

Profil Permeabilitas Berdasarkan Struktur Morfologi Membran Polietersulfon pada Pemekatan Larutan Tokoferol

Permeability Profile based on Morphology Structure of Polyethersulfone Membrane on Concentrating the Tocopherol Solution

Nasrul Arahman, Bastian Arifin, Fachrul Razi

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Syiah Kuala, Jl. Syeh Abdurrauf No. 7,
 Darusslam, Banda Aceh 23111, Indonesia
 Email: nasrular@unsyiah.ac.id

Submisi: 17 Juni 2015; Penerimaan: 9 Februari 2016

ABSTRAK

Teknik separasi dengan membran teknologi telah diaplikasikan secara luas untuk pemisahan dan pemurnian komponen minor dari minyak tumbuh-tumbuhan. Membran telah dibuat dan dimodifikasikan dengan berbagai cara untuk meningkatkan kinerja filtrasi pada proses pemurnian minyak tumbuh-tumbuhan. Pada penelitian ini, dipelajari kinerja filtrasi tiga jenis membran hollow fiber yang terbuat dari polimer polietersulfon. Tujuan utama penelitian adalah untuk melihat pengaruh jenis membran terhadap kinerja filtrasi larutan tokoferol. Tiga seri penelitian ultrafiltrasi telah dirancang dengan menggunakan membran yang dibuat dengan melarutkan polietersulfon (PES) dalam N-metil pirolidon (NMP) dengan komposisi polimer yang berbeda. Ketiga jenis membran yang digunakan adalah M1 = PES 20 % + NMP, M2 = PES 18 % + NMP, dan M3 = PES 20 % + Polivinil pirolidon (PVP 5 %) + NMP. Perbedaan struktur morfologi membran telah dikonfirmasi dengan analisis *scanning electron microscopy*. Profil permeabilitas larutan tokoferol 500 ppm diobservasi menggunakan modul tunggal membran *hollow fiber* dengan tipe aliran *pressure driven inside* (PDI). Hasil penelitian menunjukkan bahwa permeabilitas larutan tokoferol tertinggi dihasilkan dengan menggunakan membran M3. Lebih lanjut, peningkatan konsentrasi larutan tokoferol sekitar dua kali lebih tinggi dari konsentrasi awal dicapai dari proses filtrasi dengan membran M1.

Kata kunci: Kinerja filtrasi; membran polietersulfon; permeabilitas larutan; larutan tokoferol

ABSTRACT

Separation technique by membrane technology has been widely applied for separation and purification of minor components from vegetable oil. Membrane was prepared and modified in several way in order to improve the filtration performance in purification process of vegetable oil. In this work, the filtration performance of three types of polyethersulfone hollow fiber membrane was investigated. The main objective of this research was to study the effect of membranes type on the filtration performance of tocopherol solution. Three series of filtration experiment were conducted by using fabricated membrane by dissolving of polyethersulfone (PES) in N-methyl pyrrolidone (NMP) with different polymer composition. The membranes was M1 = PES 20 % + NMP, M2 = PES 18 % + NMP, and M3 = PES 20 %+ Polyvinyl pyrrolidone (PVP 5 %) + NMP. The difference structure of membrans was confirmed by scanning electron microscopy measurement. The permeability profile of tocopherol solution of 500 ppm was observed by using a single module of hollow fiber membrane with filtration flow of pressure driven inside (PDI). It is shown that, the permeability of tocopherol solution was maximum and stable using PES membrane was composed by M3 system. Moreover, the improvement of tocopherol concentration in retentate solution was about two times higher than that the original solution that was obtained from filtration system of M1 membrane.

Keywords: Filtration performance; polyethersulfone membrane; solution permeability; tocopherol solution

PENDAHULUAN

Tokoferol adalah suatu kelompok senyawa organik alami yang banyak terkandung dalam kacang-kacangan dan sayur-sayuran. Beberapa sumber tokoferol yang signifikan adalah dari minyak kacang kedelai, minyak kacang almond, minyak bunga matahari, dan minyak kelapa sawit. Senyawa tokoferol merupakan anti oksidan alami yang dapat mencegah penyakit kronis seperti kanker dan gangguan pembuluh saraf (Eldin dan Budilarto, 2015; Coutinho dkk., 2009). Minyak kelapa sawit adalah salah satu minyak tumbuhan dengan sumber tokoferol tertinggi yang kandungannya mencapai 600-1000 mg/kg (Chiu dkk., 2009). Hal ini menjadi potensi untuk meningkatkan perekonomian masyarakat Indonesia, mengingat Indonesia adalah negara penghasil minyak kelapa sawit terbesar nomor satu di dunia saat ini (Ditjenbun, 2015).

Mengingat begitu pentingnya komponen tokoferol sebagai bahan baku industri makanan dan industri farmasi, berbagai metode pemisahannya dari sumber bahan baku telah dilakukan sejak abad ke-19. Secara konvensional pemisahan komponen minor minyak tanaman ini meliputi proses saponifikasi, ekstraksi, purifikasi, dan *recovery* melalui proses transesterifikasi dilanjutkan dengan distilasi molekul ester (Ping dan Gwendoline, 2006; Ooi dkk., 1994). Metode ekstraksi tokoferol secara kimia dari minyak tumbuhan telah dipatenkan oleh peneliti Amerika Serikat pada Juli 1947 (Wall, 1947). Metode ekstraksi secara kimia ini menyisakan berbagai kelemahan seperti rendahnya tingkat kemurnian produk dan terjadinya kehilangan minyak pada tahap penyulingan. Penambahan zat kaustik pada tahap ini menyebabkan terjadinya proses saponifikasi menghasilkan sabun. Minyak dapat terperangkap pada sabun ini mencapai 50 % dari kandungan asam lemak bebas, dengan total kehilangan hasil penyulingan biasanya sama dengan jumlah asam lemak bebas dalam minyak. Lebih jauh disebutkan, metode ini membutuhkan biaya operasi yang sangat tinggi untuk memurnikan dan menghilangkan produk samping yang tidak diinginkan (Cheryan, 2005). Dalam rangka meminimalisir kekurangan yang disebutkan pada proses kimia ini, berbagai penelitian terus dikembangkan untuk mencari teknologi yang efektif untuk memproduksi produk-produk komponen minor minyak kedelai, minyak zaitun, minyak kelapa sawit, dan minyak sayuran lainnya.

