

POTENSI MEMBRAN MIKROFILTRASI DAN ULTRAFILTRASI UNTUK PENGOLAHAN LIMBAH CAIR BERMINYAK

Maria Widyasmara (L2C309020) dan Cindika Kusuma Dewi (L2C309008)
Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Diponegoro
Jl. Prof. Sudharto Tembalang Semarang 50239 Telp/Fax: (024) 7460058
Pembimbing : Nita Aryanti, ST.,MT., Ph.D.

Abstrak

Salah satu limbah yang ditimbulkan oleh industri di Indonesia adalah limbah berminyak dalam bentuk emulsi minyak-air. Pengolahan limbah secara konvensional belum mampu mencapai standar batas minimum yang telah ditetapkan dan masih mempunyai kendala seperti pengoperasian yang lebih rumit dan menghasilkan volume sludge yang besar. Dewasa ini teknologi yang sering diterapkan untuk pemurnian air maupun pengolahan limbah adalah dengan menggunakan membran mikrofiltrasi dan ultrafiltrasi. Dalam penelitian ini dilakukan pengolahan model limbah berminyak menggunakan membran ultrafiltrasi dan mikrofiltrasi. Model limbah berminyak merupakan emulsi minyak-air yang distabilisasi dengan surfaktan. Dengan menggunakan model diharapkan analisis kinerja membran, berdasarkan fluks permeat dan rejeksi dapat dilakukan lebih komprehensif. Penelitian ini dilakukan dengan menggunakan membran mikrofiltrasi dan ultrafiltrasi serta menggunakan model limbah cair berminyak yang dibuat dengan mencampur surfaktan Tween 80 dengan konsentrasi 2% dengan minyak (vegetable oil, diesel oil dan cutting oil). Penelitian dilakukan untuk memperoleh karakteristik limbah cair berminyak, karakteristik membran, dan desain proses untuk mempelajari pengaruh jenis limbah berminyak, tekanan dan konsentrasi terhadap kinerja membran serta kemampuan membran untuk merejeksi COD dan surfaktan. Dari penelitian ini dapat diketahui karakteristik limbah cair berminyak, perubahan laju alir permeat pada berbagai TMP, jenis, konsentrasi dan turbiditas (NTU) dalam permeat. Pada variasi TMP menunjukkan dengan meningkatnya TMP maka terjadi peningkatan fluks permeat. Pada variasi jenis minyak menunjukkan bahwa vegetable oil mempunyai fluks yang lebih besar dibandingkan diesel oil dan cutting oil. Sedangkan pada variasi konsentrasi, semakin tinggi konsentrasi maka fluks yang diperoleh hampir sama bahkan semakin kecil. Rejeksi surfaktan oleh membran UF pada model limbah vegetable oil konsentrasi 50 mg/l adalah sebesar 70 – 80% (1 bar), 70 – 83% (2 bar) dan 77 - 86% (3 bar). Sedangkan pada konsentrasi 200 mg/l adalah sebesar 69 – 74,5% (1 bar), 70 – 77% (2 bar) dan 72 – 82,5% (3 bar). Kemampuan rejeksi COD membran MF sebesar 64,41% (vegetable oil), 61,89% (diesel oil), dan 48,55% (cutting oil), sedangkan rejeksi COD membran UF sebesar 98,83% (vegetable oil), 98,66% (diesel oil) dan 94,89% (cutting oil).

Kata kunci : Mikrofiltrasi, Ultrafiltrasi, Limbah Cair Berminyak

Abstract

Oily wastewater in the form of stable oil in water emulsion is found as one source of industrial wastewater in Indonesia. Conventional wastewater treatment has several limitations and is not able to achieve requirement for effluent standard. Nowadays, membrane microfiltration and ultrafiltration have been used for water purification as well as wastewater treatment. Studies on the application of microfiltration and ultrafiltration for wastewater have been conducted. However, the studies used real wastewater consisting complex compound. In this research a model of oily wastewater was used. The model of oily wastewater comprised an oil in water emulsion stabilized with a surfactant. By using this model, it is expected that analysis of membrane performance based on permeate flux and rejection can be conducted more comprehensively. This research used microfiltration and ultrafiltration membrane and the oily wastewater model was made by mixing Tween 80 with concentration of 2% with several types oil (vegetable oil, diesel oil dan cutting oil). The research is carried out in order to obtain wastewater and membrane characteristic as well as the influence of TMP, oily types and oil concentration on membrane performance based on permeate flux, COD and surfactant rejection. Based on this research characteristics of oily wastewater could be obtained. In general, increase of TMP resulted on higher permeate flux. By varying the oily type, it was found that the vegetable oil has the highest permeate flux, the effect of oil concentration on permeate flux in addition was depend on TMP. When the TMP was 1 bar, the increase of oil concentration produced lower flux. However at TMP of 2 bar, the permeate flux is independent on oil concentration. Experimental works using ultrafiltration resulted on 94,89 – 98,83% rejection of COD and 69 – 86% rejection of surfactant. Based on this research it is concluded that the ultrafiltration is capable to treat oily wastewater in the form of stable oil in water emulsion.

