



SEMINAR NASIONAL KIMIA DAN PENDIDIKAN KIMIA VI
"Pemantapan Riset Kimia dan Asesmen Dalam Pembelajaran
Berdasarkan Pendekatan Saintifik"
Program Studi Pendidikan Kimia Jurusan PMIPA FKIP UNS
Surakarta, 21 Juni 2014



**MAKALAH
PENDAMPING**

**KIMIA ANORGANIK
DAN KIMIA FISIKA**

ISBN : 979363174-0

PENGARUH UKURAN PARTIKEL OKSIDA PEROVSKIT TERHADAP MORFOLOGI MEMBRAN ASIMETRIS CaTiO_3

**Endang Purwanti Setyaningsih^{1,*}, Khomsatu Dian Husnah², Zulita Dian Utami²,
Maya Machfudzoh², Wahyu Prasetyo Utomo², dan Hamzah Fansuri²**

¹Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi
Sepuluh Nopember, Surabaya, Indonesia

²Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi
Sepuluh Nopember, Surabaya, Indonesia

* Telp : +62 87861228242, email: h.fansuri@chem.its.ac.id

ABSTRAK

Membran keramik dengan struktur asimetris sangat efektif digunakan dalam proses pemurnian, produksi dan pemisahan oksigen. Struktur asimetris pada membran memperlihatkan berbagai macam morfologi yang dipengaruhi oleh ukuran partikel perovskit, suhu sintering dan komposisi bahan membran. Pada penelitian ini, membran asimetris dibuat dari serbuk oksida perovskit CaTiO_3 . Karakterisasi dengan difraksi sinar-X (XRD) terhadap serbuk perovskit menunjukkan puncak khas CaTiO_3 tanpa adanya puncak lain. Hal ini menunjukkan bahwa serbuk perovskit memiliki kemurnian tinggi. Pembuatan membran asimetris dilakukan dengan metode inversi fasa pada berbagai variasi ukuran serbuk perovskit CaTiO_3 , yakni serbuk yang lolos 60 mesh (-60), lolos 120 mesh (-120), dan lolos 200 mesh (-200). Variasi ukuran serbuk CaTiO_3 tersebut mempengaruhi bentuk, morfologi dan tingkat kerapatan membran. Pengamatan dengan *Scanning Electron Microscope* (SEM) menunjukkan struktur asimetris dengan tingkat kerapatan yang berbeda pada kedua lapisan permukaan membran. Semakin kecil ukuran serbuk CaTiO_3 , semakin rapat permukaan membran asimetris yang dihasilkan. Ukuran serbuk CaTiO_3 tidak terlalu berpengaruh pada morfologi penampang lintang membran.

Kata Kunci: CaTiO_3 , oksida perovskit, membran keramik, membran asimetris

PENDAHULUAN

Teknologi membran khususnya membran keramik menjadi sangat penting untuk dikembangkan karena dapat digunakan dalam berbagai aplikasi. Contoh aplikasi membran tersebut adalah dalam proses pemisahan gas oksigen [1] dan sebagai oksidator untuk proses oksidasi parsial hidrokarbon [2]. Penggunaan membran pada kedua proses tersebut mengharuskan membran keramik memiliki morfologi membran yang rapat. Pada membran yang tidak rapat, proses permeasi oksigen melalui membran akan terjadi melalui pori dan retakan sehingga menurunkan selektivitas membran [3].

Aliran oksigen dalam reaksi oksidasi parsial hidrokarbon, misalnya metana menjadi *syngas*, dikontrol melalui penggunaan material yang dapat menghantarkan ion oksigen maupun pengontrolan terhadap ketebalan lapisan rapat membran [4]. Oksida perovskit merupakan material yang berpotensi digunakan dalam proses tersebut karena mampu memiliki kekosongan oksigen pada kisi kristalnya. Oksigen kisi pada kerangka struktur perovskit ABO_3 mampu terlepas tanpa mengalami perubahan struktur yang berarti dan kekosongan oksigen tersebut dapat segera diisi melalui

reaksi reoksidasi. Hal ini menunjukkan kestabilan struktur perovskit [5].

