

SINTESIS MEMBRAN ULTRAFILTRASI NON FOULING UNTUK APLIKASI PEMROSESAN BAHAN PANGAN

Luqman Buchori, Heru Susanto^{*)} dan Budiyo

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro
Jl. Prof. Soedarto, SH, Tembalang-Semarang, 50275, Telp. (024)7460058; fax. (024)76480675

^{*)}Penulis korespondensi: heru.susanto@undip.ac.id

Abstrak

Membran ultrafiltrasi (UF) telah terbukti sebagai proses yang menjanjikan untuk aplikasi di bidang pemrosesan bahan pangan. Namun, peristiwa fouling dapat menurunkan kinerja membran secara signifikan. Meskipun banyak metode pengendalian fouling telah diusulkan, dalam banyak kasus kinerja proses sangat dipengaruhi oleh membran sebagai jantung dari proses. Dalam makalah ini pengendalian fouling dilakukan dengan memodifikasi permukaan membran dengan teknik kopolimerisasi foto-grafting. Acrylic acid (AA), acrylamido methylpropane sulfonic acid (AMPS), poly(ethylene glycol) methacrylate (PEGMA), dan N,N-dimethyl-N-(2-methacryloyloxyethyl-N-(3sulfopropyl)ammonium betaine sebagai senyawa zwitterion (ZI) digunakan sebagai monomer fungsional. Pengaruh waktu iradiasi terhadap efektifitas modifikasi telah diamati. Kinerja membran hasil modifikasi kemudian diuji dengan menggunakan berbagai model larutan foulant yang meliputi larutan protein, larutan polisakarida dan larutan polifenol. Hasil penelitian menunjukkan bahwa sifat non fouling membran sangat jelas dapat ditingkatkan baik dengan PEGMA maupun dengan ZI. Secara umum, modifikasi menggunakan PEGMA menunjukkan kinerja yang lebih baik. Larutan polifenol menunjukkan karakter foulant yang paling kuat diantara model foulant.

Kata kunci : fouling, photo-grafting, ultrafiltrasi

Abstract

Ultrafiltration has become the main focus as promising separation tool in food processing field. However, fouling significantly reduces the process performance. Many methods have been proposed to control the fouling phenomenon, but in most of the cases, the permeate fluxes are determined by the UF membrane itself. In this paper, surface modification to obtain low fouling membrane has been done via heterogeneous photo-graft copolymerization. Acrylic acid (AA), acrylamido methylpropane sulfonic acid (AMPS), poly(ethylene glycol) methacrylate (PEGMA), and N,N-dimethyl-N-(2-methacryloyloxyethyl-N-(3sulfopropyl)ammonium betaine as zwitter ion (ZI) compound were used. The effects of monomer concentration and irradiation time on degree of grafting were investigated. The membrane performance was examined by using three models of foulant solution, which were protein, polysaccharide and polyphenol solutions. The results suggest that the non fouling character could significantly be improved by modification using both functional monomers PEGMA and ZI. In general, modification using PEGMA showed better performances than modification using ZI. Further, polyphenol solution was the strongest foulant among the models.

Keywords: fouling, photo-grafting, ultrafiltration

PENDAHULUAN

Belakangan ini, ketahanan pangan merupakan salah satu sektor yang menjadi perhatian utama pemerintah dan dunia industri di Indonesia. Sebagai bukti, pada tahun 2007 terjadi kenaikan realisasi investasi di sektor pangan sebesar 1,4 T dari tahun sebelumnya (Hidayat, 2008). Satu dari sekian banyak sektor pangan yang mendapat dukungan pemerintah adalah industri pertanian berbasis buah-buahan. Pada

akhir tahun 2005, pemerintah melalui departemen pertanian mengenalkan varietas unggul "apel anna" untuk peningkatan produksi buah apel yang dituangkan dalam Keputusan Mentan RI No: 513/Kepts/SR.120/12/2005. Hal ini berarti keberadaan teknologi penyokong budidaya buah apel seperti teknologi pengolahan produk turunan sangat diperlukan. Jika tidak, masalah yang sering terjadi yaitu, rendahnya harga jual akibat melimpahnya

produk yang tidak disertai teknologi pengolahan akan kembali terjadi.

