

KARAKTERISASI MEMBRAN SERAT BERONGGA POLISULFON-ASAM MALAT DENGAN METODE SCANNING ELECTRON MICROSCOPE

Syahril Ahmad

Pusat Penelitian Kimia (P2K) - LIPI
Jl. Cisit 21/154D, Sangkuriang, Bandung, 40135
e-mail: syahrilas@yahoo.com

Diterima: 21 Oktober 2013

Diperbaiki: 8 Januari 2014

Disetujui: 24 Pebruari 2014

ABSTRAK

KARAKTERISASI MEMBRAN SERAT BERONGGA POLISULFON-ASAM MALAT DENGAN METODE SCANNING ELECTRON MICROSCOPE. Membran polisulfon serat berongga yang dipintal dengan menambahkan aditif asam malat dan dengan pelarut dimetilasetamida telah dikarakterisasi dengan Scanning Electron Microscope (SEM). Membran yang diamati dipintal secara proses kering dan basah dengan menggunakan alat pintal model SSP 2020D. Komposisi membran yang diamati terdiri dari 18% polisulfon dengan variasi aditif asam malat 1%, 2% dan 3%. Hasil percobaan memperlihatkan bahwa membran polisulfon yang dibuat dengan konsentrasi aditif asam malat 1% memberikan fluks yang paling kecil, rejeksi yang lebih besar dan struktur membran yang lebih rapat dibandingkan dengan membran yang dibuat dengan asam malat 3%. Penambahan aditif asam malat ke dalam larutan polimer akan mempengaruhi ukuran pori membran tergantung pada jumlah aditif yang ditambahkan. Dari hasil foto SEM terlihat bahwa penambahan aditif asam malat ke dalam larutan polimer menyebabkan permukaan dalam membran serat berongga bergelombang dan berpeluang memperluas permukaan aktif membran.

Kata kunci: Membran, Polisulfon, Asam malat, SEM

ABSTRACT

CHARACTERIZATION OF HOLLOW FIBER MEMBRANE OF POLYSULFONE - MALIC ACID BY SCANNING ELECTRON MICROSCOPE METHOD. Hollow fiber membranes of polysulfone spun with addition of malic acid and dimethylacetamide as solvent have been characterized using Scanning Electron Microscope (SEM). The observed membrane was spun by dry and wet process using spinning tool model SSP 2020D. The composition of the membrane observed consisted of 18% polysulfone with malic acid additive variation of 1%, 2% and 3%. The results of observation showed that the polysulfone membrane made with malic acid additive concentration of 1% gave smallest flux, highest rejection and a more dense membrane structure compare to the membrane made with 3% malic acid additive. The addition of malic acid into polymer solution affected the size of membrane pore, depend on the amount of additive. The results of SEM showed that malic acid addition into polymer solution caused a wavy inner surface of hollow fiber membrane, and lead to a wide active surface area of the membrane.

Keywords: Membrane, Polysulfone, Malic acid, SEM

PENDAHULUAN

Membran ultrafiltrasi sekarang sudah menjadi metode utama pada proses pemisahan, pemekatan dan fraksinasi di berbagai bidang baik dalam bidang bioteknologi, farmasi, kimia dan pengolahan air, makanan

dan minuman [1]. Hal ini disebabkan kemampuan membran tersebut dalam mengontrol permeat dengan efektif dan menahan spesies lain yang berbeda karakteristik dalam larutan umpan sehingga proses

pemisahan dengan membran hemat akan pemakaian energi dan ramah lingkungan [2-4].

Bentuk struktur membran yang dihasilkan dari proses pembuatannya dipengaruhi oleh faktor seperti komposisi larutan polimer, jenis dan berat molekul aditif, jenis larutan koagulan, suhu larutan polimer dan koagulan, laju alir koagulan, viskositas larutan polimer, laju alir larutan polimer dan jarak antara *spinneret* ke permukaan air koagulan luar [5-7].

Morfologi membran dan kecepatan pemisahan tergantung pada berat molekul aditif dalam pembuatan membran [8]. Pengaruh berat molekul aditif PEG terhadap morfologi membran juga telah dilaporkan oleh peneliti sebelumnya [9]. Peneliti lain mencoba menambahkan senyawa *antifouling* dalam pembuatan membran agar didapat fluks yang stabil [10,11].

