



Modifikasi Membran Polivinylidene Fluoride untuk Pengolahan Limbah Cair Industri

Erna Yuliwati^{a,*}, Elfidiah^a, Ani Melani^a

^a Program Studi Magister Teknik Kimia, Program Pasca Sarjana, Universitas Muhammadiyah Palembang, Jalan A.Yani 13 Ulu Palembang, Indonesia

INFO ARTIKEL

Riwayat Artikel:

Diterima 15 Desember 2017
Diterima setelah direvisi 24 Januari 2018
Disetujui 26 Februari 2018

Kata kunci:

Aditif organik
Titanium dioksida
Membran polimer

Abstract-The problems of industrial waste that can lead to river pollution and the tight regulations on waste are now a major concern for the industry especially the palm oil industry. The current constraint is the difficulty of waste degradation due to the high quantity and contaminant content that can reach up to 40.000-120.000 mg / l for COD. The purpose of this research is to develop membrane technology and optimization of membrane performance parameters in liquid waste management of CPO industry to separate suspended solids. The resulting polyvinyl fluoride membrane can be analyzed by contact angle. Contact angle is an analysis performed to determine the nature of water (hydrophilicity) of a membrane surface. The nature likes water (hydrophilic) is characterized by the value of contact angle <80° which indicates very like water. Titanium dioxide is an organic additive (organic additive) of a ceramic material added to a polyvinyl fluoride polymer-based membrane-making material, capable of changing the surface properties of the membrane. In this study Titanium dioxide in the membrane polymer blend material was very well suited to alter the membrane surface properties of hydrophobic (82°) to hydrophilic (53°) with the addition of varying TiO₂ ie 0%, 1%, 2%. The optimization result obtained is the addition of TiO₂ 2% produce maximum flux with the value of 180 L / m².hr and the percentage of 92% filtration.

Intisari-Permasalahan limbah industri yang dapat menyebabkan pencemaran sungai dan ketatnya regulasi tentang limbah saat ini menjadi perhatian utama bagi industri terutama industri minyak kelapa sawit. Kendala yang dialami saat ini adalah sulitnya proses degradasi terhadap limbah akibat tingginya kuantitas dan kandungan kontaminan yang dapat mencapai hingga 40.000-120.000 mg/l untuk COD. Tujuan dari penelitian ini adalah mengembangkan teknologi membran dan optimasi parameter performans membran dalam pengelolaan limbah cair industri CPO untuk memisahkan padatan tersuspensi. Membran polivinilfluorida yang dihasilkan dapat dianalisa diantaranya dengan contact angle. Contact angle adalah analisa yang dilakukan untuk mengetahui sifat suka air (hydrophilicity) dari suatu permukaan membran. Sifat suka air (hydrophilic) ditandai dengan nilai derajat contact angle < 80° yang menunjukkan sangat suka air. Titanium dioksida adalah zat tambahan organik (aditif organik) dari material keramik yang ditambahkan pada bahan pembuat membran berbahan baku polimer polivinylfluorida, mampu merubah sifat permukaan membran. Pada penelitian ini Titanium dioksida pada campuran bahan polimer pembuat membran berhasil dengan sangat baik untuk merubah sifat permukaan membran dari hydrophobic (82°) menjadi hydrophilic (53°) dengan penambahan TiO₂ bervariasi yaitu 0%, 1%, 2%. Hasil optimasi yang didapatkan adalah pada penambahan TiO₂ 2% menghasilkan fluks maksimal dengan nilai 180 L/m².hr dan persentase filtrasi 92 %.

* Corresponding Author:

E-mail: deeyuliwati@gmail.com (Erna Yuliwati)

1. Pendahuluan

Indonesia mempunyai potensi yang cukup besar untuk pengembangan industri kelapa sawit. Pada saat ini perkembangan industri kelapa sawit tumbuh cukup pesat. Mempunyai dampak positif dan dampak negatif bagi masyarakat. Dampak positif yaitu meningkatkan devisa negara dan kesejahteraan masyarakat meningkat, sedangkan dampak negatif yaitu menimbulkan limbah yang dapat mencemari lingkungan apabila tidak dikelola dengan baik.

