

## SINTESIS DAN KARAKTERISASI MEMBRAN POLI(METILMETAKRILAT)

Arlina Prima P<sup>(1)</sup>, M. Ali Zulfikar<sup>(2)</sup>, & M. Bachri Amran<sup>(2)</sup>.

<sup>(1)</sup>Program Studi Farmasi, Universitas Islam Bandung,  
Bandung. Jl. Taman Sari No.1 Bandung 40116.

(022) 4205546, Fax (022) 423895. Email: arc\_flow@yahoo.com

<sup>(2)</sup>Program Studi Kimia, Institut Teknologi Bandung, Bandung.

### ABSTRACT

Membrane technology process that does not requires any addition of chemicals and less energy is well suitable for biomass separation. Poly(methylmethacrylate) membrane was made by phase inversion method, with dimethylformamide as solvent and distillate water as the non-solvent. Characterization of membrane included permeability and permselectivity determination, Scanning Electron Microscope (SEM), and Fourier Transformed Infra Red (FTIR) spectroscopy. The result showed that membrane PMMA 10% - 17,5% (w/v) had water permeability of 35,05  $Lm^{-2}h^{-1}bar^{-1}$  up to 3,2  $Lm^{-2}h^{-1}bar^{-1}$  and MWCO 160,000 till less than 10.000 Dalton. Membrane water permeability and MWCO decreased with increasing concentration of polymer. SEM result shown that PMMA membrane classified as ultrafiltration, asymmetric porous membrane.

Key words: synthesis, characterization, PMMA

### PENDAHULUAN

Membran telah sangat dikenal luas dalam berbagai bidang dan telah digunakan untuk beragam aplikasi. Lebih dari dua dekade yang lalu teknologi membran telah banyak digunakan dalam berbagai macam industri, lingkungan seperti; desalinasi air laut dan payau, pemisahan dan pemekatan air buangan industri, pemekatan air buah, sampai pemisahan gas, dan dalam bidang bioteknologi seperti; hemodialisis (Mulder, 1991).

Teknologi membran pun telah banyak diaplikasikan terhadap proses pemisahan dan pemurnian. Penggunaan teknologi membran secara luas dalam berbagai aplikasi ini dilandasi karena keunggulan yang dimilikinya, diantaranya: dapat memisahkan spesi tertentu secara spesifik, beroperasi pada temperatur ruang, kebutuhan energi kecil, tidak memerlukan zat kimia tambahan, tidak mencemari lingkungan, tidak

merusak struktur dan sifat kimia dari spesi yang dipisahkan, membran yang mengalami *fouling* dapat dipakai kembali setelah dibersihkan, mudah dimodifikasi dan proses yang berjalan kontiniu. (Baker, 2004)

Kemampuan utama membran adalah kontrol terhadap laju permeasi dari suatu partikel yang melewatinya. Secara garis besar terdapat lima macam proses pemisahan membran, yaitu; mikrofiltrasi, ultrafiltrasi, nanofiltrasi, osmosis balik, dan elektrodialisis (Baker, 2004).

Pada umumnya membran yang digunakan dibuat dari bahan yang berbasis selulosa, namun bahan-bahan tersebut diatas mempunyai beberapa kelemahan, dan dalam prosesnya mudah mengalami peristiwa *fouling*, yang dapat menurunkan kinerja membran (Swaminathan, 1980; McGregor, 1986). Poli(metilmetakrilat) yang disingkat dengan PMMA adalah polimer yang memiliki ketahanan kimia, amorf dengan kekakuan yang tinggi dan hidrofobik (Painter, 1997; Ochoa, 2003; Zulfikar, 2006). Dan untuk membentuk suatu membran berbahan dasar PMMA sebaiknya digunakan DMF sebagai pelarutnya (Nicholson, 1997; Teraoka, 2002; Ratih, 2007).

Penelitian ini ditujukan untuk memperoleh suatu membran yang mempunyai karakterisasi sehingga dapat digunakan untuk pemisahan. Serta penelitian ini diharapkan dapat lebih memperluas pemanfaatan poli(metilmetakrilat) dalam bidang teknologi membran.

#### **ALAT dan BAHAN**

**Alat:** pelat kaca, batang pengaduk, labu erlemeyer, pengaduk magnetik, gelas kimia, pipet ukur, gelas ukur, pipet mikro, *stopwatch*, spektrofotometer UV-Vis, neraca Analitik, mikroskop elektron SEM, dan spektrofotometer FTIR.

