

SINTESIS DAN KARAKTERISASI MEMBRAN HIBRID ORGANIK-ANORGANIK VIA PROSES SOL-GEL DAN PEMBALIKAN FASA: PENGARUH JENIS PELARUT TERHADAP STRUKTUR DAN SIFAT MEMBRAN

Muhammad Ali Zulfikar

**Program Studi Kimia – Institut Teknologi Bandung
Jl. Ganesha 10 Bandung 40132, e-mail: zulfikar@chem.itb.ac.id**

Cynthia Linaya Radiman

**Program Studi Kimia – Institut Teknologi Bandung
Jl. Ganesha 10 Bandung 40132**

Paramitha Jayatri

**Program Studi Kimia – Institut Teknologi Bandung
Jl. Ganesha 10 Bandung 40132**

Suryo Gandasmita

**Program Studi Kimia – Institut Teknologi Bandung
Jl. Ganesha 10 Bandung 40132**

Abstrak

Membran hibrid poli(metil metakrilat) (PMMA)/SiO₂ telah berhasil dibuat melalui proses sol-gel dan pencelupan-pengendapan ke dalam air dari larutan terner yang diperoleh melalui penambahan sejumlah TEOS yang berperan sebagai prekursor anorganik ke dalam larutan PMMA. Dalam penelitian ini membran hibrid PMMA/SiO₂ disintesis pada berbagai jenis pelarut. Film membran yang dihasilkan kemudian dikarakterisasi melalui pengukuran permeabilitas air, ukuran pori, FTIR dan analisis SEM. Dari hasil analisis diperoleh bahwa permeabilitas air dan ukuran pori akan meningkat dengan meningkatnya kepolaran pelarut yang digunakan. Dari hasil analisis FTIR dapat dilihat bahwa struktur membran yang dihasilkan relatif sama. Hasil analisis SEM memperlihatkan bahwa morfologi membran berubah dari struktur fasa co-continuous menjadi struktur bersel ketika meningkatnya kepolaran pelarut yang digunakan.

Kata kunci: sol-gel; membran hibrid; PMMA; TEOS; pencelupan-pengendapan

1. Pendahuluan

Selama beberapa dekade belakangan ini, proses-proses pemisahan dengan membran banyak menggunakan bahan polimer organik (Mulder, 1996). Keunggulan utama menggunakan polimer sebagai bahan dasar membran adalah karena proses pembuatannya yang relatif sederhana. Bagaimanapun membran polimer mempunyai beberapa keterbatasan: selektivitas yang rendah, tidak stabil pada suhu tinggi dan lingkungan yang ekstrem, serta mengalami pengembangan dan terdekomposisi dalam pelarut organik.

Beberapa usaha yang dilakukan untuk mengurangi keterbatasan tersebut diantaranya adalah dengan memodifikasi struktur membran dan komposisinya. Modifikasi yang

dilakukan adalah terhadap gugus fungsi kimia, rantai, volume bebas, mobilitas, packing dan interaksi antara rantai polimer.

Disamping itu, keterbatasan membran polimer tersebut juga bisa diatasi dengan menggunakan membran anorganik (Noordman dkk, 1997). Membran anorganik mempunyai beberapa keunggulan dibandingkan dengan membran organik/polimer, yaitu: mempunyai stabilitas terhadap termal dan kimia, fluks yang tinggi, tahan terhadap tekanan tinggi, kekuatan mekanik yang baik dan masa pakai yang lebih panjang. Sama halnya seperti membran organik polimer, membran anorganik juga mempunyai beberapa kelemahan, diantaranya: permselectiviti yang rendah, rapuh, permukaannya kurang rata dan ukuran pori akan membesar jika dipanaskan.

Baru-baru ini beberapa kelompok penelitian telah berhasil memasukkan domain anorganik ke dalam matriks polimer untuk membentuk suatu bahan hibrid. Sebagai contoh, Sforca dkk (1999) menemukan bahwa membran yang disintesis dari poly(ether diamine), epoxysilane dan TEOS menunjukkan sifat sebagai membran nanofiltrasi, dengan fluks air sebesar 2,5 L/m².jam.bar dan MWCO 860 g/mol. Bagaimanapun, penambahan TEOS menyebabkan penurunan fluks air secara signifikan. Peneliti lain, Chowdury dkk (2002) telah berhasil mensintesis membran hibrid Nafion/silika melalui teknik sol-gel. Dari hasil penelitian tersebut mereka menemukan bahwa membran hibrid Nafion/silika mempunyai fluks air yang lebih besar dibandingkan dengan membran polimer Nafion. Selain itu mereka juga menemukan bahwa pada pH 1,9, membran hibrid Nafion/silika mempunyai muatan mendekati nol, sebaliknya membran Nafion mempunyai muatan positif.

