

Membran Polisulfon dengan Teknik UV-Fotograffing dan Aplikasinya pada Proses Filtrasi Susu Kedelai

Polysulfone Membrane with UV-Photograffing Technique and it Application at Soya Milk Filtration Processing

B. Piluharto^{1*)}, A. Sjaifullah², I. Rahmawati³, Maryanto⁴

^{1,2,3}Jurusan Kimia FMIPA Universitas Jember

⁴Jurusan Teknologi Hasil Pertanian FTP Universitas Jember

^{*)}Email: bampito.fmipa@unej.ac.id

ABSTRACT

In the separation process of solution containing protein, interaction between membrane surface and protein can cause fouling irreversibly. So, efficiency of filtration process will decline. In this research, to improve the efficiency of filtration was done by modification of membrane using UV-photograffing technique. Acrylic acid had been introduced to polysulphone membrane via this technique. The hydrophylic membrane was obtained. The membrane performance was evaluated in soymilk fouling test. The first step of research had obtained PSF membrane optimization about PSF 18%. In second step, the research was focused on the modification and characterization of PSF membrane by UV-Fotograffing tehchnique. In this technique, monomer concentration and radiation time was used as variable. As the result, PSF membrane had been modified succesfully by UV-photograffing tehchnique with optimum condition in 15 minutes time radiation and concentration of acrylic acid 5%. Performance of modified membranes (flux and permselectivity) were better than unmodified membranes. The fouling test showed that the modified membranes have reduced fouling degree significantly.

Keywords : Ultrafiltration membrane, UV-photograffing, flux and permselectivity, fouling

PENDAHULUAN

Salah satu material hidrofobik yang banyak dipakai sebagai membran adalah polisulfon. Gugus $-SO_2$ dalam polimer polisulfon (PSf) cukup stabil disebabkan gaya tarik elektron teresonansi antar gugus-gugus aromatik. Molekul-molekul oksigen dengan 2 pasang elektron tak berpasangan didonorkan untuk membentuk ikatan hidrogen yang kuat dengan solut atau pelarut. Ulangan cincin fenilena menciptakan halangan sterik terhadap rotasi molekul dalam molekul dan gaya tarik sistem elektron teresonansi antara molekul yang berdekatan. Keduanya memberi kontribusi terhadap derajat mobilitas molekul yang tinggi, rigiditas yang tinggi, *creep resistance* (ketahanan melar), stabilitas dimensional dan temperatur defleksi termal. Gugus fenil eter dan fenil sulfon mempunyai stabilitas termal dan oksidatif yang tinggi, menghasilkan stabilitas temperatur tinggi yang tahan lama selama penggunaan (Cheryan,1986).

Namun polisulfon (PSf) merupakan material yang bersifat hidrofobik. Material ini mempunyai tegangan permukaan rendah ($\gamma \cong 49$ mN/m) dan mengadsorpsi protein secara kuat, sehingga selama proses filtrasi akan

terjadi penurunan fluks yang besar (Yamagishi, et.al, 1995). Interaksi hidrofobik antara protein dengan permukaan membran yang mengakibatkan fouling bersifat ireversibel, sehingga menurunkan efisiensi proses filtrasi larutan protein.

Salah satu metode penting untuk mengurangi fouling membran ultrafiltrasi protein adalah dengan memodifikasi sifat permukaannya sehingga interaksi protein-membran berkurang. Hal ini karena ukuran pori nominal membran lebih kecil dibanding ukuran protein. Secara umum, mekanisme adsorpsi protein ke permukaan membran adalah adanya gaya tarik protein yang hidrofobik ke permukaan polimer membran yang juga hidrofobik. Permukaan membran dapat dimodifikasi menjadi hidrofilik, suatu proses yang dikenal dengan hidrofilisasi. Modifikasi permukaan akan menambah hidrofilisitas membran yaitu dengan memasukkan gugus radikal yang mengandung oksigen atau rantai polimer hidrofilik ke permukaan membran untuk mengurangi gaya tarik antara permukaan membran dan molekul protein (Hegener, 1997).