Limbah cair yang berasal dari industri sangat bervariasi, serta tergantung dari jenis dan besar kecilnya industri. Pada saat ini umumnya industri melakukan pengolahan limbah cair secara kimia yaitu proses koagulasi–flokulasi, *sedimen tasi* dan secara *flotasi* dengan menggunakan udara terlarut, serta pengolahan limbah cair secara biologi yaitu proses *aerob* dan proses *anaerob*[1-2]. Proses kimia sering kali kurang efektif dikarenakan biaya untuk pembelian bahan kimianya cukup tinggi dan pada umumnya pengolahan air limbah secara kimia menghasilkan *sludge* yang cukup banyak, sehingga industri harus menyediakan prasarana untuk penanganan *sludge*. Pada pengolahan limbah cair secara *flotasi* menggunakan energi yang cukup banyak. Pada proses pengolahan limbah secara biologi, umumnya menggunakan lahan yang cukup luas dan energy yang banyak dan menjadi pertimbangan bagi industri yang terletak didaerah yang mempunyai lahan sempit.

Teknologi membran sudah merupakan pilihan sejak 10 tahun yang lalu sebagai pengganti teknologi pemisahan limbah. Sebagaimana yang diketahui, bahan pembuat membran sangat mempengaruhi kualitas membran yang digunakan. Bahan polimer, keramik banyak digunakan untuk pemisahan cairan ataupun gas dalam industri [3-4]. Selulosa acetate (CA) mempunyai sifat pemisahan yang bagus namun sayangnya dapat dirusak oleh bakteri dan zat kimia, rentan pH. Adapula membran dari polimer polisulfon, akrilik, juga polikarbonat, PVC, poliaramida, poliviniliden fluorida, kopolimer AN-VC, poliasetal, poliakrilat, kompleks polielektrolit, PVA ikat silang. Juga dapat dibuat membrane dari keramik, aluminium oksida, zirconium oksida [5-10].

Dalam penelitian ini *polyvinylidene fluoride* digunakan sebagai bahan utama pembuat membran ultrafiltrasi. Beberapa komposisi membran telah dibuat untuk mendapatkan *hydrophilicity* permukaan membran yang optimal sehingga menghasilkan fluks yang maksimal. Metode optimasi dengan persamaan linier menghasilkan jenis membran ultrafiltrasi dengan menambahkan zat aditif titanium dioksida dalam larutan pembuat membran. Titanium dioksida adalah keramik yang dapat menyebabkan karakter permukaan polimer poliviniliden fluorida yang sangat *hydrophobic* menjadi *hydrophilic*, yang disebabkan karena ion hidroksil yang terdapat dalam titanium dioksida. Permukaan membran yang bersifat *hydrophilic* sangat diperlukan dalam penelitian pemisahan suspensi limbah cair yang mengandung minyak.

1.1 Karakteristik limbah cair industri kelapa sawit

Pada proses pengolahan kelapa sawit menjadi CPO, selain menghasilkan minyak sawit tetapi juga menghasilkan limbah cair, dimana air limbah tersebut berasal dari :

- Hasil kondensasi uap air pada unit pelumatan (*digester*) dan unit pengempaan (*pressure*). Injeksi uap air pada unit pelumatan bertujuan mempermudah pengupasan daging buah, sedangkan injeksi uap

bertujuan mempermudah pemerasan minyak. Hasil kondensasi uap air pada kedua unit tersebut dikeluarkan dari unit pengempaan.

- Kondensat dari depericarper, yaitu untuk memisahkan sisa minyak yang terikut bersama batok/cangkang. Hasil kondensasi uap air pada unit penampung biji/inti. Injeksi uap ke dalam unit penampung biji bertujuan memisahkan sisa minyak dan mempermudah pemecahan batok maupun inti pada unit pemecah biji.
- Kondensasi uap air yang berada pada unit penampung atau penyimpanan inti Penambahan air pada hydrocyclone yang bertujuan mempermudah pemisahan serat dari cangkang.
- Penambahan air panas dari saringan getar, yaitu untuk memisahkan sisa minyak dari ampas.

Tabel 1

Karakteristik limbah cair kelapa sawit dari PTP VII Kabupaten Banyuasin.

