

PERFORMANSI PEMISAHAN MEMBRAN ORGANOSILIKA UNTUK DESALINASI AIR RAWA ASIN DI KAWASAN LAHAN BASAH

Separation Performance of Organosilica Membrane for Wetland Saline Water Desalination

Riani Ayu Lestari, Muthia Elma *, Syarifah Annadhliyah, Dewi Rahmawati Suparsih, Aptar Eka
Lestari, Sadidan Rabiah

Program Studi Teknik Kimia Universitas Lambung Mangkurat, Jalan A. Yani KM 35, Banjarbaru, Indonesia

*Penulis koresponden: melma@ulm.ac.id

Abstract

Both long dry season and seawater intrusion caused decreasing of water quality and impacted on water scarcity for tidal wetland area. Decreasing of water quality in tidal wetland is caused by salts tendency to build up in the groundwater due to water evaporation along dry season. Consequently, water is out of clean water feasibility criteria or even more as potable water. This work aims to investigate performance of organosilica membrane to separate between salt molecule and water molecule through desalination via pervaporation using organosilica membrane. Organosilica membrane was synthesized from TEOS precursor and citric acid organic catalyst in sol gel process including condensation and hydrolysis reaction and followed by reflux during 3 hours. Sol gel process was run into two varying temperature (0°C and 50°C). Also, resulting thin film from sol gel process was dip-coated onto membrane support and calcined at 250°C. Furthermore, tubular membrane was applied for desalination via pervaporation to separate between salt and water molecule at 60 °C wetland saline feed water. Results show increasing of water flux and salt rejection (> 90%) as varying function of reflux temperature at 0°C and 50°C. Stability (permeability) and separation performance were showed by highest water flux at 0°C (3,9496 kg m⁻¹h⁻¹). It indicated that carbon chain bonded in silica structure generates more robustness pore structure compared to pure silica structure. Therefore, silica-carbon chain is excellent as membrane for applying in desalination via pervaporation feeding by wetland saline water from South Kalimantan.

Keywords: wetland saline water, desalination via pervaporation, organo silica membrane, citric acid

1. PENDAHULUAN

Peningkatan masalah kelangkaan air manakala 97,5 % bumi terdiri dari air namun yang layak konsumsi hanya 2,5 % berdampak besar pada pemenuhan kebutuhan kehidupan. Kalimantan Selatan yang didominasi oleh lahan rawa tak luput dari masalah kelangkaan air bersih. Di musim penghujan, intrusi air laut menyebabkan pergerakan divergen air laut mencapai air tanah dan sungai. Akibatnya saat kemarau datang, air menguap dan menyisakan garam sekaligus meningkatkan salinitas tanah sehingga terbentuklah air asin.

Desalinasi dengan membran merupakan salah satu teknologi untuk meningkatkan kualitas air sungai terintrusi di Kalimantan Selatan. Dalam perkembangannya, teknik desalinasi air menggunakan membran telah diaplikasikan secara luas, antara lain pada *reverse osmosis* (RO), distilasi membran (MD) dan pervaporasi (Duke *et al.* 2009). Dibandingkan dengan teknik lainnya, selain performa dalam pemisahannya, pervaporasi memiliki keunggulan karena lebih ekonomis serta

memiliki ketahanan membran yang baik pada tingkat kondisi operasi yang lebih tinggi (Elma 2012). Pervaporasi merupakan metode desalinasi dengan prinsip perubahan fase untuk memisahkan antara molekul air dan molekul garam dalam suasana vakum melibatkan membran semipermeabel yang selektif terhadap air dan garam.

Membran silika memiliki ukuran 3-5 Å (mikropori) dan berstruktur sebagai penyaring molekul sehingga dapat memisahkan molekul air (d_k air = 2,6 Å) dan ion garam (d_k Cl⁻ = 6,6 Å; d_k Na⁺ = 7,2 Å) (Li *et al.* 2004). Di samping kemampuannya dalam memisahkan molekul yang relatif kecil, membran silika amorph ini memiliki sifat hidrofilik yang tinggi karena terdapat gugus Si-OH sebagai salah satu gugus penyusun jaring silika. Akibatnya, membran lebih cepat mencapai densifikasi dan pembekakan pori sehingga menurunkan nilai fluks air dan rejeksi garam (Liu 2015).