Sifat hidrofilik dan struktur rongga membran memegang peran penting dalam proses pemisahan [12]. Jika membran memiliki permeabilitas dan sifat hidrofilik yang baik maka ketahanan terhadap bahan kimia juga baik. Peningkatan berat molekul aditif PEG dari 200 menjadi 10.000 kDa dalam larutan polimer akan mengubah struktur membran dari dua lapis menjadi bentuk rongga seperti lingkaran atau elips [13].

Polimer polisulfon mempunyai sifat mekanik dan ketahanan terhadap bahan kimia yang baik. Namun sifatnya yang hidrofobik menyebabkan terbentuknya *fouling* sehingga fluks yang dihasilkan akan menurun [14].

Pada penelitian ini, dilakukan karakterisasi terhadap membran polisulfon yang ditambah aditif asam malat menggunakan metode *Scanning Electron Microscope (SEM)*. Tujuan dari penambahan aditif asam malat adalah untuk mengubah ukuran pori atau memperbanyak jumlah pori pada permukaan aktif membran.

METODE PERCOBAAN

Bahan dan Alat

Bahan yang dipakai semua berkualitas *pro analysis* terdiri dari polimer polisulfon (sigma), DMAc (Merck), DL-asam malat (Merck), asam sulfat p.a. 97% (Merck), dekstran (Sigma) (BM 10,2 kDa, 40 kDa, 87 kDa, 162 kDa dan 266 kDa), gliserin (sigma), fenol 5% dan lem epoksi resin.

Peralatan yang dipakai adalah alat pental membran model SSP 2020D buatan Jepang, pengaduk magnetik, pompa peristaltik, spektrofotometer (MiltonRoy Spectronic 1201 dan Bosch & Lomb Spectronic 70) dan peralatan gelas lainnya.

Pembuatan Membran

Membran dipental menggunakan *spinneret* secara proses kering dan basah dengan menggunakan air

Tabel 1. Komposisi larutan polimer

Polisulfon (%)	Asam malat (%)	Dimetilasetamida (%)
18	1	81
18	2	80
18	3	79

sebagai koagulan tengah. Koagulan tengah berguna untuk membentuk rongga pada bagian dalam serat. Komposisi membran yang diamati adalah 18% polisulfon dan asam malat divariasikan yaitu sebesar 1%, 2% dan 3% seperti ditunjukkan pada Tabel 1.

Karakterisasi Membran

Pertama di buat bundel membran sebanyak 30 lembar serat yang panjangnya sekitar 40 cm dengan bantuan slang plastik pada kedua ujung membran. Pada kedua ujung slang diberi lem epoksi resin agar tidak bocor. Bundelan serat selanjutnya dilakukan pengujian fluks larutan dekstran yang berbeda ukuran berat molekulnya. Pengujian membran dilakukan mulai dengan larutan dekstran berberat molekul rendah. Untuk mendapatkan koefisien rejeksi membran, masing-masing permeat dan retentat dianalisa konsentrasinya dengan spektrofotometer.

Analisis SEM

Sebelum analisa SEM serat membran dicelupkan ke dalam nitrogen cair sehingga serat menjadi kaku, lalu dipatahkan kira-kira 0,5 cm. Pencelupan serat kedalam nitrogen cair dimaksudkan untuk menghindari terjadinya perubahan bentuk penampang serat saat dipatahkan. Kemudian patahan serat dipasang di atas sampel holder dengan ujung patahan menghadap ke atas dan berikutnya dilakukan pelapisan serat dengan emas. Setelah pelapisan dengan emas penampang serat diamati dengan SEM sesuai dengan perbesaran yang diinginkan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Fluks (F) adalah jumlah permeat yang dihasilkan per satuan luas permukaan aktif membran pada tekanan dan waktu tertentu.

$$F = \frac{L}{m^2 \cdot \text{jam} \cdot \text{atm}} \quad (1)$$

Tabel 2 memperlihatkan bahwa semakin tinggi konsentrasi asam malat yang ditambahkan maka semakin besar nilai fluks yang diperoleh. Hal ini terlihat pada semua larutan umpan dekstran yang diuji. Untuk mengetahui peningkatan nilai fluks akibat bertambahnya jumlah pori dengan penambahan aditif asam malat atau

