

## PENGARUH JENIS DAN TEMPERATUR KOAGULAN TERHADAP MORFOLOGI DAN KARAKTERISTIK MEMBRAN SELULOSA ASETAT

C. L. Radiman, dan I. Eka

Kelompok Keilmuan Kimia Anorganik dan Fisik, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,  
Institut Teknologi Bandung, Bandung 40132, Indonesia

*E-mail: cynthia@chem.itb.ac.id*

### Abstrak

Dalam penelitian ini telah dibuat membran selulosa asetat dengan teknik inversi fasa yang menggunakan 10 % (b/b) selulosa asetat, 10 % (b/b) formamida dan 80 % (b/b) aseton. Larutan cetak dikoagulasi dalam air atau 2-propanol pada berbagai temperatur antara 5 dan 25 °C. Membran yang dihasilkan dikarakterisasi dengan menentukan fluks air dan rejeksi terhadap larutan dekstran dengan berbagai massa molekul, sedangkan morfologi membran diamati dengan *Scanning Electron Microscope* (SEM). Hasil penelitian menunjukkan bahwa membran yang dikoagulasi oleh 2-propanol lebih rapat dibandingkan dengan membran yang dikoagulasi dalam air, sehingga rejeksi terhadap dekstran meningkat dan fluks air menurun. Koagulasi pada temperatur yang lebih rendah menurunkan kecepatan difusi antara pelarut dan non-pelarut yang mengakibatkan terbentuknya struktur membran yang lebih rapat.

### Abstract

**Effects of type and temperature of coagulant on the morphology and characteristics of cellulose acetate membranes.** Cellulose acetate membranes have been made in this work by phase inversion method using 10 wt. % of cellulose acetate, 10 wt. % of formamide and 80 wt. % of acetone. The dope was coagulated in water or 2-propanol at varied temperature ranging between 5 and 25 °C. The characteristics of the obtained membranes were measured by their water flux and rejection towards dextrans with varied molecular mass, while membrane morphology was observed by Scanning Electron Microscope (SEM). The results showed that membranes coagulated in 2-propanol was denser than the ones coagulated in water resulting in higher rejection of dextrans and lower water permeability. Coagulation in lower temperatures decreased the diffusion rate between solvent and non-solvent and the membrane structure was less porous.

*Keywords: cellulose acetate membrane, coagulant*

### 1. Pendahuluan

Teknologi membran telah berkembang pesat sejak beberapa dekade yang lalu dengan dikembangkannya metoda pembuatan membran asimetrik secara inversi fasa oleh Loeb dan Sourirajan [1]. Dalam aplikasinya untuk proses pemisahan, pemurnian dan pemekatan, teknologi ini mempunyai berbagai keunggulan dibandingkan metoda pemisahan yang konvensional, di antaranya proses dapat dilakukan secara kontinu, tidak memerlukan zat kimia tambahan sehingga komponen yang dipisahkan dapat dipakai kembali, konsumsi energinya rendah, dapat dilangsungkan pada temperatur rendah sehingga dapat digunakan untuk pemisahan senyawa yang tidak tahan temperatur tinggi dan mudah dikombinasikan dengan proses pemisahan lainnya [2,3]. Pembuatan membran asimetrik meliputi empat tahap yaitu pembuatan larutan cetak yang homogen, pencetakan, penguapan sebagian pelarut atau koagulasi parsial dan terakhir adalah pengendapan polimer dalam koagulan atau non-pelarut [2]. Sampai saat ini penelitian yang terkait dengan

kondisi pembuatan membran masih terus menarik untuk diteliti, karena banyaknya parameter yang mempengaruhi karakteristik membran yang dihasilkan. Kombinasi dari berbagai parameter tersebut memungkinkan diperolehnya *tailor-made membranes* yang spesifik untuk tujuan pemisahan tertentu.