Penggunaan teknologi membran ultrafiltrasi (UF) dewasa ini telah menyentuh industri pemrosesan bahan pangan termasuk pembuatan sari buah apel. Hasil-hasil penelitian dan patent menunjukkan bahwa teknologi UF dapat meningkatkan kualitas dan produktifitas sekaligus mengurangi biaya produksi pembuatan sari buah (Charcosset, 2006; Cheryan, 1998; Girard and Fukumoto, 2000; Grassin and Louis, 2002; van Reis and Zydney, 2001). Namun demikian, polarisasi konsentrasi dan fouling yang menyebabkan penurunan fluks merupakan kelemahan dari teknologi ini. Polarisasi konsentrasi dapat memfasilitasi terjadinya fouling melalui interaksi-interaksi antara membran, solut/foulant dan pelarut. Pada akhirnya, fouling tidak hanya menurunkan kinerja proses tetapi juga memperpendek umur membran.

Upaya-upaya untuk memecahkan permasalahan fouling dilakukan secara terus menerus. Secara umum, hasil-hasil penelitian terdahulu dapat dirangkum sebagai berikut: kondisi proses dan metode pengendalian berbasis hidrodinamika fluida telah dikembangkan secara intensif dan dapat mengurangi terjadinya peristiwa fouling (Alper, 2002; Belfort *et al*, 1994; Hilal *et al*, 2005; Huisman *et al*, 2000; Koh *et al*, 2006; Psoch and Schiewer, 2006; Shon *et al*, 2004); namun, dalam banyak kasus fluks permeat sangat jelas dipengaruhi oleh karakteristik membran itu sendiri. Oleh karena itu, ketersediaan membran non-fouling merupakan kebutuhan yang sangat vital. Merespon kondisi tersebut, penelitian ini dimaksudkan untuk pembuatan membran ultrafiltrasi yang resistan terhadap fouling untuk aplikasi klarifikasi sari buah apel. Hal ini akan dicapai dengan memodifikasi membran UF komersial dengan monomer fungsional pada permukaan membran. Dengan demikian, kinerja membran UF dapat ditingkatkan dan umur membran dapat diperpanjang.

Secara umum, dua pendekatan modifikasi membran komersial telah diusulkan yaitu peningkatan muatan membran untuk meningkatkan gaya tolak-menolak antara membran dengan komponen umpan dan hidrofilitasi untuk meningkatkan sifat pembasahan (*wetting character*) sehingga interaksi air dengan membran dapat ditingkatkan (Ulbricht, 2006). Modifikasi dengan meningkatkan muatan membran telah terbukti dapat menurunkan tingkat fouling dan meningkatkan kinerja membran (Mehta and Zydney, 2006; van Reis, 2006; Ochoa *et al*, 2006). Pada makalah ini, kedua pendekatan tersebut dievaluasi dengan menggunakan model foulant yang sering dijumpai dalam pemrosesan bahan pangan yang meliputi protein, polisakarida dan senyawa polifenol.

METODE PENELITIAN

Bahan

Pada penelitian ini membran PES 100 kDa dari Sartorius, Jerman digunakan sebagai bahan yang

dimodifikasi. Selain itu, membran PES dibuat sendiri dengan metode *phase separation* (Susanto and Ulbricht, 2009). Acrylic acid (AA), acrylamido methylpropane sulfonic acid (AMPS), poly(ethylene glycol) methacrylate (PEGMA), dan N,N-dimethyl-N-(2-methacryloyloxyethyl-N-(3-sulfopropyl) ammonium betaine (ZI) digunakan sebagai monomer fungsional. Tiga komponen/senyawa yang sering dijumpai dalam bahan pangan, tannic acid/TA/(senyawa polifenol), bovine serum albumin/BSA/(protein) dan arabinogalactam/ABG/(polisakarida) digunakan sebagai model foulant.