Dikarenakan membran hibrid mempunyai beberapa keunggulan dibandingkan dengan membran polimer dan anorganik, pada penelitian ini akan dibicarakan mengenai sintesis dan karakterisasi membran hibrid yang berbasiskan kepada polimer poly(methyl methacrylate) (PMMA)/tetraethoxy orthosilane (TEOS), terutama pengaruh pelarut yang digunakan terhadap struktur dan sifat membran yang dihasilkan.

2. Fundamental

Teknik pencelupan-pengendapan telah banyak digunakan secara luas untuk mensintesis membran, terutama untuk membran berbasiskan polimer. Dalam teknik ini, suatu larutan polimer dicasting untuk menghasilkan film membran dan dicelupkan ke dalam suatu larutan penggumpal. Pada proses ini terjadi proses difusi, dimana pelarut akan berdifusi ke dalam larutan penggumpal dan sebaliknya larutan penggumpal akan berdifusi ke dalam film polimer/membran. Setelah beberapa saat, pertukaran pelarut dan larutan penggumpal akan menyebabkan larutan menjadi tidak stabil secara termodinamika (Mulder, 1996) dan pada akhirnya akan terjadi pemisahan fasa.

Proses sol-gel merupakan evolusi dari jaringan anorganik melalui pembentukan suatu koloidal (sol) yang mempunyai gugus fungsi, biasanya terdapat tiga reaksi yang digunakan untuk menggambarkan proses sol-gel: hidrolisis, kondensasi alkohol, dan kondensasi air. Bagaimanapun, sifat-sifat dari jaringan anorganik sol-gel tertentu adalah berhubungan dengan pelbagai faktor yang mempengaruhi laju hidrolisis dan reaksi kondensasi tersebut seperti, pH, suhu dan masa reaksi, konsentrasi prekursor, konsentrasi dan jenis katalis, rasio molar H₂O/Si (R), suhu dan masa *ageing*, dan pengeringan (Brinker dan Scherer 1990; Keefer 1990). Dari faktor-faktor yang disebutkan di atas, pH, konsentrasi dan jenis katalis, nisbah molar H₂O/Si (R), dan suhu telah diketahui sebagai faktor yang paling penting. Maka dengan mengontrol faktor tersebut, adalah memungkinkan untuk mempelbagaikan sifat dan struktur jaringan anorganik dari sol-gel secara lebih luas.

Untuk mensintesis membran hibrid, pada penelitian ini dikembangkan suatu metoda baru dengan melakukan penggabungan kedua fenomena di atas. Diharapkan dengan teknik ini membran hibrid yang dihasilkan mempunyai sifat-sifat yang lebih baik dibandingkan dengan membran hibrid yang dihasilkan melalui teknik sol-gel.

3. Metodologi

3.1. Bahan

Poly(methyl methacrylate) PMMA (Mw 350.000) (Merck), tetraethoxy orthosilane (TEOS) (Merck) digunakan sebagai prekursor inorganik. Sebagai pelarut digunakan tetrahidrofuran (THF), toluen dan dimetilformamida (DMF) (Merck) dan sebagai katalis digunakan HCl (Merck).

3.2. Sintesis membran hibrid

Membran hibrid PMMA/SiO₂ dibuat dengan melarutkan PMMA di dalam pelarut THF, toluen dan DMF masing-masing pada konsentrasi 15% (w/w) dan diaduk pada kelajuan tertentu selama beberapa jam. Setelah larut dengan sempurna, kemudian ditambahkan larutan TEOS pada komposisi 20% (w/w) dan air (pH = 2) (TEOS : air = 1 : 4). Campuran ini terus diaduk selama beberapa jam, sampai semuanya larut sempurna. Larutan yang diperoleh, dibiarkan beberapa saat untuk menghilangkan gelembung gas yang terbentuk. Kemudian, larutan ini *dicasting* dalam jumlah tertentu ke atas plat kaca dan ditebarkan dengan ketebalan 0.30 mm dan dibiarkan selama 10 menit untuk proses gelasi dan dicelupkan ke dalam larutan penggumpal (air). Membran yang diperoleh kemudian dikeringkan pada suhu 60 °C (keadaan vakum) selama 5 jam. Membran yang didapat kemudian dinamakan S1, S2, and S3 untuk pelarut THF, toluen dan DMF.