Mengingat sejumlah penelitian telah dilakukan untuk mempelajari jenis dan konsentrasi polimer, pelarut, aditif dan komposisi larutan cetak [4-8], penelitian ini lebih difokuskan pada parameter koagulan. Dalam penelitian sebelumnya Radiman telah memvariasi komposisi koagulan yang terdiri dari campuran pelarut dan non-pelarut dalam pembentukan membran polisulfon [9]. Hasil yang diperoleh menunjukkan adanya pelarut dalam koagulan menyebabkan penurunan kecepatan koagulasi polisulfon. Pada penelitian ini diteliti faktor kinetik lainnya yaitu jenis dan temperatur koagulan terhadap morfologi dan karakteristik membran yang dihasilkan. Mengingat selulosa asetat merupakan jenis polimer yang sampai saat ini masih banyak digunakan sebagai bahan membran komersial, maka bahan polimer ini yang digunakan dalam penelitian ini. Morfologi membran diamati dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) sedangkan karakteristik membran diukur dari nilai fluks air dan rejeksi terhadap larutan standar dekstran dengan berbagai massa molekul.

## 2. Eksperimental

**Bahan.** Aseton, asam sulfat pekat, fenol, formamida dan selulosa asetat dengan kadar asetil 39,8% diperoleh dari E. Merck, sedangkan dekstran T-10, T-40, T-500 dan T-2000 diperoleh dari Sigma, di mana kode dekstran menunjukkan nilai  $M_n$  (massa molekul rata-rata jumlah) dalam  $\text{kg mol}^{-1}$ .

**Pembuatan membran selulosa asetat.** Membran dibuat dengan metoda inversi fasa yang dikembangkan oleh Loeb dan Sourirajan [1]. Campuran selulosa asetat, formamida dan aseton dengan perbandingan 10:10:80 % berat dimasukkan ke dalam labu Erlenmeyer bertutup dan diaduk selama 24 jam pada temperatur ruang sampai homogen. Larutan tersebut dibiarkan selama beberapa jam untuk menghilangkan gelembung udara. Kemudian larutan dituang di atas pelat kaca dan dicetak menjadi film tipis. Sesudah koagulasi parsial selama 10 detik di udara terbuka, pelat dimasukkan ke dalam bak koagulasi dengan jenis koagulan dan temperatur koagulasi yang bervariasi. Pada penelitian ini digunakan dua jenis koagulan yaitu air dan 2-propanol, sedangkan temperatur koagulasi divariasikan pada 5 °C, 15 °C dan 25 °C. Membran yang terbentuk dicuci dengan air yang mengalir selama beberapa jam untuk menghilangkan seluruh pelarut dan aditif. Akhirnya membran disimpan dalam larutan natrium azida 1 ppm untuk mencegah pertumbuhan mikroba.

**Karakterisasi membran selulosa asetat.** Untuk mempelajari struktur permukaan dan penampang lintang membran dilakukan uji morfologi dengan *Scanning Electron Microscope* (SEM) Jeol JSM-6360LA. Karakteristik membran yang dinyatakan sebagai fluks air dan selektivitas terhadap larutan dekstran diukur dengan menggunakan sel berpengaduk pada tekanan tetap sebesar 2  $\text{kg/cm}^2$ . Fluks air dihitung dari pers. (1) sebagai berikut:

$$\dots\dots\dots (1)$$

dengan  $J$  = fluks air,  
 $V$  = volum permeat (L),  
 $A$  = luas permukaan membran ( $\text{m}^2$ )  
 $t$  = waktu pengukuran (h)

