena sifat yang dimiliki sangat selektif dalam pemisahan gas. Kelemahan dari membran polimer secara umum dikarenakan sifat fisik yang kurang baik. Namun, permasalahan ini akhirnya dapat diatasi dengan menambahkan *filler*, yang dimana penambahan *filler* ialah suatu cara yang dimanfaatkan untuk memperbaiki sifat fisik polimer yang dipakai sebagai *mixed matrix membrane*, selain itu *filler* juga dapat

mencegah terjadinya kerusakan pada membran/pembengkakan ketika membran terkontak dengan gas *et al.*, 2019). Pemisahan gas dengan *mixed matrix membrane* telah digunakan dari 150 juta pertahun yang dimulai pada tahun 2000 sampai sekarang pencapaian yang telah dicapai berkisar dari 1,0-1,5 miliar per tahun.

Mixed matrix membrane mempunyai morfologi yang ideal sehingga dapat meningkatkan nilai permeabilitas serta selektifitas. Morfologi yang dimiliki dari *mixed matrix membrane* terdiri dari lapisan rapat, dan substansi berpori, yang dimana masing-masing mempunyai fungsi yang berbeda. Lapisan rapat ialah lapisan selektif yang

mampu memisahkan gas dengan mekanisme *solution-diffusion* dan substrat berpori memiliki fungsi sebagai pendukung performa pemisahan gas *mixed matrix membrane* secara fisik. Skema dapat dilihat pada Gambar 4 (Rezakazemi *et al.*, 2014).

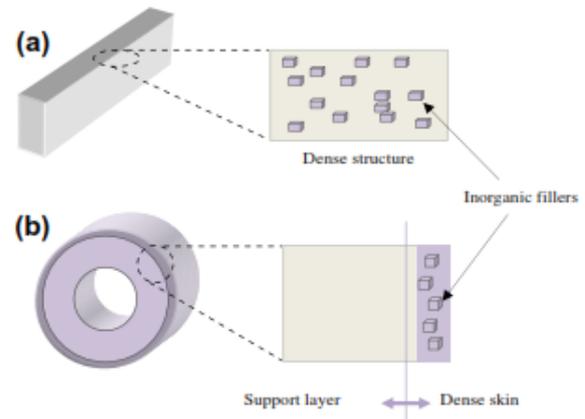


Gambar 4. Skema mekanisme transport gas pada lapisan *mixed matrix membrane* (Rezakazemi *et al.*, 2014).

Penggunaan dua bahan (kombinasi matriks polimer dan material anorganik) kemungkinan besar yang meningkatkan efisiensi untuk pemisahan CO₂. Selanjutnya, penambahan bahan anorganik dalam polimer *mixed matrix membrane* menawarkan peningkatan sifat fisik, termal, dan mekanik untuk lingkungan yang agresif dan juga merupakan cara sebagai menstabilkan membran polimer terhadap kerusakan yang diakibatkan kenaikan suhu. *Mixed matrix membrane* menawarkan sesuatu hal yang sangat menarik, salah satunya yaitu efisiensi pembiayaan dalam produksi dan pemisahan gas (He *et al.*, 2018; Mondal *et al.*, 2012).

Pengisian *filler* anorganik pada *mixed matrix membrane* tersebar pada level nanometer dalam matriks polimer berpotensi

untuk mengatasi masalah *trade-off* dari membran polimer dan memecahkan masalah kerapuhan *in-heren* yang ditemukan dalam membran anorganik, konfigurasi *mixed matrix membrane* dapat diilustrasikan pada Gambar 5.



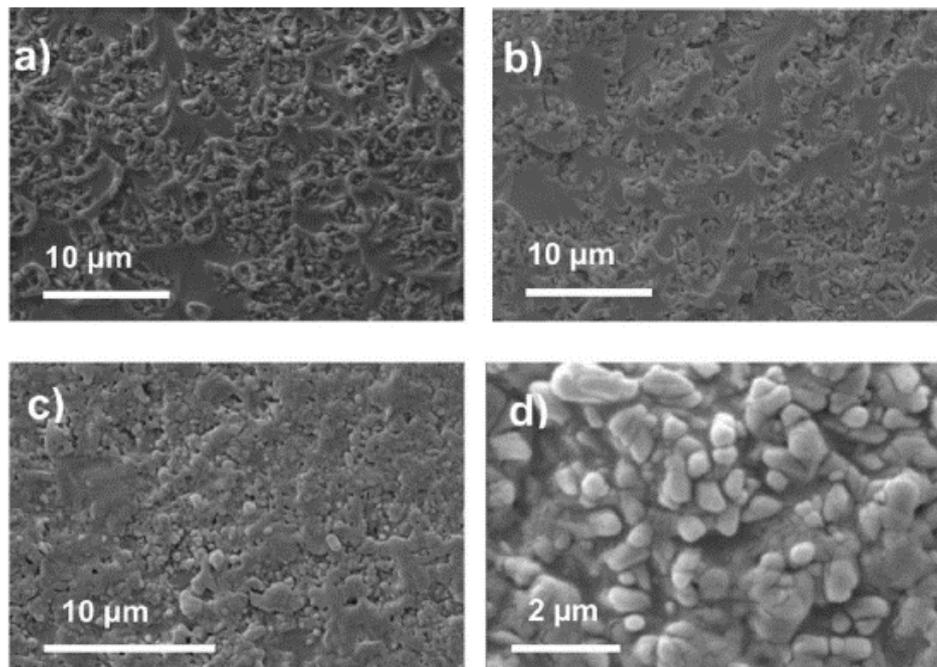
Gambar 5. *Mixed matrix membrane* dalam konfigurasi; (a) membran datar simetris, (b) serat berongga asimetris (Goh *et al.*, 2011)