Modifikasi Membran

Modifikasi membran dilakukan dengan metode *coating* dan *photo-grafting*. Untuk pemilihan monomer fungsional, modifikasi dilakukan dengan metode *coating*. Membran PES diusapkan ke dalam larutan monomer fungsional yang diikuti dengan pengeringan dalam temperatur ruang. Kemudian membran dioven pada temperatur 40°C selama kurang lebih 12 jam. Monomer fungsional yang menunjukkan kinerja terbaik kemudian digunakan untuk modifikasi secara *photo-grafting*. Ke dalam cawan Petri dimasukkan larutan monomer fungsional dengan konsentrasi tertentu. Kemudian, sampel membran PES (100 kDa) dimasukkan ke dalam larutan tersebut dengan permukaan aktif membran di bagian bawah. Membran kemudian dibalik dan ditekan dengan cawan Petri lain yang mempunyai ukuran lebih kecil. Sampel kemudian ditempatkan ke dalam ruang penyinaran UV untuk reaksi *photo-grafting* dengan waktu tertentu. Setelah modifikasi, membran kemudian diambil dan dibilas dengan air dan dicuci dengan air berlebih untuk menghilangkan monomer fungsional yang tidak bereaksi. Urutan pencucian dilakukan dengan air dingin, air panas (~50°C) dan air dingin.

Derajat Grafting (*degree of grafting*)

Efisiensi *grafting* diukur dengan parameter derajat grafting (*degree of grafting*) yang dihitung dengan menggunakan persamaan berikut:

$$DG = \frac{m_m - m_o}{A} \quad (1)$$

dengan m_m adalah berat membran setelah dimodifikasi, m_o adalah berat membran mula-mula (sebelum dimodifikasi) dan A adalah luas permukaan membran.

Karakterisasi Kimia Permukaan Membran

Karakterisasi permukaan kimia membran bertujuan untuk mengkonfirmasi apakah modifikasi membran telah terjadi. Pada percobaan ini, spektroskopi *fourier transform infrared* (FTIR) digunakan. Spektrum IR membran sebelum dan sesudah modifikasi dibandingkan.

Karakterisasi Morfologi Membran

Karakterisasi morfologi membran dilakukan untuk mengetahui pengaruh modifikasi terhadap

struktur pori membran. Karakterisasi dilakukan dengan menggunakan *scanning electron microscope* (SEM).

Uji Kinerja Membran

Kinerja membran diuji dengan percobaan fouling adsorptif dan ultrafiltrasi dengan menggunakan model larutan foulant. Eksperimen dilakukan dengan menggunakan sistem *dead-end stirred cell filtration* (Amicon model 8010, Millipore). Pada eksperimen fouling adsorptif, pertama-tama membran dikompaksi pada tekanan 4 bar selama minimal 0,5 jam. Setelah itu tekanan diturunkan dan permeabilitas air membran diukur. Setelah itu larutan model foulant dimasukkan ke dalam sel filtrasi dan permukaan membran dikontakkan selama 2 jam tanpa ada fluks pada kecepatan pengadukan 300 rpm. Kemudian, larutan foulant diambil dan membran dibilas dengan menggunakan air. Permeabilitas air membran sebelum dan setelah adsorpsi dibandingkan untuk mengukur penurunan permeabilitas akibat fouling adsorptif. Penurunan permeabilitas dihitung dengan menggunakan persamaan berikut:

$$PR (\%) = \frac{L_{p_o} - L_{p_{ads}}}{L_{p_o}} \times 100 \quad (2)$$

dengan PR adalah penurunan permeabilitas, L_{p_o} dan $L_{p_{ads}}$ berturut-turut adalah permeabilitas sebelum dan setelah adsorpsi.

Percobaan ultrafiltrasi dilakukan dengan model tekanan konstan pada 1 bar. Fluks diukur pada interval waktu tertentu dan profil fluks terhadap waktu diamati untuk mengetahui perilaku fouling dan efek modifikasi terhadap fouling yang dihasilkan.