Sejumlah hasil penelitian melaporkan keberhasilan pemisahan komponen minor minyak kelapa sawit dengan membran berpori. Darnoko dan Cheryan (2006) menguji dua jenis membran plat hidrofobik (MPF 60 dan MPF44) dan satu jenis membran hidrophilik (DS7) untuk pemekatan karoten dari minyak kelapa sawit. Ketiga jenis membran mampu menyisihkan kandungan karoten dari larutan umpan masing-masing 78,2; 81,6; dan 63,5 %. Grup penelitian Chiu

(2009) berhasil memekatkan karoten dari minyak kelapa sawit dari 550 mg/Kg menjadi 1000 mg/Kg dengan menggunakan membran plat dari polimer polietersulfon 200 Da. Studi lebih komprehensif dikembangkan oleh Pusat Pengembangan Bahan Makanan India (Arora dkk., 2006). Membran komposit poliamida digunakan untuk memisahkan semua komponen minor minyak kelapa sawit, yaitu fosfolipid, tokoferol-tokotrienol, dan karoten. Hasil penelitian didapatkan bahwa fosfolipid dapat dipisahkan sampai 100 %. Hasil penelitian yang dipaparkan oleh grup riset Arora (2006) ini belum memuaskan karena didapatkan fluks yang rendah dan efisiensi pemisahan yang masih rendah untuk tokoferol dan karoten. Raharja dkk. (2011) menguji membran keramik komersial berbahan titania untuk menyaring komponen tokoferol dari minyak kelapa sawit. Didapatkan bahwa membran yang digunakan tersebut mampu menolak komponen tokoferol sebesar 44,32 %.

Satu masalah yang sulit dihindari pada membran ultrafiltrasi/nanofiltrasi khususnya untuk pengolahan protein dan pemisahan komponen minyak tumbuh-tumbuhan adalah terbentuknya *fouling*. *Fouling* menimbulkan dampak negatif terhadap proses filtrasi secara keseluruhan dan memperpendek usia pakai membran (Pagliero dkk., 2007; Coutinho dkk., 2009). Meningkatkan sifat hidrofilik membran dengan cara menambahkan polimer aditif lainnya pada permukaan membran adalah suatu teknik minimalisasi persoalan *fouling* pada membran (Nie dkk., 2012; Nair dkk., 2013). Artikel hasil penelitian ini mendiskusikan upaya pencarian membran dengan kinerja filtrasi terbaik untuk pemekatan larutan tokoferol. Tiga jenis membran *hollow fiber* dengan struktur morfologi yang berbeda diuji kemampuan filtrasi dari segi permeabilitas dan rejeksi larutan tokoferol menggunakan modul tunggal tipe aliran *cross-flow filtration*. Pemilihan tiga tipe membran ini berhubungan dengan tujuan penelitian yaitu melihat pengaruh struktur morfologi dan sifat hidrofobik/hidrofilik membrane PES terhadap kinerja pemekatan larutan tokoferol. Membran dipilih mewakili dari golongan polimer konsentrasi rendah (M2) dan tinggi (M1, M3), serta berdasarkan kalisifikasi sifat hidrofobik (M1, M2) dan hidrofilik (M3). Perbedaan konsentrasi polimer dan perbedaan sifat (hidrofobik/hidrofilik) ini akan berpengaruh pada struktur morfologi membran. Selanjutnya, perbedaan morfologi membran ini dipelajari terhadap kinerja ultrafiltrasi larutan tokoferol.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan utama yang digunakan adalah tiga jenis membran *hollow fiber* dibuat di laboratorium *Membrane Research Center, Kobe University*, Jepang. Tiga jenis membran

tersebut semuanya terbuat dari polimer polietersulfon (PES) dengan berat molekul 65.000 Da, tetapi dengan komposisi larutan polimer yang berbeda (Tabel 1). Membran M1 dan M2 mempunyai sifat hidrofobik, sedangkan membran M3 bersifat hidrofilik. Bahan yang lain berupa konsentrat tokoferol (Sigma Aldrich, USA) digunakan sebagai larutan uji ultrafiltrasi. Heksan pro analisis (Merck, Germany) digunakan sebagai pelarut untuk membuat larutan tokoferol. Untuk investigasi morfologi membran diperlukan peralatan *scanning electron microscopy* (SEM), dan untuk analisa konsentrasi tokoferol pada *permeate* dan *retentate* diperlukan peralatan spektrofotometer. Penambahan aditif PVP pada membran 3 bertujuan untuk merubah sifat membran PES yang bersifat hidrofobik menjadi hidrofilik.

Tabel 1. Spesifikasi membran *hollow fiber* yang digunakan untuk pemekatan tokoferol.

Kode Membran	Komposisi (%)			OD/ID* (mm)	Sifat
	PES	PVP	NMP		
M1	20	0	80	1,30/1,15	Hidrofobik
M2	18	0	82	1,20/0,75	Hidrofobik
M3	20	5	75	0,95/0,70	Hidrofilik

* OD = Diameter luar membran (*Outer diameter*), ID = Diameter dalam membran (*Inner diameter*)

Evaluasi Struktur Membran

Bentuk morfologi membran yang digunakan pada penelitian ini diobservasi dengan peralatan *field emission scanning electron microscope* (FE-SEM, JSM-7500F, JEOL Ltd., Japan) dengan akselerasi voltase 10 kV. (SEM, Hitachi Co, S-800, Japan). Sampel membran dikeringkan pada temperatur -40 °C menggunakan *freeze-drier* (FD-1000, Eyela, Japan) selama 24 jam. Sebelum dipasang pada *plate* sampel, membran terlebih dahulu dipatahkan didalam larutan nitrogen cair untuk menjaga agar tidak terjadi kerusakan struktur membran bila dipotong dengan peralatan pisau atau gunting. Selanjutnya sampel membran dilakukan proses *coating* dengan Pt/Pd selama 15 menit, dilanjutkan dengan pembacaan morfologi pada alat FE-SEM.