Untuk mengatasi penurunan performansi membran akibat hidrofilisitas, beberapa strategi fungsionalisasi permukaan (*surface functionalization*) telah dijalankan seperti metal



doping (Lin *et al.* 2012), perlengketan karbon (*carbonized templeting*) (Battersby *et al.* 2009) dan organosilika (R. Xu, *et al.* 2011). Tsuru (2011) menyatakan bahwa dalam proses pervaporasi membran organosilika mampu bertahan selama 2 tahun dalam kondisi operasi 150°C. Sintesis membran organosilika melibatkan katalis asam sitrat sebagai sumber karbon yang mampu membentuk ikatan Si-C dengan baik sehingga dapat lebih memperkuat struktur membran.

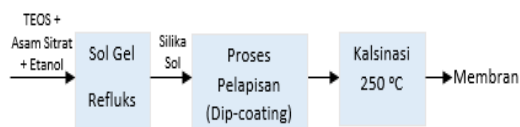
Penelitian ini bertujuan untuk menyelidiki kemampuan pemisahan oleh membran organosilika untuk desalinasi air asin lahan rawa di Kalimantan Selatan. Perubahan fluks air dan rijeksi garam selama pervaporasi akan dievaluasi sebagai fungsi suhu refluks 0 °C dan 50 °C

2. METODE

2.1 Sintesis Membran

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Tetra etil orto silika (TEOS, 99.0% (GC) Sigma-Aldrich) sebagai prekursor silika (logam alkoksi, asam sitrat 0.0007 N, etanol 99% (EtOH) dan akuades (H₂O) sebagai pelarut solven dan membran *support* (-Al₂O₃).

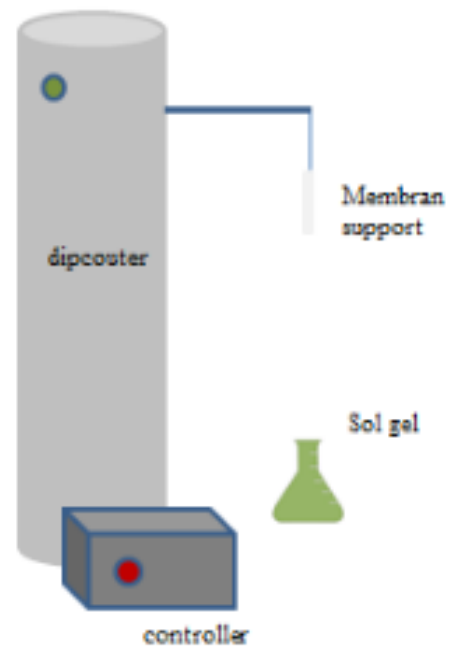
Sintesis organosilika membran melalui beberapa tahap proses sebagaimana yang ditunjukkan dalam Gambar 1. Silika sol disintesis dari TEOS dan katalis asam sitrat melalui proses sol gel selama 3 jam. TEOS ditetaskan ke dalam larutan etanol sambil diaduk pada kondisi 0°C serta diikuti penambahan asam sitrat (0,0007 N). Silika sol direfluks pada variasi suhu 0°C dan 50°C disertai pengadukan untuk mencapai penyempurnaan reaksi hidrolisis grup alkoksida logam. Rasio molar TEOS:EtOH:C₆H₈O₇:H₂O adalah 1:38:x:5 (x adalah rasio C₆H₈O₇ dari persentase konsentrasi) (Elma ... 2013).



