



Konsep Dasar Proses Pembuatan Membran Berpori dengan Metode *Non-Solvent Induced Phase Separation* - Penentuan *cloud point* dan diagram tiga fasa

Nasrul Arahman

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Syiah Kuala
Jl. Tgk. Syech Abdurrauf 7 Darussalam Banda Aceh 23111
Email : nasrular@unsyiah.ac.id

Abstract

Application of membrane technology for separation processes has been an efficient optional to produce a high quality of separation product. This process has been widely using in many field of industry. Therefore, knowledge of this membrane preparation is important for controlling the pore size of resulted membrane. This paper explained the basic concept of membrane preparation via non-solvent induced phase separation (NIPS) process by immersion precipitation. The effect of concentration of polyethersufone on the formation of cloud point of dope solution in N-methylpirrolidone was investigated. Two kinds of non-solvent as water and ethanol were used in order to study phase separation mechanism of polymer solution. Base on the amount of non-solvent of water and ethanol needed for cloud point formation, the ternary phase diagram can be performed. The experimental result indicated constant concentration of polyethersulfone, amount of ethanol needed was higher than water to obtain cloud point formation of polymer solution.

Keywords: cloud point of polymer solution, immersion precipitation, membrane preparation

1. Pendahuluan

Teknologi membran telah tumbuh dan berkembang secara besar-besaran dalam aplikasinya untuk pengolahan air bersih maupun air limbah. Beberapa keuntungan pemanfaatan membran untuk pengolahan air adalah: sifat membran yang sangat bervariasi dan dapat disesuaikan sesuai peruntukan, pemisahan dapat dilakukan secara berkesinambungan, dapat dengan mudah dikombinasikan dengan proses yang lain (*hybrid processing*), dan secara umum membutuhkan energi yang rendah (Pinnau dan Freeman, 2000; Madaeni, 1999). Disamping beberapa keunggulan, teknologi membran juga mempunyai kelemahan, yaitu mudahnya terbentuk polarisasi konsentrasi atau lazimnya disebut *fouling*, tidak bisa tahan lama, dan selektivitas yang rendah (Mulder, 1996).

Untuk dapat digunakan dengan baik dalam industri pemisahan, setidaknya membran harus memiliki karakteristik sebagai berikut:

- Memiliki fluks dan rejeksi yang tinggi
- Memiliki sifat mekanik yang baik
- Memiliki sifat resisten yang tinggi terhadap *fouling*
- Memiliki sifat resisten yang tinggi terhadap klorin
- Biaya pembuatan yang rendah, dan

- Dapat dirancang dalam modul dengan luas permukaan yang tinggi.

Perkembangan penelitian tentang teknologi membran saat ini diarahkan pada pemilihan bahan dasar untuk menghasilkan produk membran yang memenuhi kriteria tersebut yaitu membran dengan kualitas yang tinggi dan memiliki masalah *fouling* yang seminimal mungkin. Membran sintesis dapat dibuat dari berbagai bahan organik (berbagai polimer), atau dari bahan anorganik (karbon, zeolit, dan sebagainya). Umumnya produk membran komersil dibuat dari bahan polimer. Sifat-sifat membran dikontrol berdasarkan bahan dasar dan struktur dari membran (Pinnau dan Freeman, 2000; Madaeni, 1999; Mulder, 1996). Bahan polimer yang populer digunakan dalam pembuatan membran diantaranya termasuk polietersulfon (PES), polyvinylidenfluoride (PVDF), cellulose acetate (CA), dan polysulfone (PSf) (Pearce, 2007). Artikel hasil penelitian ini mencoba memaparkan dasar-dasar konsep pembuatan membran dari bahan polimer polietersulfon untuk aplikasi pada pengolahan air.

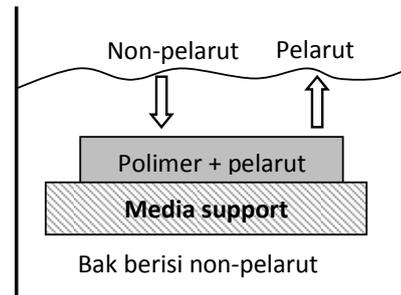
Ada beberapa cara untuk membuat membran berpori, seperti *sintering*, *stretching*, *track-etching*, dan proses pemisahan fasa. Morfologi membran yang dihasilkan sangat bervariasi tergantung dari

sifat bahan dasar dan kondisi proses pembuatannya. Umumnya membran dibuat dengan mengontrol pemisahan fasa dari larutan polimer dalam dua fasa: satu polimer dengan konsentrasi tinggi, dan satu lagi polimer dengan konsentrasi rendah. Fasa dengan konsentrasi tinggi membentuk padatan dalam waktu sangat singkat dan membentuk membran. Performansi dari membran ini sangat tergantung dari morfologi membran yang terbentuk saat pemisahan fasa dan proses pematangan (Van de Witte, dkk., 1996).