**Bahan:** polimer poli(metilmetakrilat) (Aldrich), dimetilformamida (Merck), aqua dm, asam sulfat (Merck), dekstran (Mw) 10.000, 40.000, 400.000 dalton (Sigma), fenol (Merck).

#### **CARA KERJA**

**Pembuatan Membran Poli(metilmetakrilat).**PMMA dibuat dengan menggunakan metoda pembalikan fasa. Komposisi larutan *dope* yang dibuat adalah 10 %, 12.5 %, 15 % dan 17.5 % (mg) PMAA dalam (mL)

dimetilfomamida (b/v). Campuran polimer dan pelarutnya ditempatkan dalam erlemeyer dan diaduk selama 24 jam dengan bantuan pengaduk magnetik, sehingga larutan polimer yang dihasilkan homogen. Setelah itu larutan polimer dicetak diudara terbuka dengan menggunakan plat kaca yang telah di lapisi selotip pada bagian sampingnya. Plat yang telah dilapisi larutan polimer dimasukkan kedalam bak koagulasi yang berisi aqua dm (non-pelarut) setelah dikontakan dengan udara terbuka selama 15 menit (*air gap*).

**Uji Permeabilitas Air.** Tahapan penentuan kinerja membran diawali dengan melakukan uji permeabilitas membran terhadap air. Membran yang akan diuji diletakkan diatas *membrane support* dalam sel berpengaduk dan dikompaksi. Setelah itu larutan umpan berupa aqua dm dimasukkan kedalam tangki umpan melalui katup aliran masuk, dan diaduk dengan pengaduk magnetik. Sistem sel di isolasi dengan menutup semua katup aliran cairan dan mengalirkan gas dari kompresor pada tekanan operasi yang diinginkan. Pada percobaan ini tekanan operasi yang digunakan divariasikan mulai dari 1 sampai 2.5 bar. Aliran permeat ditampung pada jumlah volume tertentu dan fluks air dicatat pada setiap tekanan operasi yang digunakan.

**Uji Selektifitas.** Membran yang akan diuji diletakkan pada bagian atas *membrane support* di dalam sel berpengaduk. Larutan umpan berupa larutan dekstran dimasukkan kedalam tangki umpan dan diaduk dengan pengaduk magnetik. Katup aliran air masuk dan keluar ditutup, dan gas dari kompresor dialirkan sehingga sistem bertekanan operasi sebesar 2 bar. Aliran permeat ditampung pada volume tertentu dan fluks nya dicatat. Pada penentuan koefisien rejeksi membran, absorbansi larutan dekstran diukur pada rentang konsentrasi 20 ppm sampai dengan 60 ppm pada panjang gelombang 486 nm. Kurva kalibrasi dibuat untuk setiap berat molekul dekstran yang digunakan. Larutan permeat dari dekstran ditampung dan diencerkan 10 kali. 1 mL larutan tersebut ditambahkan dengan 1 mL fenol 0.1 % dan 5 mL asam sulfat pekat. Biarkan larutan selama kira-kira 1 jam hingga berubah warna menjadi jingga. Ukur absorban larutan pada panjang gelombang 486 nm dengan spektrofotometer UV-Vis. Sebagai larutan blanko digunakan 1 mL aqua

dm, 1 mL fenol 0.1 % dan 5 mL asam sulfat pekat. Koefisien rejeksi dari masing-masing membran dapat ditentukan dengan membandingkan konsentrasi permeat terhadap konsentrasi umpan dekstran yang digunakan.

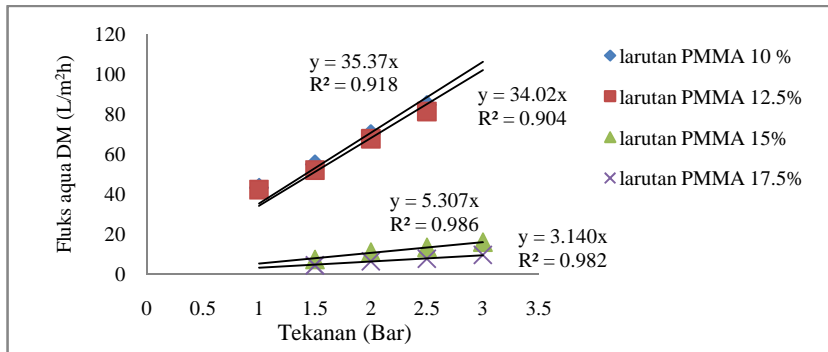
**Penentuan Penyerapan Air.** Membran yang telah direndam dalam air selama 24 jam dikeringkan kemudian ditimbang. Membran tersebut kemudian di keringkan dalam oven pada suhu 60°C selama 5 jam. Membran yang telah kering tersebut ditimbang kembali. Kemampuan penyerapan air dari membran ditentukan dengan menghitung selisih berat membran saat basah (sebelum dikeringkan) dan setelah dikeringkan dalam oven.