Kemampuan membran perovskit untuk menghantarkan ion oksigen dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu jenis oksida perovskit, ketebalan membran dan luas permukaan. Untuk meningkatkan fluks oksigen sehingga bisa mencapai target yang diharapkan, ketebalan membran perlu dikurangi. Semakin tipis ketebalan lapisan rapat membran, semakin tinggi fluks oksigennya. Akan tetapi, membran yang sangat tipis mudah retak dan tidak mampu bertahan pada suhu dan tekanan tinggi [6].

Peningkatan fluks oksigen dari membran oksida perovskit diperoleh dari membran rapat asimetris. Membran ini terdiri dari lapisan rapat dan lapisan pendukung berpori. Lapisan pendukungnya berpori sehingga dapat membantu meningkatkan permeabilitas oksigen membran [7].

Membran rapat asimetris dapat dibuat dengan beberapa metode. Pada penelitian sebelumnya dilaporkan pembuatan membran jenis $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$ melalui metode pelapisan *slurry* pada pendukung mentah. Hasilnya adalah membran asimetris yang rapat dan bebas retak. Kelemahan dalam metode ini adalah waktu yang dibutuhkan untuk penyiapan membran adalah cukup panjang karena tahapannya

yang banyak. Pada tahun 2008, Wei dkk. melaporkan pembuatan membran keramik rapat asimetris *Ytria-stabilised zirconia* (YSZ) dengan metode inversi fasa–rendam endap. Membran yang dihasilkan memiliki struktur asimetris dan dapat dilakukan dengan biaya produksi yang rendah [8].

Faktor-faktor yang harus diperhatikan pada metode inversi fasa yaitu jenis polimer pelarut, non-pelarut, kekentalan, suhu sintering, dan distribusi partikel oksida perovskit [9]. Salah satu faktor yang erat kaitannya dengan peningkatan selektivitas dari membran yaitu ukuran partikel serbuk oksida perovskit. Das dkk. (1998) melaporkan bahwa ukuran partikel dan distribusinya memiliki efek signifikan terhadap ukuran pori dan distribusinya pada membran [10].

Pada proses inversi fasa pembuatan membran asimetris, proses pembentukan membran mentah (*greenbody*) merupakan tahapan yang penting. Hal ini karena morfologi membran mentah akan sangat mempengaruhi morfologi membran keramik yang dihasilkan. Pembuatan membran asimetris dengan metode inversi fasa dapat dilakukan menggunakan polieterimida (PEI) sebagai polimer pengikat serbuk perovskit. Polieterimida mampu menghasilkan struktur membran polimer asimetris sehingga diharapkan pula mampu membentuk membran mentah perovskit yang diharapkan [11].

Salah satu faktor penting dalam pembentukan membran perovskit adalah ukuran partikel. Penelitian ini membahas tentang pengaruh ukuran partikel serbuk perovskit pada membran mentah perovskit

CaTiO₃. Ukuran partikel yang berbeda dapat menyebabkan perbedaan tingkat kerapatan pada membran perovskit yang dihasilkan menggunakan metode penekanan langsung sebagaimana telah dilaporkan sebelumnya [12]. Penelitian ini berkonsentrasi pada pengaruh perbedaan ukuran tersebut pada membran mentah yang disiapkan melalui metode inversi fasa.

METODE PENELITIAN

Sintesis Perovskit CaTiO₃

Oksida perovskit CaTiO₃ disintesis dengan metode *solid state*. Bahan-bahan yang digunakan adalah CaCO₃ dan TiO₂. Proses sintesis diawali dengan mencampurkan kedua bahan sesuai jumlah stoikiometri ke dalam mortar porselin. Campuran tersebut digerus hingga homogen. Campuran serbuk homogen yang diperoleh kemudian dikalsinasi secara bertahap dengan laju kenaikan 3°C/menit sampai suhu 1200°C selama 4 jam. Hasil kalsinasi serbuk oksida perovskit kemudian dianalisis dengan XRD (Philips X'pert PN-1830 X-ray diffractometer) pada sudut 2θ 20° sampai 80° menggunakan radiasi sinar CuKα.

Pembuatan Membran Asimetris CaTiO₃ dan Karakterisasinya

Pembuatan membran asimetris CaTiO₃ dilakukan melalui metode inversi fasa dengan ketebalan membran 0,5 mm. Bahan yang digunakan dalam pembuatan membran tersebut adalah polieterimida (PEI), pelarut N-metil-pirolidon (NMP) serta serbuk hasil sintesis CaTiO₃ yang sudah diayak dengan variasi

ukuran partikel lolos 60 mesh, lolos 120 mesh, dan lolos 200 mesh.