Proses pembuatan membran dengan cara pemisahan fasa dapat dibedakan dalam dua kategori, yaitu dengan proses *non-solvent induced separation* (NIPS), dan *thermally induced phase separation* (TIPS). Proses secara NIPS itu sendiri dapat dibedakan dalam tiga teknik lebih spesifik, yaitu metode *air-casting of polymer solution*, *precipitation from the vapor phase* dan *immersion precipitation*. Dari ketiga macam teknik tersebut, *immersion precipitation* adalah metode yang paling efisien. Penelitian ini memfokuskan proses pembuatan membran secara NIPS dengan metode *immersion precipitation*. Konsep dasar pembentukan membran dengan metode *immersion precipitation* adalah suatu polimer dilarutkan dalam pelarut tertentu pada kondisi suhu kamar, setelah larutan bercampur homogen lalu dicetak pada media *support* atau dialirkan melalui media bentuk tertentu (*spinneret*) dan selanjutnya dimasukkan ke dalam media yang berisi larutan *non-solvent*. Proses pemisahan fasa dan pembentukan membran dapat terjadi karena induksi *non-solvent* kedalam larutan polimer. Larutan *non-solvent* bisa berupa air atau etanol.

Gambar 1 memperlihatkan mekanisme terbentuknya membran dengan metode *immersion precipitation*. Proses presipitasi dapat terjadi karena solvent yang sesuai dalam larutan polimer berubah akibat ketidakseimbangan potensial. (Van de Witte, dkk., 1996; Wang, dkk., 2008). Saat terjadi proses imersi larutan polimer ke dalam larutan *non-solvent*, larutan *non-solvent* berdifusi ke dalam larutan polimer, dimana pada saat yang bersamaan pelarut meninggalkan larutan polimer berdifusi kedalam larutan *non-solvent* didalam bak koagulasi. Selanjutnya *polymer-rich phase* akan memadat setelah proses pemisahan fasa terjadi dalam beberapa saat untuk membentuk pori membran. Koefisien difusi dari larutan polimer sangat kecil, oleh karena

itu mobilitas molekul polimer akan tercapai hanya untuk jarak yang sangat kecil (Wang, dkk., 2008; Wienk, dkk., 1996).



Gambar 1. Proses pembentukan membran dengan metode NIPS

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari mekanisme pemisahan fasa dari polimer PES dalam proses pembentukan membran dengan menggunakan larutan pelarut NMP. Pemisahan fasa dari larutan polimer dapat diketahui dengan memantau terbentuknya titik beku dari larutan polimer. Titik beku larutan polimer adalah suatu kondisi dimana bila sejumlah larutan *non-solvent* ditambahkan kedalam larutan polimer, maka akan terjadi perubahan sifat dari larutan tersebut. Biasanya berupa perubahan warna larutan dari transparan menjadi putih berkabut. Di samping itu juga terjadi perubahan tingkat kekentalan dari larutan. Efek dari beberapa larutan *non-solvent* yaitu air dan etanol akan dikaji. Selanjutnya berdasarkan data komposisi optimal dari ketiga komponen larutan polimer (polimer + pelarut + *non-solvent*) akan dibuat diagram tiga fasa. Informasi data-data awal ini dibutuhkan untuk menentukan komposisi larutan polimer untuk membuat membran dalam skala besar.

2. Metodologi

2.1. Bahan

Polietersulfon (PES) dari Ultrason E6020P dengan berat molekul rata-rata 65.000 diperoleh dari BASF Co. (Ludwigshafen, German). Pelarut N-metilpirrolidon (NMP), dan *non-solvent* etanol didapat dari Wako Pure Chemical Industries, Ltd. (Osaka, Japan). Air bersih (deionized water) diambil dari produksi laboratorium Teknik Kimia, Universitas Kobe, Jepang.

2.2. Penentuan *cloud point*.

Empat botol larutan polimer dibuat dengan melarutkan polietersulfon (PES) ke dalam pelarut N-methylpirrolidone (NMP) dengan komposisi seperti diberikan pada Tabel 1.

