



PEMBUATAN ASIMETRIK MEMBRAN UNTUK PENGOLAHAN AIR : PENGARUH WAKTU PENGUAPAN TERHADAP KINERJA MEMBRAN

Ardian Dwi Yudhistira, Fajar Budi Iswanto, Tutuk D. Kusworo ^{*)}

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro
Jln. Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang, 50239, Telp/Fax: (024)7460058

Abstrak

Membran merupakan teknologi terbaru di dalam pengolahan air. Asimetrik membran adalah salah satu jenis membran yang mempunyai ukuran pori yang berbeda antara bagian permukaan dan bagian bawah. Pori bagian atas yang tipis dengan ukuran pori kecil berfungsi sebagai penyaring, sedangkan lapisan bawah dengan ukuran pori yang lebih besar berfungsi sebagai penunjang kekuatan mekanik membran. Dengan struktur yang demikian, membran asimetrik dapat menghasilkan fluks lebih tinggi dibanding membran simetrik. Selain itu pada proses pembuatannya variabel waktu penguapan menjadi penting karena dapat memperbesar fluks. Oleh karena itu, pada penelitian ini dilakukan pembuatan membran asimetrik untuk pengolahan air dengan waktu penguapan sebagai variabel berubahnya. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk membuat asimetrik membran dengan menggunakan polimer selulosa asetat, untuk mengetahui pengaruh waktu penguapan terhadap struktur morfologi dan kinerja membran asimetrik. Membran dibuat dengan metode inversi fasa dengan variasi waktu penguapan 10, 15 dan 25 detik. Komposisi membran terdiri dari 23% CA, 5 % PEG, dan 1% Aquades. Karakterisasi membran meliputi fluks, rejeksi, FTIR dan analisa morfologi dengan menggunakan SEM. Fluks dan rejeksi diukur dengan menggunakan air payau sebagai umpan. Membran dengan kinerja optimum diperoleh pada komposisi 23% CA, 5% PEG, 1% Aquades pada waktu penguapan 25 detik dengan karakterisasi fluks $4,465 \text{ L.M}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$, dan rejeksi NTU 92%, rejeksi TDS 85% dan rejeksi Ca 81%. Hasil uji FTIR menunjukkan senyawa dengan gugus -OH, C=O, CH₃ - COOH, C-O-C ether terdapat di dalam membran dan waktu penguapan solvent berpengaruh pada pergeseran panjang gelombang. Hasil analisa SEM dapat diketahui bahwa membran yang dihasilkan berjenis asimetrik membran.

Kata kunci : asimetrik membran, selulosa asetat, waktu penguapan, air payau.

Abstract

Membrane is the newest technology on water purification. Asymmetric membrane is one type of membrane that has a different pore size between surface (dense layer) and bottom layer. Surface layer has a very thin dense skin layer which use for filter, and bottom layer with a bigger pore size that use for support media. With such a structure, an asymmetric membrane can produce a higher flux than symmetric membrane. In membrane fabrication process, evaporation time becomes important because it can increase flux. Therefore, in this research will be assessed the effect of evaporation time as a variable. The purposes of this research are to make an asymmetric membrane using cellulose acetate polymers, to determine the effect of evaporation time toward morphology structure and membrane performance. Membrane was fabricated by phase inversion method with a variation of evaporation time 10, 15, and 25 second. Membrane composition consist of 23% CA, 5% PEG, and 1% tap water. Membrane was characterized by flux, rejection, and morphology analysis using SEM. Flux and rejection were measured using brackish water as a feed. The result of FTIR test, the membrane consist of the functional group -OH, C=O, CH₃ - COOH, C-O-C ether and evaporation time of solvent make a different in absorption of diagnostic peak frequency. The result of SEM analysis, Asymmetric membrane was produced in this research. Membranes with optimum performance was obtained on the composition of 23% CA, 5% PEG,

^{*)} Penulis Penanggung Jawab (Email: tutukjoko@yahoo.com)