Rejeksi terhadap dekstran dihitung dari pers. (2) berikut:

$$\dots\dots\dots (2)$$

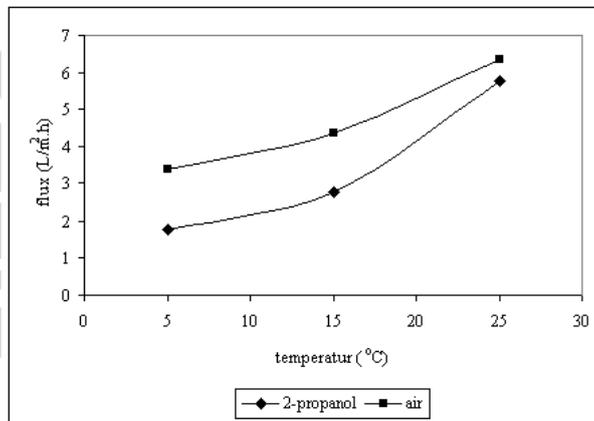
dengan  $R$  = rejeksi  
 $C_p$  = konsentrasi permeat  
 $C_f$  = konsentrasi konsentrat

Pengukuran konsentrasi permeat dan konsentrat dilakukan secara spektrofotometris dengan mencampurkan 1 mL larutan contoh, 1 mL larutan fenol 0,1 % dan 5 mL asam sulfat pekat. Larutan jingga yang terbentuk didinginkan hingga

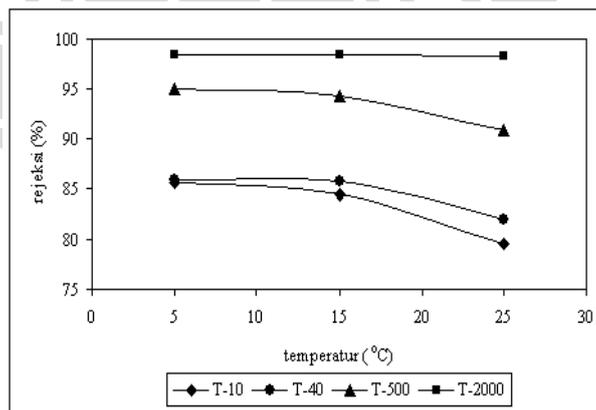
mencapai temperatur ruang, kemudian konsentrasinya diukur dengan Spectronic 20 pada  $\lambda_{\max}$  490 nm. Dari hasil nilai rejeksi ini ditentukan *Molecular Weight Cut-Off* (MWCO) dari tiap membran yang dibuat. MWCO didefinisikan sebagai nilai masa molekul zat terlarut yang dapat ditahan oleh membran dengan rejeksi  $\geq 90\%$ .

### 3. Hasil dan Pembahasan

Gambar 1 menunjukkan bahwa koagulan air memberikan nilai fluks air yang lebih besar dibandingkan 2-propanol yang berlaku pada semua rentang temperatur yang diteliti. Perbedaan nilai fluks ini menunjukkan bahwa membran yang dikoagulasi oleh 2-propanol lebih rapat atau mempunyai pori-pori yang lebih kecil dibandingkan dengan membran yang dikoagulasi dalam air. Hal ini didukung oleh data rejeksi yang ditunjukkan pada Gambar 2 dan 3 di mana membran yang dikoagulasi dalam air mempunyai rejeksi yang lebih rendah dibandingkan koagulasi dalam 2-propanol. Pada proses pembentukan membran dengan koagulan air, terjadi proses difusi aseton dan air dalam arah yang berbeda; aseton berdifusi ke luar larutan cetak, sedangkan air berdifusi ke dalam larutan cetak. Bila non pelarut mudah bercampur dengan pelarut, proses pengendapan membran lebih cepat terjadi [3,9] sesuai dengan mekanisme pembentukan membran yang digambarkan dalam diagram terner pada Gambar 4a.