Uji Ultrafiltrasi

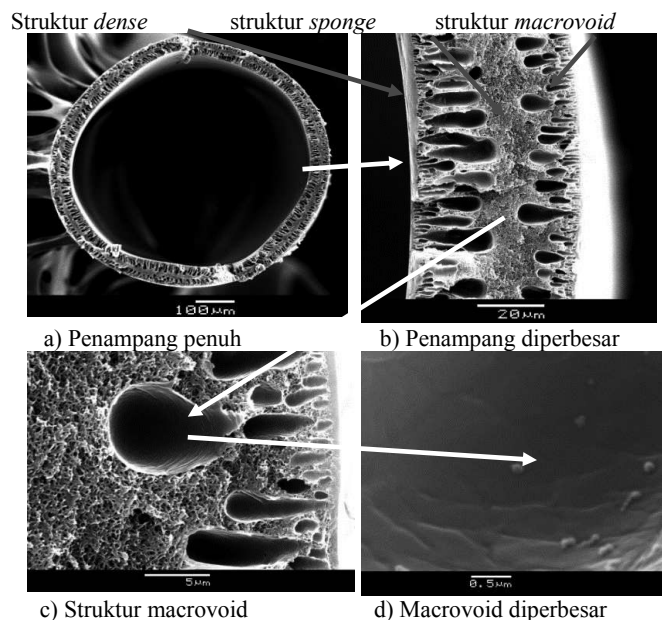
Ultrafiltrasi larutan tokoferol dilakukan dengan menggunakan satu unit modul membran tipe *pressure driven inside* (PDI). Konsentrat tokoferol dilarutkan dalam larutan heksan dengan konsentrasi 500 ppm. Selanjutnya larutan tokoferol dilewatkan pada modul melalui bagian dalam membran *hollow fiber* dengan bantuan pompa peristaltic (Watson Marlow, UK). Pemekatan larutan tokoferol dengan filtrasi membran mengacu pada metode yang dilakukan oleh Vatai dan Koris (2002). Proses filtrasi dijalankan selama 60

menit secara kontinyu pada tekanan 1.0 atm. Alur secara skematis proses filtrasi ini dapat dipelajari pada artikel sebelumnya (Arahman dkk., 2012). Larutan tokoferol dialirkan ke modul melewati bagian dalam membran menggunakan pompa peristaltik. Tekanan umpan melewati dinding membran diset konstan pada 1.0 atm. Larutan tokoferol yang lolos melewati dinding membran ditimbang dengan timbangan analitis (Shimadzu, akurasi 0,0001 mg) setiap 10 menit dan dihitung sebagai volume *permeate* yang tersaring (V) per satuan luas permukaan membran (A), waktu filtrasi (t), dan tekanan operasi (P). Hasil perhitungan ini dicatat sebagai permeabilitas nyata larutan tokoferol (*real permeability*). Larutan yang tidak tersaring (*retentate*) mengalir kembali ke tangki umpan untuk selanjutnya dipompakan kembali melewati membran. Proses filtrasi dihentikan setelah waktu penyaringan berlangsung 60 menit. Konsentrasi tokoferol dalam larutan *retentate* yang kembali bercampur dalam larutan umpan dianalisa dengan metode spektrofotometer untuk mengetahui persentase pemekatan tokoferol.

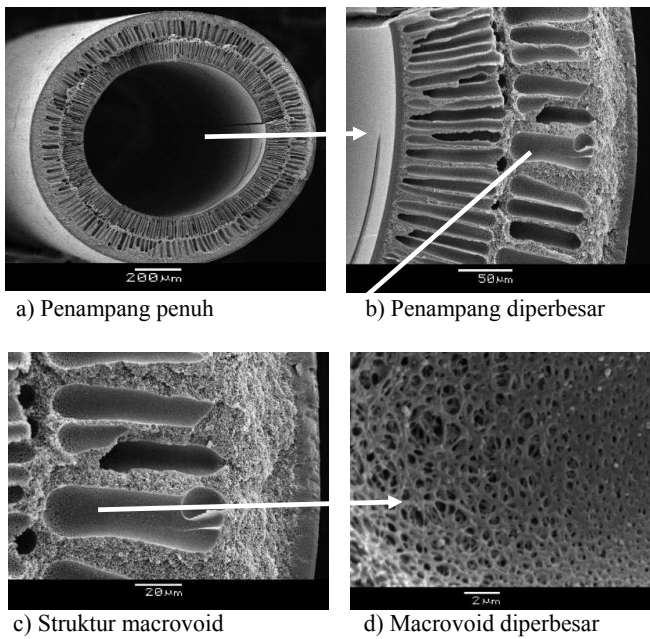
HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil Observasi Struktur Membran dengan FE-SEM

Struktur morfologi ketiga jenis membran yang digunakan untuk pemekatan tokoferol secara berturut-turut ditampilkan pada Gambar 1, Gambar 2 dan Gambar 3. Secara umum semua membran mempunyai struktur morfologi yang sama yaitu membran dengan struktur *dense*, *macrovoid* dan struktur *sponge*. Struktur *dense* berada pada lapisan