**Analisa Struktur.** Perkembangan struktur membran PMMA ditentukan dengan menggunakan alat spektrofotometer FTIR. Spektrum FTIR membran PMMA dicatat antara 4000 dan 450  $\text{cm}^{-1}$  pada spektrometer infra merah Bio-Rad FTS 165. Sampel diletakkan pada pemegang sampel dan kemudian dicatat. Sampel diimbis sebanyak 18 kali dengan hasil setiap 2  $\text{cm}^{-1}$  pada jangkauan bilangan gelombang antara 4000– 450  $\text{cm}^{-1}$ .

**Analisa Morfologi.** Untuk mengamati permukaan dan penampang lintang membran, digunakan mikroskop elektron scanning (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) dengan perbesaran 200x, 500x, 1000x dan 3000x, menggunakan perbedaan tegangan 8 kV – 15 kV. Sampel membran yang digunakan bagi tujuan analisis SEM dalam penelitian ini terlebih dahulu dibersihkan menggunakan *blower*, kemudian dipatahkan dalam nitrogen cair. Sampel ditempatkan diatas *holder* lalu dilapisi dengan emas-paladium (80% emas-20%paladium) selama 4 menit, sehingga dihasilkan lapisan logam setebal 400Å.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

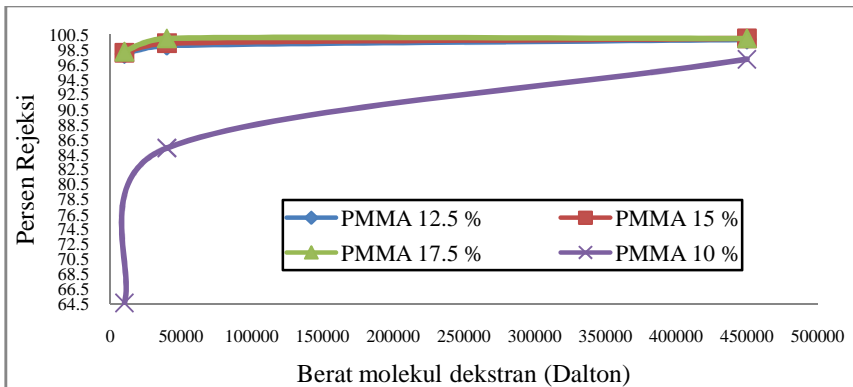
Membran yang dihasilkan berwarna putih, dengan ketebalan rata-rata 0,065 mm, dengan diameter  $2,46 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ . Membran yang sudah jadi disimpan dalam aqua dm sebelum digunakan.



Gambar 1. Nilai fluks air terhadap tekanan

Fluks akan bertambah sesuai dengan kenaikan tekanan yang diaplikasikan terhadap sistem, dan nilai fluks air menurun dengan peningkatan kandungan PMMA dalam larutan *dope*, seperti yang diperlihatkan pada Gambar 1. Kerapatan membran memberikan hubungan yang berbanding terbalik terhadap fluks membran.

Nilai rejeksi ditentukan pada saat membran memberikan tolakan sebesar kurang lebih 90 % pada suatu berat molekul (Mulder, 1991). Pada penentuan ukuran pori membran ini, penelitian dilakukan dengan menggunakan larutan dekstran dengan berat molekul yang bervariasi, mulai dari 10.000, 40.000 dan 450.000 dalton.