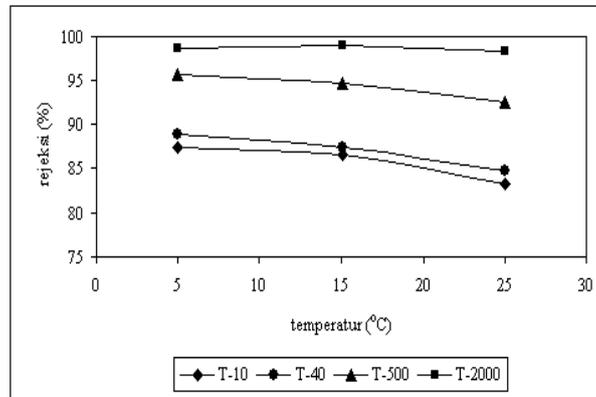
Gambar 1. Pengaruh jenis dan temperatur koagulan pada fluks air membran



Gambar 2. Pengaruh temperatur koagulan terhadap rejeksi berbagai dekstran pada membran dengan koagulan air

Dari data karakteristik membran dengan dua jenis koagulan ini dapat disimpulkan bahwa air dan aseton lebih mudah berdifusi dibandingkan aseton dan 2-propanol. Hal ini dapat dijelaskan pula berdasarkan perbedaan kepolaran dan viskositas antara air dan aseton yang lebih kecil dari 2-propanol dan aseton [10]. Makin kecil perbedaan kepolaran dan viskositas pelarut dan koagulan yang digunakan, makin cepat proses difusi antara ke duanya sehingga kecepatan koagulasi membran makin tinggi. Seperti ditunjukkan pada Gambar 4a, pada proses pemisahan cair-cair yang cepat (*instantaneous liquid-liquid demixing*) komposisi larutan cetak yang terkoagulasi lebih cepat memasuki daerah binodal yang digambarkan sebagai lintasan 1-2-3; yang mengakibatkan terjadinya inversi fasa atau pengendapan membran [2].

Gambar 2 dan 3 juga menunjukkan bahwa temperatur koagulan yang lebih rendah meningkatkan rejeksi membran terhadap dekstran dengan berbagai massa molekul. Hal ini mendukung data yang diperoleh pada



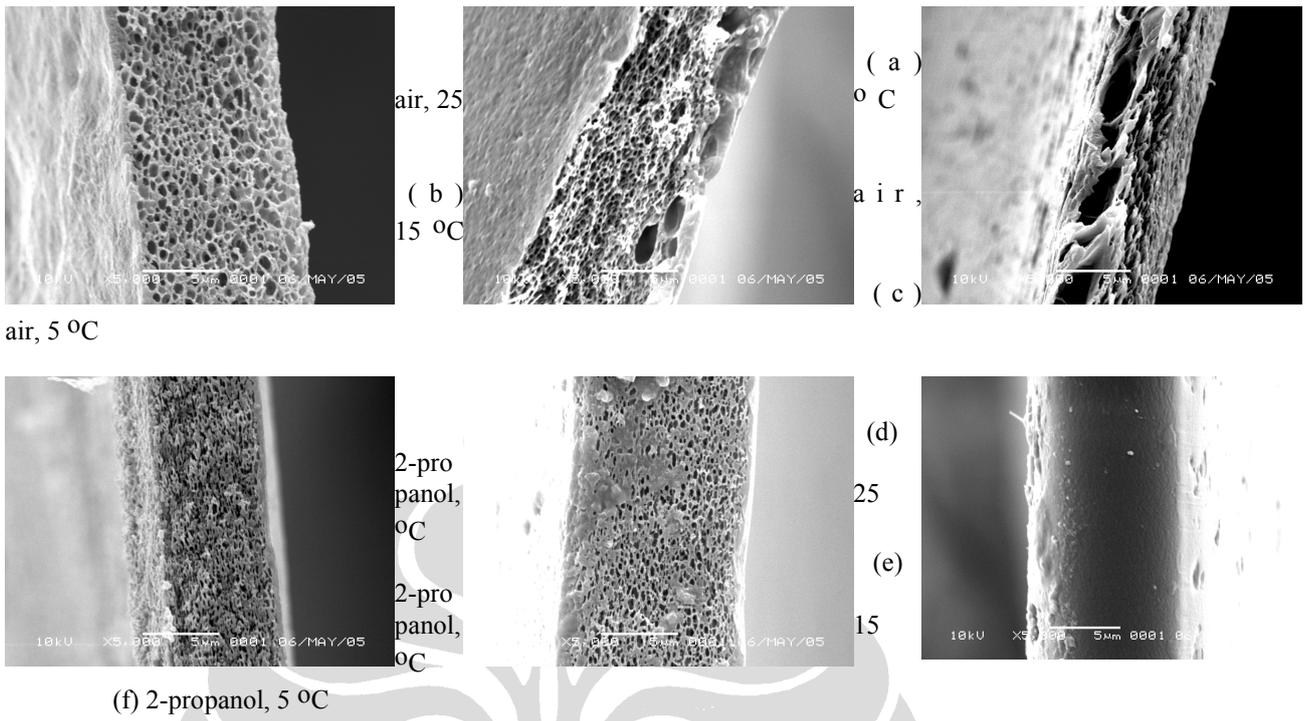
Gambar 3. Pengaruh temperatur koagulan terhadap rejeksi berbagai dekstran pada membran dengan koagulan 2-propanol