Pembuatan membran diawali dengan pencampuran PEI dan NMP. Kedua bahan tersebut diaduk dengan magnetik stirer hingga membentuk larutan polimer yang homogen. Selanjutnya, serbuk CaTiO_3 ditambahkan ke dalam larutan polimer sehingga membentuk pasta yang homogen. Komposisi bahan yang digunakan adalah sama untuk variasi ukuran serbuk CaTiO_3 lolos 60 mesh, lolos 120 mesh, dan lolos 200 mesh. Larutan pasta yang terbentuk kemudian dicetak menggunakan plat kaca dan dicelupkan ke dalam bak koagulan berisi air untuk membentuk membran mentah yang keras.

Morfologi membran mentah dianalisa menggunakan *Scanning Microscopy Electron* (SEM) ZEISS EVO MA10.

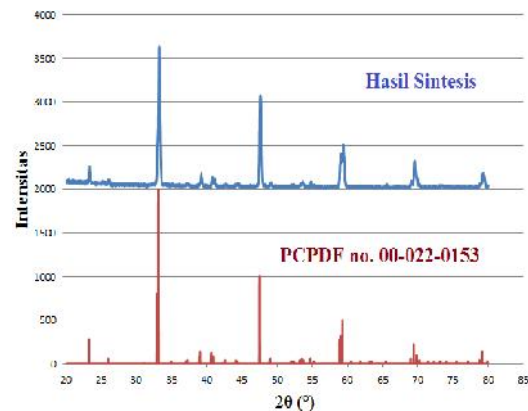
HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis dan Karakterisasi Oksida Perovskit

Oksida perovskit CaTiO_3 telah berhasil disintesis menggunakan metode *solid state*. Hasil sintesis berupa serbuk kecoklatan yang homogen. Serbuk tersebut kemudian dikarakterisasi menggunakan XRD untuk mengetahui fasa kristalin yang terbentuk. Analisa XRD dilakukan pada 2 antara 20° sampai 80° dengan radiasi sinar CuK .

Gambar 1 menunjukkan puncak khas oksida perovskit CaTiO_3 pada sudut 2 $23,36^\circ$; $33,21^\circ$; $39,22^\circ$; $47,60^\circ$; $58,96^\circ$; dan $59,42^\circ$ yang sesuai dengan *database*

PCPDF nomor 00-022-0153 tahun 2011. Puncak-puncak CaTiO_3 yang dihasilkan memiliki intensitas tinggi dan tajam yang menunjukkan bahwa serbuk CaTiO_3 tersebut adalah kristalin.



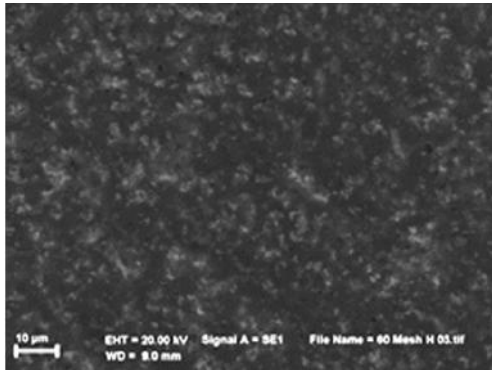
Gambar 1. Pola XRD oksida perovskit CaTiO_3 hasil sintesis

Pembuatan Membran Asimetris CaTiO_3 dan Karakterisasinya

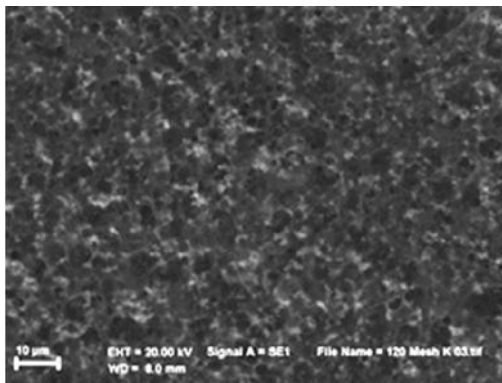
Pembuatan membran asimetris CaTiO_3 dilakukan melalui metode inversi fasa yang melibatkan sistem polimer, pelarut, dan non-pelarut [13]. Ketiga sistem tersebut adalah PEI, NMP, serta air. Membran dibuat dari pencampuran larutan polimer dengan serbuk CaTiO_3 hasil sintesis yang akan menghasilkan pasta. Serbuk CaTiO_3 yang digunakan adalah dengan variasi ukuran partikel lolos 60 mesh, lolos 120 mesh, dan lolos 200 mesh. Pasta dicetak menggunakan cetakan plat kaca hingga membentuk membran datar. Membran tersebut kemudian dicelupkan ke dalam bak koagulan hingga mengeras.