Tabel 2. Hasil pengukuran fluks dekstran pada berbagai konsentrasi asam malat

Konsentrasi asam malat (%)	Fluks dekstran (L/m ² .jam.atm)			
	10,2 kDa	42 kDa	87 kDa	162 kDa
1	17,99	13,55	9,5	4,90
2	19,15	14,12	10,19	5,75
3	23,13	14,84	10,68	6,86

akibat melebarnya ukuran pori dengan penambahan asam malat, maka harus dilihat nilai rejeksi masing-masing membran tersebut, sesuai dengan Persamaan (2).

$$\text{Rejeksi (R)} = \left(1 - \frac{C_p}{C_r}\right) \times 100\% \quad \dots\dots\dots (2)$$

dimana :

- C_p = Konsentrasi permeat
- C_r = Konsentrasi konsentrat

Semakin tinggi konsentrasi asam malat dalam larutan polimer yang dipintal maka semakin rendah nilai rejeksi terhadap larutan dekstran yang diuji seperti terlihat pada Tabel 3. Adanya aditif asam malat dalam larutan polimer cenderung akan memperbesar ukuran pori membran, hal ini terlihat pada semua larutan dekstran yang berbeda ukuran molekulnya pada nilai rejeksi yang diperoleh. Semakin besar ukuran molekul dekstran yang diuji akan semakin besar nilai rejeksi yang dihasilkan. Bila nilai rejeksi membran pada berbagai konsentrasi asam malat tetap, tetapi nilai fluks bertambah, maka jumlah pori membran yang bertambah dan ukuran pori tetap.

Tabel 3. Hasil pengukuran rejeksi membran terhadap larutan dekstran pada berbagai konsentrasi asam malat

Konsentrasi asam malat (%)	Rejeksi dekstran (%)			
	10,2 kDa	42 kDa	87 kDa	162 kDa
1	35,32	68,21	79,82	92,08
2	20,46	57,44	71,25	87,85
3	5,13	45,72	65,54	85,64

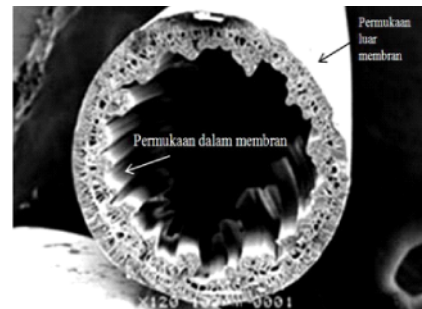
Molecular Weight Cut Off (MWCO) adalah angka yang menunjukkan kemampuan membran menahan senyawa seukuran molekul tersebut sebesar 90%. Melihat hasil pengukuran *MWCO* membran yang didapat diketahui bahwa dengan bertambahnya aditif asam malat pada larutan polimer yang akan dipintal maka semakin besar nilai *MWCO* membran yang diperoleh (Tabel 4).

Tabel 4. Nilai *MWCO* membran pada berbagai konsentrasi asam malat

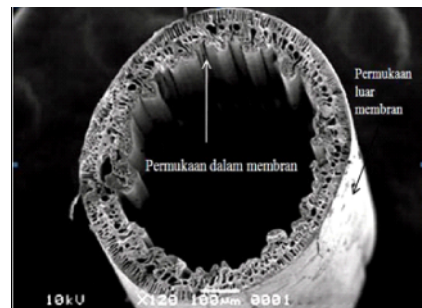
Konsentrasi asam malat (%)	MWCO (kDa)
1	139,40
2	177,70
3	194,65

Hal ini lebih memperjelas bahwa semakin tinggi konsentrasi aditif asam malat maka akan semakin besar ukuran pori yang didapat.

Bentuk penampang lintang membran polisulfon serat berongga yang dibuat dengan aditif asam malat 1 % dan 3 % dapat dilihat pada Gambar 1 dan Gambar 2. Pada kedua gambar ini terlihat bentuk permukaan luar membran seperti lingkaran, tetapi pada permukaan dalam terlihat bentuk permukaan yang bergelombang, dengan bagian yang tebal dan yang tipis.