Berangkat dari permasalahan ini, penelitian ini akan melakukan modifikasi membran ultrafiltrasi hidrofobik polisulfon (PSf) dengan

teknik UV-fotografting menggunakan asam akrilat, sehingga menghasilkan membran polisulfon dengan rantai graft poli asam akrilat yang bersifat hidrofilik. Membran hidrofilik polisulfon hasil modifikasi kemudian diuji karakter foulingnya dalam larutan protein dalam susu kedelai.

METODE

Bahan dan Alat

Penelitian ini dilakukan di laboratorium Kimia Fisik, Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Jember. Bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi Polisulfon (PSf) (BM: 35.000)(Sigma), Susu Kedelai merk Vitalac (Sigma) Dimetilasetamida, DMAc (Merck), Polietilen glikol 400 (teknis), Akuades. Alat yang dipergunakan meliputi alat Casting membran dan Sel Ultrafiltrasi yang didesain sendiri, *Scanning Electron Microscope* (SEM) merk JEOL dan beberapa peralatan gelas.

Prosedur Kerja

Pelaksanaan penelitian ini meliputi beberapa tahapan yaitu: penyiapan bahan, Modifikasi Membran PSf dan karakterisasi membran (morfologi dan kinerja membran dan uji kelayakannya).

Penyiapan Monomer Vinil

Monomer vinil merupakan monomer yang akan digunakan sebagai reaktan dalam polimerisasi graft. Sebagai monomer vinil akan digunakan asam akrilat dengan variasi konsentrasi 1%, 2,5%, 5% (w/w).

Modifikasi Membran PSf dengan Teknik UV Fotografting

Setting Alat UV-Fotografting

Satu set alat terdiri lampu merkuri dengan panjang gelombang ± 260 nm yang ditutup dengan penutup logam aluminium di masing-masing sisinya.

Modifikasi Membran PSF dan Pengukuran Fluksnya

Membran PSf hasil tahun pertama direndam dalam metanol., kemudian diradiasi sinar UV dengan dengan variasi lama radiasi 5, 10, 15 menit ($5-15 \text{ J/cm}^2$). Hasil optimasi lama radiasi selanjutnya dioptimasi melalui variabel konsentrasi asam akrilat sebagai monomer hidrofilik untuk proses grafting.

Modifikasi membran PSF dilakukan dengan merendam membran dalam larutan asam akrilat 1%, 2,5%, 5% kemudian diradiasi sinar UV dengan intensitas radiasi antara $5-15 \text{ J/cm}^2$ pada temperatur kamar. Membran hasil modifikasi selanjutnya dicuci dengan akuades untuk menghilangkan sisa asam akrilat yang mungkin menempel di permukaan membran.

Karakterisasi Membran-termodifikasi

Analisis gugus Fungsi

Analisis ini dilakukan untuk mengetahui perubahan gugus yang terjadi setelah terjadinya proses grafting. Analisis ini dilakukan dengan alat FTIR (*Fourier Transform Infrared*).

Analisis morfologi

Morfologi film diuji dengan *scanning electron microscope* (SEM). Analisis ini dilakukan dengan menempatkan sampel pada *holder* dengan ukuran tertentu, kemudian sampel dilapisi dengan menggunakan emas dalam ruang vakum. Gambar yang diambil adalah gambar pada bagian permukaan dan penampang lintang (Piluharto, 2001).

Kinerja Membran

Kinerja membran yang diukur meliputi permeabilitas dan permselektivitas (koefisien rejeksi).

Uji Fluks

Film yang diperoleh kemudian dipotong berbentuk lingkaran dengan diameter 5 cm. Ukuran ini disesuaikan dengan disain alat ultrafiltrasi. Penentuan fluks air diperoleh dengan mengukur banyaknya volume air yang melewati tiap satuan luas permukaan membran per satuan waktu. Fluks volume dinyatakan sebagai berikut:

$$J_v = \frac{V}{At}$$

dengan:

J_v = fluks volume ($\text{L/m}^2\text{jam}$)

A = luas permukaan (m^2)

t = waktu (jam)

Sebelum uji fluks air, terlebih dahulu dilakukan kompaksi terhadap membran yang akan diuji. Kompaksi dilakukan dengan mengalirkan air melewati membran hingga diperoleh fluks air yang konstan (Piluharto, 2001). Setelah uji fluks air dilakukan uji fluks untuk susu kedelai. Sebagai pembandingan diuji pula fluks susu kedelai untuk membran PSF non grafting.