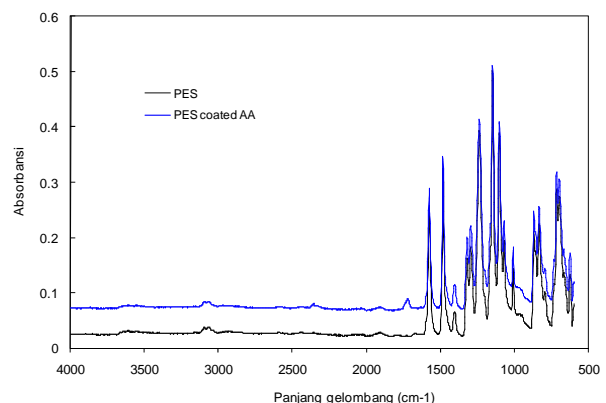
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pemilihan Monomer Fungsional

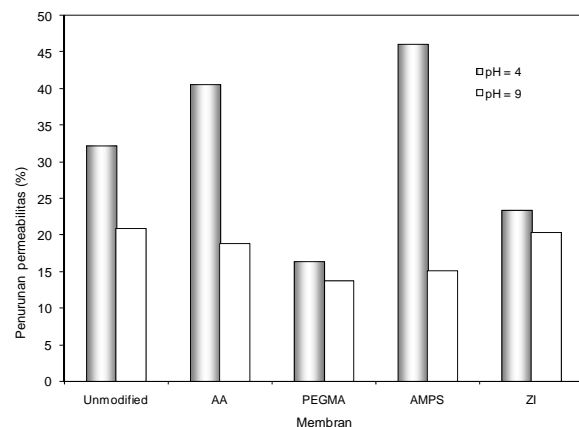
Empat monomer fungsional, AA, AMPS, PEGMA dan ZI dievaluasi untuk mendapatkan gambaran karakter anti fouling. Dalam tahap awal, metode modifikasi dilakukan dengan teknik *coating*. Karena membran komersial polietehersulfon (PES) sering telah dimodifikasi selama proses pembuatannya, maka pada tahap ini membran PES yang digunakan merupakan membran buatan sendiri. Kinerja membran dievaluasi dengan melihat ketahanannya terhadap fouling adsorptif. Evaluasi dilakukan dengan menggunakan larutan tannic acid (10 g/L).

Gambar 1 dan 2 berturut-turut menunjukkan contoh spektra IR dari membran sebelum dan setelah modifikasi dengan AA dan hasil uji fouling adsorptif membran termodifikasi dengan berbagai monomer fungsional.

Gambar 1 menunjukkan adanya peak baru pada panjang gelombang $\sim 1735 \text{ cm}^{-1}$ yang mengindikasikan keberadaan AA pada permukaan membran. Hal ini menunjukkan bahwa membran telah termodifikasi setelah *coating*. Hasil yang sama (adanya peak baru setelah modifikasi) juga dijumpai pada modifikasi dengan monomer-monomer fungsional yang lain.



Gambar 1. Perbandingan spektra ATR-IR dari membran sebelum dan setelah *coating* dengan menggunakan AA



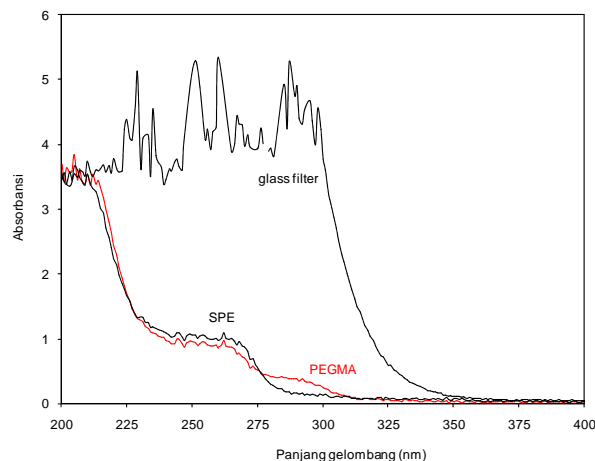
Gambar 2. Penurunan permeabilitas setelah fouling adsorptif dengan menggunakan larutan TA (10 g/L) untuk berbagai jenis membran

Hasil eksperimen yang dipresentasikan pada Gambar 2 menunjukkan bahwa pengaruh fouling pada kondisi asam lebih kuat dibandingkan pada kondisi basa. Kinerja membran yang telah dimodifikasi dengan AA dan AMPS sangat dipengaruhi oleh pH. Pada kondisi asam penurunan permeabilitas lebih besar dari pada membran yang tidak dimodifikasi. Efek positif modifikasi dengan AA dan AMPS terlihat pada kondisi basa. Hal ini bisa dijelaskan dari muatan membran dan karakteristik larutan TA pada kondisi asam dan basa. Larutan TA bisa mengalami protonasi dan deprotonasi sebagai respon perubahan pH. Membran yang dimodifikasi dengan PEGMA dan ZI relatif tidak terpengaruh dengan perubahan pH. Kondisi ini mengindikasikan membran hasil modifikasi menggunakan PEGMA dan ZI tidak berinteraksi berdasarkan muatan dengan larutan foulant. Oleh karena itu, monomer fungsional PEGMA dan ZI akan digunakan untuk modifikasi berikutnya dengan teknik *photo-grafting*.