Gambar 1. Penampang lintang membran dengan perbesaran 120 kali. Konsentrasi asam malat 1%.

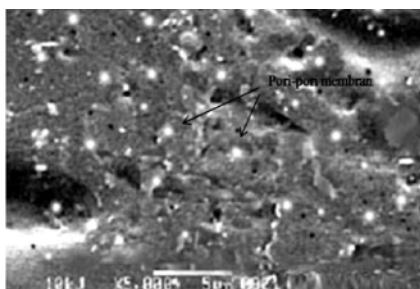


Gambar 2. Penampang lintang membran dengan perbesaran 120 kali. Konsentrasi asam malat 3%.

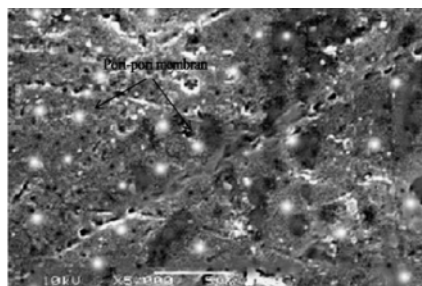
Terbentuknya permukaan dalam dan luar membran serat berongga ini disebabkan adanya dua koagulan yang berkerja sekaligus yaitu koagulan bagian tengah dan koagulan bagian luar. Koagulan bagian tengah bekerja terlebih dahulu daripada koagulan bagian luar. Koagulan luar bekerja setelah adanya jeda waktu yaitu antara jarak *spineret* ke permukaan air koagulan luar. Jadi pada permukaan luar membran ada waktu untuk evaporasi beberapa detik sebelum terjadi koagulasi.

Permukaan bagian dalam membran yang terjadi seharusnya berbentuk lingkaran, karena dengan adanya koagulan tengah (air) akan mendorong larutan polimer dengan tekanan yang sama ke segala arah yang akan menghasilkan rongga (*hollow*) pada bagian tengah membran. Ternyata membran polisulfon yang dibuat dengan aditif asam malat ini menyebabkan bentuk permukaan dalam yang bergelombang.

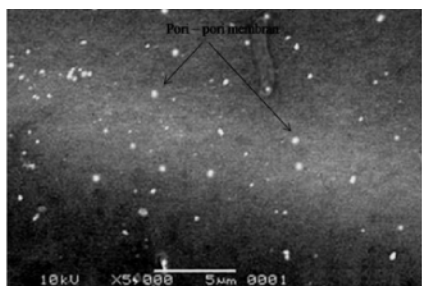
Permukaan bergelombang pada bagian dalam disebabkan oleh ketidak homogenan larutan polimer. Walaupun polimer dilarutkan dengan cara pengadukan,



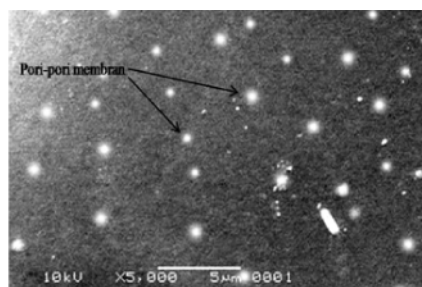
Gambar 3. Permukaan luar membran dengan perbesaran 5000 kali Konsentrasi asam malat 1%



Gambar 4. Permukaan luar membran dengan perbesaran 5000 kali Konsentrasi asam malat 3%

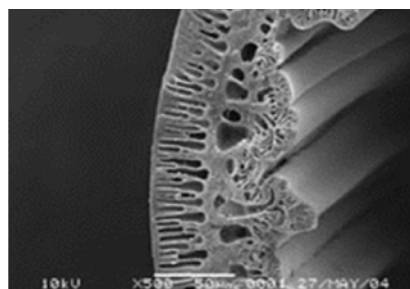


Gambar 5. Permukaan dalam membran dengan perbesaran 5000 kali. Konsentrasi asam malat 1%