1% tap water, and 25 second evaporation time with flux 4,465 L.M².h⁻¹.bar⁻¹, and percent rejection NTU 92%, percent rejection TDS 85%, and percent rejection Ca 81%,

Keywords: *asymmetric membrane; cellulose acetate membrane; evaporation time; brackish water.*

1. Pendahuluan

Teknologi membran adalah teknologi terbaru dalam pengolahan air karena kegunaannya yang strategis, berhubungan dengan proses pemisahan, pemurnian, dan pemekatan. Teknologi ini juga menggunakan energi yang lebih hemat karena tidak menggunakan suhu operasional yang tinggi, bersifat spesifik, desain, dan konstruksi untuk sistem dengan skala kecil, peralatannya modular sehingga mudah di-*scale up*, serta termasuk teknologi yang bersih karena relatif tidak menghasilkan limbah dan prosesnya dapat digabung dengan proses pemisahan yang lain.

Asimetrik membran merupakan salah satu jenis membran yang paling banyak diaplikasikan dalam proses pengolahan air. Fluks yang dihasilkan dari kinerja asimetrik membran lebih tinggi dari membran simetrik karena lapisan dense dari membran asimetrik lebih tipis dari membran simetrik. Hal inilah yang menjadi dasar membran asimetrik banyak digunakan dalam aplikasi pengolahan air (Ren dan Wang, 2011). Waktu penguapan solvent di dalam proses pembuatan membran dengan teknik inversi fasa menjadi sangat penting untuk diperhatikan. Perbedaan waktu penguapan solvent dapat menghasilkan kinerja membran yang berbeda pula.

Pada penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Bhongsuwan dkk, 2008 dalam pembuatan membran nanofiltrasi dengan waktu penguapan solvent yang berbeda dapat diketahui bahwa perbedaan waktu penguapan solvent selama 40 detik dapat menaikkan selektivitas membran. Penurunan flux permeat membran NF yang besar pada kisaran waktu penguapan solvent yang relative singkat selama 40 detik, menunjukkan waktu penguapan solvent menjadi salah satu variabel penting dalam pembuatan membran. Oleh karena itu, perlu dilakukan penelitian lebih lanjut untuk mendapatkan waktu penguapan yang menghasilkan kinerja membran yang optimal.

2. Bahan dan Metode Penelitian

2.1. Bahan dan Peralatan

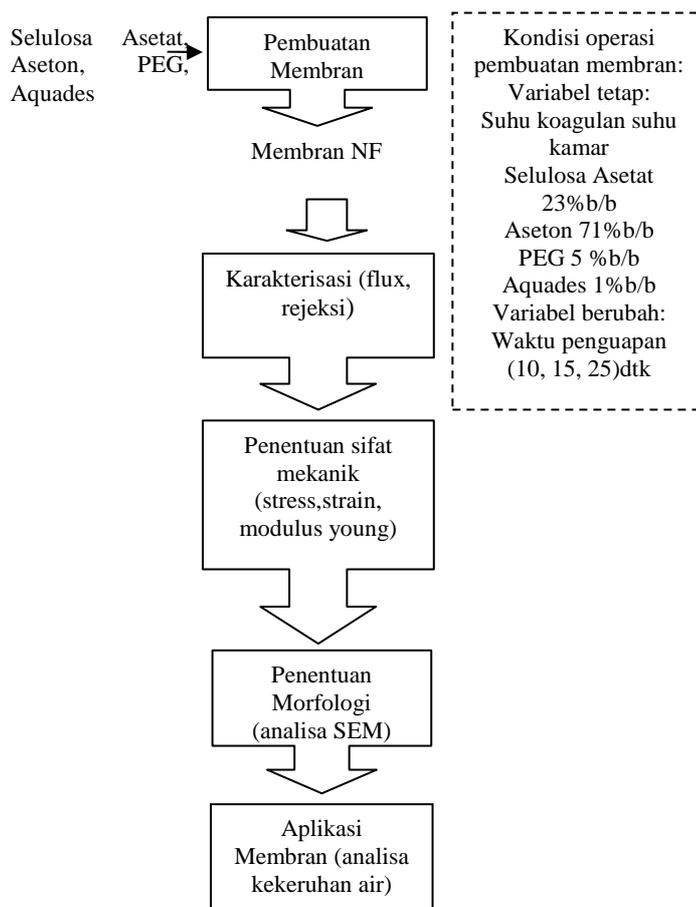
Bahan yang digunakan adalah selulosa asetat standart dari Merck, larutan NaOH (teknis), akuades (teknis), dimetil formamida, aseton, air payau (teknis), natrium azida 1%, Ca(OH)₂ (teknis), PEG (polietilen glikol).