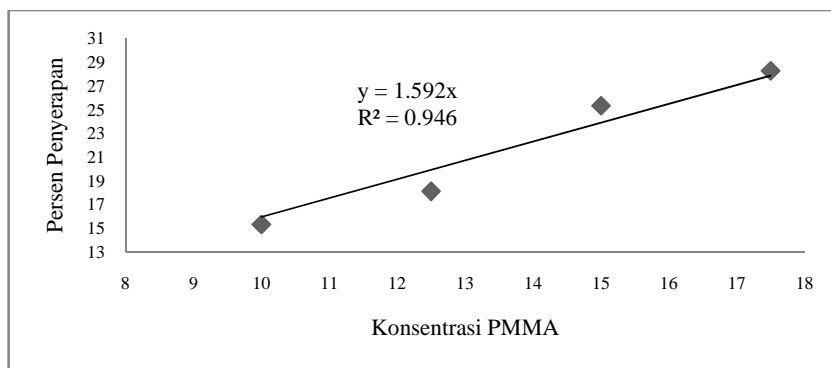


Gambar 2 Persen rejeksi pada berbagai membran

Fluks dari larutan dekstran yang diperoleh semakin kecil jika dibanding fluks air, semakin besar konsentrasi dan berat molekul dekstran yang

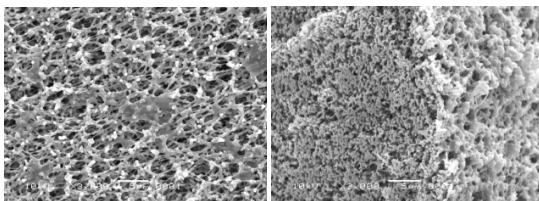
dilewatkan maka nilai fluks yang diperoleh akan semakin kecil. Semakin besar volume larutan umpan yang digunakan, maka akan semakin besar pula kemungkinan terjadinya polarisasi konsentrasi yang akan menghambat lewatnya larutan, dengan demikian nilai fluks seiring dengan bertambahnya waktu akan semakin turun nilainya.

Kemampuan penyerapan air akan berbanding lurus dengan kerapatan pori membran yang terbentuk. Kerapatan pori ini akan meningkatkan kemampuan membran untuk menahan air dalam membran. Sifat hidrofilik dari polimer poli(metilmetakrilat) juga sangat mempengaruhi kemampuan penyerapan air dari membran. Semakin banyak molekul polar yang terkandung dalam membran maka semakin besar pula kemampuan membran untuk menahan air (Wang, 2006).

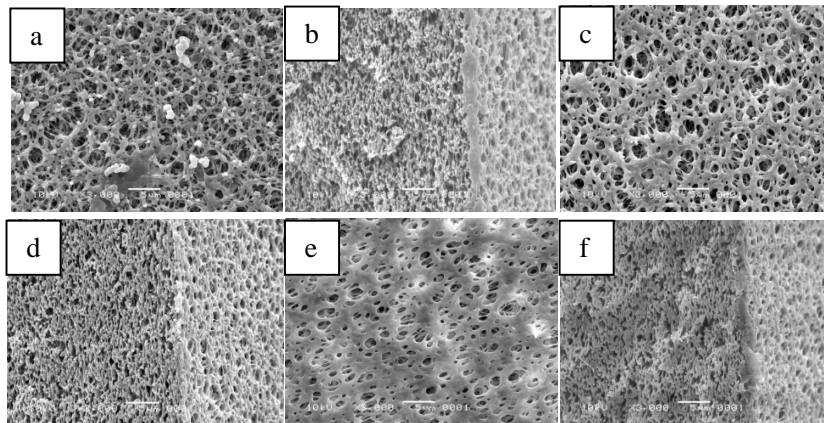


**Gambar 3** Persen penyerapan air oleh membran

Penggunaan poli(metilmetakrilat) sebagai polimer, dimetilformaid sebagai pelarut dan air sebagai non-pelarut, menghasilkan suatu membran asimetrik dengan pori yang menyerupai spons, dengan ketebalan rata-rata 0,065 mm. Bentuk pori yang dihasilkan sangat dipengaruhi oleh pelarut yang digunakan (Lin, 1997).