Gambar 1. Diagram alir proses sintesis membran organosilika

Selanjutnya, silika sol dituangkan ke dalam tabung *centrifuge*, yang diletakkan di atas erlenmayer. Gambar 2 menunjukkan proses *dip-coating* membran. Membran *support* dijepit pada alat *dipcoater* (dengan kecepatan 5 cm/s) dan dijalankan selama waktu rendam 2 menit. Organosilika yang telah terlapis pada membran

support dikalsinasi pada suhu 250 °C selama 1 jam. Membran terlapis didinginkan pada suhu ruangan dan langkah *dip-coating* diulangi hingga 4 kali.



Gambar 2. Rangkaian alat *dip-coating*

2.2 Karakterisasi Membran

Dalam tahap karakterisasi membran, digunakan xerogel (*dried gel*) yang telah dihaluskan. Tahap memperoleh xerogel ditunjukkan dalam Gambar 3.



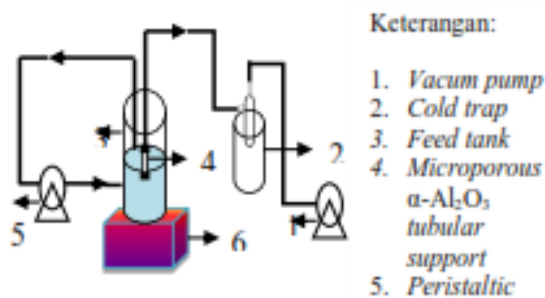
Gambar 3. Diagram alir proses sintesis membran organosilika

Karakterisasi membran bertujuan untuk mengetahui sifat fisik dan kimianya. Analisis dengan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) dilakukan pada rentang panjang gelombang 4000-600 cm⁻¹. Rentang panjang gelombang ini didasarkan pada hipotesis munculnya ikatan Si-O-Si, Si-OH dan Si-C sebagai penyusun matriks organosilika. Dekonvolusi puncak gelombang serapan sepanjang daerah 1400-600 cm⁻¹ ditunjukkan dengan FityK software dengan dasar *Gaussian lineshapes* pada ketepatan nilai *least square* (Wojdyr 2010) dan normalisasi puncak (*peak*) terhadap luasan dasar (*baselines*).

2.3 Performansi Pemisahan Membran Organosilika melalui Desalinasi

Air gambut bersuhu 60 °C akan dilewatkan dalam rangkaian alat desalinasi pada Gambar 4. Desalinasi dengan pervaporasi berlangsung selama 20 menit. *Coldtrap* awal dan akhir ditimbang untuk menghitung permeat yang terperangkap selama pervaporasi, dilanjutkan dengan pengukuran konduktivitas, fluks air (*water flux* kg m⁻²) dan rijeksi garam (*salt rejection* %).

Water flux, F (kg m² h⁻¹) ditentukan berdasarkan persamaan $F = m/(A \cdot \Delta t)$, dimana m adalah massa permeat (kg) yang terperangkap di *coldtrap*, A adalah luas permukaan daerah aktif (m²) dan Δt adalah waktu pervaporasi (h). *Salt rejection*, R (%) dihitung dari $R = (C_f - C_p)/C_f \times 100$ %, dimana C_f dan C_p adalah konsentrasi garam di air gambut dan konsentrasi garam di permeat (% berat) (Elma *et al.* 2013).



Gambar 4. Rangkaian alat desalinasi dengan pervaporasi

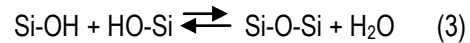
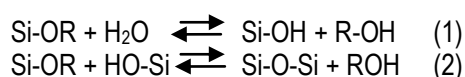
2.4 Analisis Kesalahan

Data fluks air dan rijeksi garam menunjukkan nilai mean dan deviasi standar pada dua sampel membran hasil proses sol gel saat refluks 0°C dan 50 °C.