Pemilihan polimer dan fasa anorganik serta muatan partikel *filler* ialah beberapa parameter penting yang memengaruhi morfologi dan kinerja *mixed matrix membrane*. Sejauh ini, *mixed matrix membrane* termasuk membran yang mudah diproses dan diproduksi apabila dibandingkan dengan membran anorganik. *Mixed matrix membrane* biasanya difabrikasi dengan larutan polimer dan fasa anorganik terdispersi yang kemudian diikuti dengan penguapan pelarut pada lingkungan yang terkendali untuk menghasilkan membran padat. Terobosan pada fabrikasi *mixed matrix membrane* dengan konfigurasi yang begitu bermanfaat dengan tidak diragukannya lagi berdasarkan penelitian yang komprehensif (Goh *et al.*, 2011).

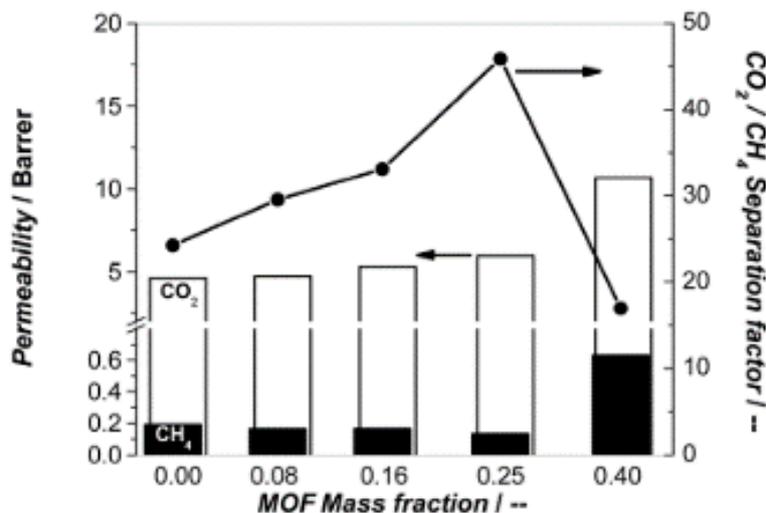
Karakterisasi dan Kinerja *Mixed Matrix Membrane* untuk Pemisahan CO₂/CH₄

Pemisahan dan pemurnian gas telah banyak dilakukan dengan teknologi membran. Pemisahan dengan membran dilakukan berdasarkan ukuran dan bentuk molekul yang akan dipisahkan atau interaksi dengan bahan molekul yang akan dipisahkan. Membran yang sering digunakan dalam pemisahan ini yaitu membran polimer yang dikombinasikan dengan zeolit murni. Namun, pemisahan dengan membran ini menyebabkan hilangnya selektifitas pada membran karena terbentuknya ruang kosong antara matriks pengisi yang memungkinkan molekul untuk menembus partikel *filler* (Zornoza *et al.*, 2011), struktur permukaan polimer/partikel yang dapat merusak kinerja membran. Ketidakcocokan rantai polimer dan fasa

dispersi sering membentuk struktur yang tidak ideal pada permukaan (Dorosti *et al.*, 2014). Zornoza *et al.*, (2011) memodifikasi membran polimer mixed matrix membran dengan campuran polisulfon dan MOF NH₂-MIL-53(Al) yang memiliki selektivitas yang lebih baik. Permukaan membran ditunjukkan pada Gambar 6, sedangkan kinerja membran dalam pemisahan gas dapat dilihat pada Gambar 7. Kehadiran NH₂-MIL menunjukkan kinerja pemisahan gas untuk 53 (Al) dalam matriks PSF meningkat pemisahan membran campuran 1:1 pada 308 K dengan $\Delta P = 3$ bar. MMMs yang mengandung NH₂-MIL-53 (Al) menampilkan selektivitas tinggi untuk pemisahan CO₂/CH₄, sementara penggunaan MOF fleksibel meningkatkan kinerja membran pada tekanan tinggi.