Larutan sampel polimer dibuat dalam dua seri yaitu pertama untuk pengujian menggunakan *non-solvent* air dan yang kedua untuk pengujian menggunakan *non-solvent* etanol. Selanjutnya campuran polimer diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama kurang lebih 3 jam sampai didapatkan larutan yang benar-benar homogen berwarna transparan. Tahap selanjutnya mengukur penetrasi cahaya terhadap larutan polimer tadi menggunakan UV-Visible spektrofotometer (UV-Vis-Sp) yang diatur pada panjang gelombang 500 nm dan mencatat persen transmisinya.

Tabel 1. Komposisi larutan polimer

Polietersulfon (% berat)	N-methylpirrolidon (% berat)
5	95
7	93
10	90
15	85

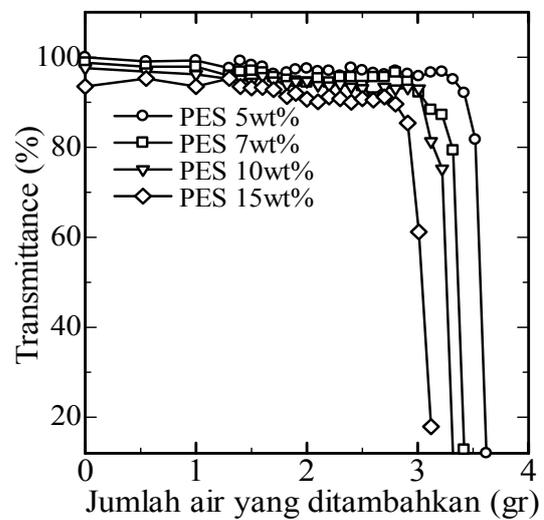
Setelah mengukur persen transmisi cahaya, ke dalam sampel larutan polimer tadi masing-masing ditambahkan air untuk seri pertama dan etanol untuk seri kedua. Air atau etanol yang ditambahkan dalam jumlah sangat kecil kira-kira 2-3 tetes dengan mencatat beratnya. Saat penambahan air atau etanol ini, larutan polimer pada bagian yang tersentuh air atau etanol tadi akan membentuk padatan berwarna tergantung warna dasar polimer. Selanjutnya sampel diaduk lagi menggunakan *magnetic stirrer* sampai kembali menjadi homogen dan transparan, dilanjutkan dengan mengukur kembali transmisi cahaya. Pekerjaan penambahan air atau etanol, pengadukan dan pengukuran transmisi cahaya ini dilakukan terus menerus berulang-ulang sampai didapatkan larutan polimer yang tidak bisa lagi larut sempurna. Artinya larutan tersebut tidak bisa lagi homogen dan warna tidak transparan. Jika kondisi seperti ini sudah dicapai, berarti titik beku larutan polimer sudah diperoleh dan perlakuan bisa dihentikan. Jumlah air atau etanol yang ditambahkan dicatat setiap saat dan dihitung jumlah totalnya.

3. Hasil dan Pembahasan

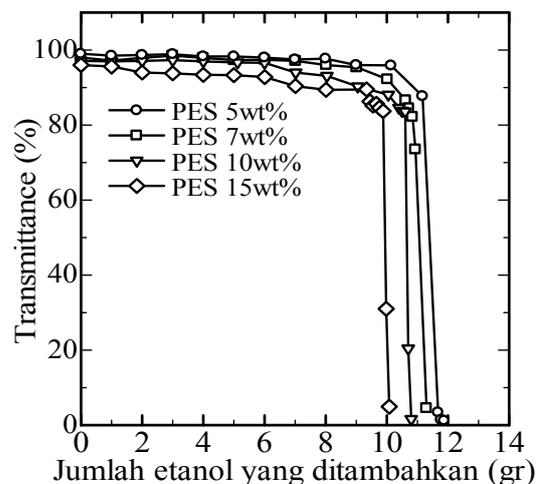
3.1. Pengaruh *non-solvent* terhadap *cloud point* larutan.