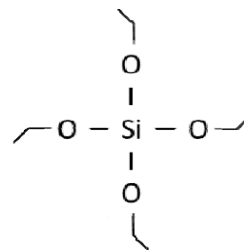
3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1 Sintesis Sol Silika dan Membran Organosilika

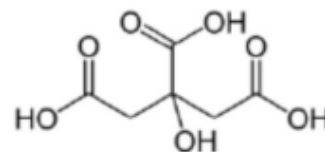
Pembentukan sol silika melalui proses sol gel yang terdiri dari beberapa tahap, yaitu pada refluks pertama terjadi reaksi (i) hidrolisis, kemudian dilanjutkan refluks kedua terjadi reaksi (ii) kondensasi alkohol, dan (iii) kondensasi air (Hench 1990). Reaksi ditunjukkan dalam persamaan (1) - (3).



Hidrolisis dan kondensasi merupakan tahapan proses penting dalam mensintesis sol silika dari prekursor alkosida logam TEOS dan katalis organik asam sitrat. TEOS merupakan sumber silika dan katalis asam sitrat merupakan sumber karbon dimana komposisi keduanya membentuk ikatan Si-OH (silanol), Si-O-Si (siloksan) dan silika karbon (Si-C) dan menentukan struktur mikropori pada jaring silika (Yang *et al.* 2017).



(a)



(b)

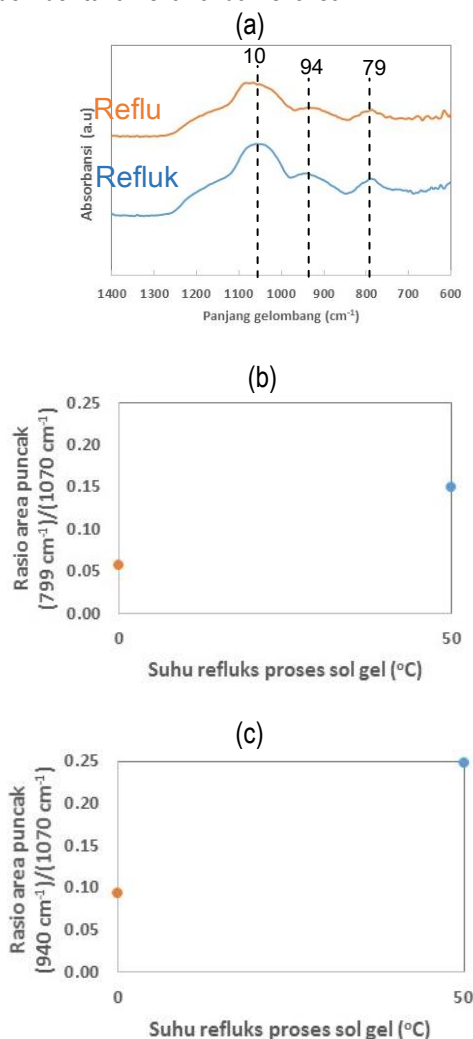
Gambar 5. (a) prekursor TEOS dan (b) asam sitrat (C₆H₈O₇)

3.2 Karakterisasi Xerogel

Perubahan struktur kimia khususnya dipengaruhi oleh katalis asam sitrat dalam proses sol gel pada suhu refluks 0 °C dan 50 °C dianalisis dengan teknik FTIR. Gambar 7 (a) menunjukkan spektra IR silika karbon xerogel pada variasi suhu refluks. Proses hidrolisis sintesis sol silika menghasilkan ikatan silanol. Selanjutnya refluks yang melibatkan kondensasi air dan alkohol akan mengakhiri pengkondensasian ikatan dengan adanya siloksan untuk membentuk struktur mikropori (Elma *et al.* 2013). Di samping pembentukan silanol dan siloksan, katalisis oleh asam sitrat mampu membentuk ikatan silika karbon (Si-C) sehingga lebih memperkuat struktur membran. Struktur membran ini sangatlah cocok digunakan untuk memisahkan molekul garam dan air pada desalinasi dengan pervaporasi (Yang *et al.* 2017).