Gambar 6. SEM micrographs MMMs cross-sections dengan perbandingan berat 8 (a), 16 (b), 25 (c) dan 40 wt% NH₂-MIL-53(Al) kristal (Zornoza *et al.*, 2011)



Gambar 7. Kinerja pemisahan dengan MMMs perbedaan MOF hingga 308 K dengan campuran CO₂ : CH₄ = 1:1. (Zornoza *et al.*, 2011)

Dorosti *et al.*, (2014) melakukan penelitian pemisahan gas CO₂/CH₄ menggunakan MMMs yang mengandung campuran MIL-53 yang dibuat dengan menggunakan metode inversi fasa. Hasil FTIR (Gambar 8) menunjukkan adanya interaksi antara kedua fasa. Hasil menunjukkan kinerja yang sesuai dari MMMs pada 15 % berat MIL-53. Permeabilitas dan selektivitas meningkat secara signifikan dibandingkan dengan Matrimid murni. Matrimid/MIL-53 MMMs menunjukkan sifat pemisahan yang memadai untuk pemisahan gas CO₂/CH₄.

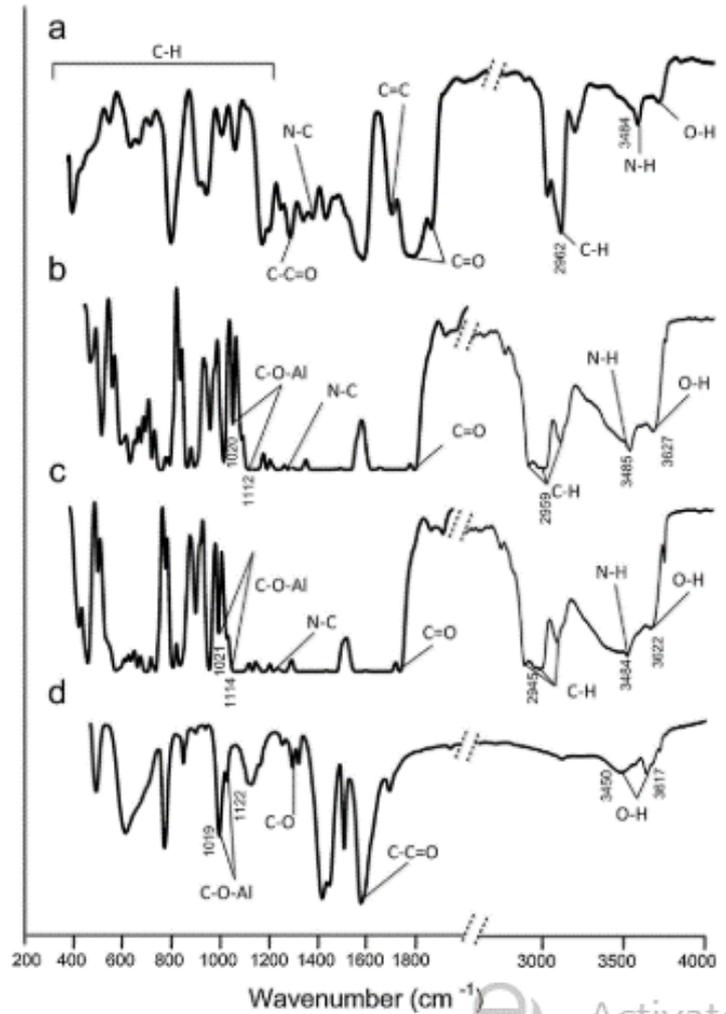
Doroti *et al.*, (2011) melakukan pemisahan gas dengan MMMs Polimida/Polisulfon (PI/PSF) yang dikombinasikan dengan zeolit ZSM-5 partikel. Membran difabrikasi dengan metode inversi fasa dan digunakan untuk menentukan tingkat pemisahan gas melalui membran polimer murni serta membran komposit. Rasio polimer dalam matriks campuran sebesar 100% PSF,

70/30 (PSF/PI), 50/50, 30/70 dan 100%. PI sementara pembebanan ZSM-5 bervariasi antara 0 dan 20 wt %. Polimer dapat larut dan membentuk matriks yang sepenuhnya homogen. MMMs ini mampu menawarkan permeabilitas yang lebih tinggi dan selektivitas yang lebih baik dibandingkan dengan membran polimer murni. Namun, reproduksibilitas membran dengan zeolit 20% berat cukup diragukan karena pembentukan pori yang tidak terkendali.

Anjum *et al.*, (2016) melakukan pemisahan gas dengan MMMs dengan penambahan MIL-125 (Ti) yang difungsikan dengan amina sebagai pengisi pada Matrimid polyimide. MMMs memiliki performa yang kuat dengan beban hingga 30 %. CO₂ meningkat secara signifikan yang selektivitas dan permeabilitas campuran untuk CO₂:N₂ dan CO₂:CH₄ sebesar 50:50 campuran gas pada tekana 9 bar dan suhu yang dicapai 308 K. Peningkatan signifikan dalam selektivitas gas

campuran dan permeabilitas membran yang diisi dengan $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ merupakan kandidat yang baik untuk pemisahan $\text{CO}_2:\text{CH}_4$ karena menghasilkan membran yang permeabel dan selektif. Pengisian MIL-125

dengan gugus fungsi amina pada membran PI memberikan hasil pemisahan yang lebih signifikan 550% dibandingkan pada PSF sebesar 35 % dalam proses pemisahan CO_2 .



