



Sintesis, Karakterisasi dan Kinerja Membran Hidrofobik Menggunakan Polyvinyl Pyrrolidone (PVP) sebagai Aditif

Umi Fathanah^{a*}, Mirna Rahmah Lubis^a, Zuhra^a, Syawaliah Muchtar^a, Mukramah Yusuf^a, Cut Meurah Rosnelly^a, Sri Mulyati^a, Rina Hazliani^a, Devi Rahmanda^a, Suraiya Kamaruzzaman^{a,b}, Meuthia Busthan^c

^aJurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Syiah Kuala, Darussalam, Banda Aceh 23111, Indonesia

^bPusat Riset Perubahan Iklim Universitas Syiah Kuala, Darussalam, Banda Aceh 23111, Indonesia

^cBadan Riset dan Standardisasi Industri Banda Aceh, Lamtemen Timur, Banda Aceh 23232, Indonesia

*Corresponding author: umifathanah@unsyiah.ac.id

DOI: 10.20961/alchemy.17.2.48435.140-150

Received 09 February 2021, Accepted 01 June 2021, Published 09 September 2021

Kata kunci:

antifouling;
fluks permeasi;
hidrofilisitas;
PES;
PVP.

ABSTRAK. Artikel ini melaporkan tentang sintesis, karakterisasi dan kinerja membran *polyethersulfone* (PES) yang dimodifikasi dengan aditif *polyvinyl pyrrolidone* (PVP) dengan tujuan untuk meningkatkan kinerja dan sifat *antifouling* membran. Membran PES modifikasi dibuat dengan penambahan 0,5% PVP sebagai aditif, menggunakan pelarut *dimethyl sulfoxide* (DMSO) dan *n-methyl pyrrolidone* (NMP). Pengaruh penambahan aditif dalam sistem membran dievaluasi dengan menganalisa perubahan struktur kimia menggunakan *fourier transform infrared* (FTIR), perubahan morfologi permukaan menggunakan *scanning electron microscopy* (SEM), uji kuat tarik menggunakan *tensile strength meter*, uji porositas membran dengan menggunakan metode gravimetri, serta pengujian kinerja filtrasi, dan sifat *antifouling*. Hasil analisa struktur membran dengan SEM menunjukkan adanya pengaruh jenis pelarut dan penambahan aditif terhadap perubahan morfologi membran. Selain itu modifikasi membran juga meningkatkan porositas, kinerja fluks permeasi serta sifat *antifouling* membran. Hasil uji filtrasi membran menunjukkan perolehan permeabilitas air pada membran D-0,5 dan N-0,5 masing masing sebesar 47,5 L/m².jam.atm dan 41,5 L/m².jam.atm dengan sifat *antifouling* membran modifikasi lebih besar dibandingkan dengan membran tanpa modifikasi.

Keywords:

antifouling;
permeated flux;
hydrophilicity;
PES;
PVP.

ABSTRACT. *Synthesis, Characterization, and Performance of Hydrophobic Membranes Using Polyvinyl Pyrrolidone (PVP) as Additives.* This paper discusses the synthesis, characterization and performance of polyethersulfone (PES) membranes modified with polyvinyl pyrrolidone (PVP) additives in order to improve the performance and antifouling properties of membranes. The modified PES membrane was prepared by adding 0.5% PVP as an additive, using dimethyl sulfoxide (DMSO) and n-methyl pyrrolidone (NMP) as solvents. The effect of adding additives to the membrane system was evaluated by analyzing changes in chemical structure using fourier transform infrared (FTIR), changes in surface morphology using scanning electron microscopy (SEM), tensile strength test using tensile strength meter, membrane porosity test using the gravimetric method, as well as testing the filtration performance and antifouling properties. The results of membrane structure analysis by SEM showed the influence of the type of solvent and additives on changes in membrane morphology. In addition, membrane modification also increases porosity, permeation flux performance, and membrane antifouling properties. The results of the membrane filtration test showed that the water permeability of D-0.5 and N-0.5 membranes was 47.5 L/m².h.atm and 41.5 L/m².h.atm, respectively, with modified membrane antifouling properties larger than the membrane without modification.

PENDAHULUAN

Teknologi membran telah berkembang dalam penerapannya untuk pengolahan air bersih maupun air limbah. Sistem pemisahan berbasis membran telah banyak digunakan di bidang industri pengolahan air menggantikan sistem pengolahan konvensional. Hal ini didasarkan pada beberapa keunggulan proses pemisahan untuk pengolahan air antara lain prosesnya sederhana, hemat energi dan ramah lingkungan. Proses ultrafiltrasi menggunakan gaya dorong tekanan yang dapat melewati partikel yang kecil seperti garam dan air serta menahan partikel yang lebih besar seperti koloid dan makromolekul. Membran ultrafiltrasi akan menolak partikel dengan rentang 0.01–0.1 µm dengan fluks rata 10–50 L/m².jam.bar (Mulder, 1991). Seiring dengan semakin meluasnya penerapan teknologi membran pada berbagai bidang industri, fenomena *fouling* yang terjadi pada permukaan dan pori-pori membran merupakan tantangan terbesar yang dihadapi pada teknologi ini. *Fouling* dapat menyebabkan penurunan fluks permeasi serta adanya perubahan selektifitas membran. Selain mempengaruhi kinerja membran,

fouling juga dapat mempendek umur membran akibat meningkatnya frekuensi pencucian (*backwashing*), sehingga pada tingkatan tertentu akan mempengaruhi usia pakai membran (Susanto *et al.*, 2012).

Berbagai jenis bahan polimer dan telah banyak digunakan dalam industri membran antara lain *polyvinylalcohol* (PVA), *polyacrylonitrile* (PAN), *polyvinylidene fluoride* (PVDF), dan *polyetersulfone* (PES). PES adalah salah satu membran polimer yang sangat populer digunakan karena memiliki stabilitas termal dan kimia serta sifat mekanik yang sangat baik (Yu *et al.*, 2013). PES juga memiliki toleransi pH dan daya tahan terhadap klorin yang cukup baik dengan temperatur transisi glass (Tg) sekitar 230 °C (Mulder, 1991). Namun membran PES memiliki kelemahan yaitu mudahnya terjadi *fouling* dikarenakan sifatnya yang hidrofobik (Pourjafar *et al.*, 2012). Hasil riset menyebutkan *water contact angle* dari membran PES murni adalah 88,6° (Wang *et al.*, 2014).