Keywords: Mikrofiltration, Ultrafiltration, Oily Wastewater

Pendahuluan

Salah satu jenis limbah yang dihasilkan oleh industri adalah limbah cair berminyak. Limbah cair berminyak tersebut dapat berupa emulsi limbah cair berminyak dalam air yang dihasilkan dari berbagai industri seperti industri pengolahan logam, industri pengolahan makanan, industri otomotif dan kimia serta industri manufaktur terutama produksi minyak bumi dan gas (Cheryan dan Rajagopalan, 1998). Pengolahan limbah cair berminyak saat ini belum mampu mencapai tingkat kebersihan yang ditentukan oleh peraturan. Peraturan di Indonesia menetapkan bahwa emulsi minyak termasuk dalam limbah bahan berbahaya dan beracun (B3) dari sumber yang spesifik. Tabel 1 menunjukkan batasan air limbah untuk industri sebagaimana tercantum dalam KEPMEN LH No. KEP-51/MENLH/10/1995.

Tabel 1. KEP-51/MENLH/10/1995 tentang Batasan Air Limbah Untuk Industri

Parameter	Konsentrasi (mg/L)
COD	100 – 300
BOD	50 – 150
Minyak nabati	5 – 10
Minyak mineral	10 – 50
Zat padat tersuspensi (TSS)	200 – 400
pH	6.0 - 9.0
Temperatur	38 - 40 [°C]
Amonia bebas (NH ₃)	1.0 5.0
Nitrat (NO ₃ -N)	20 – 30
Senyawa aktif biru metilen	5.0 – 10
Sulfida (H ₂ S)	0.05 - 0.1
Fenol	0.5 – 1
Sianida	0.05 - 0.5

Pengolahan limbah cair emulsi minyak dengan menggunakan proses konvensional atau secara proses kimia sulit dilakukan karena limbah tersebut mengandung konsentrasi suspended solid, COD, kandungan logam dan minyak yang tinggi (Kim *et al*, 1989). Beberapa metode umum yang telah digunakan untuk menanggulangi limbah cair berminyak meliputi pemisahan secara gravitasi dengan skimmers, kimia atau deemulsifikasi fisik (penambahan koagulan dan asam atau perlakuan panas), flotasi udara terlarut dan membran (Meysami and Kasaeinan, 2005, Deng *et al*, 2005, Zouboulis and Avaranas, 2000), flotasi udara (Moosai and Dawe, 2003), dan oksidasi (Bernal *et al*, 1999 dan Zerva *et al*, 2003). Namun demikian, metode-metode ini belum mampu mencapai standar batas minimum yang telah ditetapkan sehingga memerlukan proses pengolahan lebih lanjut. Dewasa ini salah satu teknologi yang sering diterapkan dan diterima secara luas untuk pemurnian air adalah penggunaan membran mikrofiltrasi dan ultrafiltrasi (Xia *et al*, 2004, Mozia *et al*, 2006, Guo *et al*, 2009). Aplikasi membran mikrofiltrasi dan ultrafiltrasi untuk mengolah air limbah dapat diterima secara luas karena secara konsisten menghasilkan kualitas air buangan lebih baik dan mengembalikan komponen yang masih berharga untuk daur ulang maupun dijual.

Mikrofiltrasi adalah proses dengan driving force beda tekanan dimana koloid tersuspensi dan partikel dengan ukuran 0.1-20 µm dapat ditahan oleh membran mikropori. MF biasanya dioperasikan pada TMP (Trans Membrane Pressure) yang relative rendah (< 50 psi atau 3,4 bar atau 0,35 Mpa) dan fluks permeatnya sangat tinggi (10⁻⁴-10⁻²m/s untuk membran tanpa fouling) (Scott,1995). Mikrofiltrasi merupakan membran dengan poros asimetrik, dengan ketebalan 10-150µm. Dengan ukuran pori 0.05-10µm, driving force yang diijinkan < 2 bar (Mulder, 1996).