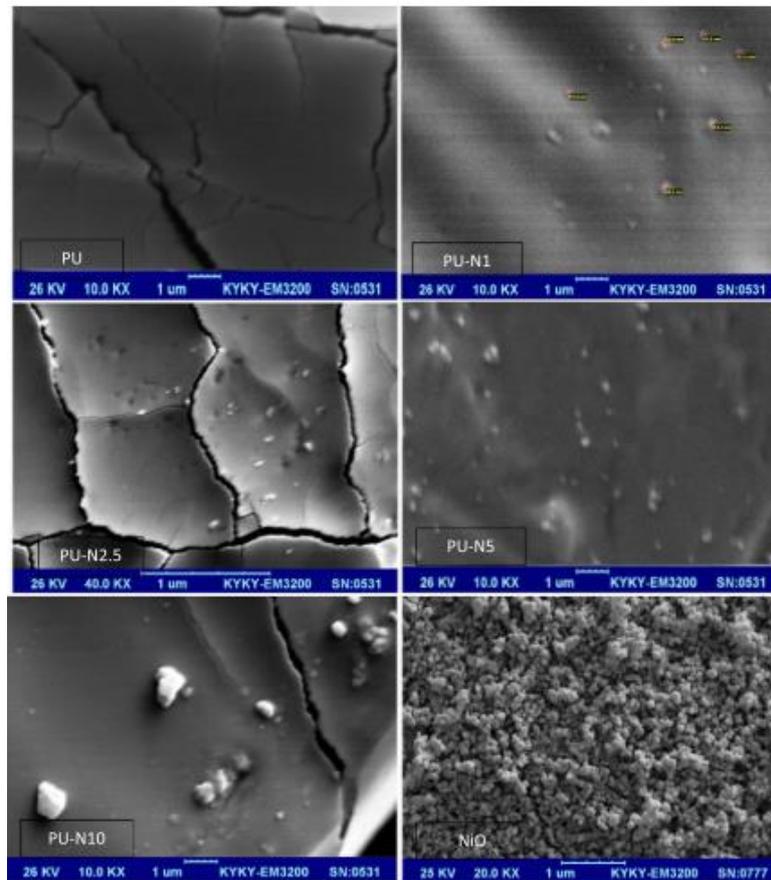
Gambar 8. Spektra FTIR membran (a) matmid murni, (b) matmid/5% MIL-53, (c) Matmid/15% MIL-53 dan (d) MIL-53 partikel (Dorosti et al., 2014).

Molki et al., (2018) mengembangkan membran *polyurethane* (PU) dengan nanopartikel NiO untuk pemisahan gas karbondioksida. PU disintesis menggunakan *polytetramethylene glycol* dan *isophoronedisocyan* dan *1,4-butadiamine/1,4-butadiol* sebagai extender rantai dengan rasio molar 1 : 3 : 2. Campuran MMMs PU dan NiO

dibuat menggunakan metode inversi fasa. MMMs nanopartikel NiO dikarakterisasi menggunakan SEM seperti pada Gambar 9. Gambar 9 menunjukkan *micrograph cross-section* dari MMMs. Ketika NiO meningkat 10%, agregat partikel nano melemahkan interaksi dengan matriks polimer. Segmen keras dan lunak PU membentuk dua fasa

yang berbeda dengan sifat fisik dan mekanik yang berbeda. Ketika jumlah NiO rendah (1% wt), CO_2/N_2 mengalami peningkatan selektivitas sebesar 79,21% dan peningkatan permeabilitas CO_2 sebesar 1,57%.

Peningkatan beban partikel nano menjadi 5% wt meningkatkan selektivitas CO_2/N_2 sebesar 161,1% sedangkan permeabilitas menurun sebesar 3,31%.



Gambar 9. SEM cross-section dari PU, NiO nanopartikel, dan PU-NiO MMMs dengan variasi nanopartikel (Molki *et al.* 2018)

Cheng *et al.*, (2019) melakukan pemisahan gas dengan MMMs yang dibangun dari fasa polimer kontinu dan fasa filler terdispersi yang menawarkan peluang baru untuk mencapai kinerja membran yang lebih maksimal. MMMs dibuat menggunakan *filler Metal Organic Framework (MOF)* dengan *Covalent Organic Framework (COF)*. 5% penggabungan MOF/COF menunjukkan 48% permeabilitas CO_2 dan 79% selektivitas

CO_2/CH_4 (Cheng *et al.* 2019; Saqib *et al.* 2020).