No	Parameter	Hasil Analisa
1	BOD (mg/l)	25.000 mg/l
2	COD (mg/l)	40.000 mg/l
3	TSS (mg/l)	21.270 mg/l
4	Minyak dan lemak (mg/l)	8.370 mg/l
5	pH	5
6	Temperatur	50 °C

Limbah cair kelapa sawit mengandung konsentrasi bahan organik yang relatif tinggi dan secara alamiah dapat mengalami penguraian oleh mikroorganisme menjadi senyawa-senyawa yang lebih sederhana. Limbah cair kelapa sawit umumnya berwarna kecoklatan, mengandung padatan terlarut dan tersuspensi berupa koloid dan residu minyak dengan kandungan BOD tinggi. Berdasarkan hasil analisa pada tabel 1 menunjukkan bahwa limbah cair industri kelapa sawit bila dibuang kepengairan sangat berpotensi untuk mencemari lingkungan, sehingga harus diolah terlebih dahulu sebelum di buang keperairan. Pada umumnya industri kelapa sawit yang berskala besar telah mempunyai pengolahan limbah cair.

1.2 Modifikasi Membran

Membran ialah sebuah penghalang selektif antara dua fasa. Membran memiliki ketebalan yang berbeda-beda, ada yang tebal dan ada juga yang tipis serta ada yang homogeny dan ada juga ada heterogen. Ditinjau dari bahannya membrane terdiri dari bahan alami dan bahan sintetis. Bahan alami adalah bahan yang berasal dari alam misalnya pulp dan kapas, sedangkan bahan sintetis dibuat dari bahan kimia, misalnya polimer. Membran berfungsi memisahkan material berdasarkan ukuran dan bentuk molekul, menahan komponen dari umpan yang mempunyai ukuran lebih besar dari pori-pori membran dan melewatkan komponen yang mempunyai ukuran yang lebih kecil. Larutan yang mengandung komponen yang tertahan disebut konsentrat dan larutan yang mengalir disebut permeat. Filtrasi dengan menggunakan membrane selain berfungsi sebagai sarana pemisahan juga berfungsi sebagai sarana pemekatan dan pemurnian dari suatu larutan yang dilewatkan pada membrane tersebut.

Teknik pemisahan dengan membrane umumnya berdasarkan ukuran partikel dan berat molekul dengan gaya dorong berupa bedatekan, medan listrik dan beda konsentrasi. Proses pemisahan dengan membran yang

memakai gaya dorong berupa bedatekan umumnya dikelompokkan menjadi empat jenis diantaranya *mikromembran*, *ultramembran*, *nanomembran* dan *reverse osmosis* [11]. Teknologi membrane memiliki beberapa keunggulan dibandingkan dengan proseslain, antara lain:

- Pemisahan dapat dilakukan secara kontinu
- Konsumsi energy umumnya relative lebih rendah
- Proses membrane dapat mudah digabungkan dengan proses pemisahan lainnya (*hybrid processing*)
- Pemisahan dapat dilakukan dalam kondisi yang mudah diciptakan
- Mudah dalam *scale up*
- Tidak perlu adanya bahan tambahan
- Material membrane bervariasi sehingga mudah diadaptasikan pemakaiannya.

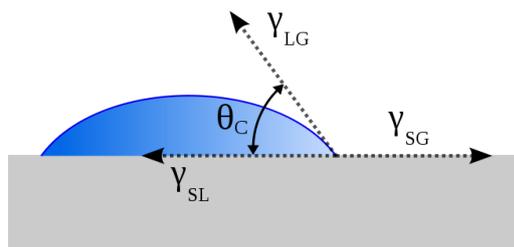
Kekurangan teknologi membran antar lain: *fluks* dan *selektifitas* karena pada proses membrane umumnya terjadi fenomena *fluks* berbanding terbalik dengan *selektifitas*. Semakin tinggi fluks seringkali berakibat menurunnya selektifitas dan sebaliknya. Sedangkan hal yang diinginkan dalam proses berbasiskan membrane adalah mempertinggi *fluks* dan *selektifitas*. Saat ini ada beberapa jenis membran yang telah

Membran ultrafiltrasi adalah teknik proses pemisahan (menggunakan) membran untuk menghilangkan berbagai zat terlarut BM (berat molekul) tinggi, aneka koloid, mikroba sampai padatan tersuspensi dari air larutan. Ukuran dan bentuk molekul terlarut merupakan faktor penting. Dalam teknologi pemurnian air, membran ultrafiltrasi dengan berat molekul membran (MWC) 1000 – 20000 lazim untuk penghilangan pirogen, sedangkan berat molekul membrane (MWC) 80.000- 100.000 untuk pemakaian penghilangan koloid. Terkadang pirogen (BM 10.000-20.0000) dapat dihilangkan oleh membran 80.000 karena adanya membrane dinamis. Tekanan sistem ultrafiltrasi biasanya rendah, 10-100 psi (70-700 kPa), maka dapat menggunakan pompa sentrifugal biasa. Modifikasi membran ultrafiltrasi dalam penelitian ini berhubungan dengan pemurnian air limbah industri untuk menghilangkan koloid (penyebab fouling) dan penghilangan mikroba, pirogen dan partikel dengan modul higienis.