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah gelas beker, gelas ukur, labu erlenmeyer bertutup, pengaduk, pipet tetes, *stopwatch*, turbidimeter, TDS meter, mikrometer, pengaduk magnetik, pelat kaca, bak koagulasi, *casting knife*, *permeability cell*, *fourier transform infrared* (FTIR), peralatan SEM tipe JEOL JSM-6360 LA, dan sel filtrasi dead end

2.2. Metode Penelitian

Pada Tahapan Pembuatan Membran, larutan dope dibuat terlebih dahulu dengan cara melarutkan polimer dengan pelarut aseton di dalam erlenmeyer bertutup. Ketika polimer terlarut sempurna, dilakukan penambahan PEG yang dilanjutkan penambahan aquades. Setelah semua bahan tercampur sempurna sesuai variabel, kemudian larutan dope didiamkan selama 1 hari untuk menghilangkan gelembung yang menyebabkan *pin hole* ketika proses pencetakan. Membran dicetak di atas plat kaca dengan menggunakan *casting knife* dan dibiarkan dengan variasi waktu penguapan 10, 15, dan 25 detik. Setelah itu plat kaca dimasukkan ke dalam bak koagulasi yang berisi aquades bersuhu ruangan selama 1 hari. Kemudian membran dipotong sesuai ukuran sel filtrasi untuk karakterisasi fluks dan rejeksi.

Berikut akan disajikan diagram alir penelitian.



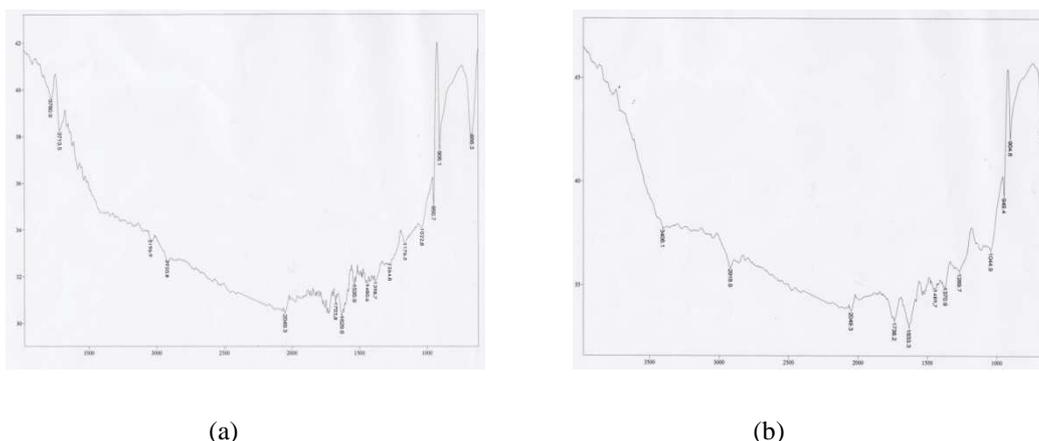
Gambar 2.1. Diagram Alir

3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Pengaruh waktu penguapan terhadap karakterisasi FTIR