Spektra IR bertujuan untuk menguji keberadaan gugus-gugus penyusun matriks silika yaitu siloksan, silanol dan silika karbon terhadap

variasi suhu refluks 0 °C dan 50°C. Berdasarkan Gambar 6-a *peak* siloksan (Si-O-Si), silanol (Si-OH) dan silika karbon (Si-C) secara berurutan terdapat pada panjang gelombang yaitu 1070 cm^{-1} , 940 cm^{-1} , dan 799 cm^{-1} . Elma dan Setyawan (2018) menyatakan bahwa tidak ada pembentukan C rangkap pada penambahan asam sitrat berkonsentrasi rendah (0,0007 N). Gambar 6-b menunjukkan bahwa suhu refluks mempengaruhi pembentukan silanol dan siloksan.



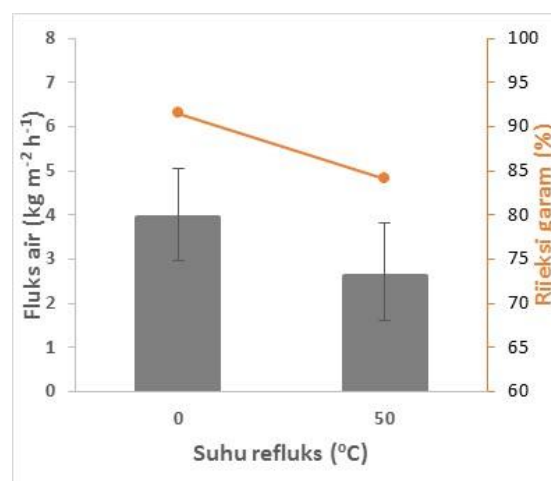
Gambar 6. (a) Spektra FTIR-ATR xerogel organosilika pada kalsinasi 250 °C, dan rasio area puncak terdekonvolusi, (b) 799 cm^{-1} /1070 cm^{-1} (Si-C/siloksan), dan (c) 940 cm^{-1} /1070 cm^{-1} (silanol/siloksan)

Besarnya gugus silanol merepresentasikan pembentukan membran berpori kecil (mikropori) dan besarnya gugus siloksan menyebabkan ukuran pori lebih besar (mesopori). Membran berukuran mesopori memiliki kemampuan memisahkan air dan garam lebih tinggi dibandingkan membran mikropori (Wang *et al.* 2012).

Gambar 6-c menunjukkan rasio silanol/siloksan pada membran 50 °C lebih besar dibandingkan membran 0 °C, maka konsentrasi siloksan pada membran 50 °C adalah lebih kecil dibanding membran 0 °C. Hal ini berarti membran 0 °C berkarakter mesopori. Selain silanol dan siloksan, gugus silika karbon terbentuk pada proses sol gel, dimana silika karbon akan lebih memperkuat jaring silika. Gambar 7 c menunjukkan jumlah silika karbon tertinggi dimiliki oleh sol bersuhu refluks 0 °C. sebagaimana silanol dan siloksan, terbentuknya silika karbon dapat dipengaruhi oleh suhu refluks.

3.3 Performansi Pemisahan Menggunakan Membran Organosilika

Performansi pemisahan menggunakan membran bertujuan untuk mengukur kemampuan membran dalam memisahkan molekul garam dan molekul air. Semakin tinggi fluks air dan rjeksi garam maka semakin tinggi pula performa membran. Performa membran dipengaruhi oleh struktur membran (mesopori).



Gambar 7. Nilai fluks air dan rjeksi garam sebagai fungsi suhu refluks

Pada suhu refluks 0°C nilai fluks air dan rjeksi garam berturut-turut sebesar 3,9496 $\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ dan 91,57%; dan pada suhu refluks 50 °C sebesar 2,62 $\text{kg m}^{-2} \text{h}^{-1}$ dan 84,1 %. Nilai fluks air dan rjeksi garam pada membran bersuhu refluks 0 °C lebih tinggi dibandingkan membran bersuhu refluks 50 °C (Gambar 7). Secara mikroskopik hal ini dipengaruhi oleh dominasi pembentukan siloksan yang merepresentasikan struktur mesopori.