3.3. Karakterisasi membran hibrid

3.3.1. Penentuan permeabilitas air

Eksperimen dimulai dengan mencelup membran yang kering tersebut ke dalam air suling semalaman. Eksperimen dilakukan dengan menggunakan 180 mL air suling sebagai larutan umpan. Dalam eksperimen ini digunakan sel ultrafiltrasi Amicon model 8200 dengan luas membran efektif 28,7 cm². Tekanan operasi yang dikenakan ke atas membran masing-masing adalah 1-4 bar. Proses ini dibiarkan selama beberapa jam sehingga volume yang terkumpul mencapai nilai yang tetap. Setelah itu dimulai dengan melakukan pengukuran terhadap larutan yang keluar sehingga mencapai volume 5 mL dan waktu yang diperlukan dicatat. Fluks air, J_w bagi setiap eksperimen dihitung berdasarkan waktu t (jam) yang diperlukan untuk mengumpulkan 5 mL permeat.

3.3.2. Penentuan ukuran pori

Eksperimen dilakukan dengan menggunakan dekstran pada pelbagai berat molekul sebagai larutan umpan. Dalam eksperimen ini digunakan sel ultrafiltrasi Amicon model 8200 dengan luas membran efektif 28,7 cm². Tekanan operasi yang dikenakan ke atas membran masing-masing adalah 2 bar. Proses ini dibiarkan selama beberapa jam sehingga volume yang terkumpul mencapai nilai yang tetap. Konsentrasi larutan umpan, dan permeat dianalisis dengan menggunakan metode kolorimetri (Dubois dkk, 1956). Ukuran pori membran dihitung dengan menggunakan Donnan-Sterik Pore Model (Bowen dkk, 1998).

3.3.3. Analisis struktur

3.3.3.1. Analisis FTIR

Untuk melihat struktur dari membran hibrid yang dihasilkan, digunakan FTIR Bio-Rad FTS-40 A. Analisis FTIR terhadap membran tersebut dilakukan pada jangkauan 4000-450 cm⁻¹ dengan resolusi 2 cm⁻¹.

3.3.3.2. Analisis SEM

Morfologi permukaan membran hibrid dianalisis dengan menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM, Hitachi 4500, Japan). Sampel membran dipatahkan dalam nitrogen cair dan dicoating dengan menggunakan logam emas (Au).

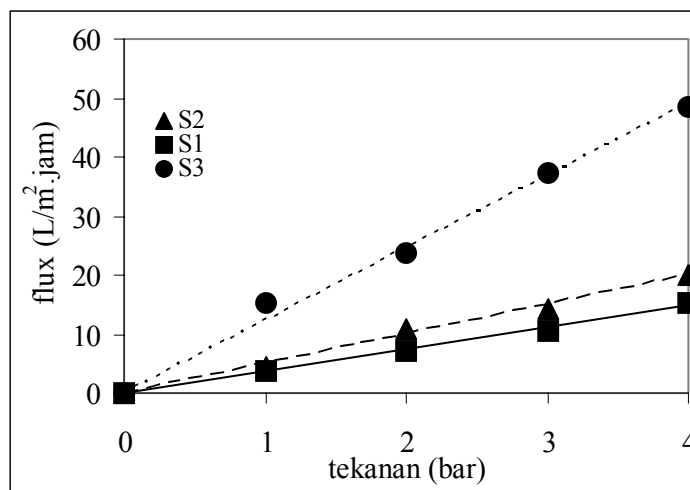
4. Hasil dan Pembahasan

4.1. Penentuan permeabilitas air

Penentuan permeabilitas air dilakukan dengan menggunakan volume yang tetap. Hasil penentuan permeabilitas air bisa dilihat pada Gambar 1. Dari Gambar 1 dapat dilihat bahwa

fluks air berbanding lurus dengan tekanan yang digunakan dan permeabilitas air membran hibrid dipengaruhi oleh jenis pelarut yang digunakan.