Analisa FTIR (Fourier Transform Infrared) pada membran digunakan untuk mengetahui adanya senyawa yang terdapat di dalam membran. Pada Gambar 3.1 (a) dan Gambar 3.1 (b) dapat dilihat bahwa membran memiliki gugus $-OH$, $C=O$, CH_3 , $-COOH$, dan $C-O-C$ ether yang ditunjukkan dengan panjang gelombang yang ada pada Tabel 3.1. Pada Tabel 3.1 dapat dilihat bahwa terjadi pergeseran panjang gelombang senyawa kimia pada waktu penguapan 15 dan 25 detik. Terjadinya pergeseran panjang gelombang tersebut menandakan bahwa waktu penguapan berpengaruh kepada struktur morfologi membran. Pada absorbansi membran selulosa asetat dengan waktu penguapan 25 detik pada bilangan gelombang $1269,7\text{ cm}^{-1}$ memiliki luasan yang lebih besar dibandingkan pada absorbansi membran selulosa asetat dengan waktu penguapan 15 detik pada bilangan gelombang $1264,8\text{ cm}^{-1}$. Pada Tabel 3.3, dapat dilihat bahwa rejeksi membran dengan waktu penguapan 25 detik menunjukkan hasil yang lebih baik daripada waktu penguapan 15 detik. Hal ini menunjukkan bahwa pada waktu penguapan 25 detik memiliki laju membran yang optimal.

Berikut hasil karakterisasi membran dengan *Fourier Trans-form Infrared* (FTIR)



Gambar 3.1. Absorbansi Membran Selulosa Asetat dengan Waktu Penguapan (a) 15 detik dan (b) 25 detik

Tabel 3.1. Senyawa pada Grafik Absorbansi Membran Selulosa Asetat dengan Waktu Penguapan 15 dan 25 detik

No	Panjang Gelombang (cm ⁻¹)		Senyawa Kimia
	Waktu Penguapan 15 detik	Waktu Penguapan 25 detik	
1	2920.8 ; 3196.9	2918.9 ; 3406,1	- OH
2	1629.6 ; 1703,8	1633.3 ; 1738.2	C=O
3	1398.7 ; 1480.6	1370.9 ; 1489,7	CH ₃
4	1264.8	1269,7	- COOH
5	1022,8	1044.9	C – O – C Ether

3.2. Karakterisasi Morfologi Membran dengan SEM (*Scanning Electron Microscopy*)

SEM (*Scanning Electron Microscopy*) dapat digunakan untuk mengetahui struktur morfologi membran. Hasil dari uji ini berupa foto kenampakan permukaan dan melintang membran dengan menggunakan mikroskop elektron (mulder, 1996). Dalam penelitian ini, dilakukan analisa SEM untuk dua membran dengan variasi waktu penguapan 15 dan 25 detik yang memiliki kinerja optimum.

Analisa SEM menunjukkan bentuk dan perubahan atau morfologi permukaan dari sampel yang dianalisis. Pada prinsipnya bila terjadi perubahan suatu bahan misalnya perubahan struktur permukaan, maka bahan tersebut cenderung mengalami perubahan energi. Energi yang telah berubah tersebut dapat dipancarkan, dipantulkan, dan diserap serta diubah bentuknya menjadi fungsi gelombang elektron yang dapat ditangkap dan dibaca hasilnya (mumpuni, 2011).