Gambar 4. Mekanisme pembentukan membran asimetrik dengan proses pengendapan (a) cepat dan (b) lambat

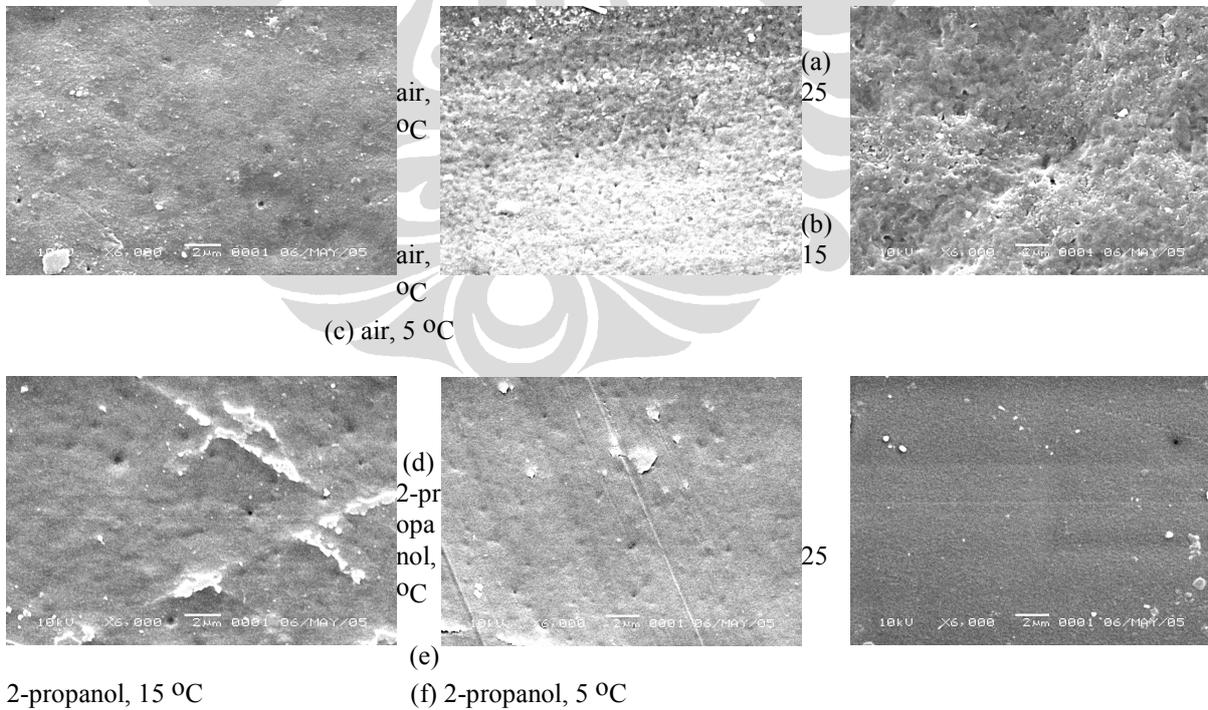
Tabel 1. Nilai MWCO membran pada berbagai jenis dan temperatur koagulan