Uji permselektivitas

elektivitas membran dapat diketahui dari koefisien rejeksi membran. Permelektifitas diukur pada larutan uji susu kedelai tekanan 3 atm. Kandungan protein pada bagian retentat dan permeat diperoleh melalui analisa protein (Metode Kjedhal). Dengan memasukkan nilai kandungan protein pada persamaan dibawah ini akan diperoleh nilai koefisien rejeksi membran (Piluharto, 2001):

$$R = (1 - C_p / C_r) \times 100\%$$

Hidrofilisitas Membran

Hidrofilisitas membran dapat diketahui dari pengukuran sudut kontak. Sudut kontak diukur dengan menggunakan *contact angle meter* (Kaeselev *et al.*, 2001).

Uji Kelayakan Membran

Uji Fouling

Prosedur pengujian fouling protein susu kedelai (Jönson & Jönson, 1995 dan Kaeselev *et al.*, 2001) pada membran polisulfon adalah sebagai berikut:

1. Selama proses ultrafiltrasi, tekanan dijaga konstan pada 2 atm dan umpan diaduk dengan pengaduk magnetik pada kecepatan pengadukan yang konstan.
2. Dilakukan pengujian fluks air selama 1 jam. Sebanyak 100 mL air dimasukkan dalam sel ultrafiltrasi, kemudian dikompaksi (30 menit) agar diperoleh fluks yang konstan. Perbedaan nilai fluks sebesar 2% dapat diterima. Selanjutnya diukur dan dicatat fluksnya selama 1 jam. Fluks ini dicatat sebagai J_0 .
3. Kemudian dilakukan pengujian fouling oleh susu kedelai. Sebanyak 100 mL susu kedelai dimasukkan dalam sel ultrafiltrasi, selanjutnya diukur dan dicatat fluks susu kedelai selama 1 jam. Fluks mililiter terakhir dicatat sebagai J_p .

Dilakukan pengujian fluks air seperti pada prosedur 2 pada membran yang telah mengalami pengujian fluks susu kedelai. Fluks ini dicatat sebagai J_1 . Nilai-nilai fluks tersebut kemudian dikonversikan menjadi permeabilitas. $J_0 - J_p$ adalah total fluks yang hilang, $J_0 - J_1$ adalah fluks yang hilang yang

berasal dari adsorpsi protein ireversibel, dan $J_1 - J_p$ merupakan fluks yang hilang yang berasal dari fouling reversibel.

J_0/J_p merupakan fraksi fluks air awaion awal. Total fluks yang hilang, $1 - (J_p/J_0)$ adalah jumlah dari (1) fluks yang hilang yang berasal dari fouling adsorptif reversibel dan efek osmotik polarisasi konsentrasi, $(J_1 - J_p)/J_0$; (2) fouling protein adsorpsi dan agregasi ireversibel, $(J_0 - J_1)/J_0$. Nilai $1 - (J_p/J_0)$ yang tinggi mengindikasikan terjadinya penurunan fluks yang signifikan. Rasio J_1/J_0 merupakan fraksi air setelah pencucian (Kaeselev *et al.*, 2001).

HASIL dan PEMBAHASAN

Modifikasi Membran PSF

Optimasi Lama Radiasi

Lama radiasi digunakan untuk mengetahui waktu efektif proses grafting terjadi. Membran hasil modifikasi maupun tanpa modifikasi diuji fluksnya menggunakan air dan susu kedelai.

Peningkatan waktu modifikasi mampu meningkatkan fluks air membran demikian juga untuk fluks susu kedelai. Terdapat pengaruh yang signifikan akibat adanya perbedaan waktu modifikasi dengan karakteristik morfologi membran yang dihasilkan jika ditinjau dari nilai fluks air dan fluks kedelai. Hasil yang diperoleh ditunjukkan pada tabel 1 dibawah ini.