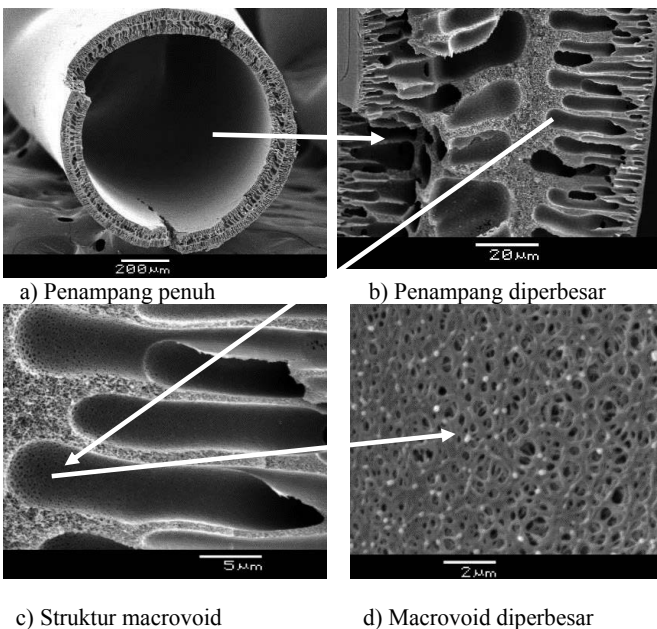
Gambar 1. Morfologi membran M1 hasil observasi dengan SEM



Gambar 2. Morfologi membran M2 hasil observasi dengan SEM.

permukaan luar dan lapisan permukaan dalam semua jenis membran. Demikian juga, struktur *macrovoid* berbentuk jari tangan yang berada pada sisi kulit luar dan kulit dalam membran, serta struktur *sponge* yang berada pada sisi tengah membran dimiliki oleh semua jenis membran.

Perbedaan paling mendasar dari struktur morfologi membran adalah pada jumlah dan distribusi pori yang muncul pada dinding *macrovoid*. Bagian dinding *macrovoid* membran M1 tidak dijumpai pori sebagaimana pada bagian dinding



Gambar 3. Morfologi membran M3 hasil observasi dengan SEM

macrovoid membran M2, dan membran M3. Membran M1 terbuat dari polimer polietersulfon dengan konsentrasi yang tinggi yaitu 20 % dari total komposisi larutan polimer. Pada konsentrasi PES 20 %, larutan polimer mempunyai viskositas yang tinggi sehingga proses difusi non-pelarut (air) kedalam larutan polimer sulit terjadi, dengan demikian akan menghambat pembentukan pori membran. Dalam aplikasinya untuk pembuatan membran, kedalam larutan polimer sering ditambahkan aditif sebagai *pore forming agent* untuk membantu terbentuknya pori membran (Susanto dkk., 2009; Nair dkk., 2013). Membran komersial juga bisa dimodifikasikan sesuai kebutuhan dengan melakukan perlakuan tambahan (*post treatment*) seperti menambahkan suatu bahan yang cocok pada lapisan permukaan membran dengan proses *grafting* (Razi dkk., 2013).

Data spesifikasi tiga jenis membran *hollow fiber* yang digunakan untuk pemekatan tokoferol ditunjukkan pada Tabel 1. Dari Tabel 1 dapat dilihat ketebalan diameter luar (OD) membran dan diameter dalam (ID) membran untuk masing-masing membran. Membran M3 dengan komposisi PES 20 % + PVP 5 % + NMP 75 % memiliki nilai OD dan ID paling kecil jika dibandingkan dengan membran M2 dengan komposisi PES 18 % + NMP 82 % dan membran M1 dengan komposisi PES 20 % + NMP 80 %, yaitu 0,95/0,70 mm untuk membran M3, 1,20/0,75 mm untuk membran M2, dan 1,30/1,15 mm untuk membran M1. Perbedaan ukuran OD/ID ini berhubungan dengan luas permukaan kontak larutan dengan membran, sehingga berpengaruh pada nilai permeabilitas.

Perbedaan struktur yang lain adalah pada ketebalan lapisan kulit bagian dalam dan lapisan kulit bagian luar membran. Membran M2 mempunyai lapisan kulit berbentuk *dense* yang sangat tebal jika dibandingkan dengan membran M1 dan membran M3. Struktur *sponge* yang terletak pada sisi tengah membran juga berbeda antara satu membran dengan membran lainnya. Perbedaan struktur pori ketiga jenis membran ini akan mempengaruhi kinerja filtrasi yang akan dibahas pada bagian selanjutnya.

Permeabilitas Larutan

Kemampuan suatu membran untuk menyaring komponen tertentu dari larutan menjadi parameter paling penting dalam menentukan jenis membran yang dipilih. Membran yang baik adalah yang mampu menghasilkan permeabilitas yang tinggi dan stabil sebagai fungsi waktu filtrasi. Proses penyaringan larutan tokoferol dilakukan selama 60 menit dengan pencatatan *permeate* yang terkumpul setiap 10 menit. Ultrafiltrasi dilakukan tiga kali pengulangan untuk setiap jenis membran yang dipakai dan kondisi operasi setiap pengulangan dijaga konstan dengan kondisi operasi yang diset sama setiap pengulangan. Data permeabilitas yang

didapat dianalisa menggunakan fasilitas statistik dari software *KaleidaGraph 3.5*.