Morfologi membran datar CaTiO_3 yang dihasilkan selanjutnya dilihat menggunakan SEM. Gambar 2 menunjukkan foto SEM pada permukaan

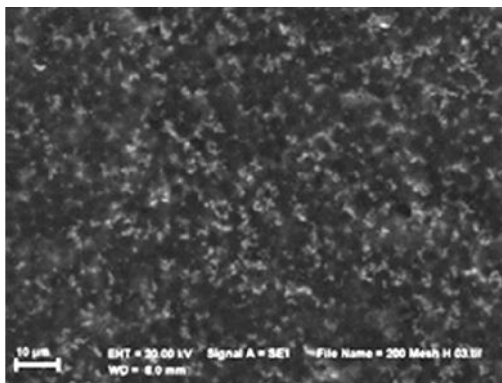
rapat membran mentah (membran sebelum dikalsinasi dan disinter) sedangkan permukaan berpori membran ditampilkan pada Gambar 3.



(a)

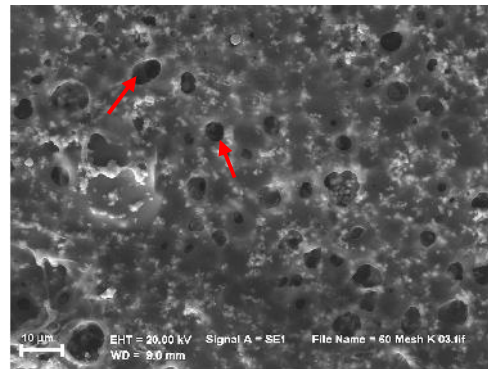


(b)

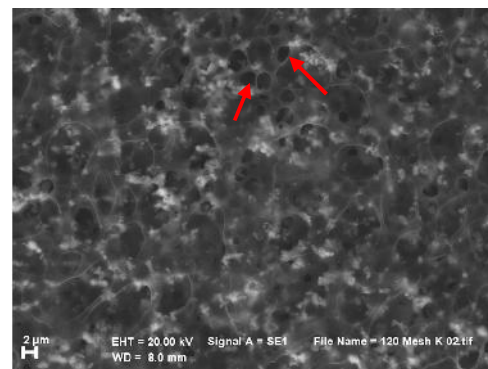


(c)

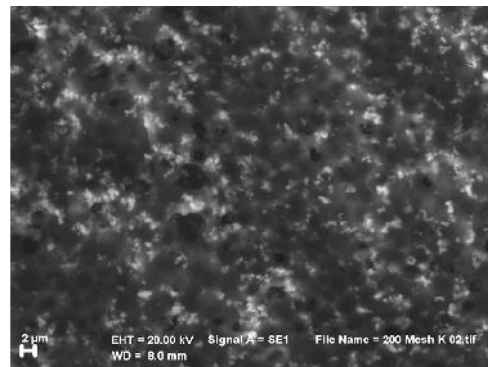
Gambar 2. Mikrograf SEM permukaan rapat membran sebelum sinteing yang dibuat dari variasi ukuran partikel CaTiO_3 (a) lolos 60 mesh, (b) lolos 120 mesh, (c) lolos 200 mesh



(a)



(b)



(c)

Gambar 3. Mikrograf SEM permukaan berpori membran sebelum sinteing yang dibuat dari variasi ukuran partikel (a) lolos 60 mesh, (b) lolos 120 mesh, (c) lolos 200 mesh

Gambar 2 menunjukkan bahwa permukaan rapat membran mentah

(sebelum proses sintering) dengan variasi ukuran partikel serbuk CaTiO_3 memiliki kecenderungan yang sama. Ketiganya tampak rapat terselimuti polimer. Namun pada gambar tersebut tampak bahwa permukaan membran yang dibentuk dari perovskit yang lolos ayakan 60 mesh (-60 mesh) lebih rata dibandingkan dengan kedua membran lainnya. Hal ini mengindikasikan bahwa terdapat banyak polimer PEI yang menyelimuti serbuk perovskit tersebut pada bagian permukaannya. Banyaknya membran polimer berpotensi menghasilkan membran keramik perovskit dengan porositas tinggi (kerapatan rendah) karena polimer ini akan terdekomposisi pada saat sintering.