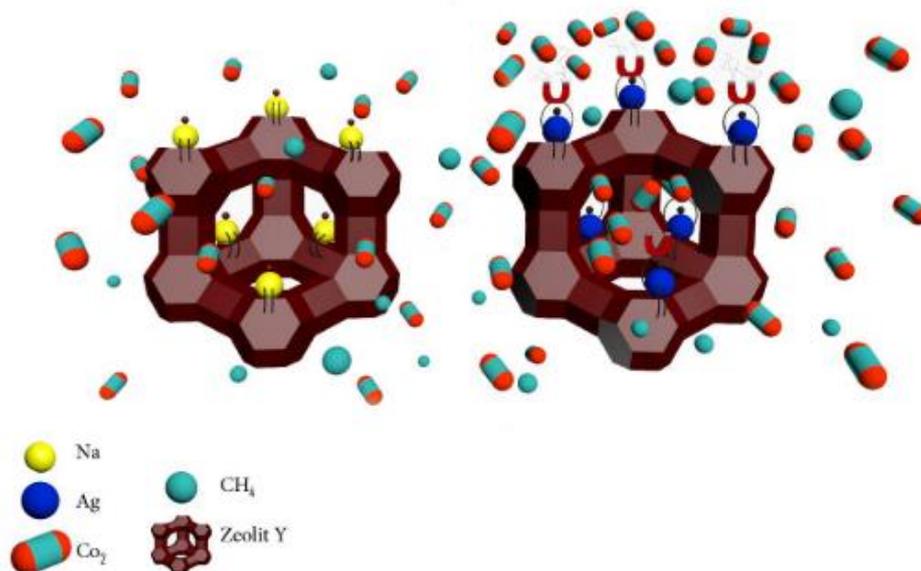
Peydayesh *et al.*, (2013) menggunakan material zeolit bermuatan SAPO-34 yang berbeda dengan polimer Matrimid dengan metode inversi fasa menghasilkan kristal MMM yang semakin banyak. Data permeasi gas menunjukkan bahwa penambahan partikel zeolit dalam matriks polimer meningkatkan permeabilitas CO_2 hingga 55%

dan selektivitas CO_2/CH_4 hingga 97% secara bersamaan.

Amooghin *et al.*, (2016) melakukan preparasi dan karakterisasi pertukaran ion Ag^+ dari zeolit-Matrimid 5218 untuk pemisahan gas CO_2/CH_4 . Representasi skematis dari transportasi CO_2 melalui ion Ag^+ yang terletak dipermukaan eksternal dan internal zeolit Y dapat dilihat pada Gambar 10. Permeabilitas CO_2 dan selektivitas CO_2/CH_4 dari Matrimid/ AgY (15%wt) masing-masing sekitar 7% dan 39% lebih tinggi dibandingkan dengan Matrimid/zeolit Y. Hal ini disebabkan gabungan dari transportasi CO_2 melalui Ag^+ yang terletak dipermukaan internal/eksternal zeolit yang dipertukarkan dengan ion dan mekanisme zeolit tipe-Y.

Cakal *et al.*, (2012) menggunakan matriks

PES-SAPO 34-HMA untuk pemisahan gas. Pengaruh komposisi pada faktor pemisahan PES/SAPO-34 (20%) tidak dipengaruhi dari komposisi umpan. Pemisahan CO_2/CH_4 memiliki selektivitas yang tertinggi dari membran PES/SAPO-34/HMA diantara semua membran yang diteliti. Membran PES/SAPO-34/HMA yang berhasil memisahkan CO_2/CH_4 , gugus fungsi HMA merangsang pengerasan matriks polimer dan mungkin memiliki kompatibilitas antar SAPO-34 dan PES yang membaik. Permeabilitas campuran membran sangat bergantung pada komposisi umpan. Permeabilitas campuran CO_2/CH_4 dari semua jenis membran meningkat dengan persentase CO_2 yang lebih tinggi dalam fasa umpan (*feed*) (Ahmad *et al.*, 2017; Hwang *et al.*, 2015).



Gambar 10. Skema representasi dari CO_2 dari permukaan eksternal dan internal zeolit Y (Amooghin *et al.*, 2016)

Mixed matrix membrane dengan filler *Metal Organic Frameworks* (MOF) dibuat dengan evaporasi pelarut dan inversi fasa dengan Matrimid sebagai polimer dasar. Tiga

jenis MOF yang berbeda [$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$], ZIF-8 dan MIL-53 (Al) sebagai *filler* dalam fabrikasi membran untuk pemisahan gas. Penggabungan pengisian dalam membran

menghasilkan peningkatan stabilitas termal dan mekanik membran (Hwang *et al.*, 2015). Penggunaan metode inversi fasa untuk membran menghasilkan distribusi MOFs yang homogen. Kemungkinan adanya pori non-selektif dalam membran asimetris dengan melapisi lapisan polimer silikon yang sangat permeabel diatas MMM. Membran padat dan membran asimetris untuk ketiga MOF yang diteliti menunjukkan peningkatan CO_2/CH_4 selektivitas dan permeabilitas dibandingkan dengan membran polimer murni (Adams *et al.*, 2010; Basu *et al.*, 2011).

Membran komposit PSF/PDMS dikembangkan dengan casting film PDMS yang berbeda pelapisan diatas membran PSF. Membran komposit menunjukkan sudut kontak yang lebih tinggi dibandingkan dengan membran PSF. Permeasi CO_2 dan CH_4 menurun dengan meningkatnya tekanan pada kelembaban yang berbeda. Namun, kinerja PSF berpengaruh buruk setelah membran mengalami *swelling* dan penurunan 89% dalam selektivitas CO_2/CH_4 diamati pada tekanan 10 bar. Membran komposit PSF/PDMS dengan ketebalan film PDMS 47 mikron meningkatkan selektivitas CO_2/CH_4 dari 21,6 menjadi 27,7 pada 10 bar. Peningkatan ketebalan film PDMS menghasilkan derajat *swelling* yang lebih rendah dan kinerja pemisahan yang lebih baik di membran (Suleman *et al.*, 2018).