Pembentukan siloksan pada suhu refluks rendah (0°C) menyebabkan reaksi berjalan lebih lambat sehingga memperlambat silka sol menjadi pada (Wang *et al.* 2012). Silika sol yang lebih cepat

menjadi padat tidak dapat melapisi membran *support* untuk membentuk membran.

Membran organosilika yang diaplikasikan dalam desalinasi air asin rawa Kalimantan Selatan ditunjukkan dalam Gambar 8. Membran berbentuk silinder siap terpasang pada pipa untuk berlangsungnya pervaporasi.



Gambar 8.
Membran silinder berlapis
tipis organosilika

4. SIMPULAN

Membran memiliki karakterisasi mesopori sehingga dapat diaplikasikan untuk desalinasi air asin rawa Kalimantan Selatan. Berdasarkan analisis FTIR, pembentukan gugus siloksan dan silika karbon berpengaruh besar terhadap struktur mesopori dan mendukung sifat ketahanan membran.

5. UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada KWEF Jepang melalui hibah dana penelitian KURITA-AIT tahun 2018-2019.

6. DAFTAR PUSTAKA

- Battersby S, Smart S, Ladewig B, Liu S, Dike M, Rudolph V, Costa JCD. 2009. Hydrothermal stability of cobalt silica membranes in a water gas shift membrane reactor. *Sep. Purif. Technol*, 66,299-305.
- Duke M, O'Brien-Abraham J, Milne N, Zhu B, Lin J, Costa JCD. 2009. Seawater desalination performance of mfi type membranes made by secondary growth. *Sep. Purif. Technol* 68: 343–350.
- Elma M, et. al. 2012. Microporous silica based membranes for desalination. *Water* 4(3):p.629.
- Elma M, Yacou C, Costa JCD, Wang DK. 2013. Performance and long term stability of mesoporous silica membranes for desalination. *Membranes* 3(3):136-150. doi: 10.3390/membranes3030136
- Elma M, et al. 2013. Performance and long term stability of mesoporous silica membranes for desalination. *Desalination*, 3: 136-150.
- Elma M, Setyawan H. 2018. Synthesis of silica xerogels obtained in organic catalyst via sol gel route. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science* 175, 012008.
- Hench L, et al. 1990. The sol-gel process. *Chemical Reviews* 90(1): 33-72.
- Li L, Dong J, Nenoff T, Lee R. 2004. Reverse osmosis of ionic aqueous solutions on a mfi zeolite membrane. *Desalination*.
- Lin C, Ding LP, Smart S, Costa JCD. 2012. Cobalt oxide silica membranes for desalination. *J. Colloid Interface Sci*, 368, 70-76.
- Liu L, Wand DK, Martens DL, Smart S, Costa JCD. 2015. Influence of sol gel conditioning on the cobalt phase and the hydrothermal stability of cobalt oxide silica membranes. *J. Membranes Sci.* 475, 425-432. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.10.037>
- Tsuru T, Igi R, Kanezashi M, Yoshioka T, Fujisaki S, iwamoto Y. 2011. Permeation properties of hydrogen and water vapor through porous silica membranes at high temperatures. *AIChE J* 618-629. <https://doi.org/10.1002/aic.12298>
- Wang K, Abdalla AA, Khaleel MA, Hilal N, Khraisheh MK. 2012. Mechanical properties of water desalination and wastewater treatment membranes. *Desalination* 401: 190-205. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.06.032>
- Wojdyr, M. 2010. Fityk: A general-purpose peak fitting program. *J. Appl. Crystallogr*, 43, 1126-1128.
- Yang H, Elma M, Wong DK, Motuzas J, Costa JCD. 2017a. Interlayer-free hybrid carbon-silica for processing brackish to brine salt solutions by pervaporation. *Journal of Membrane Science*, 523: p. 197-204.