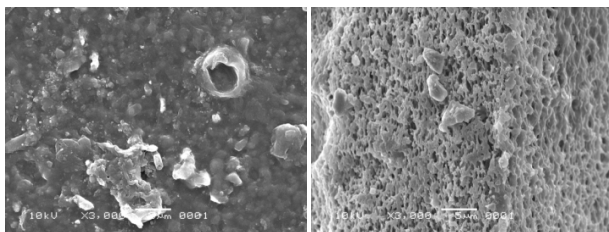


**Gambar 4** Morfologi permukaan (kiri), penampang melintang (kanan) membran PMMA 10 %. (Perbesar objek 3000 x)



**Gambar 5** Morfologi permukaan (a), penampang melintang (b) PMMA 12,5 %. Morfologi permukaan (c), penampang melintang (d) membran PMMA 15 %. Morfologi permukaan (e) dan penampang melintang (f) PMMA 17,5 % (Perbesaran objek 3000 x)

Ukuran pori yang terbentuk bergantung pada konsentrasi polimer dalam larutan *dope* pembentuk membran. Semakin tinggi konsentrasi PMMA maka pori yang dihasilkan akan semakin rapat. Ini sesuai dengan nilai fluks yang diperoleh, yang menurun sesuai dengan kenaikan konsentrasi.



**Gambar 6** Morfologi permukaan (kiri) dan penampang melintang (kana) PMMA 15 % yang telah digunakan untuk pemisahan protein (Perbesaran objek 3000 x)

Membran ultrafiltrasi melakukan pemisahan berdasarkan ukuran molekul, molekul yang berukuran lebih kecil dari ukuran pori akan turun menjadi permeat, sedangkan molekul yang berukuran lebih besar akan tertahan secara ruang pada pori, atau permukaan membran jika molekul sangat besar. Penumpukan gel ini yang menghambat permeat untuk berpenetrasi sehingga menurunkan nilai fluks. Gel yang terbentuk terakumulasi sesuai dengan pertambahan waktu.

Membran yang telah jenuh oleh partikel-partikel dari larutan umpan yang dipisahkan masih dapat digunakan kembali setelah pencucian (Platt, 2007). Pencucian dilakukan dengan menggunakan NaOH 0,1 N dan diikuti pembilasan dengan air destilasi (aqua DM) selama 30 menit (McGragor, 1986). Setelah pencucian *recovery* nilai fluks yang diperoleh meningkat mencapai 98%.

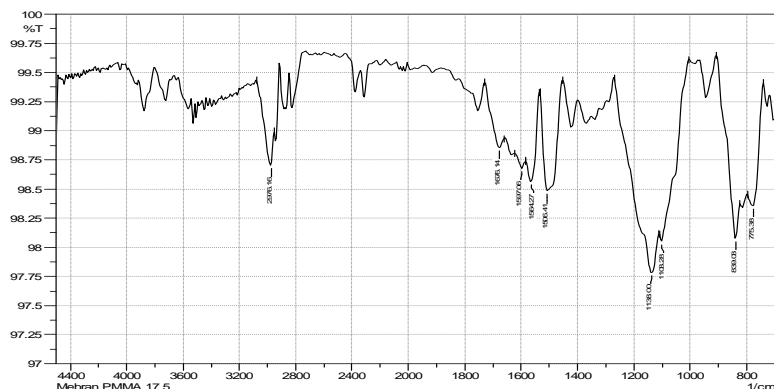
Spektrum FTIR yang berasal pengukurun vibrasi ikatan, menunjukkan gugus fungsi yang terdapat pada membran. Struktur dari PMMA memiliki gugus ester, karboksilat, metil dan dengan rantai utama berupa alkana (Lambert, 1998). Hasil spektrum membran yang teramati melalui spektroskopi infra merah, menunjukkan gugus fungsi yang sama dengan polimer pembentuknya. (Saraç , 2000)

Intensitas panjang gelombang yang teramati cukup kecil, karena kemampuan membran yang berwarna putih untuk mementulkan kembali sinar yang mengenainya cukup rendah. Puncak yang teramati pada bilangan gelombang 2850 – 2990; 1558,48; 1489,05; 1100-1140; dan 775-1160  $\text{cm}^{-1}$  masing-masing merupakan karakteristik  $-\text{CH}$  ( $\text{sp}^3$  CH ulur),  $\text{COO}^-$  (asimetrik ulur), C-O (vibrasi), C-O-C (asimetrik), dan CH (vibrasi tekuk). (Lambert, 1998)

Puncak yang teramati pada bilangan gelombang 1676  $\text{cm}^{-1}$ , menunjukkan keberadaan  $-\text{C}=\text{O}$  (amida karbonil) dalam molekul DMF (Saraç , 2000; Balamurungan, 2004). Intensitas puncak karbonil semakin besar sesuai dengan meningkatnya konsentrasi PMMA dalam membran. Hasil FTIR membran memperlihatkan, bahwa puncak karbonil hanya teramati secara jelas pada membran PMMA 17.5 %.