Derajat Grafting

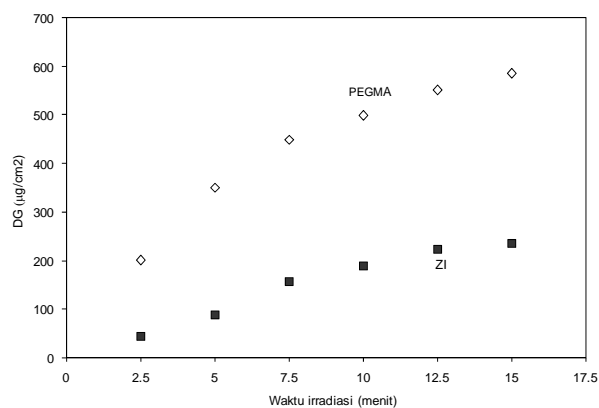
Panjang gelombang merupakan parameter yang penting dalam modifikasi menggunakan teknik *photo-*

grafting. Oleh karena itu, kemampuan monomer fungsional dan cawan Petri sebagai penutup dalam mengabsorpsi sinar UV merupakan hal yang penting untuk diketahui. Gambar 3 menunjukkan absorbansi sinar UV dari monomer fungsional dan cawan Petri. Hal ini menunjukkan bahwa modifikasi terjadi pada panjang gelombang di atas 300 nm.



Gambar 3. Absorbansi sinar UV dari monomer fungsional dan cawan petri sebagai penutup

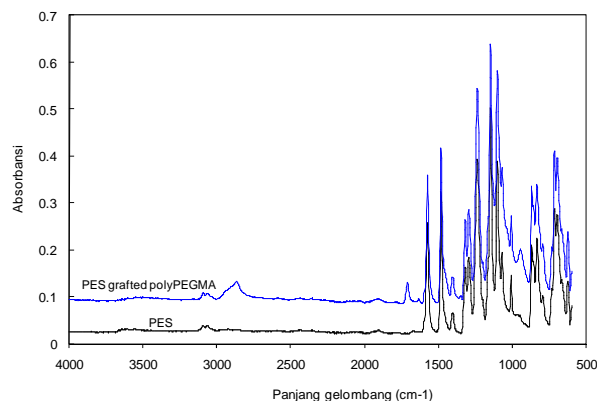
Untuk mengamati derajat grafting, percobaan dilakukan dengan menggunakan konsentrasi monomer 40 g/L dan memvariasikan waktu iradiasi. Gambar 4 menunjukkan pengaruh waktu iradiasi terhadap derajat grafting. Hasil ini menunjukkan bahwa semakin lama waktu iradiasi derajat grafting semakin besar. Namun setelah 10 menit, tingkat kenaikan derajat grafting menurun jika dibandingkan pada tahap-tahap awal iradiasi. Lebih lanjut, Gambar 4 menunjukkan bahwa monomer fungsional PEGMA lebih reaktif dibandingkan dengan ZI yang diindikasikan oleh lebih tingginya derajat grafting untuk waktu iradiasi yang sama.



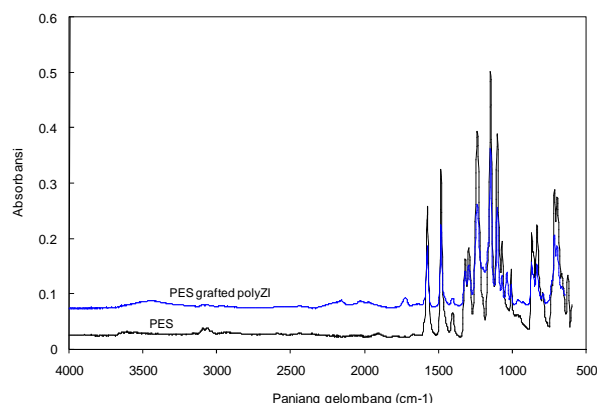
Gambar 4. Pengaruh waktu iradiasi terhadap *degree of grafting*