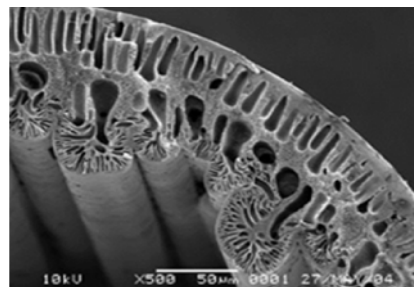


Gambar 6. Permukaan dalam membran dengan perbesaran 5000 kali. Konsentrasi asam malat 3%

akan tetapi setelah didiamkan untuk menghilangkan adanya gelembung udara yang terperangkap, larutan cenderung menjadi tidak homogen. Jika larutan polimer tidak homogen atau ada gumpalan, maka tekanan yang diberikan oleh koagulan tengah (air) pada larutan polimer mendapat tahanan yang tidak sama sehingga terjadi bentuk permukaan dalam yang bergelombang. Bentuk bergelombang akan menambah luas permukaan aktif membran. Luas permukaan aktif membran dapat melebihi luas permukaan pendukung yaitu luas permukaan bagian luar membran. Permukaan aktif membran adalah pada



Gambar 7. Penampang lintang membran dengan perbesaran 500 kali untuk aditif asam malat 1%.



Gambar 8. Penampang lintang membran dengan perbesaran 500 kali untuk aditif asam malat 3%

permukaan bagian dalam karena berhadapan langsung dengan larutan umpan.

Bentuk gambar permukaan bagian luar membran polisulfon serat berongga untuk aditif asam malat dapat dilihat pada Gambar 3 dan Gambar 4. Gambar-gambar tersebut menunjukkan ukuran pori bagian luar membran dengan aditif asam malat 1% tidak jauh berbeda dengan membran yang dibuat dengan aditif asam malat 3%. Di samping pori terlihat permukaan lain yang tidak beraturan dan lebih kasar permukaannya. Ukuran pori membran yang terdapat pada permukaan bagian luar tidak mempengaruhi nilai fluks dan rejeksi karena permukaan tempat keluarnya permeat hanya berfungsi sebagai pendukung permukaan bagian dalam.

Gambar 5 memperlihatkan bentuk permukaan aktif bagian dalam membran polisulfon yang dibuat dengan aditif asam malat sebesar 1% pada perbesaran 5000 kali. Pori-pori membran yang halus ditunjukkan berupa bagian bercak putih yang tersebar pada permukaan membran. Gambar 6 menunjukkan bentuk permukaan aktif membran yang dibuat dengan aditif asam malat sebesar 3% dengan perbesaran 5000 kali. Bercak putih sama seperti pada Gambar 5, tetapi ukurannya relatif lebih besar. Jika diperhatikan Gambar 5 menunjukkan jumlah pori relatif lebih banyak dibandingkan jumlah pori pada Gambar 6. Dari hasil Gambar 5 dan Gambar 6 juga dapat diketahui bahwa membran yang dibuat dengan aditif asam malat 1% menghasilkan ukuran pori yang lebih halus dibandingkan ukuran pori membran yang dibuat dengan aditif asam malat 3%.

Gambar 7 dan Gambar 8 memperlihatkan foto penampang lintang membran yang dibuat dengan aditif asam malat 1% dan 3% dengan perbesaran 500 kali. Pada permukaan bagian dalam didapatkan bagian yang

lebih halus dan pada bagian bawahnya didukung oleh substruktur seperti rongga berbentuk jari-jari yang rongganya lebih kecil dibandingkan substruktur yang mendukung pada permukaan bagian luar. Struktur membran yang didapat adalah membran asimetris karena pori pada permukaan dalam lebih kecil daripada pori permukaan luar.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil percobaan yang diperoleh dapat disimpulkan bahwa penggunaan aditif asam malat pada polisulfon mempengaruhi ukuran pori membran. Diketahui pula bahwa semakin tinggi konsentrasi asam malat yang ditambahkan akan semakin besar fluks yang diperoleh dan akan semakin kecil rejeksi yang dihasilkan.

Dari nilai nilai *Molecular Weight Cut Off (MWCO)* yang didapat menunjukkan asam malat dalam larutan polimer akan memperbesar ukuran pori membran. Hasil pengamatan foto *Scanning Electron Microscope (SEM)* menunjukkan bahwa semakin kecil konsentrasi asam malat dalam larutan polimer maka semakin kecil ukuran pori yang diperoleh.