Berbagai upaya dilakukan untuk meningkatkan hidrofilitas dan sifat *antifouling* dari membran polimer telah diteliti, yaitu dengan melakukan modifikasi membran dalam pembuatannya. Modifikasi membran dapat dilakukan antara lain yaitu melalui pencampuran polimer dengan senyawa ketiga (*polymer blending*), *chemical grafting* dan modifikasi permukaan (*surface modification*). Dari beberapa metode tersebut, polimer blending adalah salah satu metode paling efektif untuk menyintesis membran dengan sifat *antifouling* yang tinggi. Beberapa peneliti sebelumnya telah melaporkan bahwa modifikasi membran dengan penambahan aditif hidrofilik ke dalam larutan casting (larutan homogen pembentuk membran yang terdiri dari polimer utama, pelarut, dan aditif) dapat mencegah *fouling* (Wang *et al.*, 2014). Beberapa aditif yang telah berhasil digunakan sebagai *modifying agent* membran adalah polietilen polidopamin (Muchtart *et al.*, 2019), kitosan (Fathanah *et al.*, 2020) dan PVP (Susanto and Ulbricht, 2009). Penambahan PVP sebagai polimer hidrofilik organik dalam pembuatan membran berpori secara inversi fasa dapat meningkatkan permeabilitas dan selektifitas membran ultrafiltrasi (Wang *et al.*, 1999). Selain itu PVP dengan berat molekul tinggi juga berkontribusi pada meningkatkan porositas membran (Yuan and Dan-li, 2008)

Modifikasi membran dalam penelitian ini dilakukan dengan mencampurkan polimer PVP yang digunakan sebagai aditif pada membran PES, menggunakan pelarut DMSO dan NMP. NMP merupakan pelarut organik yang sangat kuat yang memiliki aplikasi penting di berbagai bidang industri dan bersifat ramah lingkungan (Jouyban *et al.*, 2010). Sedangkan DMSO juga dianggap sebagai pelarut organik yang kuat dan mampu melarutkan berbagai zat organik dengan konstanta dielektrik yang lebih tinggi, serta memiliki toksisitas lingkungan yang rendah (Galvao *et al.*, 2013). Pembuatan membran dilakukan dengan metoda *non solvent induced phase separation* (NIPS) dengan teknik *blending* polimer. Tujuan penelitian adalah untuk meningkatkan kinerja dan sifat *antifouling* pada membran PES yang diaplikasikan untuk proses pengolahan air. Analisis karakteristik membran dilakukan dengan mengevaluasi struktur morfologi, gugus fungsi, kuat tarik serta porositas membran. Selain itu, kinerja membran dilakukan dengan mengukur fluks air murni, permeabilitas, selektifitas serta sifat *antifouling* dengan pengujian *water fluks recovery ratio* (FRR) membran.

METODE PENELITIAN

Bahan Penelitian

Polietersulfon (PES), Ultrason E6020 BASF Co, Mw 65000 g/mol (Ludwigshafen, Germany) digunakan sebagai polimer utama pada pembuatan membran. PVP-K30 SIGMA (Germany) digunakan sebagai aditif. Pelarut yang digunakan yaitu DMSO, kemurnian 99% dan NMP, kemurnian 99% yang diperoleh dari Merck, Hohenbrun, Germany. Asam humus, kemurnian 10,80% diperoleh dari Sigma Aldrich, (Germany) digunakan sebagai model *foulant* serta aquades digunakan sebagai *non solvent* (non pelarut) dan pada proses filtrasi membran. Semua bahan yang digunakan tidak dilakukan pemurnian lagi. Sementara itu, peralatan yang digunakan yaitu aplikator, bak koagulasi, modul membran ultrafiltrasi tipe *dead end* dan peralatan gelas lainnya.

Pembuatan Membran

Empat jenis membran *flat sheet* telah dibuat, yang terdiri dari 2 (dua) membran original berbahan PES (18%) dengan pelarut DMSO (D-0) dan pelarut NMP (N-0), serta 2 (dua) jenis membran modifikasi dengan menambahkan aditif 0,5% PVP menggunakan pelarut DMSO (D-0,5) dan pelarut NMP (N-0,5). Detail komposisi larutan homogen yang mengandung polimer, aditif dan pelarut diperlihatkan pada Tabel 1. Campuran polimer, aditif, dan pelarut diaduk dalam botol vial menggunakan pengaduk magnet sampai mencapai kondisi homogen. Selanjutnya larutan tersebut dicetak dengan menuangkannya di atas plat kaca dan diratakan ke seluruh permukaan pelat kaca dengan menggunakan aplikator pada ketebalan 3 mm. Tahap selanjutnya pelat kaca dicelupkan ke dalam

bak koagulasi yang berisi akuades, kemudian membran disimpan dalam akuades sebelum digunakan untuk uji filtrasi dan karakterisasi membran. Informasi komposisi larutan homogen yang terdiri dari polimer, aditif dan pelarut membran secara lengkap disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi larutan homogen yang terdiri dari polimer, aditif dan pelarut pada membran.

| Kode Membran | PES (%) | PVP (%) | DMSO (%) | NMP (%) |
|--------------|---------|---------|----------|---------|
| D-0 | 18 | 0 | 82 | - |
| D-0,5 | 18 | 0,5 | 81,5 | - |
| N-0 | 18 | 0 | - | 82 |
| N-0,5 | 18 | 0,5 | - | 81,5 |

Karakterisasi Membran

Gugus fungsi yang terdapat pada membran dianalisa menggunakan FTIR. Morfologi membran PES *original* dan membran modifikasi dianalisa menggunakan *scanning electron microscopy* (FE-SEM, JSF-7500F, JEOL Co., Ltd., Japan). Kuat tarik membran diuji menggunakan *tensile strength meter*, sedangkan pengukuran porositas membran dilakukan dengan menggunakan metode *dry-wet weight procedure*, yaitu dengan mengukur berat membran dalam keadaan basah dan kering. Persamaan 1 digunakan untuk menghitung porositas membran (Huang *et al.*, 2017).

$$\varepsilon = \frac{\omega_w - \omega_d}{\rho \times A \times l} \quad (1)$$

Keterangan:

- ε = porositas (%)
- ω_w = berat membran basah (gram)
- ω_d = berat membran kering (gram)
- ρ = densitas air (gram/cm³)
- A = luas permukaan membran (cm²)
- l = tebal membran (cm)

Kinerja Membran Ultrafiltrasi

Pengujian kinerja filtrasi membran dilakukan menggunakan modul ultrafiltrasi dengan jenis aliran *dead-end*. Modul ultrafiltrasi ini memiliki volume 300 mL. Kinerja membran yang ditinjau meliputi pengujian fluks air, permeabilitas dan selektifitas (rejeksi) asam humus. Fluks air diukur dengan mengukur volume permeat dalam rentang waktu tertentu hingga mencapai keadaan konstan. Persamaan 2 digunakan untuk menghitung fluks air.