Tabel 1 Fluks air dan susu kedelai pada variasi lama radiasi

Membran	Lama Radiasi (menit)	Fluks (L/m ² -jam)	
		Air	Susu kedelai
PSF	-	39,03	2,547
PSF-g 1	5	29,397	0,690
PSF-g 2	10	31,09	2,516
PSF-g 3	15	38,22	7,143

Keterangan: semua jenis membran yang termodifikasi dilakukan menggunakan asam akrilat 2,5%

Hasil tersebut menunjukkan bahwasanya nilai fluks air dan fluks susu kedelai untuk membran termodifikasi lebih rendah dibandingkan membran tanpa modifikasi (lama radiasi 5 dan 10 menit). Hal ini menunjukkan bahwa waktu radiasi grafting sampai 10 menit belum cukup untuk terjadi proses grafting, bahkan dimungkinkan justru terjadi penutupan

pori membran oleh partikel asam akrilat. Adanya penutupan ini mengakibatkan penurunan fluks pada membran. Waktu radiasi 15 menit menunjukkan nilai fluks yang lebih tinggi dibanding fluks membran yang tidak termodifikasi. Hal ini menunjukkan proses grafting telah terjadi. Waktu radiasi ini selanjutnya dipakai sebagai waktu optimum yang akan digunakan untuk mengetahui konsentrasi optimum radiasi secara UV-Fotografting.

Optimasi Konsentrasi Asam Akrilat

Hasil yang diperoleh dari optimasi konsentrasi asam akrilat yang dipakai sebagai monomer untuk proses UV-fotografting adalah bahwasanya konsentrasi asam akrilat tidak banyak memberikan perubahan pada fluks air. Tetapi tidak demikian pada perubahan fluks susu kedelai, dimana terjadi peningkatan yang berarti pada nilai fluksnya. Fenomena ini disebabkan dalam molekul protein terdapat bagian hidrofobik yang dapat berinteraksi kuat dengan membran hidrofobik seperti polisulfon, adanya gugus hidrofilik dari hasil grafting dengan asam akrilat akan mengurangi interaksi gugus hidrofobik protein, akibatnya akan meningkatkan fluks membran pada larutan protein, dalam hal ini susu kedelai. Secara lebih lengkap pengaruh konsentrasi asam akrilat terhadap nilai fluks tertera pada tabel 2.

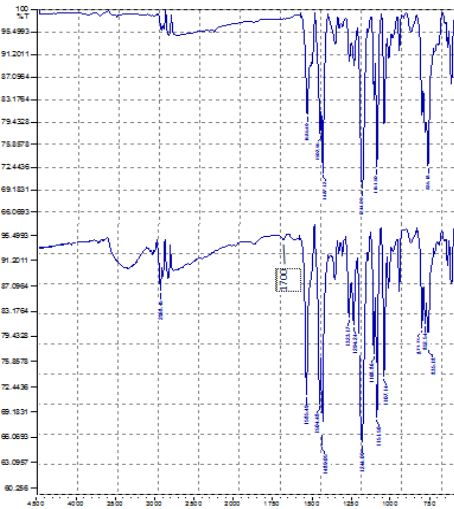
Tabel 2. Fluks air dan susu kedelai pada variasi konsentrasi asam akrilat

Membran	Konsentrasi (%)	Fluks (L/m ² -jam)	
		Air	Susu kedelai
PSF	-	45,86	2,547
PSF-g 1	1	44,77	3,713
PSF-g 2	2,5	42,66	5,203
PSF-g 3	5	43,68	8,60

Karakterisasi Membran PSF termodifikasi

Hasil Analisis Gugus Fungsi

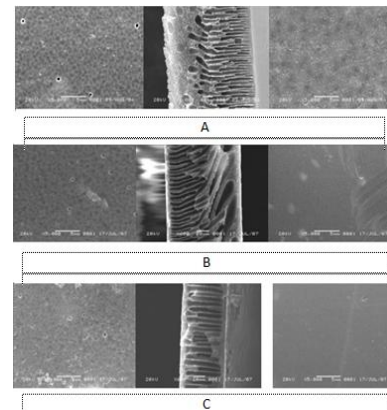
Adanya perubahan struktur kimia akibat radiasi sinar UV, dapat diamati pada gambar 1. Adanya puncak pada bilangan gelombang 1700 cm⁻¹ pada spektra polisulfon termodifikasi asam akrilat 2,5% menunjukkan adanya gugus karbonil dari asam akrilat. Hasil analisis gugus fungsi ini mendukung hasil uji fluks air dan susu kedelai yang menunjukkan adanya peningkatan fluks akibat modifikasi secara grafting pada membran.