Ultrafiltrasi adalah proses membran yang sifatnya berada di antara mikrofiltrasi dan nanofiltrasi. Ukuran pori membran yang digunakan berkisar antara 0,05 µm (pada sisi mikrofiltrasi) hingga 1 nm (pada sisi nanofiltrasi). Semua garam terlarut dan molekul yang lebih kecil akan melewati membran, sedangkan koloid, protein, kontaminan mikrobiologi, molekul organik berukuran besar akan tertahan. Ada dua produk dari UF yaitu permeat, yang mengandung komponen yang kecil yang sanggup melewati membran, dan retentat yang mengandung endapan (Mulder, 1996).

Penelitian-penelitian untuk pengolahan limbah berminyak yang berupa emulsi minyak-air dengan membran MF dan UF umumnya menggunakan limbah asli yang mengandung bahan-bahan yang kompleks. Dengan menggunakan limbah asli, kadar parameter-parameter hasil olahan secara langsung dapat diketahui. Namun, parameter-parameter dalam komponen limbah yang berpengaruh pada fluks permeat tidak dapat diketahui secara jelas. Untuk mempelajari fluks dan rejeksi terhadap membran mikrofiltrasi dan ultrafiltrasi emulsi limbah berminyak yang lebih komprehensif, perlu dilakukan analisis terhadap komponen utama pada limbah berminyak yang berupa emulsi minyak dalam air dengan menggunakan model limbah emulsi.

Dengan menggunakan model limbah emulsi minyak-air yang lebih sederhana, rejeksi masing-masing komponen dapat diketahui, sehingga analisis terhadap kinerja membran mikrofiltrasi dan ultrafiltrasi untuk

pengolahan limbah berminyak dapat dilakukan lebih terperinci. Selain itu, dengan menggunakan model limbah emulsi minyak dalam air kajian pengaruh parameter proses seperti TMP, jenis minyak, dan konsentrasi minyak terhadap deformasi minyak sebagai salah satu penyebab fouling membran dapat dijelaskan secara detail.

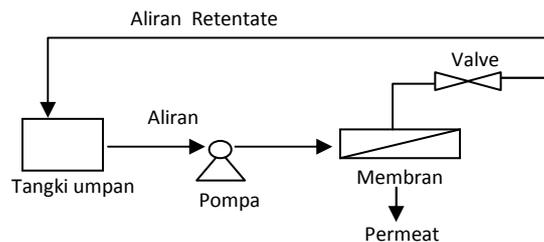
Metode Penelitian

Alat dan Bahan

Membran mikrofiltrasi dan ultrafiltrasi yang dipakai memiliki spesifikasi: bahan membran Poly ether sulfone (PES), jenis flat sheet, ukuran pori 0,05 μm untuk MF dan 20 kDa untuk UF. Keduanya buatan NADIR filtration, Jerman.

Umpam yang digunakan adalah model limbah cair berminyak yang dibuat dengan mencampurkan Tween 80 dengan konsentrasi 2% dengan minyak (*vegetable oil, diesel oil dan cutting oil*).

Gambar Rangkaian Alat



Gambar 1. Skematik Peralatan Mikrofiltrasi dan Ultrafiltrasi

Prosedur Kerja

1. Pembuatan Model Limbah Berminyak

- 1) Buat fasa kontinu dengan mencampur Tween 80 sebagai surfaktan dengan aquadest sehingga konsentrasinya menjadi 2%, aduk dengan stirrer.
- 2) Tentukan volume fase disperse (minyak) sesuai dengan konsentrasi minyak yang diinginkan
- 3) Campurkan fasa kontinu dan fasa disperse, buat emulsi dengan homogenizer.

2. Karakterisasi Membran

Karakterisasi membran dapat ditunjukkan dengan permeabilitas membran. Permeabilitas membran dapat diketahui dengan pengukuran fluk awal membran dengan aquadest sebagai sampel pada berbagai variasi tekanan.

Pengukuran fluk dilakukan dengan cara menampung aquadest (permeat) yang mengalir dalam suatu gelas ukur sampai volume tertentu, kemudian dicatat waktunya sehingga besar fluk permeat dapat diketahui dengan rumus :

$$J = \frac{V}{A \times t} \quad (1)$$

Dimana :

J = Fluks (liter / m^2 jam)

V = Volume permeat (ml)

A = Luas permukaan membrane (m^2)

t = Waktu (jam)

Permeabilitas awal ditentukan dengan membuat grafik fluks versus tekanan, kemudian dibuat persamaan regresi. Gradien dari persamaan tersebut merupakan nilai permeabilitas (k) membrannya.