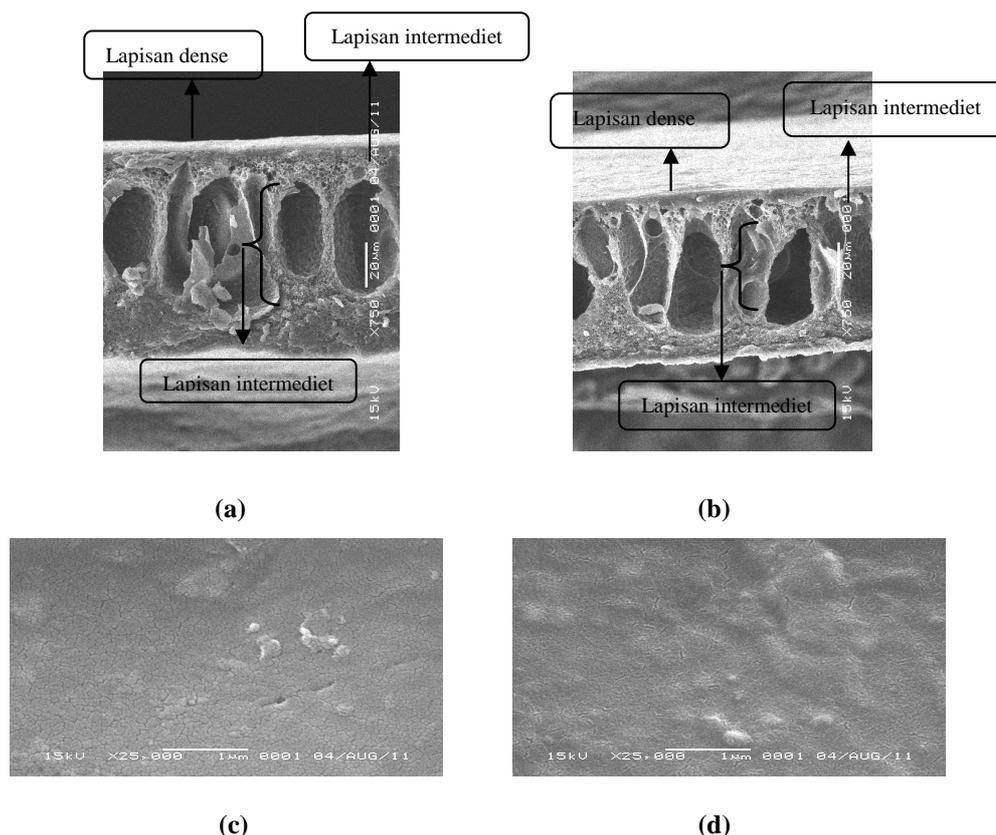
Pada penelitian ini dapat dihasilkan membran asimetrik dari polimer selulosa asetat dengan metode inversi fasa yang ditunjukkan dari hasil analisa SEM pada Gambar 3.2 (a) dan (b) Pada gambar tersebut terlihat jelas terdapat tiga lapisan yaitu lapisan dense yang berada pada permukaan atas membran yang berfungsi sebagai lapisan selektif, lapisan intermediet yaitu lapisan yang berada diantara lapisan dense dan lapisan penyangga yang berfungsi sebagai penyangga mekanik membran.

Dari Gambar 3.2 (a) dan (b) dengan perbesaran 750 kali terlihat pada kedua membran terdapat rongga berbentuk seperti jari (*finger-like macrovoid*). Fenomena terbentuknya *finger-like macrovoid* umum terjadi pada asimetrik membran karena cairan dengan viskositas tinggi pada membran telah tergantikan oleh cairan dengan viskositas rendah sehingga terbentuk rongga berbentuk jari / *finger-like macrovoid* (Ren dan Wang, 2011). Terbentuknya macro-void dapat menurunkan kekuatan mekanik membran (Ren dan Wang,

2011). Jadi dengan dengan lebih kecilnya *macrovoid* yang terbentuk maka kekuatan mekanik membran yang diukur dengan nilai *modulus young* akan lebih besar nilainya.

Dari Gambar 3.2 (c) dan (d) dengan perbesaran 25.000 kali terlihat perbedaan yaitu membran yang dihasilkan dari waktu penguapan 25 detik terlihat lebih halus dari membran dengan waktu penguapan 15 detik serta pada pada waktu penguapan 25 detik terlihat lapisan dense yang terbentuk lebih tebal karena waktu penguapan yang lebih lama memberikan kesempatan skin lapisan atas untuk berikatan sehingga terbentuk lapisan dense yang lebih tebal dan dapat berakibat pada meningkatnya rejeksi dan penurunan fluks. Lapisan dense yang lebih tebal juga akan meningkatkan kekuatan mekanik membran yang dapat diketahui dari nilai *modulus young* yang lebih.

Berikut gambar hasil karakterisasi SEM membran,



Gambar 3.2. Penampang Melintang Membran (a) 15 detik, (b) 25 detik, dan Penampang Permukaan Membran (c) 15 detik, (d) 25 detik.