Pada umumnya terlihat bahwa permeabilitas air membran hibrid meningkat dengan meningkatnya kepolaran pelarut yang digunakan. Ini berarti bahwa dengan meningkatnya kepolaran pelarut, porositas membran juga akan meningkat.



Gambar 1. Permeabilitas air membran hibrid

4.2. Penentuan ukuran pori

Karakteristik penting dari suatu membran adalah ukuran pori. Ukuran pori dari membran hibrid ditentukan dengan menggunakan molekul dekstran, dan hasilnya ditabulasikan dalam Tabel 1. Dari Tabel 1 tersebut dapat dilihat bahwa membran S1 mempunyai ukuran pori yang paling kecil, diikuti oleh membran S2 dan S3. Bagaimanapun, dari data ukuran pori tersebut, dapat disimpulkan bahwa membran hibrid yang dihasilkan mempunyai karakter antara membran nanofiltrasi dan ultrafiltrasi.

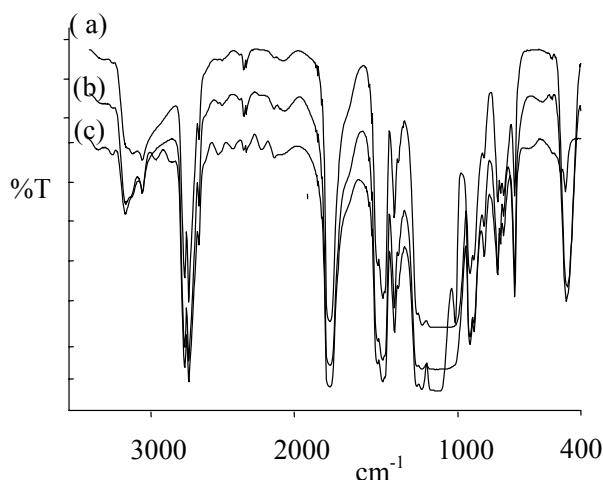
Tabel 1. Ukuran pori membran hibrid

Membrane	Ukuran pori, r_p (nm)
S1	6.162±2.753
S2	10.251±2.255
S3	19.675±2.653

4.2. Analisis FTIR

Spektrum absorpsi infra merah membran hibrid yang dihasilkan bisa dilihat pada Gambar 2. Dari Gambar 2 tersebut dapat dilihat bahwa spektrum absorpsi infra merah yang dihasilkan mempunyai pola yang hampir sama dan tidak dipengaruhi oleh jenis pelarut yang digunakan. Pada semua membran hibrid, bisa diamati bahwa terdapat puncak serapan pada 787-808 cm^{-1} dan 459-460 cm^{-1} yang disebabkan oleh vibrasi cincin struktur Si-O-Si. Selain itu juga bisa diamati bahwa terdapat puncak serapan pada daerah 1733-1726 cm^{-1} yang dihasilkan oleh vibrasi ulur gugus karbonil yang berasal dari PMMA. Pada daerah sekitar 3439-3458 cm^{-1} terdapat puncak serapan yang lebar yang berasal dari gugus silanol (Si-OH),

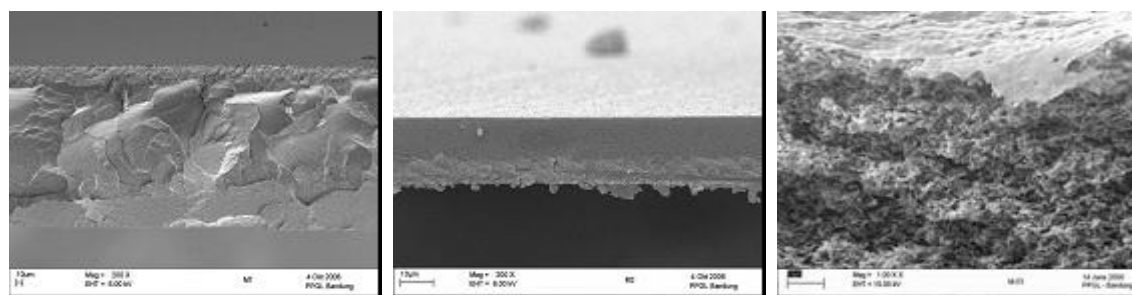
dimana gugus fungsi ini dihasilkan akibat dari tidak sempurna reaksi kondensasi dari TEOS untuk membentuk struktur silika.