3. Karakterisasi Model Limbah Berminyak

Karakterisasi model limbah berminyak meliputi viskositas yang diukur dengan viskosimeter, densitas yang diukur dengan piknometer dan COD yang dianalisa dengan menggunakan metode dikromat.

4. Penentuan Fluks Permeat

a. Pengukuran Fluks

Pengukuran fluk dilakukan dengan cara menampung sampel (permeat) yang mengalir dalam suatu gelas ukur sampai volume tertentu, kemudian dicatat waktunya sehingga besar fluk permeat dapat diketahui dengan menggunakan persamaan 1.

b. Penentuan Rejeksi COD

Parameter yang digunakan untuk menggambarkan selektivitas membran adalah koefisien rejeksi (R). Rejeksi dapat dihitung dengan rumus :

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_f} \times 100\% \quad (2)$$

Dimana :

R = Koefisien Rejeksi (%)

C_p = Konsentrasi zat terlarut permeat

C_f = Konsentrasi zat terlarut umpan

c. Penentuan Rejeksi Surfaktan

Parameter yang digunakan untuk menentukan rejeksi surfaktan adalah dengan pengukuran turbiditas. Penelitian ini dilakukan dengan menggunakan model emulsi limbah cair berminyak dan pengukuran laju alir dilakukan setiap kenaikan waktu 20 menit. Setiap kenaikan waktu 20 menit, permeat dapat diambil dan diukur turbiditasnya. Pengukuran turbiditas permeat menggunakan Portable Turbidimeter Orbeco-Hellige Infrared.

Dengan menggunakan kurva antara turbiditas vs konsentrasi surfaktan, bisa diketahui seberapa jauh kinerja membran mikrofiltrasi dan ultrafiltrasi dalam merejeksi surfaktan dalam model limbah cair berminyak. Caranya yaitu dengan memplotkan hasil pengukuran turbiditas permeat dengan kurva. Sehingga dapat diketahui kadar surfaktan yang masih terkandung dalam permeat.

Analisa

Analisa laboratorium yang diberikan pada akhir proses adalah sebagai berikut :

- Viskositas
Pengukuran viskositas dilakukan dengan menggunakan viskosimeter.
- Densitas
Pengukuran dilakukan dengan menggunakan piknometer.
- Turbiditas
Pengukuran turbiditas (tingkat kekeruhan) dilakukan dengan menggunakan Portable Turbidimeter Orbeco-Hellige Infrared.
- *Chemical Oxygen Demand (COD)*
COD digunakan sebagai pengukuran oksigen yang ekuivalen dengan kandungan organik dari sampel yang rentan terhadap oksidasi oleh oksidan kimia kuat. Metode yang digunakan dalam analisa ini adalah *Standard Methode*.

Hasil dan Pembahasan

1. Karakterisasi Emulsi Minyak Dalam Air (O/W) Pada Limbah Cair Berminyak

Hasil analisa karakterisasi emulsi minyak dalam air meliputi viskositas dan densitas disajikan dalam tabel 2.

Tabel 2. Viskositas dan Densitas Berbagai Jenis Minyak dan O/W Emulsi

Jenis	Viskositas (Cp)	Densitas (gr/ml)
Vegetable Oil (VO)	92,8	0,924
• Vegetable Oil 50 mg/l	10,8	1,015
• Vegetable Oil 100 mg/l	12,0	1,0105
• Vegetable Oil 200 mg/l	16,8	0,992
Diesel Oil (DO)	18,0	0,842
• Diesel Oil 50 mg/l	11,2	0,984
• Diesel Oil 100 mg/l	10,4	0,9787
• Diesel Oil 200 mg/l	9,2	0,966
Cutting Oil (CO)	158,0	0,986
• Cutting Oil 50 mg/l	10,4	1,021

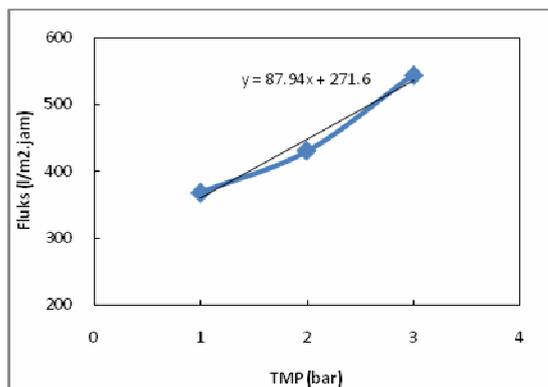
• Cutting Oil 100 mg/l	10,2	1.010
• Cutting Oil 200 mg/l	9,6	1.005