Pada proses pembuatan membran dengan metode *non-solvent induced phase separation* (NIPS) tipe *immersion precipitation*, larutan *non-solvent* (dalam hal ini air) mempunyai peranan penting dalam

proses pembentukan pori dan struktur membran. Yang perlu diketahui adalah jumlah komposisi maksimal air yang dibutuhkan untuk bisa terjadinya pemisahan fasa, sehingga dapat diketahui pada saat jumlah air berapa banyak larutan polimer bisa membentuk padatan. Pada penelitian ini, jumlah air maksimal yang dibutuhkan sistem agar terjadinya proses pemadatan larutan polimer dapat diketahui dari perubahan kondisi larutan dari bening transparan berubah menjadi putih berkabut. Kondisi ini menunjukkan pada batas jumlah air melebihi maksimal tadi tidak bisa lagi terlarut oleh sistem polimer dengan komposisi tersebut.



Gambar 2. Kurva penetrasi cahaya UV-Vis spektrofotometer 500 nm untuk larutan polimer dengan penambahan larutan *non-solvent* air



Gambar 3. Kurva penetrasi cahaya UV-Vis spektrofotometer 500 nm untuk larutan polimer dengan penambahan larutan *non-solvent* etanol

Gambar 2 menunjukkan hasil pembacaan penetrasi cahaya oleh alat UV-Vis spektrofotometer terhadap larutan polimer dengan penambahan non-solvent air sampai dengan kondisi pemisahan fasa tercapai. Pada kondisi awal dengan larutan murni polimer tanpa penambahan non-solvent air, warna larutan bening transparan, sehingga pembacaan *transmittance* adalah 100%. Penambahan sejumlah larutan non-solvent air ke dalam larutan pada batas tertentu menyebabkan larutan membentuk padatan (membeku) ditandai dengan perubahan warna larutan polimer menjadi putih berkabut. Oleh karena itu secara tiba-tiba *transmittance* turun dan menukik tajam menuju sumbu x. Titik belok dari kondisi stabil menuju ke arah sumbu x tersebut adalah menunjukkan kondisi titik beku larutan sudah tercapai. Kondisi titik beku ini menunjukkan jumlah air maksimum yang dibutuhkan oleh sistem polimer untuk terjadinya pemisahan fasa untuk terbentuknya padatan menjadi membran.

Dari Gambar 2 dapat dengan jelas dilihat bahwa semakin tinggi konsentrasi bahan dasar PES dalam larutan, semakin cepat terjadinya pembentukan titik beku larutan. Hal ini berhubungan dengan tingkat kekentalan larutan (viskositas). Peningkatan konsentrasi polimer dalam larutan menyebabkan viskositas larutan meningkat dan jumlah non-solvent yang dibutuhkan akan lebih kecil untuk tercapainya titik beku larutan. Lebih lanjut, bila konsentrasi polimer adalah konstan, peningkatan jumlah non-solvent dalam larutan akan menyebabkan viskositas larutan akan menjadi lebih tinggi. (Wang, dkk., 2006).

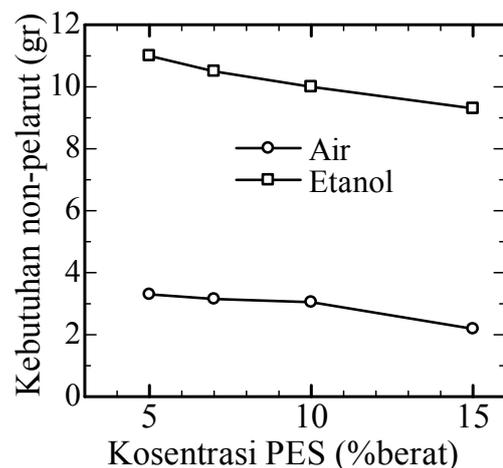
Hasil pembacaan penetrasi cahaya oleh alat UV-Vis spectrophotometer terhadap larutan polimer dengan penambahan larutan non-solvent etanol diperlihatkan pada Gambar 3. Secara keseluruhan nilai pembacaan *transmittance* pada UV-Vis-Sp turun drastis setelah penambahan etanol diatas 10 gram. Untuk konsentrasi polimer paling rendah yaitu 5% (berat), titik beku larutan baru terbentuk setelah penambahan etanol 11.5 gram.

3.2. Pengaruh konsentrasi polimer terhadap kebutuhan *non-solvent*

Pada proses pembuatan membran via *non-solvent induced separation* dengan teknik *immersion precipitation*, salah satu parameter yang sering dimodifikasikan untuk mendapatkan membran dengan ukuran dan jumlah pori tertentu adalah pemilihan jenis

larutan non-solvent. Perbedaan jenis dan komposisi larutan non-solvent yang digunakan akan menghasilkan membran dengan ukuran dan jumlah pori yang berbeda (Wang, dkk., 2006; Xu dan Qusay, 2004). Kajian teoritis yang mendalam tentang pengaruh rasio penambahan non-solvent kedalam larutan dop (larutan polimer) terhadap tingkat pengendapan (pembentukan titik beku) larutan telah menjadi perhatian serius para peneliti. (Wang, dkk., 1995).