Gambar 1. Spektra PSF tanpa grafting (atas) tergrafting asam akrilat 2,5% (bawah)

Hasil Analisis Morfologi Membran

Analisis morfologi ini meliputi struktur permukaan dan penampang lintang membran. Struktur morfologi membran tertera pada gambar 2.



Gambar 2. Penampang bawah, samping, atas; A. Polisulfon tanpa modifikasi; B. polisulfon termodifikasi Asam akrilat 2,5%; C. polisulfon dengan fouling protein

Berdasarkan struktur permukaannya, bahwa permukaan bagian bawah membran dari semua gambar (gambar 2) menunjukkan pola yang sama, demikian juga dengan permukaan bagian atasnya. Ditinjau dari ukuran porinya permukaan bawah menunjukkan ukuran pori yang lebih besar dibanding permukaan atas.

Hasil ini didasarkan pada proses pembentukan fasa padat pada pembentukan membran secara fasa inversi. Dalam hal ini, permukaan bawah membran adalah bagian yang bersentuhan dengan cetakan kaca sehingga ketika terjadi difusi pelarut akan naik ke atas untuk berdifusi dengan non pelarut. Sedangkan permukaan atas adalah bagian yang bersentuhan langsung dengan non pelarut sehingga ketika terjadi proses difusi pelarut begitu cepat meninggalkan matriks polimer sehingga menghasilkan pori yang lebih rapat.

Dalam analisis juga ingin diketahui perubahan morfologi membran yang telah termodifikasi secara UV-fotografiting dan perubahan membran setelah digunakan dalam susu kedelai. Morfologi dari membran yang telah termodifikasi tidak menunjukkan perbedaan yang berarti baik itu pada permukaan maupun penampang lintangnya. Secara fisik perbedaan memang ada, dimana membran termodifikasi lebih terlihat mengkilap dibanding membran yang tidak termodifikasi.

Membran yang telah digunakan pada susu kedelai (gambar 7) menunjukkan telah terjadi perubahan baik itu pada permukaan maupun penampang lintangnya. Pada kedua bagian ini terlihat lebih buram dibanding dengan membran yang tidak termodifikasi. Bintik-bintik pada permukaan menunjukkan adanya fouling oleh partikel-partikel protein.

Hasil Analisis Sudut Kontak

Analisis ini menunjukkan bahwa terjadi penurunan sudut kontak dengan naiknya asam akrilat yang dipergunakan untuk proses grafting. Hasil lebih lengkap tertera pada tabel 3.

Tabel 3. Pengukuran sudut kontak membran

Jenis Membran	2θ
PSF	75
PSF grafting asam akrilat 2,5%	63
PSF grafting asam akrilat 5 %	59,5

Penurunan sudut kontak ini berkaitan dengan terjadinya grafting polisulfon oleh asam akrilat. Masuknya gugus akrilat ke dalam rantai polisulfon mengakibatkan membran polisulfon lebih bersifat hidrofilik. Peningkatan hidrofilisitas juga diperoleh dari konsentrasi asam akrilat yang meningkat, hal ini karena jumlah gugus akrilat yang masuk ke rantai polimer juga meningkat. Peningkatan

hidrofilisitas ini juga mendukung data fluks air, susu kedelai dan spektra FTIR diatas.

Hasil Uji Kelayakan Membran pada Susu Kedelai

Membran hasil optimasi dengan variabel lama radiasi dan konsentrasi asam akrilat selanjutnya digunakan untuk uji kelayakannya untuk proses filtrasi susu kedelai. Hasil uji fouling ditunjukkan pada tabel 4.