1.3 Hydrophilicity

Pengukuran contact angle menggunakan beberapa metode, diantaranya konvensional *telescope-goniometer*, Wilhelmy balance method dan yang terbaru adalah pengembangan analisis *drop-shape method* sudut Θ . Gambar di bawah ini menunjukkan sudut pengukuran Θ yang akan dihasilkan suatu droplet pada permukaan solid, dalam hal ini adalah permukaan membran. Besar sudut Θ yang dihasilkan akan menentukan karakter *hydrophilic* (suka air) dan *hydrophobic* (tidak suka air) [12-13].

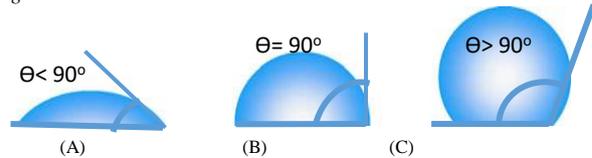
Besar sudut Θ_c adalah sudut Θ yang diukur untuk menentukan karakter permukaan membran.



Gambar 1. Pengukuran sudut Θ menggunakan *telescope-goniometer*.

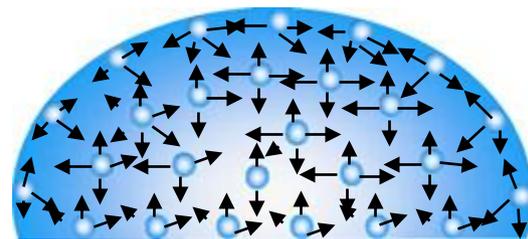
Studi tentang karakter suka air dan tidak suka air ini terbagi dalam beberapa jenis pengukuran. Contact angle kecil ($<90^\circ$) menunjukkan sangat *hydrophilic*, sementara contact angle besar ($>90^\circ$) menunjukkan rendahnya karakter *hydrophilic* suatu permukaan. Pengukuran ini berdasarkan parameter penting dari tegangan muka dimana jumlahnya akan menentukan besar sudut yang dihasilkan.

Gambar berikut menunjukkan tiga jenis besaran sudut yang dihasilkan dari analisis suatu droplet menggunakan *drop-sessile goniometer*.



Gambar 2. (A-C) Ilustrasi bentuk *contact angles* menggunakan *sessile liquid drops* pada permukaan padat homogen.

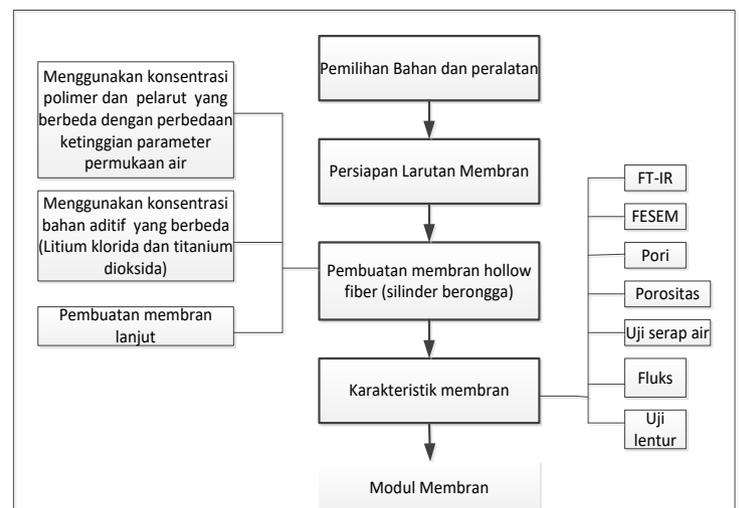
Karakteristik sifat suka air suatu permukaan membran dapat dihitung berdasarkan teknik pengukuran contact angle Θ seperti pada gambar berikut.