Karakterisasi Membran Hasil Modifikasi Kimia permukaan membran

Untuk membuktikan bahwa modifikasi telah terjadi, kimia permukaan membran hasil modifikasi dikarakterisasi dengan menggunakan spektroskopi IR-ATR. Gambar 5 menunjukkan terdapat *peak* baru setelah modifikasi yang mengindikasikan telah terjadinya modifikasi.



(a)

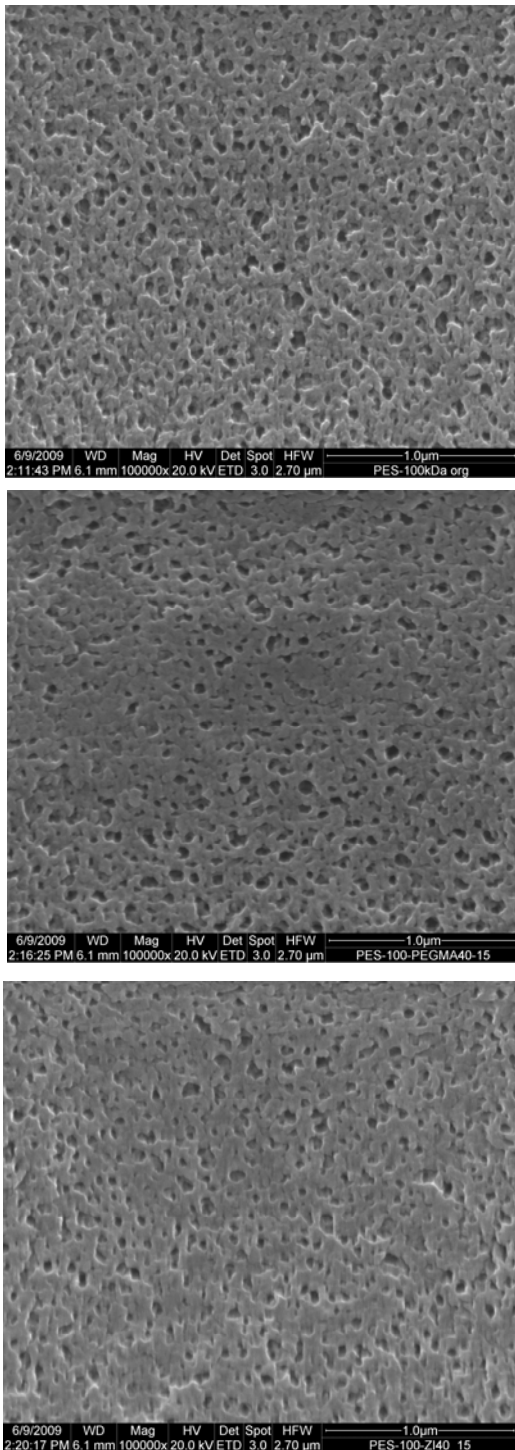


(b)

Gambar 5. Perbandingan spektra ATR-IR dari membran sebelum dan setelah modifikasi: dengan PEGMA (a) dan ZI (b)

Morfologi membran

Gambar 6 menunjukkan adanya pengaruh modifikasi terhadap morfologi membran. Secara kualitatif ditunjukkan bahwa pori-pori membran setelah modifikasi menjadi lebih kecil dan terdapat bagian-bagian yang tertutup. Namun demikian, struktur pori yang terbuka masih terlihat dengan jelas. Hal ini berarti penurunan fluks setelah modifikasi dapat diminimalisasi.