Tabel 4. Hasil Uji parameter Fouling membran

Membran	J ₀	J _p	J _l	d	e	f
PSF	20,4	2,55	5,60	0,875	0,150	0,725
PSF G-5	23,5	6,16	16,8	0,736	0,454	0,283

Keterangan:

a = fluks air, b = fluks susu kedelai, c = fluks air setelah dipergunakan untuk susu kedelai, d = total fluks yang hilang, e = fluks yang hilang akibat adsorptif fouling dan polarisasi konsentrasi yang bersifat reversibel, f = fluks yang hilang akibat adsorpsi protein dan agregatnya yang bersifat irreversibel

Total fluks yang hilang akibat fouling menunjukkan bahwa membran termodifikasi secara UV-fotografiting memiliki nilai (0,736) yang lebih kecil dibanding membran tanpa modifikasi (0,875). Hal yang lebih penting lagi adalah fluks yang hilang akibat fouling yang bersifat irreversibel untuk membran termodifikasi jauh lebih kecil (0,283) dibandingkan dengan membran tanpa modifikasi (0,725). Hal ini menunjukkan bahwa sifat hidrofilisitas membran mampu mengurangi fouling akibat adsorpsi protein dan agregatnya.

Selain karakter fluks juga diuji permselektifitas membran terhadap protein. Tabel 5 dibawah ini menunjukkan perbandingan membran termodifikasi dan tanpa modifikasi ditinjau dari nilai persen rejeksinya terhadap larutan protein.

Tabel 5. Hasil uji permselektifitas membran tanpa dan yang termodifikasi

Membran	C _R (%)	C _P (%)	Rejeksi (%)
PSF	3,103	0,207	93,22
PSF G	2,896	0,166	94,27

Keterangan. CR= konsentrasi protein dalam retentat, CP= konsentrasi protein dalam permeat

Hasil rejeksi dari membran termodifikasi dan tanpa modifikasi menunjukkan perbedaan yang tidak berarti. Keduanya memberikan permselektifitas yang baik untuk larutan protein. Dengan demikian perlakuan modifikasi membran PSF secara grafting mampu meningkatkan kinerja membran khususnya untuk larutan protein ditinjau dari nilai fluks dan perselektifitasnya.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian pada tahun kedua ini, diperoleh beberapa kesimpulan antara lain:

- Telah berhasil dimodifikasi membran polisulfon (PSF) secara UV-fotografting.
- Kondisi optimum untuk grafting membran pada konsentrasi asam akrilat 5% dengan waktu radiasi 15 menit.
- Kinerja membran (fluks dan *permselektifitas*) hasil modifikasi secara UV-fotografting lebih baik dibanding membran tanpa modifikasi.
- Membran termodifikasi mempunyai kemampuan mengurangi tingkat fouling secara berarti pada membran tanpa modifikasi.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih disampaikan pada DIRJEN DIKTI, DEPDIKNAS atas dukungan dana bagi penelitian ini melalui dana Hibah Penelitian.

DAFTAR PUSTAKA

- Cheryan, Munir. 1986. *Ultrafiltration Handbook*. Lancaster-Basel: Technomic Publishing Co., Inc.
- Hegener, Paul. 1997. *Protein Fouling of Microfiltration and Ultrafiltration Membranes*. <http://www.rpi.edu/dept/chem-eng/Biotech-Environ/Membranes/mainpage/htm>
- Jönson, Catharina & Ann-Sofi Jönson. 1995. Influence of the Membrane Material on the Adsorptive Fouling of Ultrafiltration Membranes. *J. Membr. Sci* 108: 79-87.
- Kaeselev, B., Pieracci, J. and Belfort, G. 2001. Photoinduced Grafting on Ultrafiltration Membranes: Comparison of Poly(ether sulfone) and Poly(sulfone). *J. Membr. Sci* 194: 245-261.
- Mulder, M., 1996: *Basic Principles of Membrane Technology*, 2nd edition. Germany: Kluwer Academic Publisher.
- Piluharto, Bambang. 2001. *Tesis: Studi Awal Penggunaan Nata de Coco sebagai Membran Ultrafiltrasi*. Bandung: Institut Teknologi Bandung.
- Yamagishi, H., Crivello, J. V. and Belfort, G. 1995. Development of a Novel Photochemical Technique for Modifying Poly(arylsulfone) Ultrafiltration Membranes. *J. Membr. Sci* 105: 237-247.