Permukaan bagian dalam membran yang dibuat dengan aditif asam malat bergelombang, ditinjau dari segi fungsinya karena akan memperluas permukaan aktif membran.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terima kasih pada Pusat Penelitian Kimia - Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia yang telah menyediakan tempat dan sarana dalam melakukan penelitian ini.

DAFTAR ACUAN

- [1]. J. Huang, K. Zhang, K. Wang, Z. Xie, B. Ladewig, and H. Wang, "Fabrication of polyethersulfone-mesoporous silica nanocomposite ultrafiltration membranes with antifouling properties," *J. Memb. Sci.*, vol. 423–424, pp. 362–370, Dec. 2012.
- [2]. E. Arkhangelsky, A. Duek, and V. Gitis, "Maximal pore size in UF membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 394–395, pp. 89–97, Mar. 2012.
- [3]. Z. Zhao, J. Zheng, M. Wang, H. Zhang, and C. C. Han, "High performance ultrafiltration membrane based on modified chitosan coating and electrospun nanofibrous PVDF scaffolds," *J. Memb. Sci.*, vol. 394–395, pp. 209–217, Mar. 2012.
- [4]. S. R. Panda and S. De, "Preparation, characterization and performance of ZnCl₂ incorporated polysulfone (PSF)/polyethylene glycol (PEG) blend low pressure nanofiltration membranes," *Desalination*, vol. 347, pp. 52–65, Aug. 2014.
- [5]. J. Yao, K. Wang, M. Ren, J. Zhe Liu, and H. Wang, "Phase inversion spinning of ultrafine hollow fiber membranes through a single orifice spinneret," *J. Memb. Sci.*, vol. 421–422, pp. 8–14, Dec. 2012.
- [6]. L. Gao, B. Tang, and P. Wu, "An experimental investigation of evaporation time and the relative humidity on a novel positively charged ultrafiltration membrane via dry-wet phase inversion," *J. Memb. Sci.*, vol. 326, no. 1, pp. 168–177, Jan. 2009.
- [7]. S. Zhao, Z. Wang, X. Wei, B. Zhao, J. Wang, S. Yang, and S. Wang, "Performance improvement of polysulfone ultrafiltration membrane using PANiEB as both pore forming agent and hydrophilic modifier," *J. Memb. Sci.*, vol. 385–386, pp. 251–262, Dec. 2011.
- [8]. S. H. Yoo, J. H. Kim, J. Y. Jho, J. Won, and Y. S. Kang, "Influence of the addition of PVP on the morphology of asymmetric polyimide phase inversion membranes: effect of PVP molecular weight," *J. Memb. Sci.*, vol. 236, no. 1–2, pp. 203–207, Jun. 2004.
- [9]. B. Tang, D. Wu, and T. Xu, "Effect of PEG additives on properties and morphologies of membranes prepared from poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) by benzyl bromination and in situ amination," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 98, no. 6, pp. 2414–2421, Dec. 2005.
- [10]. Z. Wang, H. Wang, J. Liu, and Y. Zhang, "Preparation and antifouling property of polyethersulfone ultrafiltration hybrid membrane containing halloysite nanotubes grafted with MPC via RATRP method," *Desalination*, vol. 344, pp. 313–320, Jul. 2014.
- [11]. J. Huang, K. Zhang, K. Wang, Z. L. Xie, B. Ladewig, H. Wang, "Fabrication of polyethersulfone-meso porous silica nano composite Ultrafiltration membranes with anti fouling properties", *Journal of Membrane Science* 423-424, pp.362-370, 2012
- [12]. L. Yan, Y. S. Li, and C. B. Xiang, "Preparation of poly(vinylidene fluoride)(pvdf) ultrafiltration membrane modified by nano-sized alumina (Al₂O₃) and its antifouling research," *Polymer (Guildf).*, vol. 46, no. 18, pp. 7701–7706, Aug. 2005.
- [13]. Z.-L. Xu and F. A. Qusay, "Effect of polyethylene glycol molecular weights and concentrations on polyethersulfone hollow fiber ultrafiltration membranes," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 91, no. 5, pp. 3398–3407, 2004.
- [14]. H. Fan, C. Wang, Y. Li, and Y. Wei, "Preparation and anti-protein fouling property of α -gluconolactone-modified hydrophilic polysulfone membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 415–416, pp. 161–167, Oct. 2012.