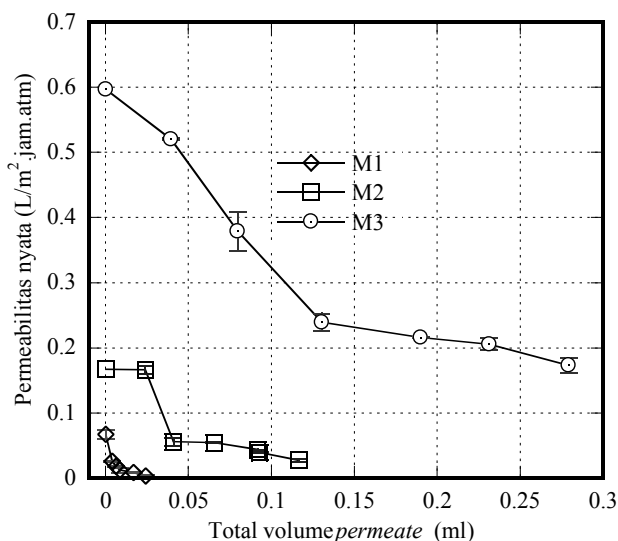
Membran M3 dengan komposisi campuran dua polimer PES dan PVP menghasilkan permeabilitas paling tinggi sebagaimana dipaparkan pada Gambar 4. Dibandingkan dua jenis membran lainnya, permeabilitas membran M3 masih tetap berada diatas 0,5 L/m².jam.atm sampai proses filtrasi mencapai 60 menit. Hal ini dikarenakan membran M3 memiliki struktur pori-pori lebih merata pada lapisan penyangga dan lapisan atas atau lapisan aktif sehingga umpan yang melewati lebih mudah dari pada membran M2 dan M1. Membran M2 memiliki lapisan *dense* yang besar pada lapisan bagian dalam dan bagian luar, dan juga mempunyai struktur *sponge* yang menonjol pada bagian bawah permukaan luar. Lebih lanjut, membran M3 adalah membran yang dibuat dari perpaduan polimer hidrofobik yaitu PES dan polimer hidrofilik yang dalam hal ini digunakan PVP. Dalam sistem tersebut, PVP merupakan aditif yang berfungsi sebagai *membrane pore forming agent*, dan juga memberi peran meningkatkan sifat hidrofilik dari membran PES. Kondisi tersebut yang membuat proses filtrasi membran M3 dapat berlangsung lebih lama dibandingkan dengan dua jenis membran lainnya.

Tingginya permeabilitas membran M3 dapat dipahami berdasarkan struktur morfologi pori dari membran tersebut sebagaimana diperlihatkan secara berturut-turut pada Gambar 1, Gambar 2 dan Gambar 3. Dari gambar tersebut terlihat perbedaan pori antara membran M1, membran M2, dan membran M3. Membran M3 memiliki pori yang lebih banyak dan merata jika dibandingkan dengan membran M2. Membran M1 tidak terlihat pori pada dinding *macrovoid* dan jumlah serta panjang struktur *finger like macrovoid* juga kecil. Penyebab lain rendahnya permeabilitas membran M1

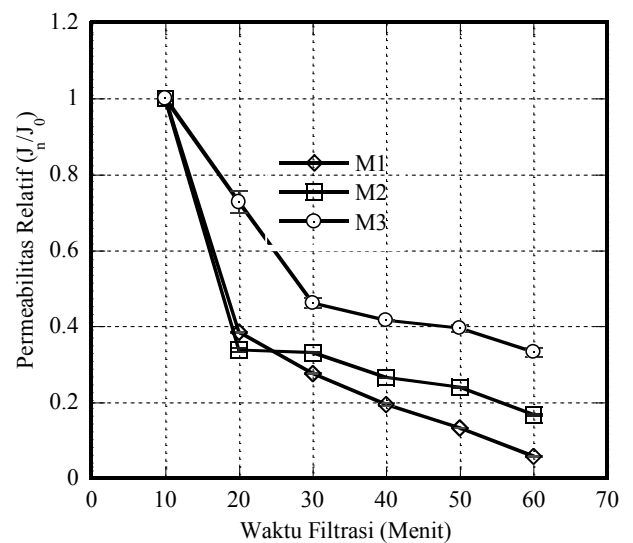
adalah ketebalan lapisan *sponge* yang terletak pada bagian tengah dinding membran (Gambar 1). Lapisan *sponge* adalah bagian dinding membran dengan struktur pori mendekati *dense* tanpa *macrovoid*. Lapisan *sponge* ini menghambat terjadinya pemisahan partikel-partikel yang terkandung di dalam sampel, sehingga permeabilitas larutan yang diperoleh sangat kecil. Perbedaan struktur pori setiap jenis membran ini karena berbeda komposisi polimer yang digunakan saat membuat larutan dop (Tabel 1).

Membran M1 terbuat dari polimer polietersulfon tanpa penambahan aditif lainnya. Sifat bahan polietersulfon yang hidrophobik juga menghambat proses penyaringan larutan tokoferol. Penyumbatan molekul tokoferol sangat mudah terjadi pada permukaan bahan yang mempunyai sifat hidrophobik. Membran M2 juga memiliki permeabilitas yang rendah karena lapisan kulit (*skin layer*) yang tebal pada permukaan luar dan permukaan dalam (Gambar 2). Phenomena penurunan permeabilitas karena struktur *dense* pada lapisan kulit membran ini dapat dirujuk pada artikel hasil penelitian sebelumnya (Arahman dkk., 2008). Lapisan *dense* lazimnya terbentuk pada saat membran dibuat dari polimer tunggal tanpa penambahan *pore forming agent*. Besarnya lapisan *dense* membuat struktur *macrovoid* pada bagian dalam membran menyempit, mengurangi jumlah dan distribusi pori pada bagian permukaan luar dan permukaan dalam, sehingga permeabilitas larutan menurun.