Gambar 3. Tegangan muka yang disebabkan karena ketidakseimbangan gaya molekul liquid pada permukaan

2. Metodologi

Penelitian ini dilakukan dengan metode sebagai berikut



Gambar 4. Bagan Alir Penelitian

Drop sensile analisis dilakukan dengan menggunakan beberapa drop sensile di atas permukaan solid yang akan diukur karekter hydrophilicitynya.



Gambar 5. Drop sensile Goniometer

Hydrophilicity dari suatu permukaan membran diukur menggunakan goniometer. Sampel membran pertama-tama direndam dalam air destilasi selama 30 menit dan kemudian dikeringkan dengan gas nitrogen. Setelah itu sampel diletakkan pada lembar pengujian dan ditetesi dengan air sebanyak 3 tetes.

Contact angle membran dapat diukur dengan menghitung derajat antara garis batas dengan lengkungan gelembung tetes air. Hal tersebut dilakukan masing-masing tetes sebanyak 5 kali dan kemudian dihitung rata-ratanya. Dari hasil pengamatan yang telah dilakukan contact angle membran tanpa penambahan zat aditif lebih dari 80° dan mengalami penurunan dengan penambahan zat aditif organik TiO₂.

3. Hasil dan Pembahasan

Hasil penelitian yang didapatkan dapat dilihat pada Tabel 2 berikut.

Tabel 2

Fluks, rata-rata ukuran pori, dan contact angle dari PVDF nanoporous membran.

Wt.% TiO ₂	Fluks	Average pore size (nm)	Contact angle (°)
0	27.07	28.2	82
1	30.35	14.93	65
2	88.50	34.05	53

Tabel di atas didapat berdasarkan hasil optimasi ,dimana nilaitersebut menunjukkan bahwa terjadi pengurangan sudut $\theta/2$ dari 82° menjadi 53° pada penambahan jumlah TiO₂ 2% seperti pada gambar 6. Dari hasil optimasi yang dilakukan, pengamatan yang telah dilakukan contact angle membran tanpa penambahan zat aditif lebih dari 80° dan mengalami penurunan dengan penambahan zat aditif organik TiO₂ seperti yang ditabulasikan pada tabel 2 di atas.

Tabel 2 menunjukkan bahwa penambahan TiO₂ menyebabkan karakteristik membran menjadi lebih hydrophilic (suka akan air). Hasil penelitian ini sedikit berbeda dengan yang dilakukan oleh Yuliwati et al [12].

Analisa permukaan membran dilakukan dengan menggunakan modul membran yang telah dibentuk U-bend, yang memiliki luas permukaan 11,23 dm². Fluks dari air sampel diukur dengan tekanan 100 kPa menggunakan rumus sebagai berikut:

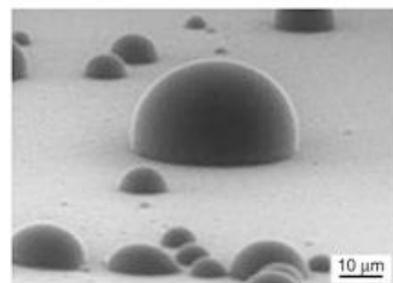
$$F = V/At \tag{1}$$

dimana F adalah fluks air yang telah difiltrasi (L/m²h), V adalah volume permeat (air yang telah difiltrasi (l), A adalah luas permukaan membran (cm²) and t adalah waktu (h) [13-14].



Gambar 6. Ilustrasi dari metode $\theta/2$ static contact angle

Hasil pengamatan melalui Electronic scanning emmission micrograph (ESEM) dari permukaan solid membran yang menggunakan aditif TiO₂ 2 % dapat dilihat pada gambar 7 berikut.



Static contact angle (98°)

Gambar 7. Static contact angle membran ultrafiltrasi

Hydrophilicity dari suatu permukaan membran diukur menggunakan goniometer dan ilustrasi droplet dari komposisi optimum membran terlihat bahwa sudut $\theta/2$ merupakan karakter hydrophilic suatu permukaan [15-16].