Membran campuran yang terdiri dari zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) dan *graphene oxide* (GO) disintesis dengan teknik inversi fasa untuk pemisahan gas CO_2/CH_4 .

Penggabungan nanokristal ZIF-8 pada ODPA-TMPDA polimida dapat digunakan untuk meningkatkan permeabilitas CO_2 dibandingkan dengan ODPA-TMPDA murni. Penambahan GO pada ODPA-TMPDA berkontribusi pada peningkatan selektivitas CO_2/CH_4 . Oleh karena itu, membran komposit yang berisi *filler* yang signifikan ditambahkan untuk meningkatkan permeabilitas CO_2 hingga 60% dan CO_2/CH_4 dengan selektivitas hingga 20% dibandingkan dengan membran polimer murni. Berbeda dengan MMM ZIF-8 yang menunjukkan penurunan stabilitas mekanik. Ditemukan bahwa penggabungan GO dapat meningkatkan kekuatan mekanik MMM (Chun, 2015; Li, *et al.* 2018; Rohani, *et al.* 2019).

TS-1 digunakan sebagai pengisi (*filler*) untuk MMMs: (i) ETS-10, (ii) TS-1 memiliki Si/Ti = 100 dan (iii) TS-1 menggunakan Si/Ti = 25. Partikel TS-1 menunjukkan distribusi ukuran seput mulai dari 200 nm hingga 400 nm. Dalam kasus ETS-10, distribusi ukuran lebih luas mulai dari 400nm hingga 800 nm. MMMs disiapkan menggunakan Matrimid *filler* polimida sebagai fasa kontinu dengan pengisian *filler* sebesar 10, 20, dan 30% berat. Membran yang menggunakan TS-1 (Si / Ti = 25) sebagai pengisi menunjukkan peningkatan permeabilitas CO_2 mencapai 89,1% dan peningkatan faktor pemisahan sebesar 23,9%. Dalam kasus TS-1 (Si/Ti=100) hanya permeabilitas meningkat secara signifikan, dengan peningkatan maksimum 90,1 %. Mengenai membran ETS-10, baik permeabilitas dan faktor pemisahan

sedikit meningkat 22,5% pada permeabilitas CO₂ dan 7,8% pada faktor pemisahan. TS-1 (Si/Ti = 25) adalah *filler* yang paling cocok untuk penggunaan dalam MMMs untuk aplikasi pemisahan gas (Martin-Gil *et al.*, 2017).

Pada membran HTGS, MOF dan UiO-67 memungkinkan dengan pengukuran simultan 16 membran dengan luas permeasi yang efektif 1,91 cm² dengan komposisi umpan variabel, tekanan dan suhu. Permeabilitas gas dapat diukur dengan mengakumulasi gas permeat dalam suatu silinder dengan volume 75 cm³. UiO-67 dan turunan bpydc untuk pertama kalinya berhasil dimasukkan dalam matrimid, menghasilkan MMM dengan potensi yang sangat baik dalam pemisahan CO₂ dari metana. Konsentrasi bpydc optimal 33% dapat meningkatkan selektivitas membran (100%) dan permeabilitas (63%) dibandingkan dengan membran polimida yang tidak menggunakan *filler* (Thür *et al.*, 2019). Selain itu, komposisi PVA/Kitosan terhadap perilaku membran campuran yaitu PVA/Kitosan/GO dalam uji mekanik dimana semakin banyak komposisi kitosan pada membran maka semakin besar pula regangan, penambahan PVA menyebabkan suhu dekomposisi/ketahanan termal membran meningkat, komposisi PVA yang digunakan semakin banyak maka selektivitas metana akan meningkat (Julian & Santoso, 2016).

KESIMPULAN

Pengembangan *Mixed Matrix Membrane* menjadi salah satu langkah terbaik untuk memperbaiki sifat membran polimer dan menghasilkan membran dengan kinerja yang lebih baik dalam pemisahan CO₂/CH₄. Penambahan *filler* berbasis material anorganik secara garis besar mampu meningkatkan sifat termal, sifat mekanik dan kemampuan pemisahan gas. Hal ini disebabkan kompatibilitas yang baik antara material polimer dan *filler* anorganik. Perbedaan material *filler* dapat menentukan permeabilitas dan selektivitas dalam memisahkan gas. Salah satu membran yang baik digunakan untuk *mixed matrix membrane* yaitu dengan *filler* material silika, nanopartikel NiO, grafena oksida dan *metal organic frameworks* (MOF).

DAFTAR PUSTAKA

- Adams, R., Carson, C., Ward, J., Tannenbaum, R. and Koros, W., 2010. Metal organic framework mixed matrix membranes for gas separations. *Microporous and Mesoporous Materials*, 131(1-3), pp.13-20.
- Agustin, N.C.S, and Sakti, O.P., 2010. Pengaruh Pemanasan Membran, Perbedaan Tekanan dan Waktu Permeasi Pada Pemisahan CO₂/CH₄ Untuk Pemurnian Biogas Menggunakan Membran Polyimide Dan Membran Campuran Polyimide-Zeolit. *Tesis*, Universitas Diponegoro, Semarang.