Gambar 2. Spektrum FTIR membran hibrid

4.3. Analisis SEM

Penampang lintang film membran hibrid yang diamati dengan menggunakan SEM, bisa memberikan informasi penting mengenai morfologi membran tersebut. Gambar 2a, 3a dan 4a menunjukkan morfologi membran S1, S2 dan S3. Dengan menggunakan pelarut nonpolar (THF) morfologi membran (S1) terlihat padat dan relatif rata. Sebaliknya dengan menggunakan pelarut polar (DMF) morfologi membran terlihat kasar dan berpori (S2).



(a) (b) (c)
Gambar 3. SEM penampang lintang membran hibrid: (a) M1, (b) M2 dan (c) M3

Morfologi membran sangat berkaitan erat dengan interaksi antar fasa, karena dihasilkan dari kompetisi antara kinetika pembentukan ikatan silang (pembentukan kluster SiO_2 dan berikatan dengan PMMA). Dalam sistem hibrid yang berdasarkan kepada polimer berat molekul tinggi (sebagai contoh PMMA), proses gelasi pada umumnya disebabkan oleh adanya ikatan fisik yang kuat seperti ikatan hidrogen antara gugus fungsi alkohol yang tidak terkondensasi pada kluster anorganik dengan gugus karbonil dari rantai polimer (Landry dkk, 1992a, 199b). Selama pembentukan hibrid PMMA/TEOS, TEOS pada awalnya terdispersi secara homogen di dalam larutan PMMA. Dengan berjalannya reaksi hidrolisis/kondensasi, akan dihasilkan jaringan SiO_2 . Pertumbuhan jaringan SiO_2 secara entropi tidak baik terhadap kelarutan dan entalpi interaksi antara segmen PMMA dan komponen anorganik, dan keadaan ini bisa menyebabkan terjadinya pemisahan fasa secara makroskopik. Adanya ikatan yang kuat antara PMMA dan SiO_2 adalah penting untuk mencegah terjadinya pemisahan fasa tersebut.

Ketika film membran dicelupkan ke dalam larutan koagulan, akan terjadi pertukaran antara pelarut dan larutan koagulan (air). Menurut Mulder (1996), perbedaan parameter kelarutan antara pelarut dan larutan koagulan yang besar menunjukkan terjadinya *mutual affinity* yang rendah antara pelarut dan koagulan, yang dinyatakan dengan parameter interaksi pelarut-nonpelarut (koagulan), g_{12} . Jika kelarutan pelarut-nonpelarut tinggi (nilai g_{12} rendah), nonpolar (koagulan) akan lebih mudah berpenetrasi ke dalam film membran. Pada kasus ini akan diperoleh rasio pelarut yang keluar dan koagulan yang masuk yang tinggi, dan pada kenyataannya hanya pelarut yang berdifusi keluar dari film membran dan pembentukan morfologi membran menurut mekanisme *instantaneous demixing* dan akan dihasilkan membran yang berpori (Mulder, 1996). Sebaliknya jika kelarutan pelarut-nonpelarut rendah (nilai g_{12} tinggi), pembentukan morfologi membran melalui mekanisme *delay onset demixing* dan akan diperoleh membran padat/nonpori. Dari data literatur dapat dilihat bahwa nilai g_{12} untuk THF adalah paling besar/tinggi, diikuti oleh pelarut toluen dan DMF. Dari hasil analisis SEM dapat dilihat bahwa membran yang menggunakan pelarut THF (S1) mempunyai struktur yang lebih padat dibandingkan dengan membran hibrid yang lainnya. Ini disebabkan karena morfologi membran yang terbentuk mengikuti mekanisme *delay onset demixing*, sebaliknya membran yang menggunakan pelarut DMF (S3) mempunyai struktur yang berpori, karena pembentukannya mengikuti mekanisme *instantaneous demixing*.