Morfologi yang cukup berbeda tampak pada permukaan berpori membran mentah. Semakin kecil ukuran serbuk perovskit, semakin rata permukaan membran. Hasil ini mengindikasikan bahwa pada lapisan berpori, membran dengan ukuran serbuk -200 mesh dapat membentuk porositas yang tinggi. Namun demikian, membran dengan ukuran serbuk yang lebih besar yakni -120 dan -60 mesh berpotensi menghasilkan pori yang lebih besar karena pada membran mentahnya telah membentuk pori sebagaimana ditunjukkan oleh tanda panah.

Hasil pengamatan kedua permukaan membran mentah menunjukkan bahwa ukuran partikel yang besar berpotensi menghasilkan membran keramik dengan tingkat kerapatan yang rendah. Semakin kecil ukuran partikel, porositas yang dihasilkan semakin rendah atau tingkat kerapatan menjadi lebih tinggi. Hal ini

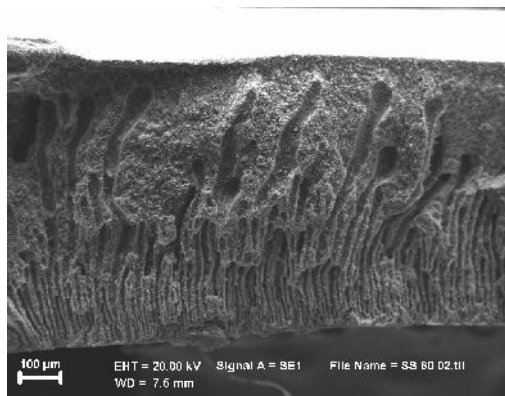
terjadi baik pada lapisan rapat maupun lapisan berpori.

Proses pengamatan selanjutnya dilakukan terhadap penampang lintang membran mentah perovskit. Pengamatan ini bertujuan untuk mengetahui morfologi dan bentuk pori yang terbentuk pada badan (penampang lintang) membran mentah. Hasil pengamatan tersebut ditampilkan pada Gambar 4.

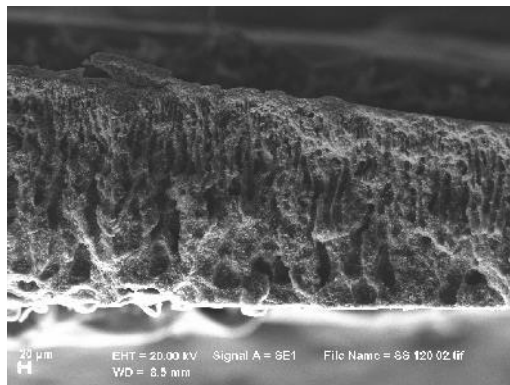
Gambar 4 menunjukkan bahwa membran mentah memiliki bentuk pori yang mirip satu sama lain. Pori-pori terbentuk secara memanjang (*finger-like*) pada ketiga membran mentah. Pada proses inversi fasa, difusi pelarut akan menyebabkan butiran serbuk perovskit yang telah diselimuti polimer bergerak menuju ke permukaan. Hal ini akan mengakibatkan adanya ruang kosong yang ditinggalkan butiran perovskit beserta polimer ketika menuju ke permukaan. Ruang kosong inilah yang membentuk pori pada penampang lintang membran mentah.