- Ahmad, N.N.R., Leo, C.P., Mohammad, A.W. and Ahmad, A.L., 2017. Modification of gas selective SAPO zeolites using imidazolium ionic liquid to develop polysulfone mixed matrix membrane for CO₂ gas separation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 244, pp.21-30.
- Amooghini, A.E., Omidkhah, M., Sanaeepur, H. and Kargari, A., 2016. Preparation and characterization of Ag⁺ ion-exchanged zeolite-Matrimid® 5218 mixed matrix membrane for CO₂/CH₄ separation. *Journal of Energy Chemistry*, 25(3), pp.450-462..
- Anjum, M.W., Bueken, B., De Vos, D. and Vankelecom, I.F., 2016. MIL-125 (Ti) based mixed matrix membranes for CO₂ separation from CH₄ and N₂. *Journal of Membrane Science*, 502, pp.21-28.
- Aroon, M.A., Ismail, A.F., Matsuura, T. and Montazer-Rahmati, M.M., 2010. Performance studies of mixed matrix membranes for gas separation: a review. *Separation and Purification Technology*, 75(3), pp.229-242.
- Athallah, Adhitasari Suratman, and Suyana. 2018. Sintesis Membran Matriks Tercampur Alginat/Zeolit Alam/Kaolin untuk Pemisahan Gas CO₂ dan CH₄. *Jurnal Berkala MIPA*. 25 (1), pp.42–52.
- Basu, Subhankar, Angels C.O, and Ivo F.J.V. 2011. MOF-Containing Mixed-Matrix Membranes for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ Binary Gas Mixture Separations. *Journal Separation and Purification Technology*. 81 (1), pp.1–40.
- Brunetti, A., Scura, F., Barbieri, G., & Drioli, E. 2010. Membrane Technologies for CO₂ Separation. *Journal of Membrane Science*. 359 (1–2), pp. 115–25.
- Cheng, Y., Yunpan, Y., Linzhi, Z., Guoliang L., Jinqiao, D., Yuxiang, W., Mark P.C., Sichang, L., Yaxin, W., and Dan, Z., 2019. Mixed Matrix Membranes Containing MOF@COF Hybrid Fillers for Efficient CO₂/CH₄ Separation. *Journal of Membrane Science*. 573, pp.97–106.
- Chun, W. K. 2015. Thin Film Nanocomposite Membrane Incorporated With. Tesis Pasca Sarjana, Universiti Teknologi Malaysia, Malaysia.
- Dechnik, Janina., Jorge G., Christian J. D., Christoph J., and Christopher J. S.. 2017. Mixed-Matrix Membranes. *Angewandte Chemie - International Edition* 56 (32), pp.9292–9310.
- Dorosti, Fatereh, Mohammadreza O., and Reza A. 2014. Fabrication and Characterization of Matrimid/MIL-53 Mixed Matrix Membrane for CO₂/CH₄ Separation. *Journal Chemical Engineering Research and Design*. 92 (11), pp.2439–48.
- Goh, P.S., Ismail, A.F., Sanip, S.M., Ng, B.C., and Aziz. M., 2011. Recent Advances of Inorganic Fillers in Mixed Matrix Membrane for Gas Separation. *Journal Separation and Purification Technology*. 81 (3), pp.243–64.
- He, Zhou, K. Suresh K.R, Georgios K., and Kean W. 2018. CO₂/CH₄ Separation (Natural Gas Purification) by Using Mixed Matrix Membranes. Khalifah University of Science and Technology, United Arab Emirates.
- Hidayat, A.R.P., Vina R.A., Nurul, W., and Rendy M.I. 2019. Synthesis, Characterization, and Performance of TiO₂-N as Filler in Polyethersulfone Membranes for Laundry Waste Treatment. *Jurnal Sains dan Seni ITS* 8 (2), pp. 7-11.
- Hwang, S., Won, S.C., Su, J.L, Sang, H.I., Jong, H.K, and Jinsoo, K., 2015. Hollow ZIF-8 Nanoparticles Improve the Permeability of Mixed Matrix Membranes for CO₂/CH₄ Gas Separation. *Journal of Membrane Science*. 480, pp.11–19.
- Julian, J., and Santoso, E., 2016. Pengaruh Komposisi PVA/Kitosan Terhadap Perilaku Membran Komposit PVA/Kitosan/Grafin Oksida Yang Terikat Silang Asam Sulfat.” *Jurnal Sains dan Seni ITS*. 5 (1), pp.37–43.