Jenis koagulan	MWCO ( $\times 10^5$ )		
	5 °C	15 °C	25 °C
air	1,26	1,59	4,47
2-propanol	0,71	1,26	2,51

pengukuran fluks air (Gambar 1); di mana fluks air berkurang sesuai dengan menurunnya temperatur koagulasi. Ke dua gambar ini memperlihatkan bahwa pada temperatur yang lebih rendah pori-pori yang terbentuk menjadi lebih kecil. Dari data tersebut terlihat pula bahwa kecenderungan peningkatan rejeksi pada temperatur yang lebih rendah dijumpai pada membran yang dikoagulasi oleh air maupun oleh 2-propanol. Walaupun demikian terdapat perbedaan nilai rejeksi yang diperoleh; pada koagulan air diperoleh nilai rejeksi yang lebih rendah dibandingkan pada koagulan 2-propanol. Hal ini membuktikan bahwa pori-pori membran dengan koagulan 2-propanol lebih kecil dibandingkan dengan koagulan air. Hal ini dipertegas dengan nilai MWCO membran yang ditunjukkan pada Tabel 1. Nilai MWCO yang rendah menggambarkan bahwa pori-pori membran dapat menahan molekul zat terlarut yang mempunyai massa molekul yang rendah.



Gambar 5. Foto SEM penampang lintang membran dengan koagulan air atau 2-propanol pada berbagai temperatur koagulasi



Gambar 6. Foto SEM permukaan membran dengan koagulan air atau 2-propanol pada berbagai temperatur koagulasi

Dengan menggunakan koagulan 2-propanol dihasilkan membran dengan MWCO yang lebih rendah dibandingkan air. Hal ini berlaku pada berbagai temperatur koagulasi. Makin rendah temperatur koagulasi, pori-pori membran yang

terbentuk makin kecil karena kecepatan koagulasi juga makin lambat. Dalam hal ini mekanisme pembentukan membran lebih cenderung mengikuti pola yang digambarkan pada diagram terner pada Gambar 4b di mana proses pemisahan cair-cair terjadi dengan lambat (*delayed liquid-liquid demixing*). Komposisi larutan cetak yang digambarkan sebagai lintasan 1-3 tidak memasuki daerah binodal sehingga proses koagulasi membran membutuhkan waktu yang lebih lama, sehingga dihasilkan struktur membran yang lebih rapat. Dengan demikian pada temperatur koagulasi yang lebih rendah ukuran partikel yang dapat ditahan oleh membran makin kecil.