$$J = \frac{V}{A \times t} \quad (2)$$

Keterangan:

- J = fluks (L/m².jam)
- V = volume permeat (mL)
- A = luas permukaan membran (m²)
- t = waktu (jam)

Permeabilitas merupakan kemampuan membran untuk melewatkan air murni berdasarkan tekanan operasi pada membran. Permeabilitas air murni diperoleh dari kemiringan (*slope*) kurva fluks terhadap tekanan operasi. Persamaan 3 digunakan untuk menghitung koefisien permeabilitas membran (Mulder, 1991).

$$L_p = \frac{J}{\Delta p} \quad (3)$$

Keterangan:

- L_p = koefisien permeabilitas air murni (L/m².jam.atm)
- J = fluks (L/m².jam)
- Δp = perubahan tekanan (atm)

Untuk pengujian sifat selektivitas membran, dilakukan pengujian rejeksi asam humus menggunakan larutan asam humus 50 ppm. Persamaan 4 digunakan untuk menghitung koefisien rejeksi asam humus (R) (Mulder, 1991).

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (4)$$

Keterangan:

- R = rejeksi (%)
 C_p = konsentrasi asam humus dalam permeat (ppm)
 C_f = konsentrasi asam humus dalam umpan (ppm)

Selanjutnya performa *antifouling* membran yang dihasilkan dievaluasi dengan memfiltrasi asam humus 50 ppm. Setelah pengujian fluks air murni (J_{w1}) yang dilakukan selama 1 jam dengan tekanan operasi 1 atm menggunakan akuades, dilanjutkan dengan pengujian filtrasi asam humus yang juga dilakukan selama 1 jam pada tekanan 1 atm, kemudian membran dicuci menggunakan *akuades* secara *backflushing* dengan cara membalikkan posisi membran. Setelah itu, fluks air murni dari membran setelah pencucian diukur lagi (J_{w2}). *Water flux recovery ratio* (FRR) dihitung menggunakan Persamaan 5 (Jiang *et al.*, 2014).

$$FRR(\%) = \left(\frac{J_{w1}}{J_{w2}}\right) \times 100 \quad (5)$$

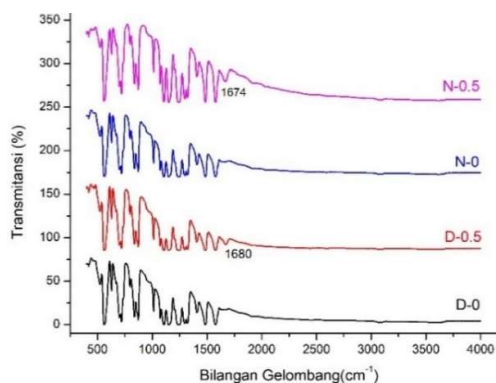
Keterangan:

- FRR = *water flux recovery ratio* (%)
 J_{w1} = fluks air murni sebelum *backwash* (L/m².jam)
 J_{w2} = fluks air murni setelah *backwash* (L/m².jam)

HASIL DAN PEMBAHASAN

Struktur Kimia

Analisis FTIR digunakan untuk menentukan struktur kimia atau kelompok fungsional polimer. Hasil analisis FTIR dari ke-empat membran yang dibuat pada penelitian ini ditunjukkan dalam Gambar 1. Spektrum FTIR dari D-0; D-0,5; N-0 dan N-0,5 dalam Gambar 1 menunjukkan transformasi struktur kimia. Struktur kimia pada semua membran (D-0; D-0,5; N-0 dan N-0,5) terlihat spektrum pada bilangan gelombang 1485 dan 1581 cm⁻¹ merupakan kelompok gugus cincin aromatik (C=C). Kelompok gugus sulfon (O=S=O) terdeteksi pada puncak bilangan gelombang 1135 cm⁻¹, gugus eter aromatik (C-O-C) dengan bilangan gelombang 1236 cm⁻¹ serta C-H aromatik pada bilangan gelombang 835 cm⁻¹. Semua spektrum bilangan gelombang yang muncul ini mencirikan puncak-puncak serapan gugus fungsi molekuler dalam material pada PES (Belfer *et al.*, 2000). Selanjutnya membran modifikasi dengan penambahan PVP terlihat adanya kemunculan spektra baru yang signifikan pada bilangan gelombang 1680 cm⁻¹ pada membran D-0,5 dan pada bilangan gelombang 1674 cm⁻¹ pada membran N-0,5 yang merupakan regangan amida primer (N-H). Temuan yang sama juga dilaporkan oleh peneliti terdahulu, yaitu adanya kehadiran PVP pada membran PES pada bilangan gelombang 1678 cm⁻¹ (Susanto *and* Ulbricht, 2009). Data spektrum FTIR terdeteksi adanya kehadiran atau munculnya gugus fungsi yang baru setelah penambahan aditif pada larutan polimer. Spektrum ini menunjukkan keberadaan aditif PVP pada membran PES yang dimodifikasi.



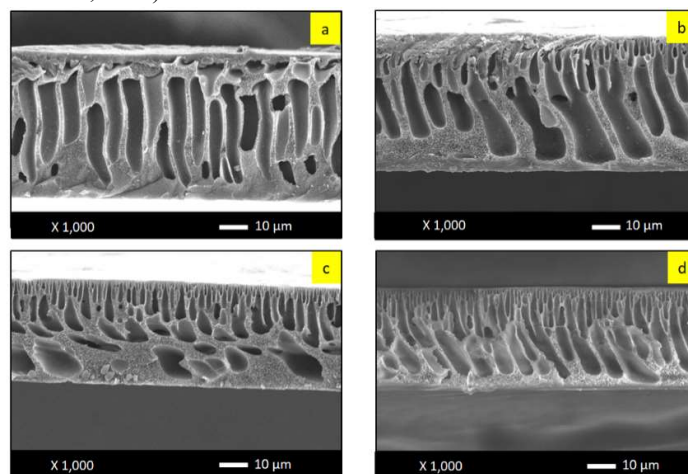
Gambar 1. Spektra FTIR pada berbagai membran.