5. Kesimpulan

Membran hibrid poli(metil metakrilat) (PMMA)/SiO₂ telah berhasil dibuat melalui proses sol-gel dan pencelupan-pengendapan ke dalam air pada pelbagai pelarut yang digunakan. Film membran yang dihasilkan dikarakterisasi melalui pengukuran permeabilitas air, ukuran pori, FTIR dan analisis SEM. Dari hasil analisis diperoleh bahwa permeabilitas air dan ukuran pori akan meningkat dengan meningkatnya kepolaran pelarut yang digunakan. Dari hasil analisis FTIR dapat dilihat bahwa struktur membran yang dihasilkan relatif sama. Hasil analisis SEM memperlihatkan bahwa morfologi membran berubah dari struktur padat menjadi struktur berpori ketika meningkatnya kepolaran pelarut yang digunakan.

Daftar Pustaka

- [1] Bowen, W.R., Mohammad, A.W & Hilal, N., (1997), "Characterisation of nanofiltration membranes for predictive purposes use of salts, uncharged solutes and atomic force microscopy", *J. Membrane Sci.*, 126, hal. 91-105.
- [2] Brinker, C.J & Scherer, G.W., (1985), "Sol → gel → glass: I. Gelation and gel structure", *J. Non-crystalline Solids*, 70, hal. 301-322.
- [3] Chowdhury, S.R., ten Elshof, J.E., Benes, N.E and Keizer, K., (2002), "Development and comparative study of different nanofiltration membranes for recovery of highly charged large ions", *Desalination*, 144, hal. 41-46.
- [4] Dubois, M., Gilles, K.A., Hamilton J.K., P.A. Rebers and F. Smith., (1956), "Calorimetric method for determination of sugars and related substances", *Anal Chem*, 28, hal. 350-361.
- [5] Keefer K.D., (1990), "Silicon based polymer science: A comprehensive resource", in Zeigler J.M & Fearon, F.W.G (Ed). *ACS Advances in Chemistry Series*, 224, hal. 227-240.
- [6] Landry, C.J.T., Coltrain, B.K & Brady, B.K., (1992), "In situ polymerization of tetraethoxysilane in poly(methyl methacrylate): morphology and dynamic mechanical properties", *Polymer*, 33 (7), hal. 1486-1495.
- [7] Landry, C.J.T., Coltrain, B.K, Wesson, J.A & Lippert, J.L., (1992), "In situ polymerization of tetraethoxysilane in polymers: chemical nature of the interactions", *Polymer*, 33 (7), hal. 1496-1506.
- [8] Lev, O., Tsionsky, M., Rabinovich, L., Glezer, V., Sampath, S., Pankratov, I & Gun, J., (1995), "Organically modified sol-gel sensor", *Analytical Chemistry*, 67 (1), hal. 22A-30A.

- [9] Mulder, M, (1996), “*Basic principles of membrane technology*”, edisi 2, Dordrecht: Kluwer Academic, hal. 117-129.
- [10] Noordman, T.R., Vonk, P., Damen, V.H.J.T., Brul, R., Schaafsma, S.H., de Haas, M & Wesselingh, J.A., (1997), “Rejection of phosphates by a ZrO₂ ultrafiltration membrane”, *J. Membrane Sci.*, 135, hal. 203-210.
- [11] Sforca, M. L., Yoshida, I.V.P & Nunes, S.P., (1999), “Organic-inorganic membranes prepared from polyether diamine dan epoxy silane”, *J. Membrane Sci.*, 159, hal. 197-207.

Ucapan terima kasih

Penulis berterima kasih kepada Institut Teknologi Bandung atas bantuan biaya penelitian ini melalui proyek Riset Unggulan Terpadu 2006.



Filename: makalah LENGKAP_zulfikar
Directory: C:\Documents and Settings\bundo\My Documents\My Documents
Template: C:\Documents and Settings\bundo\Application Data\Microsoft\Templates\Normal.dot
Title: KETENTUAN/FORMAT MAKALAH
Subject:
Author: koor_pen
Keywords:
Comments:
Creation Date: 20/11/2006 14:01:00
Change Number: 9
Last Saved On: 02/12/2006 14:29:00
Last Saved By: bundo
Total Editing Time: 11 Minutes
Last Printed On: 02/12/2006 14:29:00
As of Last Complete Printing
Number of Pages: 7
Number of Words: 2.643 (approx.)
Number of Characters: 15.069 (approx.)