Pada penelitian ini dikaji penggunaan dua macam jenis non-solvent terhadap pembentukan titik beku larutan polimer PES dalam pelarut N-methylpirolidone, yaitu air dan etanol. Pengaruh konsentrasi polimer polietersulfon terhadap jumlah non-solvent air dan etanol yang dibutuhkan oleh campuran polimer agar terjadinya pemisahan fasa diperlihatkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Pengaruh konsentrasi polimer terhadap jumlah non-solvent yang dibutuhkan untuk terjadinya pembentukan titik beku larutan

Informasi yang terbaca dari Gambar 4 adalah, semakin tinggi konsentrasi PES dalam larutan, semakin sedikit jumlah non-solvent air ataupun etanol yang dibutuhkan untuk dapat terjadinya pemisahan fasa dan tercapainya titik beku larutan. Selanjutnya dari Gambar 4 juga dapat disimpulkan pada konsentrasi polimer PES konstan, jumlah non-solvent etanol yang dibutuhkan larutan polimer lebih banyak dibandingkan dengan jumlah *non-solvent* air untuk terjadinya tahap pembentukan titik beku. Hal ini berhubungan dengan nilai solubilitas (daya kelarutan) dari kedua jenis *non-solvent* tersebut dengan polimer PES, seperti diperlihatkan pada Tabel 2

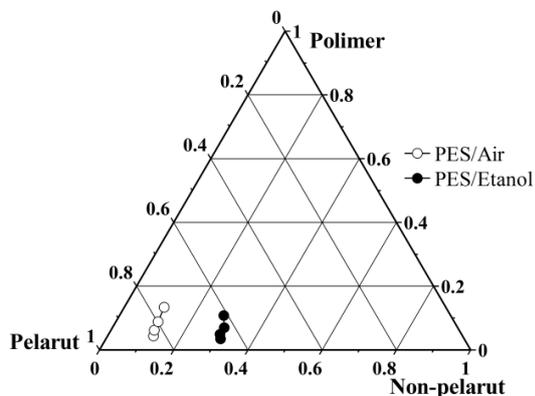
Parameter solubilitas PES mendekati sama dengan parameter solubilitas etanol. Ini menyebabkan kompatibilitas yang lebih baik antara kedua komponen tersebut. Dua komponen yang mempunyai kompatibilitas yang baik, menyebabkan proses pemisahan fasa antar dua cairan (*liquid-liquid phase separation*) sulit terjadi (Fu, X., dkk., 2005). Demikian sebaliknya, PES mempunyai parameter solubilitas yang berbeda jauh dengan air, sehingga kedua komponen ini tidak mempunyai kompatibilitas yang baik. Dengan demikian proses pemisahan fasa cairan-cairan (*L-L phase separation*) PES dan air dengan cepat dapat terjadi. Oleh karena itu jumlah air yang dibutuhkan lebih sedikit dari pada etanol pada konsentrasi polietersulfon yang sama untuk dapat terbentuknya titik beku larutan polimer PES dalam NMP.

Table 2. Parameter solubilitas komponen larutan polimer.

Komponen	Parameter solubilitas (MPa) ^{1/2}
PES	21,9
Air	48,0
Etanol	26,1

3.3. Diagram tiga fasa

Pada proses pembuatan membran dengan metode immersi presipitasi, semua kemungkinan kombinasi dari tiga komponen dalam larutan dapat diplot dalam bentuk diagram tiga fasa. Diagram fasa untuk sistem yang sederhana adalah dibentuk dari tiga komponen berupa polimer, pelarut, dan non-solvent. Hasil penelitian penentuan diagram fasa sistem PES, NMP, air/etanol diperlihatkan pada Gambar 5.