Struktur Morfologi dan Porositas

Struktur membran yang dibentuk dengan inversi fase dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti ketidakstabilan kesetimbangan fase larutan *casting*, serta berkaitan dengan laju perpindahan pelarut dan non-pelarut (Han and Nam, 2002). Penambahan aditif PVP pada larutan dope dapat mengurangi stabilitas termodinamika sistem (Zhao *et al.*, 2008). Selain stabilitas termodinamika, hidrofilisitas aditif juga mempercepat perpindahan aliran masuk non pelarut selama pembentukan membran (Liu *et al.*, 2011). Sehingga, dengan berkurangnya stabilitas termodinamika serta terjadinya peningkatan laju aliran masuk non pelarut ke dalam sistem, maka pada proses inversi fasa terjadi secara *instant demixing*, yang mengakibatkan terbentuknya makrovoid besar. Gambar SEM penampang melintang untuk semua membran (D-0; D-0,5; N-0 dan N-0,5) ditunjukkan pada Gambar 2. Secara keseluruhan semua membran berbentuk asimetrik, yaitu memiliki lapisan atas yang padat serta sub layer yang berbentuk pori *finger-like*. Morfologi membran dengan bentuk asimetrik ini merupakan bentuk yang lazim pada membran yang dibuat dengan metode NIPS secara inversi fasa.

Penggunaan pelarut yang berbeda dalam pembuatan membran dapat menghasilkan pembentukan struktur yang berbeda (Yeow *et al.*, 2003). Dalam teknik fase inversi, interaksi pelarut dan non-pelarut selama proses solidifikasi membran memiliki pengaruh yang signifikan terhadap struktur dan morfologi membran (Nikooe and Saljoughi, 2017). Solubilitas atau parameter kelarutan pelarut terhadap non-pelarut mempengaruhi laju pertukaran pelarut dalam bak koagulasi dan non-pelarut dalam larutan polimer. Apabila perbedaan solubilitas antara pelarut dan non pelarut rendah, maka non pelarut lebih mudah berdifusi ke dalam lapisan film atau polimer, sehingga mempercepat laju difusi pelarut dan non pelarut yang berada dalam bak koagulasi, yang menyebabkan terjadi pemisahan secara spontan (*instant demixing*). Hal ini akan mengakibatkan pembentukan ukuran pori yang lebih besar dibandingkan proses *demixing* yang terjadi secara lambat (*delay demixing*) (Yeow *et al.*, 2003).

Pengaruh interaksi pelarut-non pelarut terhadap laju proses solidifikasi dapat dipelajari dengan menggunakan parameter kelarutan pada pelarut, non pelarut dan polimer. Berdasarkan nilai parameter kelarutan Hansen pada NMP; DMSO dan air berturut turut yaitu 22,96; 26,7 dan 47,8 (Marques *et al.*, 2015). Terlihat bahwa perbedaan parameter kelarutan DMSO-air lebih rendah dibandingkan NMP-air. Hal ini menunjukkan bahwa interaksi pelarut-non pelarut yaitu pada sistem DMSO-air (membran D-0) lebih kuat dibanding NMP-air (membran N-0), sehingga pada membran D-0 akan terjadi pemisahan secara spontan, yang mengakibatkan bentuk dan ukuran pori yang lebih besar dibandingkan dengan membran N-0 (Gambar 2a dan 2c). Hasil yang sama telah dilaporkan sebelumnya oleh peneliti terdahulu (Yeow *et al.*, 2003).

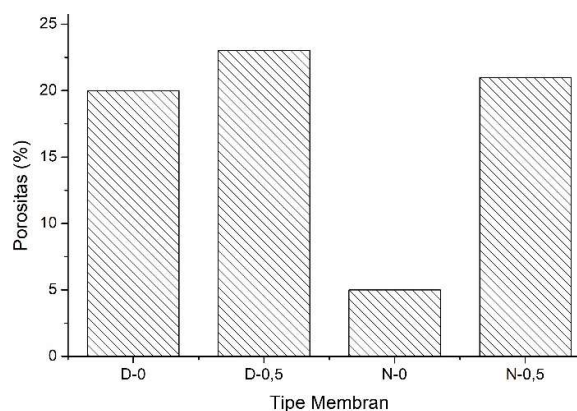


Gambar 2. Morfologi membran pada penampang melintang (*cross section*); (a) membran D-0; (b) membran D-0,5; (c) membran N-0; dan (d) membran N-0,5.

Struktur membran PES dengan pelarut DMSO (D-0) memperlihatkan struktur padat pada lapisan atas (*top layer*), dan berbentuk pori *finger-like* pada bagian bawah (*bottom layer*) (Gambar 2a). Struktur membran berubah ketika 0,5% PVP ditambahkan pada larutan *dope* polimer. Pada membran D-0,5, terlihat perubahan yang signifikan pada lapisan *top layer* yaitu terbentuknya pori-pori pada lapisan atas (Gambar 2b), sedangkan pada bagian *bottom layer* pori-pori yang berbentuk makrovoid *finger-like* terlihat ukurannya lebih besar dibandingkan dengan

membrane D-0. Pada membran PES menggunakan pelarut NMP (N-0), memperlihatkan struktur membran dengan bentuk pori *finger-like* dengan ukuran yang kecil pada bagian *top layer*, dan bagian *bottom layer* terlihat pori dengan ukuran makrovoid dan adanya bentuk *sponge* (Gambar 2c). Demikian pula halnya dengan membran N-0,5, terjadi perubahan struktur morfologi membran PES ketika dilakukan penambahan aditif 0,5% PVP. Pada membran N-0,5 menunjukkan struktur pori *finger-like* yang terbentuk pada bagian *top layer* maupun *bottom layer* (Gambar 2d). Namun ukuran pori membran N-0,5 terlihat lebih besar dibandingkan dengan membran N-0. Penambahan aditif PVP sebagai *membrane modifying agent* menyebabkan peningkatan jumlah dan ukuran pori *finger-like* sehingga mempengaruhi struktur morfologi membran. Berdasarkan perhitungan sederhana dari skala citra SEM (Gambar 2), diketahui bahwa membran memiliki ukuran pori *finger-like* atau makrovoid *finger-like* yang berkisar antara 0,23 – 0,78 mikron untuk membran D-0; 0,16 – 1,07 mikron untuk membran D-0,5; 0,43 – 1 mikron untuk membran N-0, dan 0,21 – 0,5 mikron untuk membran N-0,5. Perubahan struktur pori pada lapisan bawah dengan adanya penambahan aditif hidrofilik juga dilaporkan oleh peneliti sebelumnya (Arahman *et al.*, 2018).