Hasil SEM pada Gambar 4 menunjukkan kecenderungan pembentukan pori *finger-like* untuk masing-masing membran dengan variasi ukuran partikel lolos 60 mesh, lolos 120 mesh, dan lolos 200 mesh. Pada ukuran partikel lolos 60 mesh, pori *finger-like* terlihat lebih jelas dan lebih teratur dibandingkan dengan ukuran partikel lolos 120 mesh dan lolos 200 mesh. Pembentukan pori *finger-like* tersebut disebabkan oleh laju difusi non-pelarut (air) yang terlalu

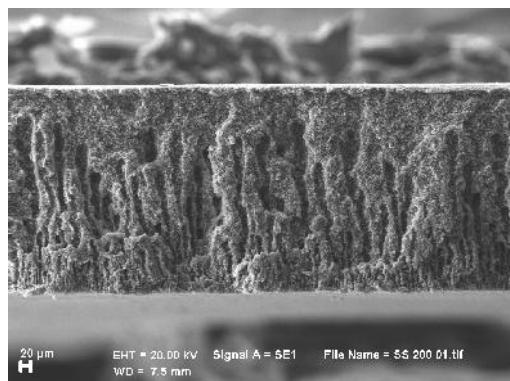
cepat dibandingkan dengan laju pelarut (N-metil-2-pirolidon) pada permukaan luar membran [14].



(a)



(b)



(c)

Gambar 4. Mikrograf SEM penampang lintang membran mentah CaTiO_3 (a) lolos 60 mesh, (b) lolos 120 mesh, (c) lolos 200 mesh

KESIMPULAN

Membran asimetris CaTiO_3 dapat dibuat dari serbuk oksida perovskit CaTiO_3 yang disintesis dengan metode *solid state*. Perbedaan ukuran partikel menyebabkan terjadinya perbedaan morfologi membran mentah khususnya pada bagian permukaan baik permukaan lapisan rapat maupun lapisan berpori. Ukuran partikel yang semakin kecil berpotensi menghasilkan membran dengan kerapatan yang semakin tinggi. Namun perbedaan itu tidak terlalu berpengaruh pada penampang lintangnya karena menghasilkan morfologi yang mirip pada ketiga membran mentah.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini didanai oleh hibah penelitian IPTEK tahun 2013 dan Hibah Penelitian Strategis Nasional tahun 2014 dengan kontrak No. 07555.37/IT2.7/PN.01.00/2014. Penulis juga mengucapkan terima kasih pada Laboratorium Energi, LPPM ITS dan Laboratorium Kimia Material dan Energi atas fasilitas penelitian yang telah disediakan.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Tan, X., Pang, Z. dan Li, K., 2008, *Journal of Membrane Science*, 310, 550-556.
- [2] Maulidah, N, 2010, *Prosiding Skripsi Kimia 2010/2011*, ITS Surabaya
- [3] Balachandran U., Dusek J. T., Mieville R. L., Poeppel R. B., Kleefish M. S., Pei S., Kobylinski T. P. and Bose A, 1995, *Applied Catalysis A: General*, 19, 33.
- [4] Hong, L., Chen, X. dan Cao, Z. 2001, *Journal of European Ceramic Society*, 21, 2207-2215.
- [5] Maulidah, N. (2010), *Prosiding Skripsi, Kimia 2010/2011*, ITS Surabaya
- [6] Kusaba H., Shibata Y., Sasaki K. and Teraoka Y, 2006, *Solid State Ionics* 177, 2249–2253.
- [7] Rijn, van C.J.M, 2004, *Membrane Science and Technology Series, 10*, Elsevier B.V., Amsterdam, The Netherlands, 111
- [8] Wei, C.C., Chen. Y. O., Liu Y., Li. K., 2008, *Journal of Membrane Science.*, 320, 191-197.
- [9] Li. N., Tan. X., Meng, B., Liu. S., 2011, *Separation and Purification Technology*, 80, 396-401
- [10] Das, N., and Maiti, H.S., 1999, *Journal of The European Ceramic society*, 19, 341-345.
- [11] Ren, J., Zhou, J., and Deng, M., 2010, *Separation and Purification Technology*, 74, 119-129.
- [12] Wahyu, P. U., Hamidatul, K., Nanik. K., dan Hamzah, F., 2012, *Jurnal Teknologi Pengelolaan Limbah*, 15, 71-82.
- [13] Machado, P.S.T., Habert, A.C., dan Borges, C.P., 1998, *Journal of Membrane Science*, 155, 171-183.
- [14] Farong, H., Xueqiu, W., dan Shijin, Li., 1987, *Polymer Degradation and Stability*, 18, 247-259.