4. Simpulan

Berdasarkan pengumpulan data dan hasil analisis struktur dan performans membran ultrafiltrasi untuk pengolahan limbah cair industri kelapa sawit yang telah dilakukan di atas, maka dapat disimpulkan sebagai berikut:

1. TiO₂/PVDF membran berpori nanometer dapat dihasilkan dengan metode *phase inversion*, dimana TiO₂ partikel berskala nano akan tersebar secara merata dalam larutan pembuat membran.
2. Struktur morfologi membran yang dihasilkan menghasilkan struktur pori yang dapat menyebabkan proses perpindahan massa pada tingkat efisiensi tinggi. Partikel nano dari TiO₂ terdistribusi secara merata pada penambahan jumlah TiO₂ yang rendah persentasenya, sementara itu

akan tidak homogen jika ditambahkan dengan jumlah persentase yang lebih tinggi dari jumlah komposisi PVDF dalam larutan.

3. Fluks maksimum membran adalah 88,50 L/m²h dan ukuran contact angle optimum 53⁰, yang dihitung pada penambahan TiO₂ sebesar 2 persen berat.

Referensi

- [1] Y. Yuan, and T.R. Lee, “*Contact angle and wetting properties*, Chap.1, Taylor and Francis, London, 2009.
- [2] K.J. Howe, M.M.Clark, “Fouling of microfiltration and ultrafiltration membranes by natural waters”, *Environ.Sci.Tech.* vol 36, pp 3571-3576, 2002.
- [3] H. Huang,K. Schwab,J.G. Jacangelo, “Pretreatment for low pressure membranes in water treatment: a review”, *Environ.Sci.Tech.*, vol 43, no. 9, pp 3011-3019, 2009.
- [4] X.J. Huang,Z.K. Xu,L.S. Wang, J.L.“Surface modification of polyacrylonitrile-based membranes by chemical reactions to generate phospholipid moieties”, *Langmuir*, vol 21, no. 7, pp. 2941-2947, 2005.
- [5] M. Khayet, C.Y. Feng, K.C. Khulbe, T.Matsuura, “Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride hollow fiber membranes for ultrafiltration”, *Polymer*, vol. 43, pp. 1917-1935, 2002.
- [6] M. Khayet, T. Matsuura, “Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride membranes for membrane distillation”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, pp. 5710-5718, 2001.
- [7] Naibaho. “Teknologi Pengolahan Sawit. Pusat Penelitian Kelapa Sawit Medan”. 1996.
- [8] A.H. Nguyen, R.M. Narbaitz,T. Matsuura, ”Impacts of hydrophilic membrane additives on the ultrafiltration of river water”, *J. Environ. Eng.*, ASCE, vol 133, no. 5, pp. 515-522, 2007.
- [9] S.S. Sablani, M.F.A.Goosen, R. Al-Belushi, M.Wilf, “Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review”, *Desalination*, vol. 141, pp.269-289, 2001.
- [10] S. Chabot, C. Roy, G. Chowdhury, T. Matsuura, “Development of poly(vinylidene fluoride) hollow fiber membranes for the treatment of water/organic vapor mixtures”, *J. Apply. Polym. Sci.*, vol. 65, pp. 1263-1270, 1997.
- [11] G. Elisabeth, G, “Pemanfaatan hasil samping industri kelapa sawit sebagai bahan pakan ternak sapi potong”. Pros. Lokakarya Nasional Sistem Integrasi Kelapa Sawit-Sapi. Bengkulu, 9-10 September 2013.
- [12] E. Yuliwati, A.F. Ismail, T. Matsuura, M.A. Kassim, M.S. Abdullah, “Characterization of surface-modified porous PVDF hollow fibers for refinery wastewater treatment using microscopic observation”, *Desalination*, vol. 283, pp.206-213, 2011.
- [13] E. Yuliwati, A.F. Ismail, “Effect of additives concentration on the surface properties and performance of PVDF ultrafiltration membranes for refinery produced wastewater treatment”, *Desalination*, vol. 273, pp. 226-234, 2011.
- [14] B. Van der Bruggen, C.Vandecasteele, T. Van Gestel, W. Doyen, R. Leysen, ”A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production”, *Environ. Prog.*, vol. 22, no. 1, pp.46-56, 2003.
- [15] F. Wang, V.V. Barbara, “Pore blocking mechanism during early stages of membrane fouling by colloids”, *J. Colloid Inter. Sci.*, vol. 328, no. 2, pp. 464-469, 2008.
- [16] H. Yamamura, K. Kimura, T. Okajima, H. Tokumoto, Y. Watanabe, “Affinity of functional groups for membrane surfaces: implications for physically irreversible fouling”, *Environ. Sci. Tech.*,vol. 42, no. 14, pp. 5310-5315, 2008.