3.3. Pengaruh Waktu Penguapan Pelarut Terhadap Fluks Membran.

Pengukuran karakterisasi fluks membran dilakukan dengan alat filtrasi dead end untuk mengukur laju alir permeat membran per satuan luas per satuan waktu. Membran yang sudah dipotong dengan diameter 3,7 cm dipasang pada alat filtrasi dead end, kemudian dilakukan proses kompaksi dengan menggunakan akuades samapai didapat volume permeat yang konstan tiap satuan waktu. Proses kompaksi dilakukan dengan tujuan agar diperoleh data fluks yang konstan. Setelah proses kompaksi selesai, dilakukan pengukuran fluks membran tiap 10 menit sampai 30 menit dengan menggunakan sampel air payau. Luas membran sebesar $10,75 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$ dengan jari-jari masing-masing membran 1,85 cm, tekanan operasi 5 bar.

Pengukuran fluks membran asimetrik dengan variasi komposisi membran 23% selulosa asetat, 5% PEG cair, 1% penambahan air dan waktu penguapan pelarut 25 detik didapatkan data fluks sebesar $4,465 \text{ L.M}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$. Dibawah ini disajikan data-data fluks untuk variasi waktu penguapan yang lain.

Berikut data hasil pengukuran fluks membran yang disajikan pada Tabel 3.2.

Tabel 3.2. Data Pengukuran Fluks Membran dengan Variasi Komposisi Membran 23 % Selulosa Asetat, 5% PEG Cair, 1% Akuades, dan Variasi Waktu Penguapan Pelarut 10, 15, dan 25 Detik

Variasi Waktu Penguapan (Detik)	Volume Permeate per 10 menit (ml)		Flux (L.M ² .h ⁻¹ .bar ⁻¹)	Flux Rata-rata
10	V1	6	6,697674	6,325
	V2	5,5	6,139535	
	V3	5,5	6,139535	
15	V1	5,5	6,139535	5,581
	V2	5	5,581395	
	V3	4,5	5,023256	
25	V1	4	4,465116	4,465
	V2	4	4,465116	
	V3	4	4,465116	

Dari Tabel 3.2. menunjukkan bahwa seiring semakin lamanya waktu penguapan fluks yang dihasilkan semakin sedikit. Penurunan fluks ini dikarenakan pori membran yang terbentuk semakin kecil atau *dense*. Terlebih lagi lapisan ini akan menghambat kecepatan pertukaran sisa solvent dan non solvent melalui permukaan membran selama proses imersi di dalam bak koagulasi berlangsung. Fenomena inilah yang menyebabkan terbentuknya membran dengan ukuran pori yang lebih kecil yang akhirnya menghasilkan fluks yang lebih kecil (Li dkk., 2009 dan Soroko dkk., 2011)

Pada data pengukuran fluks, dapat dilihat bahwa semakin lama waktu yang dibutuhkan larutan umpan untuk melewati membran, nilai fluks semakin kecil. Hal ini dikarenakan terjadinya *fouling* pada permukaan membran, yaitu deposisi padatan tersuspensi atau padatan terlarut pada permukaan membran, pada mulut atau di dalam pori-pori membran yang mengakibatkan penurunan kinerja membran.