Investigasi lebih lanjut efek penambahan PVP terhadap pori membran, dilakukan juga evaluasi porositas membran. Gambar 3 menunjukkan bahwa membran yang dimodifikasi dengan penambahan PVP, terlihat bahwa porositas membran meningkat dibandingkan dengan membran tanpa dilakukan modifikasi. Peningkatan porositas ini terjadi disebabkan karena penambahan aditif pada konsentrasi rendah akan mampu memperbesar porositas karena aditif dapat berdifusi sempurna dan membentuk pori lebih besar (Taylor *et al.*, 2013). Terlihat bahwa membran D-0,5 memiliki nilai porositas tertinggi. Hal ini juga didukung oleh hasil analisis foto SEM (Gambar 2) yang menunjukkan peningkatan jumlah dan ukuran pori yang lebih besar dibandingkan membran lainnya. Membran D-0,5 memiliki porositas yang paling tinggi, yang dapat meningkatkan fluks permeasi dan hal ini sangat menguntungkan pada kinerja membran. Adapun nilai porositas pada membran D-0; D-0,5; N-0; dan N-0,5 masing-masing sebesar 20%; 23%; 5%; dan 21%.

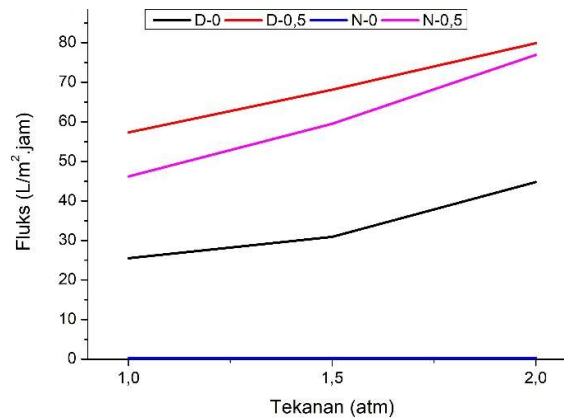


Gambar 3. Porositas pada berbagai jenis membran.

Kinerja Filtrasi dan Rejeksi Membran

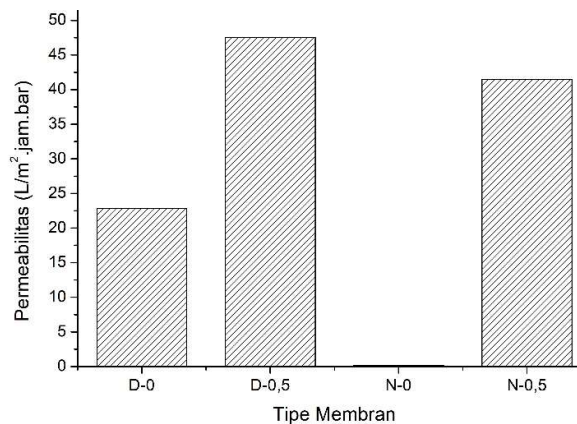
Kinerja membran dilakukan dengan uji filtrasi untuk menentukan jumlah fluks air yang melewati membran. Pada proses filtrasi membran, umumnya fluks air akan mengalami penurunan sampai kondisi mencapai konstan. Terjadinya penurunan fluks air tidak disebabkan oleh adanya pengotor (*foulant*), tetapi kemungkinan adanya kompaksi tekanan sehingga memperkecil atau menutup sebagian pori-pori membran. Hal ini terjadi karena struktur pori membran tidak seragam sehingga arah aliran menyebabkan perubahan pada struktur pori menjadi morfologi tertentu dan fluks menjadi lebih stabil (konstan) (Wei *et al.*, 2012).

Pada aplikasi pengolahan air, fluks air murni merupakan salah satu karakteristik penting yang harus dimiliki oleh membran. Fluks membran PES dengan penambahan aditif PVP menggunakan pelarut DMSO dan NMP disajikan pada Gambar 4. Berdasarkan Gambar 4, secara umum diperoleh bahwa semakin tinggi tekanan yang diberikan, maka fluks yang dihasilkan juga semakin besar. Fluks air terbesar diperoleh tekanan 2 atm yaitu pada membran D-0,5 dengan nilai sebesar 44,8 L/m².jam. Peningkatan nilai fluks seiring dengan meningkatnya tekanan yang diberikan, disebabkan karena terbentuknya deformasi membran sebagai akibat dari tingginya tekanan pada aliran umpan dan membuat pori-pori membran menjadi lebih lebar (Kusumawati *and* Tania, 2019).



Gambar 4. Fluks air murni pada berbagai jenis membran.

Permeabilitas air adalah kemampuan membran untuk melewatkan air murni berdasarkan tekanan operasi pada membran. Nilai permeabilitas dapat diperoleh dari kemiringan grafik fluks terhadap tekanan operasi. Semakin tinggi nilai koefisien permeabilitas maka semakin mudah pula zat terlarut untuk melewati membran. Hasil permeabilitas air pada berbagai membran ditampilkan pada Gambar 5.

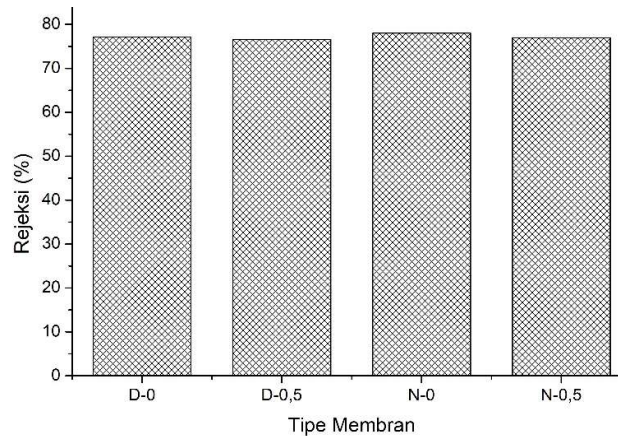


Gambar 5. Permeabilitas pada berbagai jenis membran.

Pada Gambar 5 terlihat bahwa membran yang dimodifikasi dengan penambahan aditif PVP (membran D-0,5 dan N-0,5) mengalami kenaikan nilai permeabilitas secara signifikan dibandingkan dengan membran tanpa dimodifikasi (membran D-0 dan N-0). Kehadiran aditif PVP meningkatkan sifat hidrofilik membran, yang telah dikonfirmasi pada analisa FTIR (Gambar 1). Keberadaan PVP ditandai dengan kemunculan spektrum gugus fungsi N-H pada panjang gelombang 1680 cm⁻¹ pada membran D-0,5 dan pada panjang gelombang 1674 cm⁻¹ pada membran N-0,5. Penambahan PVP pada membran PES dapat meningkatkan hidrofilisitas karena efek gugus hidrofilik N-H, sehingga dapat meningkatkan interaksi membran dengan air. Dilaporkan bahwa aditif hidrofilik cenderung bermigrasi ke antarmuka air-polimer selama proses inversi fasa, dan peningkatan densitas gugus hidroksil hidrofilik pada permukaan menyebabkan terjadinya peningkatan hidrofilisitas sehingga meningkatkan fluks permeasi (Mavukkandy *et al.*, 2017).