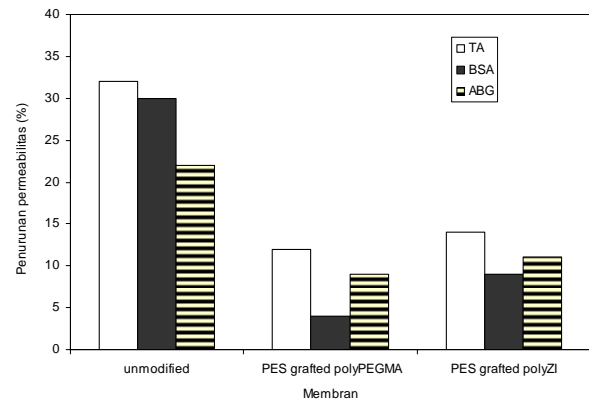
Gambar 6. Morfologi permukaan membran sebelum dan setelah modifikasi: unmodified (atas), modifikasi dengan PEGMA (tengah), modifikasi dengan ZI (bawah)

Uji Kinerja Membran

Ketahanan terhadap fouling adsorptif

Ketahanan membran terhadap fouling diuji dengan menggunakan tiga model larutan foulant yaitu Tannic Acid (TA), Bovine Serum Albumin (BSA) dan Arabino Galactam (ABG). Gambar 7 menunjukkan penurunan permeabilitas air setelah dilakukan

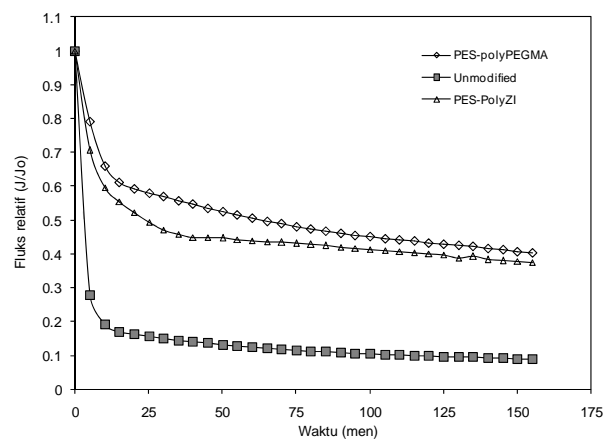
percobaan fouling adsorptif. Dari hasil ini nampak jelas bahwa modifikasi membran dengan PEGMA dan ZI meningkatkan resistensi terhadap fouling. Modifikasi menggunakan PEGMA menunjukkan kinerja yang lebih baik dibandingkan modifikasi dengan ZI.



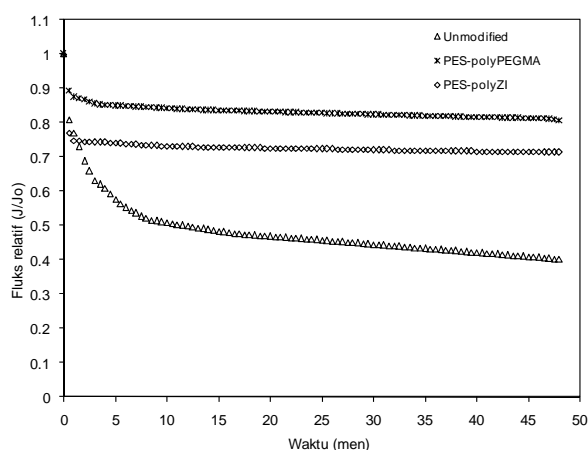
Gambar 7. Penurunan permeabilitas air berbagai membran setelah fouling adsorptif dengan berbagai model larutan foulant

Ketahanan terhadap fouling ultrafiltrasi

Pada percobaan ini, kinerja membran hasil modifikasi untuk ultrafiltrasi diujicoba dengan menggunakan larutan TA dan ABG. Hasil percobaan ditampilkan pada Gambar 8 dan 9. Hasil percobaan menunjukkan bahwa membran hasil modifikasi menunjukkan kinerja yang lebih baik dibandingkan dengan membran sebelum modifikasi (*unmodified*) baik untuk ultrafiltrasi larutan TA maupun ABG. Selain itu penurunan fluks pada ultrafiltrasi menggunakan TA lebih besar dibandingkan dengan menggunakan ABG. Hal ini berarti TA merupakan foulant yang lebih kuat dibandingkan dengan ABG.