Profil tingkat stabilitas membran dapat dianalisis dengan menghitung permeabilitas relatif (*relative permeability*) ketiga jenis membran. Permeabilitas nyata pada waktu ultrafiltrasi 10 menit pertama dicatat sebagai permeabilitas awal membran (J_0), dan permeabilitas nyata pada waktu ultrafiltrasi 20 menit dan seterusnya dicatat sebagai permeabilitas



Gambar 4. Profil permeabilitas nyata (*real permeability*) larutan tokoferol berdasarkan jenis membran yang digunakan



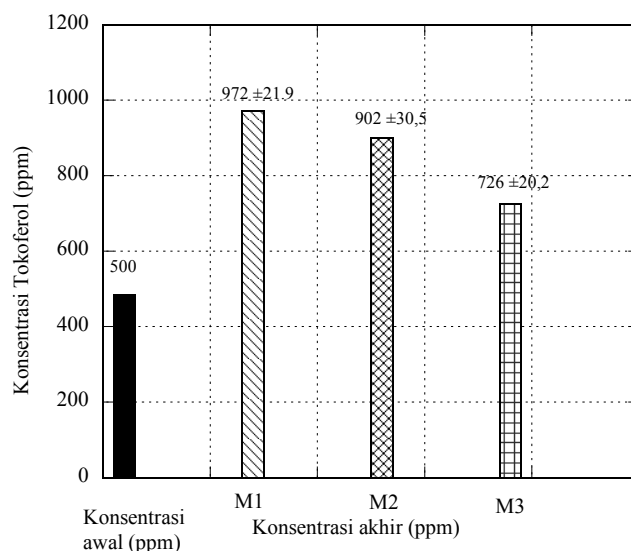
Gambar 5. Profil permeabilitas relatif (*relative permeability*) larutan tokoferol berdasarkan waktu filtrasi

lanjutan persatuan waktu (J_n). Permeabilitas relatif adalah perbandingan permeabilitas nyata pada waktu n terhadap permeabilitas nyata awal (J_n/J_0). Gambar 5 menunjukkan profil permeabilitas relatif larutan tokoferol berdasarkan waktu filtrasi. Permeabilitas larutan tokoferol pada ketiga jenis membran mengalami penurunan signifikan selama proses ultrafiltrasi berlangsung. Penurunan nilai permeabilitas relatif ini disebabkan oleh terbentuknya lapisan *fouling* pada permukaan dinding bagian dalam membran sebagai akibat dari mekanisme polarisasi konsentrasi *foulant*. Molekul tokoferol yang ada dalam larutan umpan bisa menjadi *foulant* saat terperangkap pada mulut pori, yang lama kelamaan dapat menutup seluruh permukaan membran.

Ditinjau dari stabilitas filtrasi, kinerja ultrafiltrasi membran jenis M3 terlihat lebih baik dibandingkan dengan dua jenis membran lainnya. Hal ini dikarenakan sifat membran M3 yang lebih hidrofilik sebagai efek dari campuran aditif PVP kedalam polimer PES. Membran M3 tersusun dari polimer utama PES yang bersifat hidrofobik dan polimer PVP yang bersifat hidrofilik. Hadirnya polimer PVP ini dapat meningkatkan sifat anti *fouling* pada permukaan membran karena peningkatan sifat hidrofilik membran campuran (PES+PVP). Oleh karena itu, permeabilitas membran M3 dapat bertahan lebih lama dibandingkan dengan dua jenis membran lainnya yang murni bersifat hidrofobik. Sebagaimana hasil penelitian yang dipublikasikan oleh grup riset Ran (2011) dari *Chiuan University*, China, membran PES yang telah dimodifikasikan dengan PVP melalui proses kopolimerisasi mempunyai nilai *water contact angle* sekitar 58° , lebih rendah dari pada membran PES yang mempunyai *water contact angle* sekitar 75° . Ini menunjukkan bahwa membran campuran PES/PVP bersifat hidrofilik, karena memiliki *water contact angle* yang rendah. Data *water contact angle* membran yang digunakan pada penelitian ini telah dibahas pada artikel sebelumnya (Arahman dkk., 2012).

Pemekatan Tokoferol

Proses pemekatan larutan tokoferol dilakukan dengan menggunakan modul yang sama seperti pada uji permeabilitas membran. Pada tahap ini, konsentrasi tokoferol pada tangki *retentate* setelah 60 menit filtrasi dianalisa dengan spektrofotometer. Konsentrasi awal larutan dibuat dan dilanjutkan dengan analisa yang sama seperti larutan *retentate*. Profil kemampuan membran untuk pemekatan larutan tokoferol diperlihatkan pada Gambar 6. Membran M1 menunjukkan kinerja lebih baik dari pada membran M2 dan M3. Kecenderungan ini bisa dijelaskan berdasarkan uraian sebelumnya pada Gambar 1, Gambar 2, dan Gambar 3. Membran dengan ukuran pori yang lebih besar akan menghasilkan permeabilitas yang lebih besar (membran M3),



Gambar 6. Perubahan konsentrasi larutan tokoferol pada tangki *retentate* setelah 60 menit filtrasi

dan memungkinkan lebih banyak partikel atau komponen tokoferol yang lolos ke bagian *permeate*, sehingga rejeksi larutan kecil, dan komponen tokoferol yang tertahan pada bagian *retentate* juga kecil. Demikian sebaliknya, membran dengan ukuran pori yang kecil, akan menghasilkan permeabilitas yang kecil pula, dan kemungkinan lolosnya tokoferol ke bagian *permeate* juga kecil. Oleh karena itu, komponen tokoferol yang tertahan pada bagian *retentate* lebih banyak. Kondisi yang diharapkan adalah tokoferol dapat tertahan lebih banyak pada larutan *retentate*. Raharja dkk. (2011) dalam penelitiannya menyebutkan tingginya rejeksi alfa-tokoferol disebabkan karena molekul alfa-tokoferol membentuk rantai yang panjang dan bercabang atau beragregat dengan senyawa lainnya seperti fosfolipid atau sterol yang masih terkandung dalam larutan vitamin minyak sawit.