Selain itu, kinerja permeabilitas air murni juga dipengaruhi oleh porositas membran. Pemilihan pelarut memainkan peran penting dalam porositas dan permeabilitas air murni membran. Jika perbedaan parameter kelarutan kecil, maka membran yang dihasilkan memiliki porositas yang lebih tinggi. Porositas membran yang tinggi menghasilkan fluks air murni yang berpengaruh terhadap peningkatan permeabilitas air (Lin *et al.*, 2013). Membran D-0,5 menghasilkan permeabilitas air murni tertinggi karena memiliki porositas yang paling banyak dibandingkan dengan membran D-0, N-0 dan N-0,5. Peningkatan nilai porositas membran berperan positif terhadap kinerja fluks permeasi sehingga meningkatkan permeabilitas membran.

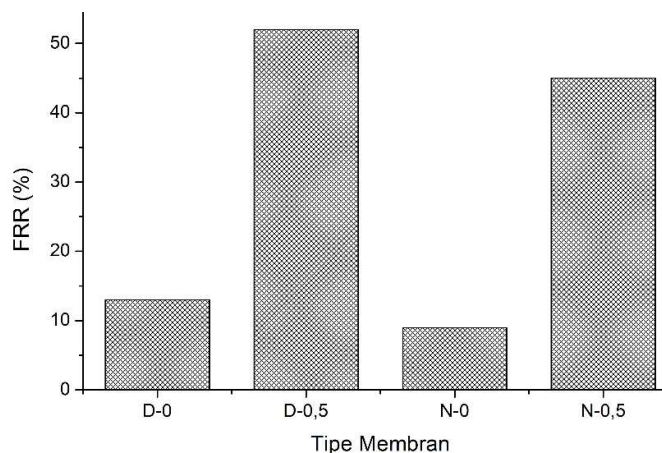
Peningkatan ukuran dan jumlah pori membran meskipun berperan positif terhadap kinerja fluks permeasi dan permeabilitas air membran, pada saat yang bersamaan hal ini berdampak kurang menguntungkan untuk kinerja selektivitas atau rejeksi membran. Seperti terlihat pada Gambar 5. Semua membran yang modifikasi (D-0,5 dan N-0,5) menghasilkan persentase rejeksi yang lebih rendah daripada membran tanpa modifikasi (D-0 dan N-0). Hal ini dikarenakan pori yang terdapat pada permukaan membran modifikasi masih dapat meloloskan beberapa persen dari partikel asam humus untuk lolos ke dalam permeat. Adapun nilai rejeksi untuk membran D-0; D-0,5; N-0; dan N-0,5 masing-masing sebesar 77,1%; 76,5%; 78%; 76,9% (Gambar 6).



Gambar 6. Rejeksi pada berbagai jenis membran.

Sifat *Antifouling*

Pada proses filtrasi berbasis membran, pengotoran membran (*fouling*) yang merupakan deposisi bahan umpan ke dalam membran akan mempengaruhi peningkatan resistensi terhadap permeasi dan penurunan fluks. Pembentukan cake, sifat aliran suspensi, dan sifat lapisan *fouling* telah ditinjau secara luas untuk mikrofiltrasi dan ultrafiltrasi, dan telah diakui bahwa kinerja membran akan menurun kecuali *fouling* dapat dikontrol secara memadai (Tan *et al.*, 2019). Penanganan *fouling* umumnya dilakukan melalui pencucian membran, dan efektivitas dari pencucian ini mengindikasikan sifat *antifouling* dari membran, yang ditinjau dari banyaknya fluks air yang bisa dikembalikan dari fluks awal setelah proses pencucian yang dikenal dengan *water flux recovery ratio* (FRR). Tingginya nilai persentase FRR mengindikasikan bahwa semakin mendekati nilai fluks air kedua (J_{w2}) dengan nilai fluks air pertama (J_{w1}) yang berarti tidak banyak fluks air yang hilang akibat *fouling* karena *fouling* yang terbentuk bisa dibersihkan dengan efektif melalui pencucian (membran memiliki *antifouling* yang bagus) (Zhao *et al.*, 2018). Hasil evaluasi *antifouling* dari membran yang dimodifikasi pada penelitian ini ditunjukkan pada Gambar 7.



Gambar 7. *Water Flux Recovery Ratio* (FRR) pada berbagai jenis membran.

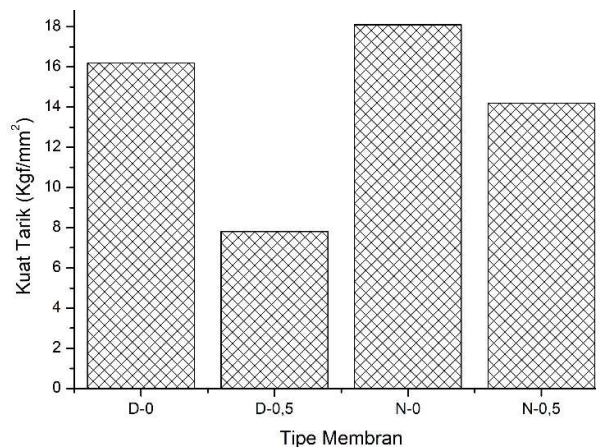
Berdasarkan Gambar 7, terlihat bahwa nilai FRR pada membrane PES tanpa modifikasi (D-0 dan N-0) memiliki nilai FRR lebih rendah dibandingkan membran yang dimodifikasi (D-0,5 dan N-0,5). Membran D-0 dan N-0 memiliki karakteristik permukaan yang bersifat hidrofobik sehingga partikel asam humus yang bersifat hidrofobik terikat dengan mudah pada permukaan membran. Karena kuatnya interaksi hidrofobik-hidrofobik antara permukaan membran dengan partikel asam humus, *fouling* yang terbentuk tidak bisa dihilangkan dengan mudah bahkan setelah *backwash* (Sun *et al.*, 2013).

Fouling pada membran disebabkan karena adanya interaksi antara permukaan membran dan *foulants*. Umumnya interaksi antara permukaan membran yang hidrofobik dan *foulants* merupakan penyebab utama terjadinya *fouling* pada membran. Kehadiran aditif PVP pada membran mampu meningkatkan sifat hidrofilisitas membran yang dihasilkan, sehingga dapat mengurangi interaksi hidrofobik antara molekul *foulant* dan permukaan membran yang dimodifikasi (Mi *et al.*, 2019).