Gambar 5 dan 6 menunjukkan foto SEM penampang lintang dan permukaan membran yang terbentuk sebagai hasil koagulasi dalam air dan 2-propanol pada berbagai temperatur. Koagulasi pada temperatur yang lebih rendah menghasilkan membran dengan penampang lintang yang lebih rapat. Morfologi membran yang dihasilkan mendukung uraian di atas mengenai pengaruh jenis dan temperatur koagulan pada nilai fluks air dan rejeksi membran terkait. Makin rendah temperatur koagulasi, makin lambat proses inversi fasa yang terjadi. Hal ini sesuai dengan hasil penelitian Frommer dan Lancet [11]. Gambar 5a – 5c menunjukkan bahwa dengan menggunakan koagulan air pada temperatur yang rendah dihasilkan rongga makro (*macrovoids*) yang makin banyak, sementara dengan koagulan 2-propanol tidak terbentuk rongga makro tersebut (Gambar 5d – 5f). Cheng [12] mengemukakan bahwa pembentukan rongga makro disebabkan oleh pemisahan cair-cair yang cepat. Proses ini lebih mungkin terjadi bila non pelarut mudah bercampur dengan pelarut.[3,13]. Dengan menggunakan sistem pelarut dan non-pelarut yang berbeda, hasil yang diperoleh oleh Barzin et al. [14], Chieh et al. [15] and Barth et al. [16] juga memperlihatkan kecenderungan yang sama. Gambar 5f dan 6f memperlihatkan bahwa penggunaan 2-propanol pada 5 °C menghasilkan morfologi penampang lintang dan permukaan membran yang sangat rapat, karena proses pemisahan fasa berjalan lebih lambat. Mekanisme pembentukan membran pada keadaan ini mengikuti pola yang ditunjukkan pada Gambar 4b. Hal ini menunjukkan bahwa temperatur dan jenis koagulan mempengaruhi kecepatan difusi pelarut dan non-pelarut. Dengan demikian ke dua parameter tersebut dapat divariasikan untuk mendapatkan karakteristik membran yang sesuai untuk aplikasi tertentu.

#### 4. Kesimpulan

Dari hasil penelitian ini dapat disimpulkan bahwa jenis dan temperatur koagulan mempengaruhi kinerja dan morfologi membran yang dihasilkan. Makin rendah temperatur koagulan, maka pori-pori membran yang dihasilkan makin kecil. Demikian pula penggunaan 2-propanol juga menghasilkan struktur membran yang lebih rapat.

#### Daftar Acuan

- [1] S. Loeb, S. Sourirajan, *Advan. Chem. Ser.* 38 (1962) 117.
- [2] M. Mulder, *Separation Processes, in Basic Principles of Membrane Technology*, 2<sup>nd</sup> edition, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, p.1996.
- [3] R.W. Baker, *Cellulosic Membranes, in Membrane Technology and Application*, Mc.Graw-Hill Co. Inc., New York, p.2000.
- [4] C.L. Radiman, H. Sangkanparan, V.S. Praptowidodo, O.B. Liang, *Desalination* 93 (1993) 273.
- [5] G. Arthanareeswaran, P. Thanikaivelan, K. Srinivasn, D. Mohan, M. Rajendran, *European Polymer J.* 40 (2004) 2153.
- [6] R. Haddad, E. Ferjani, M.S. Roudesli, A. Deratani, *Desalination* 167 (2004) 403.
- [7] E. Reverchon, S. Cardea, *J. Membr. Sci.* 240 (2004) 187.
- [8] C. Radiman, G.Yuliani, *Polymer International* (2007), in press.
- [9] C.L. Radiman, *The Malaysian J. Analytical Sci.* 2 (1998) 214.
- [10] Anon., Some solvent properties,  
<http://www.chemistry.nmsu.edu/studntres/exercises/solvents.html>, 2007.
- [11] M.A. Frommer, D. Lancet, in: H.K. Lonsdale, H.E. Padall (Eds.), *Reverse osmosis Research*, Plenum Press, New York, 1972.
- [12] J.M. Cheng, D.M. Wang, F.C. Lin, J.Y. Lai, *J. Membr. Sci.* 109 (1996) 93.
- [13] S. Loske S, M. do Carmo Gonçalves, B.A. Wolf, *J. Membr. Sci.* 214 (2003) 223.
- [14] J. Barzin, S.S. Madaeni, H. Mirzadeh, *Iranian Polymer J.* 14 (2005) 353.
- [15] J.J. Chieh, T.S. Chung, *J. Membr. Sci.* 140 (1998) 67.
- [16] C. Barth, M.C. Gonçalves, A.T.N. Pires, J. Roeder, B.A. Wolf, *J. Membr. Sci.* 169 (2000) 287.