Gambar 5. Diagram tiga fasa sistem PES,NMP, dan air/etanol

Masing-masing sudut menunjukkan komponen murni (100%) PES, NMP, dan

air/etanol. Ketiga axis menunjukkan fraksi berat dari tiga komponen PES, NMP, air/etanol. Titik-titik bulatan pada kurva menunjukkan sistem larutan tiga fasa berada pada komposisinya masing-masing. Untuk sistem PES/NMP/air, posisi titik beku larutan berada medekati aksis polimer (PES) dan aksis pelarut (NMP). Ini menunjukkan hanya dengan penambahan sedikit non-solvent air kedalam larutan polimer, titik beku larutan dapat dengan cepat terbentuk. Sebagai contoh, dengan komposisi persen berat PES 15%, jumlah air yang diperlukan untuk dapat terjadi pemisahan fasa adalah 10%

Untuk sistem larutan PES/NMP/etanol, posisi titik beku larutan juga berada pada aksis PES/NMP. Namun sedikit bergeser ke arah aksis non-solvent etanol. Hal ini disebabkan jumlah non-solvent yang diperlukan untuk terjadi pemisahan fasa lebih banyak dibandingkan dengan sistem PES/NMP/air. Sebagai contoh, dengan komposisi persen berat PES 15%, jumlah etanol yang diperlukan untuk terjadinya pemisahan fasa adalah 20% (berat). Seperti yang telah dikemukakan sebelumnya, hal ini disebabkan karena daya kelarutan etanol dengan PES yang baik dibandingkan dengan air. Sehingga tahapan pemisahan fasa tidak mudah terjadi.

4. Kesimpulan

Penelitian dasar proses pembentukan membran dengan metode *non-solvent induced phase separation* telah dilakukan dengan melarutkan polimer PES dalam pelarut NMP. Pengaruh penambahan *non-solvent* air dan etanol dipelajari terhadap pembentukan *cloud point* larutan. Diagram tiga fasa sistem PES/NMP/air dan PES/NMP/etanol telah ditentukan pada berbagai tingkat konsentrasi polimer. *Cloud point* larutan dapat dengan mudah terjadi dengan penambahan non-solvent air. Non-solvent etanol dibutuhkan lebih banyak oleh sistem dari pada *non-solvent* air untuk dapat terbentuknya *cloud point* larutan pada konsentrasi polimer yang konstan.

Daftar Pustaka

Fu, X., Matsuyama, H., Teramoto, M., Nagai, H. (2005). Preparation of hydrophilic poly(vinyl butyral) hollow fiber membrane via thermally induced phase separation, *Separation and Purification Technology*, 45, 200–207.

Machado, P.S.T, Habert, A.C., Borges, C.P.

- (1999) Membrane formation mechanism based on precipitation kinetics and membrane morphology: Flat and hollow fiber polysulfone membranes, *Journal of Membrane Science*, 155, 171-183.
- Madaeni, S. (1999) The application of membrane technology for water disinfection, *Water Research*, 33, 301-308.
- Mulder, M. (1996) *Basic principles of membrane technology*, 2nd edition, 1996, Kluwer Academic Publishers, London.
- Pearce, G. (2007) Introduction to membrane: Manufacturers' comparison: part 1, *Filtration+Separation*, 44 (10), 36-38.
- Pinnau, I., Freeman, B.D. (2000) *Formation and modification of polymeric membranes: Overview*, in *Membrane formation and modification*, ed.: Ingo Pinnau and B.D. Freeman, American Chemical Society.
- Van de Witte, P., Dijkstra, P.J., Van den Berg, J.W.A., Feijen, J. (1996) Review; Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation, *Journal of Membrane Science*, 117, 1-31.
- Wang, X.L., Qian, H.J., Chen, L.J., Lu, Z.Y., Li, Z.S. (2008) Dissipative particle dynamics simulation on the polymer membrane formation by immersion precipitation, *Journal of Membrane Science*, 311, 251-258.
- Wang, Z-G., Xu, Z-K., Wan, L-S. (2006) Modulation the morphologies and performance of polyacrylonitrile-based asymmetric membranes containing reactive groups: Effect of non-solvents in the dope solution, *Journal of Membrane Science*, 278, 447-456.
- Wang, D., Li, K., Teo, W.K. (1995) Relationship between mass ratio of nonsolvent-additive to solvent in membrane casting solution and its coagulation value, *Journal of Membrane Science*, 98, 233-240
- Wienk, I.M., Boom, R.M., Beerlage, M.A.M., Bulte, A.M.W., Smolders, C.A. (1996) Recent advances in the formation of phase inversion membranes made from amorphous or semi-crystalline polymer, *Journal of Membrane Science*, 113, 361-371.
- Xu, Z-L., Qusay, F. A. (2004) Polyethersulfone (PES) hollow fiber ultrafiltration membranes prepared by PES/non-solvent/NMP solution, *Journal of Membrane Science* 233, 101-111.