Gambar 7 menunjukkan hasil pengujian FRR pada membran yang dihasilkan. Hasil penelitian menunjukkan adanya peningkatan FRR yang dihasilkan pada membran yang telah dimodifikasi. Nilai FRR yang dimiliki membran D-0; D-0,5; N-0 dan N-0,5 masing masing sebesar 13%; 52%; 9% dan 45%. Dari data tersebut menunjukkan membran yang dimodifikasi memiliki nilai FRR dibandingkan membran tanpa modifikasi, dimana nilai FRR tertinggi diperoleh pada membran D-0,5. Secara umum, FRR yang lebih tinggi menyatakan tingginya sifat *antifouling* yang dimiliki membran. Hal ini menunjukkan bahwa membran D-0,5 memiliki kemampuan *self-cleaning* yang paling baik, sehingga mampu membersihkan *foulant* yang menempel pada permukaan membran.

Kuat Tarik Membran

Sifat mekanik merupakan sifat yang menunjukkan kemampuan suatu membran untuk dapat menahan tekanan yang diberikan selama proses filtrasi. Karakterisasi sifat mekanik membran perlu dilakukan untuk mengetahui kekuatan membran terhadap gaya yang diberikan dari luar yang dapat merusak membran. Berdasarkan hasil uji kuat tarik membran yang ditampilkan pada Gambar 8, terlihat membran D-0 dengan kuat tarik sebesar 16,2 kgf/mm², mengalami penurunan nilai kuat tarik yaitu 7,8 kgf/mm² (D-0,5), sedangkan membran N-0 dengan kuat tarik sebesar 17,8 kgf/mm², mengalami penurunan nilai kuat tarik sebesar 10,2 kgf/mm² (N-0,5). Penurunan nilai kuat tarik ini disebabkan oleh morfologi matrik membran dengan penambahan aditif (D-0,5 dan N-0,5) memiliki ukuran makrovoid *finger-like* yang lebih besar dibandingkan dengan membran sebelum penambahan aditif (D-0 dan N-0). Ruang-ruang kosong akibat adanya makrovoid melemahkan ikatan antar struktur internal membran sehingga mudah putus oleh tekanan lebih lanjut (Wahab *et al.*, 2019; Shen *et al.*, 2011).



Gambar 8. Kuat tarik pada berbagai jenis membran.

KESIMPULAN

Modifikasi membran PES menggunakan aditif PVP dengan pelarut DMSO dan NMP telah berhasil dilakukan. Penambahan aditif dalam larutan dope dilakukan dengan metode blending polimer yang dibuat secara *non solvent induced phase separation* (NIPS) dengan teknik inversi fase. Hasil penelitian menunjukkan penambahan aditif merubah struktur morfologi membran. Selain itu juga terjadi peningkatan porositas membran

serta adanya interaksi kimia pada membran yang dimodifikasi yang dikonfirmasi dari analisa FTIR. Membran dengan penambahan aditif PVP mampu meningkatkan fluks dan permeabilitas membran. Kinerja terbaik diperoleh pada membrane D-0,5 dengan permeabilitas sebesar 47,5 L/m².jam.atm, dengan rejeksi asam humus sebesar 76,5%, *water flux recovery ratio* (FRR) sebesar 52%, serta kuat tarik membran sebesar 7,8 kgf/mm².

DAFTAR PUSTAKA

- Arahman, Nasrul, Fahrina, A., Wahab, M. Y., and Fathanah, U., 2018. Morphology and Performance of Polyvinylchloride Membrane Modified with Pluronic F127. *F1000 Research*, 0, 1–16. doi: 10.12688/f1000research.15077.1.
- Fathanah, U., Machdar, I., Riza, M., Arahman, N., Lubis, M. R., and Yusuf, M., 2020. The Improvement of Hydrophilic Property of Polyethersulfone Membrane with Chitosan as Additive. *Jurnal Rekayasa Kimia and Lingkungan*, 15(1), 53–61. doi: 10.23955/rkl.v15i1.15916.
- Galvao, J., Davis, B., Tilley, M., Normando, E., Duchon, M. R., and Cordeiro, M. F., 2013. Unexpected Low-Dose Toxicity of the Universal Solvent DMSO. *The FASEB Journal*, 1–14. doi: 10.1096/fj.13-235440.
- Han, M., and Nam, S., 2002). Thermodynamic and Rheological Variation in Polysulfone Solution by PVP and its Effect in the Preparation of Phase Inversion Membrane. *Journal of Membrane Science*, 202, 55–61.
- Huang, Y., Wang, Z., Yan, X., Chen, J., Guo, Y., and Lang, W., 2017. Versatile Polyvinylidene Fluoride Hybrid Ultrafiltration Membranes with Superior Antifouling, Antibacterial and Self-Cleaning Properties for Water Treatment. *Journal of Colloid And Interface Science*, 505, 38–48. doi: 10.1016/j.jcis.2017.05.076.
- Jiang, J., Zhu, L., Zhang, H., Zhu, B., and Xu, Y., 2014. Improved Hydrodynamic Permeability and Antifouling Properties of Poly(vinylidene fluoride) Membranes Using Polydopamine Nanoparticles as Additives. *Journal of Membrane Science*, 457, 73–81. doi: 10.1016/j.memsci.2014.01.043.
- Jouyban, A., Fakhree, M. A. A., and Shayanfar, A., 2010. Review of Pharmaceutical Applications of N-Methyl-2-Pyrrolidone. *Journal of Pharm Pharmaceutical Science*, 13(4), 524–535.
- Lin, J., Zhang, R., Ye, W., Jullok, N., Sotto, A., and Van der Bruggen, B., 2013. Nano-WS2 Embedded PES Membrane with Improved Fouling and Permselectivity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 396, 120–128. doi: 10.1016/j.jcis.2013.01.028.
- Liu, F., Hashim, N. A., Liu, Y., Abed, M. R. M., and Li, K., 2011. Progress in the Production and Modification of PVDF Membranes. *Journal of Membrane Science*, 375(1–2), 1–27. doi: 10.1016/j.memsci.2011.03.014.
- Marques, F., Rezzadori, K., Carolina, M., Zanatta, V., Zin, G., Walker, D., Oliveira, J. V. De, Carlos, J., Petrus, C., and Di, M., 2015. Influence of Different Solvent and Time of Pretreatment on Commercial Polymeric Ultrafiltration Membranes Applied to Non-Aqueous Solvent Permeation. *European Polymer Journal*, 66, 492–501. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2015.03.010.
- Mavukkandy, M. O., Bilad, M. R., Kujawa, J., Al-Gharabli, S., and Arafat, H. A., 2017. On the effect of fumed silica particles on the Structure, Properties and Application of PVDF Membranes. *Separation and Purification Technology*, 187, 365–373. doi: 10.1016/j.seppur.2017.06.077.
- Mi, Y.-F., Xu, G., Guo, Y.-S., Wu, B., and An, Q.-F., 2019. Development of Antifouling Nanofiltration Membrane with Zwitterionic Functionalized Monomer for Efficient Dye/Salt Selective Separation. *Journal of Membrane Science*, 117795. doi: 10.1016/j.memsci.2019.117795.
- Muchtar, S., Wahab, M. Y., Mulyati, S., Arahman, N., and Riza, M., 2019. Superior Fouling Resistant PVDF Membrane with Enhanced Filtration Performance Fabricated by Combined Blending and the Self-Polymerization Approach of Dopamine. *Journal of Water Process Engineering*, 28(February), 293–299. doi: 10.1016/j.jwpe.2019.02.012.
- Mulder, M., 1991. *Basic Principles of Membrane Technology*. Kluwer Academic Publishers. doi: 10.1007/978-94-017-0835-7.
- Nikoee, N., and Saljoughi, E., 2017. Preparation and Characterization of Novel PVDF Nanofiltration Membranes with Hydrophilic Property for Filtration of Dye Aqueous Solution. *Applied Surface Science*, 413, 41–49. doi: 10.1016/j.apsusc.2017.04.029.
- Pourjafar, S., Rahimpour, A., and Jahanshahi, M., 2012. Synthesis and Characterization of PVA/PES thin film Composite Nanofiltration Membrane Modified with TiO₂ Nanoparticles for Better Performance and Surface properties. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(4), 1398–1405. doi: 10.1016/j.jiec.2012.01.041.
- Shen, J., Ruan, H., Wu, L., and Gao, C., 2011. Preparation and Characterization of PES-SiO₂ Organic-Inorganic Composite Ultrafiltration Membrane for Raw Water Pretreatment. *Chemical Engineering Journal*, 168(3), 1272–1278. doi: 10.1016/j.cej.2011.02.039.