Gambar 8. Perbandingan kinerja membran hasil modifikasi untuk ultrafiltrasi larutan TA (1 g/L; pH 7)



Gambar 9. Perbandingan kinerja membran hasil modifikasi untuk ultrafiltrasi larutan ABG (1 g/L; pH 7)

KESIMPULAN

Pengendalian fouling dengan memodifikasi sifat kimia permukaan membran telah dilakukan. Modifikasi membran dengan teknik *coating* dan eksperimen fouling adsorptif menunjukkan bahwa modifikasi dengan menggunakan monomer fungsional hidrofilik (PEGMA dan ZI) dan bermuatan netral lebih "fleksibel" dibandingkan dengan modifikasi yang memanfaatkan interaksi muatan (AA dan AMPS). Teknik modifikasi dengan *photo-grafting* telah digunakan untuk modifikasi yang lebih permanen. Hasil uji coba fouling adsorptif dan ultrafiltrasi menunjukkan bahwa membran hasil modifikasi mempunyai ketahanan fouling yang lebih baik dibandingkan membran asli (sebelum modifikasi). Monomer fungsional PEGMA menunjukkan karakter yang lebih reaktif dibandingkan ZI dan mempunyai karakter *low fouling* yang lebih baik. Selain dengan analisa kimia permukaan membran, modifikasi juga dapat dilihat dari perubahan morfologi permukaan membran.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini dibiayai oleh DP2M Ditjen DIKTI melalui proyek Hibah Bersaing dengan No. 124.A.6/H7.2/PG/2009.

DAFTAR PUSTAKA

Alper, H., (2002), Protection of crossflow membranes from organic fouling, *US Patent 6491822*.

Belfort, G., Davis, R.H., and Zydney, A.L., (1994), The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration, *J. Membr. Sci.*, 96, 1.

Charcosset, C., (2006), Membrane processes in biotechnology: An overview, *Biotechnol. Adv.*, 24, 482.

Cheryan, M., (1998), *Ultrafiltration and microfiltration handbook*, Technomic Publishing Company Inc., Pennsylvania.

Girard, B. and Fukumoto, L.R., (2000), Membrane processing of fruit juices and beverages: A review, *Crit. Rev. Biotechnol.*, 20, 109.

Grassin, C.M.T. and Louis, P.C., (2002), Fruit juice clarification, *US Patent 6355284*.

Hidayat, S., Perkembangan Investasi Sektor Industri Pangan, <http://www.panganplus.com/artikel.php?aid=29>, diakses pada 6 januari 2008

Hilal, H., Ogunbiyi, O.O., Miles, N.J., and Nigmatullin, R., (2005), Methods employed for control of fouling in MF and UF membranes: A comprehensive review, *Sep. Sci. Technol.*, 40, 1957.

Huisman, I. H., Prádanos, P., and Hernández, A., (2000), The effect of protein-protein and protein-membrane interactions on membrane fouling in ultrafiltration, *J. Membr. Sci.*, 179, 79.

Koh, C.K., Ahn, W.Y., and Clark, M.M., (2006), Selective adsorption of natural organic foulants by polysulfone colloids: Effect on ultrafiltration fouling, *J. Membr. Sci.*, 281, 472.

Mehta, A. and Zydney, A.L., (2006), Effect of membrane charge on flow and protein transport during ultrafiltration, *Biotechnol. Prog.*, 22, 484.

Ochoa, N.A., Masuelli, M. and Marchese, J., (2006), Development of charged ion exchange resin-polymer ultrafiltration membranes to reduce organic fouling, *J. Membr. Sci.*, 278, 457.

Psoch, C.S. and Schiewer, S., (2006), Anti-fouling application of air sparging and backflushing for MBR, *J. Membr. Sci.*, 283, 273.

Shon, H.K., Vigneswaran, S., Kim, I.S., Cho, J. and Ngo, H.H., (2004), Effect of pretreatment on the fouling of membranes: application in biologically treated sewage effluent, *J. Membr. Sci.*, 234, 111.

Susanto, H. and Ulbricht, M., (2009), Characteristics, performance and stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared by phase separation method using different macromolecular additives, *J. Membr. Sci.*, 327, 125.

Ulbricht, M., (2006), Advanced functional polymer membranes, *Polymer*, 47, 2217.

van Reis, R.D., (2006), Charged filtration membranes and uses therefore, *US Patent 7001550*.

van Reis R. and Zydney A.L., (2001), Membrane separations in biotechnology, *Curr. Opin. Biotechnol.*, 12, 208.