3.4. Pengaruh Waktu Penguapan Pelarut Terhadap Rejeksi Membran

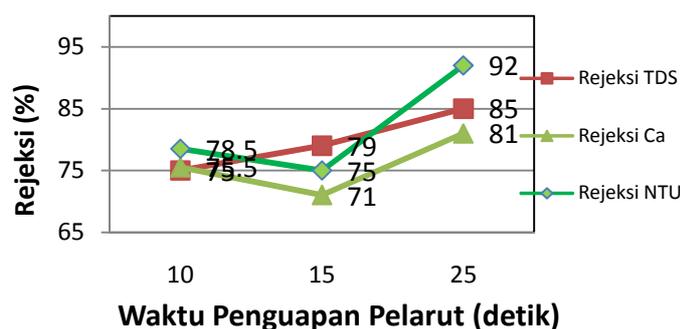
Pengukuran rejeksi membran dilakukan secara bersamaan dengan pengukuran fluks membran yaitu menggunakan sel filtrasi *dead end*. Sedangkan umpan yang dilewatkan membran adalah sampel air payau. Untuk pengukuran rejeksi, air payau sebelum dan sesudah dilewatkan membran diukur derajat kekeruhannya dengan menggunakan turbidimeter, diukur TDS terlarut dengan TDSmeter, dan diukur kadar Ca²⁺ dengan titrasi substitusi. Pengukuran kadar Ca²⁺ didasarkan pada kemampuan membran nanofiltrasi yang hanya dapat merejeksi sampai sebatas ukuran ion bivalen seperti Ca²⁺ dan Mg²⁺ dengan rentang berat molekul 200-5000 (Ren dan Wang, 2011).

Selektivitas membran dinyatakan dalam koefisien rejeksi, yaitu kemampuan membran meloloskan spesi tertentu dan menahan spesi yang lain. Pengukuran rejeksi membran untuk selulosa asetat dengan variasi komposisi membran 23% selulosa asetat, 5% PEG cair, 1% aquades dan waktu penguapan pelarut 25 detik didapatkan rejeksi NTU sebesar 92%, rejeksi TDS sebesar 85% dan untuk uji rejeksi ion Ca sebesar 81%. Dibawah ini disajikan data-data rejeksi untuk variasi waktu penguapan yang lain.

Berikut data hasil pengukuran rejeksi membran yang disajikan pada Tabel 3.3.

Tabel 3.3. Data Pengukuran Rejeksi Membran dengan Variasi Waktu Penguapan Pelarut 10, 15, dan 25 Detik.

Waktu Penguapan Pelarut (detik)	Rejeksi NTU (%)	Rejeksi TDS (%)	Rejeksi Ca (%)
10	78,5%	75%	75,5%
15	75%	79%	71%
25	92%	85%	81%



Gambar 3.3. Grafik antara Rejeksi Membran pada Tiap Variasi Waktu Penguapan Pelarut 10, 15 dan 25 Detik

Dari Tabel 3.3 dan Gambar 3.3 dapat dilihat bahwa nilai rejeksi meningkat seiring dengan semakin lamanya waktu penguapan. Hal ini dikarenakan waktu penguapan berpengaruh pada semakin kecil pori membran yang terbentuk sehingga data rejeksi yang didapat semakin besar. Semakin kecil ukuran pori semakin tinggi nilai selektivitasnya (Mulder, 1996).

3.5. Karakterisasi Sifat Mekanik Membran dengan Uji Tarik

Membran dengan kualitas tinggi adalah membran dengan sifat mekanik yang tinggi. Pada penelitian ini, pengukuran sifat mekanik membran dilakukan dengan uji tarik menggunakan alat *Texture Analyzer*. Berikut hasil karakterisasi sifat mekanik dengan uji tarik disajikan pada Gambar 3.4.



Gambar 3.4. Grafik Nilai *Modulus Young* pada Tiap Variasi Waktu Penguapan Pelarut 10, 15, dan 25 Detik.

Dari Gambar 3.4. menunjukkan bahwa waktu penguapan pelarut berpengaruh besar pada kekuatan mekanik membran. Seiring semakin lamanya waktu penguapan akan didapatkan membran dengan kekuatan mekanik yang lebih besar. Hal ini dikarenakan pada waktu penguapan yang lebih lama akan terbentuk membran dengan pori-pori yang lebih rapat akibat peningkatan konsentrasi polimer pada lapisan *dense*. Selain itu, peningkatan konsentrasi polimer juga mengakibatkan membran menjadi bertambah tebal. Semakin tebal membran maka nilai *Modulus Young* semakin tinggi karena semakin tebal membran akan semakin sulit untuk rusak, kekuatan antar polimer semakin kuat sehingga tidak mudah untuk diputuskan. Selain itu pada hasil analisa SEM dapat diketahui bahwa *finger-like macrovoid* yang terbentuk pada membran dengan waktu penguapan 25 detik lebih kecil dibanding pada membran dengan waktu penguapan 10 detik. *finger-like macrovoid* dengan ukuran yang lebih besar akan menurunkan kekuatan mekanik membran sehingga akan didapat nilai *Modulus Young* yang lebih kecil.