Hasil spektrum yang diperlihatkan oleh membran PMMA 15 % baru dan setelah digunakan untuk pemisahan memperlihatkan hasil yang tidak berbeda nyata. Tidak terjadinya perubahan struktur pada membran, menjelaskan bahwa membran tahan terhadap kondisi kimia pemisahan, dan tidak mengalami perubahan atau pun kerusakan struktur kimia.





Gambar 7 Spektrum FT-IR membran PMMA

## KESIMPULAN

Dari penelitian yang telah dilakukan terhadap 4 variasi komposisi membran PMMA-DMF, dapat disimpulkan bahwa membran yang dihasilkan tergolong sebagai membran ultrafiltrasi. Data spektrum IR memperlihatkan bahwa membran tidak mengalami perubahan struktur setelah digunakan untuk pemisahan dektran. Namun dengan aplikasi tekanan yang mencapai 2,5 bar dapat dilihat dari hasil SEM, membran mengalami keretakan-keretakan mikro pada bagian dasarnya. Kondisi optimum untuk pemisahan adalah pada kecepatan putaran 400 rpm dan aplikasi tekanan 2 bar. Pencucian membran kembali dengan NaOH 1 N mampu mengembalikan fluks air hingga 98 %.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Institut Teknologi Bandung atas dana penelitian melalui dana Riset Unggulan ITB 2008.

## DAFTAR PUSTAKA

- Baker, R. W., (2004), *Membrane Technology and Applications*, Ed-2<sup>nd</sup>, John Wiley and Sons, England.
- Balamurungan. A., Kannan. S., Selvaraj. V., and Rajeswari. S (2004), Development and spectral characterization of poly(methylmetacrylate)/hydroxyapatite composite for biomedical application. *Trans Bio. Artif. Org.*, **18**(1), 41 – 45.

- Lambert, Joseph B., (1998), *Organic Structural Spectroscopy*, Prentice-Hall Inc., New Jersey.
- Lin. Ching-Fung, Wang. Da-Ming, Lai. Cheng-Lee, Lai. Juin-Yih. (1996), Effect of surfactans on the structure of PMMA membranes, *J. Membrane Sci.*, **123**, 281 – 291.
- McGragor. W.C. (1986), *Membrane Separation in Biotechnology*, Marcel Dekker Inc., New York.
- Mulder. Marcel. (1991), *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publisher. Netherland.
- Nicholson, John.W. (1997), *The Chemistry of Polymers*, 2nd Ed, The Royal Society of Chemistry, UK.
- Ochoa. N.A., Masuelli. M., Marchese. J. (2002), Effect of hydrophilicity on fouling of an emulsified oil wastewater with PVDF/PMMA membranes, *J Membrane Sci.*, **226**, 203 – 211.
- Painter, Paul. C. (1997), *Fundamentals of Polymer Science*, 2nd Ed, Technomic Publishing Company Inc, Pennsylvania.
- Platt, S., Nyström, M., (2007), Amido black straining of ultrafiltration membranes fouled with BSA, *Desalinasi*, **214**, 177 – 192.
- Ratih. P.J. (2007), Pengaruh konsentrasi polimetilmetakrilat dan tetraetilortosilikat terhadap sifat membran hibrid PMMA/SiO<sub>2</sub>. Departement of Chemistry, ITB, Bandung.
- Saraç. A.Sezai, Özkara. Şerife (2000), Solvent effect on methyl methacrylate polymerization by cerium IV, *Macromol. Chem. and Physic*, **201**, 2742 – 2746.
- Swaminathan. T., Chaudhuri . M., and Sirkar .K.K., (1980) Flux enhancement in ultrafiltration by detergent treatment of membrane. *J. Colloid Interface Sci.*, **76**:573.
- Teraoka, I., (2002), *Polymer Solutions*, John Willey and Sons. Inc, New York.
- Wang. Yan-Qiang, Su. Yan-Lei, Sun. Qiang, Ma. Xiao-Le, Jiang. Zhong-Yi (2006), Generation of anti-biofouling ultrafiltration membrane surface by blending novel branched amphiphilic polymers with polyethersulfone, *J Membrane Sci.*, **286**, 228 – 236.
- Zulfikar. M.A., Mohammad. A.W., (2006), Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate)/SiO<sub>2</sub> hybrid membrane, Department of Chemical and Process Engineering, Universiti Kebangsaan Malaysia.