- Li, W., Samarasinghe, S.A.S.C., and Bae, T. H., 2018. Enhancing CO₂/CH₄ Separation Performance and Mechanical Strength of Mixed-Matrix Membrane via Combined Use of Graphene Oxide and ZIF-8. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 67, pp.156–63.
- Martin-Gil, V., López, A., Hrabanek, P., Mallada, R., Vankelecom, I. F. J., and Fila, V. 2017. Study of Different Titanosilicate (TS-1 and ETS-10) as Fillers for Mixed Matrix Membranes for CO₂/CH₄ Gas Separation Applications. *Journal of Membrane Science* 523, pp.24–35.
- Molki, B., Aframehr, W.M., Bagheri, R., and Salimi, J., 2018. Mixed Matrix Membranes of Polyurethane with Nickel Oxide Nanoparticles for CO₂ Gas Separation. *Journal of Membrane Science*. 549, pp.588–601.
- Mondal, M.K., Balsora, H.K., and Varshney, P., 2012. Progress and Trends in CO₂ Capture/Separation Technologies: A Review. *Journal of Energy*. 46 (1), pp.431–41.
- Noble, R.D., 2011. Perspectives on Mixed Matrix Membranes. *Journal of Membrane Science*. 378 (1–2), pp.393–97.
- Noroozi, Z., and Bakhtiari, O., 2019. Preparation of Amino Functionalized Titanium Oxide Nanotubes and Their Incorporation within Pebax/PEG Blended Matrix for CO₂/CH₄ Separation. *Journal Chemical Engineering Research and Design*. 152, pp.149–64.
- Rezakazemi, M., Amooghin, A.E., Montazer-Rahmati, M. M., Ismail, A. F., and Matsuura, T., 2014. State-of-the-Art Membrane Based CO₂ Separation Using Mixed Matrix Membranes (MMMs): An Overview on Current Status and Future Directions. *Journal of Progress in Polymer Science*. 39 (5), pp.817–61.
- Rohani, R., Kalkhoran, H.M., and Chung, Y.T., 2019. Polymeric Mixed Matrix Membranes Incorporated With Graphene Oxide For H₂/CO₂ Separation. *Jurnal Teknologi*. 3, pp.1–10.
- Sanders, D.F., Zachary P.S, Ruilan, G., Lloyd M.R., James E.M.G, Donal R.P, and Benny D.F. 2013. Energy-Efficient Polymeric Gas Separation Membranes for a Sustainable Future: A Review. *Journal of Polymer*. 54 (18), pp.4729–4761.
- Sanip, S. M., Ismail, A. F., Goh, P. S., Soga, T., Tanemura, M., and Yasuhiko, H. 2011. Gas Separation Properties of Functionalized Carbon Nanotubes Mixed Matrix Membranes. *Journal of Separation and Purification Technology*. 78 (2), pp.208–213.
- Saqib, S., Rafiq, S., Muhammad, N., Khan, A. L., Mukhtar, A., Mellon, N. B., Man, Z., Nawaz, M.H., Jamil, F. and Ahmad, N. M., 2020. Perylene Based Novel Mixed Matrix Membranes with Enhanced Selective Pure and Mixed Gases (CO₂, CH₄, and N₂) Separation. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 73, pp.1-53.
- Suleman, M.S., Lau, K.K., and Yeong, Y.F., 2018. Development, Characterization and Performance Evaluation of a Swelling Resistant Membrane for CO₂/CH₄ Separation. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 52, pp. 390–400.
- Suraya, T., Pratiwi, C.M., and Suratman, A., 2019. Pengaruh Konsentrasi Agen Taut Silang Etilen Glikol Terhadap Sifat Fisik Membran Matriks Campuran Biopolimer Na-Alginat / Zeolit Alam Teraktivasi. *Seminar Nasional Sains dan Enterpreanurship VI*.
- Sutanto, R., Mulyanto, A., Nurchayati, N., Pandiatmi, P., Zainuri, A., Sinarep, S., and Wardani, K., 2017. Analisis Pemakaian Bahan Bakar Biogas Termurnikan Pada Unjuk Kerja Motor Bakar. *Dinamika Teknik Mesin*. 7(1), pp.1–6.

- Thür, R., Van Velthoven, N., Sloodmaekers, S., Didden, J., Verbeke, R., Smolders, S., Dickmann, M., Egger, W., De Vos, D., and Vankelecom, I.F.J., 2019. Bipyridine-Based UiO-67 as Novel Filler in Mixed-Matrix Membranes for CO₂-Selective Gas Separation. *Journal of Membrane Science*. 576, pp.78–87.
- Ubaidillah, A.N. 2018. Preparasi dan Performa Pemisahan Gas Mixed Matrix Membrane PSf/KTZ Pada Variasi Jumlah KTZ. Tesis Program Pasca Sarjana, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Wibowo, T.H., and Yanuar P.W., 2010. Studi Karakterisasi Polyimide Membranes , Polyethersulfone – Polyimide Composite Membranes , dan Polyethersulfone – Zeolite Mixed Matrix Membranes untuk Pemurnian Biogas. Tesis Program Pasca Sarjana, Universitas Diponegoro, Semarang.
- Zornoza, B., Martinez-Joaristi, A., Serra-Crespo, P., Tellez, C., Coronas, J., Gascon, J., & Kapteijn, F., 2011. Functionalized Flexible MOFs as Fillers in Mixed Matrix Membranes for Highly Selective Separation of CO₂ from CH₄ at Elevated Pressures. *Chemical Communications*. 47(33), pp.9522–9524.