4. Kesimpulan

Dari hasil penelitian yang dilakukan terhadap membran selulosa asetat dengan perbedaan waktu penguapan dapat disimpulkan antara lain:

1. Dari uji FTIR dapat diketahui senyawa yang terdapat di dalam membran antara lain gugus –OH, C=O, CH₃, –COOH, C-O-C ether. Dari gugus fungsi yang muncul terdapat pergeseran panjang gelombang akibat perbedaan waktu penguapan. Pada variasi waktu penguapan 25 detik memiliki luasan area yang paling luas pada gugus –COOH yang berakibat pada meningkatnya nilai rejeksi.
2. Dari hasil analisa SEM dapat diketahui bahwa membran selulosa asetat yang dihasilkan yaitu membran asimetrik serta dapat diketahui pula bahwa waktu penguapan yang semakin lama, lapisan skin permukaan membran semakin halus.
3. Membran dengan komposisi 23% selulosa asetat, 5% PEG cair, 1% aquades dan waktu penguapan 25 detik menghasilkan kinerja optimal yaitu: nilai fluks 4,465 L.M⁻².h⁻¹.bar⁻¹, rejeksi NTU sebesar 92%, rejeksi TDS sebesar 85%, dan rejeksi Ca²⁺ sebesar 81%.
4. Waktu penguapan berpengaruh terhadap pembentukan pori permukaan membran yang semakin kecil yang mengakibatkan nilai fluks semakin kecil dengan nilai rejeksi yang semakin besar.
5. Dari hasil uji tarik dapat diketahui bahwa pada waktu penguapan 10, 15, dan 25 detik dihasilkan nilai *modulus young* 7,788; 10,341; 12,433 N/cm². Hal ini menunjukkan bahwa pada waktu penguapan yang lebih besar akan didapatkan membran dengan ketahanan mekanik yang lebih tinggi.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Laboratorium Separasi atas kontribusinya sebagai tempat penelitian ini.

Daftar Pustaka

- Bhongsuwan, D. and T. Bhongsuwan. 2008. *Preparation of Cellulose Acetate Membranes For Ultra-Nano-Filtrations*: Kasetsart J.(Nat.Sci) 42:311-317.
- Ismail, A.F, A. R. Hassan, and N. B. Cheer. 2002. *Effect of Shear Rate on The Performance of Nanofiltration Membrane For Water Desalination* : Songklanakarin J. Sci. Technol. Hlm. 879-889.
- Li, G., B. Tang, and P. Wu. 2009. *An Experimental Investigation of Evaporation Time and The Relative Humidity On A Novel Positively Charge Ultrafiltration Membrane Via Dry-Wet Phase Inversion* : Elsevier. Journal of Membrane Science 326 (2009) 168-177.
- Mulder, M. (1996). *Basic Principles of Membrane Technology*. Netherland: Kluwer Academic
- Mumpuni, Asih Pratiwi. 2011. *Pembuatan Membran Komposit Pervaporasi Berbasis Polyether Sulfone-Biopolimer Untuk Dehidrasi Bioethanol*. Universitas Diponegoro
- Ren, Jizhong dan Rong Wang. 2011. *Preparation of Polymeric Membranes* : Handbook of Environmental Engineering : Membrane and Desalination Technology. Vol. 13: 47-100.
- Soroko, I., M. Makowski, F. Spill, and A. Livingston. 2011. *The Effect of Membrane Formation Parameters on Performance of Polyimide Membrane For Organic Solvent Nanofiltration (OSN). Part B : Analysis of Evaporation Step and The Role of Co-Solvent*: Elsevier. Journal of Membrane Science (2011) 163-171.