Perbedaan ukuran pori pada masing-masing membran tersebut disebabkan karena adanya penambahan aditif yang berfungsi sebagai *agent* pembentuk pori. Semakin tinggi konsentrasi bahan dasar PES dalam larutan, semakin cepat terjadinya pembentukan titik beku (*cloud point*) larutan. Peningkatan konsentrasi polimer dalam larutan menyebabkan viskositas larutan meningkat dan jumlah *non-solvent* yang dibutuhkan akan lebih kecil untuk tercapainya titik beku larutan (Arahman, 2012). Oleh karena itu, semakin besar konsentrasi polimer yang ditambahkan akan semakin sulit terjadi pembentukan pori membrane. Proses difusi *non-pelarut* (air) kedalam larutan polimer sulit terjadi, dengan demikian akan menghambat pembentukan pori membran.

Dalam aplikasi di industri, membran yang paling ideal

adalah membran yang stabil dalam proses filtrasi dengan permeabilitas yang tinggi dan mampu menolak paling banyak partikel yang ada dalam larutan. Hasil yang didapat dari penelitian filtrasi yang dilakukan selama 60 menit ini menunjukkan bahwa membran M1 mampu menolak molekul tokoferol paling banyak, tetapi memiliki permeabilitas paling rendah. Membran dengan kinerja filtrasi seperti ini tidak disukai, karena membran hanya bisa beroperasi dalam waktu yang singkat (*membrane life time* pendek). Kemampuan penolakan molekul tokoferol oleh membran M3 lebih kecil dari pada membran M1, tetapi stabilitas filtrasi membran M3 lebih baik. Dalam proses pemekatan protein, kemampuan penolakan molekul oleh membran seperti M3 ini masih bisa ditingkatkan dengan menambah waktu filtrasi dan *me-recycle* larutan *permeate* kedalam larutan umpan. Seperti penelitian yang dilakukan oleh grup riset Liu dkk. (2015) menggunakan membrane PES modifikasi dengan polietilen glikol terhadap larutan protein serum albumin. Permeabilitas larutan protein dapat ditingkatkan dengan proses filtrasi yang dilakukan sampai mencapai 5 jam. Lebih lanjut, agar kinerja filtrasi tetap stabil dan penolakan juga tinggi, maka membran M3 dapat dimodifikasi dengan cara meningkatkan konsentrasi polimer pada tahap pembuatannya pada konsentrasi aditif PVP yang konstan. Sejumlah hasil studi telah dilaporkan metode peningkatan kinerja permeabilitas dan selektivitas membran dengan mengontrol konsentrasi larutan polimer. Group riset Fang (2015) berhasil mendapatkan kondisi permeabilitas terbaik larutan protein albumin dengan mengontrol penambahan polyethyleneimine (PEI) kedalam larutan polimer PES. Penambahan PEI dengan konsentrasi maksimal 0,9 % (berat) berhasil memekatkan protein albumin sampai 97,3 %. Vatsa dkk. (2014) mengontrol penambahan aditif PVP kedalam larutan polimer PES untuk meningkatkan kinerja filtrasi membran PES terhadap pemekatan protein albumin. Didapatkan data permeabilitas larutan meningkat seiring peningkatan konsentrasi PVP.

Selain struktur morfologi membran, kondisi tekanan operasi juga sangat berpengaruh terhadap rejeksi larutan yang diproduksi secara *non-solvent induced phase separation* atau yang sering disebut dengan metode inversi fasa. Moura dkk. (2005) menggunakan membran flat dari bahan PES 101.9 kDa untuk memisahkan komponen fosfolipid dari minyak kedelai dengan tekanan operasi 5 atm. Sekitar 98 % komponen fosfolipid dalam larutan umpan lolos ke bagian *permeate*. Pada satu sisi diperoleh permeabilitas yang tinggi, namun disisi lain rejeksi yang didapatkan sangat kecil. Membran dengan ukuran pori yang lebih kecil mampu menghasilkan nilai rejeksi alfa-tokoferol yang lebih tinggi secara signifikan dibandingkan dengan membran yang mempunyai ukuran pori lebih besar (Raharja dkk., 2011).

KESIMPULAN

Uji kinerja ultrafiltrasi tiga jenis membran hollow fiber telah dilakukan terhadap pemekatan larutan tokoferol. Perbedaan struktur morfologi membran menyangkut ukuran dan distribusi pori berpengaruh terhadap kinerja filtrasi membran. Membran PES dengan penambahan senyawa PVP pada proses pembuatannya (Membran M3) menghasilkan pori berbentuk *finger-like structure* dengan ukuran dan distribusi yang lebih merata pada sisi membran. Membran M3 juga menunjukkan kinerja terbaik dari segi permeabilitas larutan tokoferol. Permeabilitas membran M3 masih bertahan sampai operasi filtrasi mencapai 60 menit, sementara permeabilitas membran lainnya yaitu M1 dan M2 turun drastis mendekati nol. Namun dari segi pemekatan larutan, membran yang rapat pori (M1) menghasilkan kinerja terbaik, karena bisa memekatkan larutan tokoferol sampai dua kali lebih tinggi dari konsentrasi awal. Dari ketiga jenis membran yang diuji, belum didapatkan membran yang optimal dalam kinerja kedua parameter, yaitu tinggi permeabilitas dan tinggi juga penolakan terhadap larutan tokoferol.

SARAN

Untuk memperoleh kondisi terbaik dari semua aspek, yaitu baik dalam hal permeabilitas dan baik juga kinerja pemekatan, maka perlu dibuat membran polietersulfon dengan konsentrasi polimer dan aditif yang sesuai untuk pembentukan pori membran sesuai dengan berat molekul tokoferol.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih penulis sampaikan kepada Lembaga Penelitian Universitas Syiah Kuala, Kementerian Riset, Teknologi dan Pendidikan Tinggi, serta Membrane Research Center Kobe University atas dukungan dana dan fasilitas, sehingga penelitian ini dapat terlaksanakan sebagaimana mestinya.