- Sun, W., Liu, J., Chu, H., and Dong, B., 2013. Pretreatment and membrane Hydrophilic Modification to Reduce Membrane Fouling. *Membranes*, 3(3), 226–241. doi: 10.3390/membranes3030226.
- Susanto, H., and Ulbricht, M., 2009. Characteristics, Performance and Stability of Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes Prepared by Phase Separation Method Using Different Macromolecular Additives. *Journal of Membrane Science* 327, 125–135. doi: 10.1016/j.memsci.2008.11.025.
- Susanto, H., Susanto, A. A., dan Widiyasa, I. N., 2012. Karakteristik Interaksi Membran-Foulant dan Foulant-Foulant sebagai Dasar Pengendalian Fouling. *Reaktor*, 14(1), 17–24.
- Tan, Y. Z., Mao, Z., Zhang, Y., Tan, W. S., Chong, T. H., Wu, B., and Chew, J. W., 2019. Enhancing fouling mitigation of Submerged Flat-Sheet Membranes by Vibrating 3D-spacers. *Separation and Purification Technology*, 215 (September 2018), 70–80. doi: 10.1016/j.seppur.2018.12.085.
- Kusumawati, N. dan Tania, S., 2019. Pembuatan dan Uji Kemampuan Membran Khitosan sebagai Membran Ultrafiltrasi untuk Pemisahan Zat Warna Rhodamin B. *Molekul*, 7 (1), 43–52.
- Taylor, P., Ong, C. S., Lau, W. J., Goh, P. S., and Ng, B. C., 2013. Preparation and Characterization of PVDF – PVP – TiO₂ Composite Hollow Fiber Membranes for Oily Wastewater Treatment using Submerged Membrane system. *Desalination and Water Treatment*, September 2014, 37–41. doi: 10.1080/19443994.2013.855679.
- Wahab, M. Y., Muchtar, S., Jeon, S., Fang, L.-F., Rajabzadeh, S., Takagi, R., Arahman, N., Mulyati, S., Riza, M., and Matsuyama, H., 2019. Synergistic Effects of Organic and Inorganic Additives in Preparation of Composite Poly(Vinylidene Fluoride) Antifouling Ultrafiltration Membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, 0(0), 47737. doi: 10.1002/app.47737.
- Wang, D., Li, K., and Teo, W. K., 1999. Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fiber membranes. *Journal of Membrane Science*, 163, 211–220.
- Wang, Z., Wang, H., Liu, J., and Zhang, Y., 2014. Preparation and antifouling Property of Polyethersulfone Ultrafiltration Hybrid Membrane Containing Halloysite Nanotubes Grafted with MPC via RATRP Method. *Desalination*, 344, 313–320. doi: 10.1016/j.desal.2014.03.040.
- Wei, X., Wang, Z., Wang, J., and Wang, S., 2012. A Novel Method of Surface Modification to Polysulfone Ultrafiltration Membrane by Preadsorption of Citric Acid or Sodium Bisulfite. *Membrane Water Treatment*, 3(1), 35–49.
- Yeow, M. L., Liu, Y. T., and Li, K., 2003. Morphological Study of Poly(vinylidene fluoride) Asymmetric Membranes : Effects of the Solvent , Additive , and Dope Temperature. *Journal of Applied Polymer Science*. 92, 1782-1789.
- Yu, H., Zhang, X., Zhang, Y., Liu, J., and Zhang, H., 2013. Development of a Hydrophilic PES Ultrafiltration Membrane Containing SiO₂@N-Halamine Nanoparticles with Both Organic Antifouling and Antibacterial Properties. *Desalination*, 326, 69–76. doi: 10.1016/j.desal.2013.07.018.
- Yuan, Z., and Dan-li, X., 2008. Porous PVDF / TPU Blends Asymmetric Hollow Fiber Membranes Prepared With The Use of Hydrophilic Additive PVP (K30). *Desalination*, 223, 438–447. doi: 10.1016/j.desal.2007.01.184.
- Zhao, W., Su, Y., Li, C., Shi, Q., Ning, X., and Jiang, Z., 2008. Fabrication of antifouling Polyethersulfone Ultrafiltration Membranes Using Pluronic F127 as Both Surface Modifier and Pore-Forming Agent. *Journal of Membrane Science*, 318, 405–412. doi: 10.1016/j.memsci.2008.03.013.
- Zhao, X., Zhang, R., Liu, Y., He, M., Su, Y., Gao, C., and Jiang, Z., 2018. Antifouling Membrane Surface Construction: Chemistry Plays a Critical Role. *Journal of Membrane Science*, 551, 145–171. doi: 10.1016/j.memsci.2018.01.039.