DAFTAR PUSTAKA

- Arahman, N. (2012). Konsep dasar proses pembuatan membran berpori dengan metode non-solvent induced phase separation – Penentuan cloud point dan diagram tiga fasa, *Jurnal Rekayasa Kimia dan Lingkungan* 9(2): 68-73.
- Arahman, N., Arifin B., Mulyati S. dan Matsuyama, H. (2012). Structure change of PES hollow fiber membran modified with pluronic F-127, Polyvinylpyrrolidone,

- and Tetronic 1307. *Journal of Materials Science and Application* **3**(2): 72-77.
- Arahman, N., Sotani, T. dan Matsuyama, H. (2008). Effect of addition of surfactant tetronic 1307 on PES porous hollow fiber membran formation, *Journal of Applied Polymer Science* **108**: 3411-3418.
- Arora, S., Manjula, S., Krishnac, A.G.G. dan Subramanian, R. (2006). Membran processing of crude palm oil. *Desalination* **191**: 454-462.
- Cheryan, M. (2005). Membran technology in the vegetable oil industry, *Membrane Technology* **2**: 5-7.
- Chiu, M.C, Coutinho, C.M. dan Goncalves, L.A.G. (2009). Carotenoids concentration of palm oil using membran technology. *Desalination* **246**: 410-413.
- Coutinho, C.M., Chiu, M.C., Basso, R.C., Ribeiro, A.P.B., Gonçalves, L.A.G. dan Viotto, L.A. (2009). State of art of the application of membran technology to vegetable oils: A review. *Food Research International* **42**: 536-550.
- Darnoko, D. dan Cheryan, M. (2006). Carotenoids from red palm methyl ester by nanofiltration. *Journal of American Oils Society* **83**(4): 365-370.
- Ditjenbun, Direktorat Jenderal Perkebunan Indonesia. (2015). Statistik Perkebunan Indonesia 2013-2015, Kelapa Sawit, Direktorat Jenderal Perkebunan, Jakarta.
- Eldin, A.K. dan Budilarto, E. (2015). *Tocopherola and Tocotrienols as Antioxidants for Food Preservation*, Handbook of Antioxidants for Food Preservation, Elsevier, 141-159.
- Fang, X., Li, J., Li, X., Sun, X., Shen, J., Han, W. dan Wang, L. (2015). Polyethyleneimine, an effective additive for polyethersulfone ultrafiltration membrane with enhanced permeability and selectivity. *Journal of Membrane Science* **476**: 216-223.
- Liu, Y., Su, Y., Zhao, X., Li, Y., Zhang, R. dan Jiang Z. (2015). Improved antifouling properties of polyethersulfone membrane by blending the amphiphilic surface modifier with crosslinked hydrophobic segments. *Journal of Membrane Science* **486**: 195-206.
- Moura, J.M.L.N., Goncalves, L.A.G., Petrus, J.C.C. dan Viotto, L.A. (2005). Degumming of vegetable oil by microporous membrane. *Journal of Food Engineering* **70**: 473-478.
- Nair, A.K., Isloor, A.M., Kumar, R. dan Ismail, A.F. (2013). Antifouling and performance enhancement of polysulfone ultrafiltration membrans using CaCO nanoparticles. *Desalination* **322**: 69-75.
- Nie, S., Xue, J., Lu, Y., Liu, Y., Wang, D., Ran, F., Zhao, C. dan Sun, S. (2012). Improved blood compatibility of polyethersulfone membran with a hydrophilic and anionic surface. *Colloid Surface B* **100**: 116-125.
- Ooi, C.K., Choo, Y.M., Yap, S.C., Basiron, Y. dan Ong, A.S.H. (1994). Recovery of carotenoids from palm oil. *Journal of American Oils Society* **71**(4): 423-426.
- Pagliari, C., Mattea, M., Ochoa, N. dan Marchese, J. (2007). Fouling of polymeric membrans during degumming of crude sunflower and soybean oil. *Journal of Food Engineering* **78**: 194-197.
- Ping, B.T.Y. dan Gwendoline, E.C.L. (2006). Identification of lutein in crude palm oil and evaluation of carotenoids at various ripening stages of the oil palm fruit. *Journal of Oil Palm Research* **18**: 189-197.
- Raharja, S., Ismiyati, U., Suryadarma, P. dan Noor, E. (2011). Penentuan tahanan nano filtrasi menggunakan model tahanan seri pada pemisahan beta-karoten dan alfa-tokoferol minyak sawit dalam isopropanol. *Jurnal Teknologi Industri Pertanian* **21**(1): 63-72.
- Ran, F., Nie, S., Zhao, W., Li, J., Su, B., Sun, S. dan Zhao, C. (2011). Biocompatibility of modified polyethersulfone membrans by blending an amphiphilic triblock copolymer of poly(vinyl pyrrolidone)-b-poly(methyl methacrylate)-b-poly(vinyl pyrrolidone). *Acta Biomater* **7**: 3370-3381.
- Razi, F., Sawada, I., Ohmukai, Y., Maruyama, T. dan Matsuyama, H. (2013). Improvement of antibiofouling performance of a reverse osmosis membran through biocide release and adhesion resistance. *Separation Purification Technology* **105**: 106-113.
- Susanto, H. dan Ulbricht, M. (2009). Characteristics, performance and stability of polyethersulfone ultrafiltration membrans prepared by phase separation method using different macromolecular additives. *Journal of Membrane Science* **327**: 125-135.
- Vatai, G. dan Koris, A. (2002). Dry degumming of vegetable oils by membrane filtration. *Desalination* **148**: 149-153.
- Vatsha, B., Ngila, J.C. dan Moutloali, R.M. (2014). Preparation of antifouling polyvinylpyrrolidone (PVP 40K) modified polyethersulfone (PES) ultrafiltration (UF) membrane for water purification, *Physics and Chemistry of the Earth* **67-69**: 125-131.
- Wall, M.E. (1947). *Process of Separating Carotene Fraction and Tocopherol-Sterol Fraction from Green Plant Materials*. United State Patent. Serial No. 764,549, 1947.