Tabel 3. Kadar COD Pada Model Emulsi Minyak Dalam Air

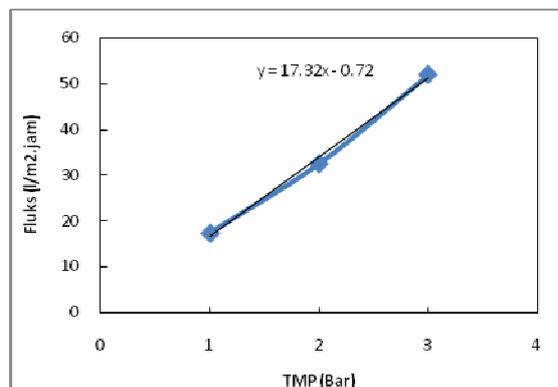
Jenis Emulsi Minyak	COD (mg/l)
Vegetable Oil (50 mg/l)	127.074,93
Diesel Oil (50 mg/l)	108.757,82
Cutting Oil (50 mg/l)	137.950,71

2. Karakterisasi Membran

Untuk mengetahui kinerja awal membran, dilakukan pengujian terhadap membran menggunakan aquades. Penentuan permeabilitas dengan aquades dilakukan pada Trans Membrane Pressure (TMP) 1-3 bar. Permeabilitas merupakan gradien pada kurva Fluks vs TMP. Hasil pengukuran dan perhitungan penentuan permeabilitas membran disajikan pada Gambar 1 dan 2.



Gambar 1. Pengukuran Fluks Aquades sebagai Fungsi TMP untuk Penentuan Permeabilitas Membran Mikrofiltrasi.



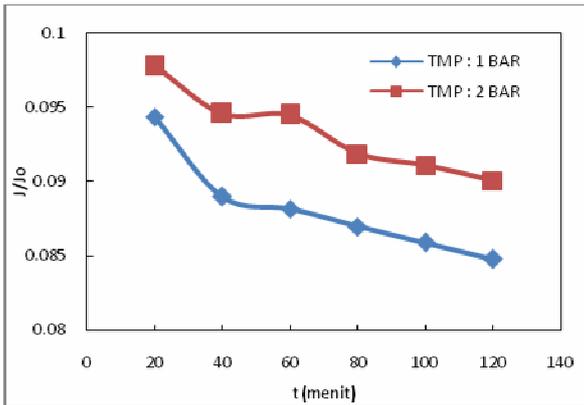
Gambar 2. Pengukuran Fluks Aquades sebagai Fungsi TMP untuk Penentuan Permeabilitas Membran Ultrafiltrasi

Permeabilitas membran adalah fungsi dari ukuran pori, porositas, ketebalan dan struktur membran. Permeabilitas mempengaruhi efisiensi pemisahan pada proses membran, yang tergantung pada struktur membran seperti distribusi ukuran pori, bentuk pori, porositas dan tortuositas (Hsieh,1988).

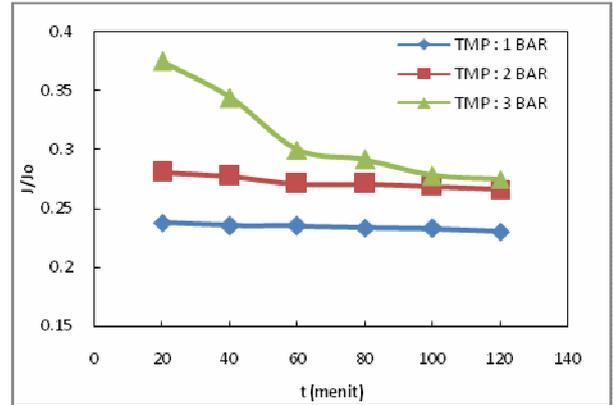
Permeabilitas pada mikrofiltrasi dan ultrafiltrasi menggambarkan laju filtrasi per unit area filtrasi (fluks) tiap unit beda tekanan. Untuk membran asimetri seperti yang digunakan dalam penelitian ini, tersusun atas dua lapisan dimana lapisan permukaannya yang tipis mempunyai ukuran pori yang lebih kecil daripada lapisan penyupportnya. Membran asimetri mempunyai permeabilitas yang besar dibandingkan membran homogen (simetri) pada ukuran pori yang sama karena ketebalan lapisan membran (panjang pori) lebih pendek daripada membran simetri (Winston and Sirkar, 1992). Pada mikrofiltrasi nilai permeabilitasnya lebih besar 50 l/m².jam.bar sedangkan pada ultrafiltrasi nilai permeabilitasnya diantara 10 – 50 l/m².jam.bar (Mulder,1996). Dari persamaan least square dari Gambar 4.1 dan 4.2 di atas didapatkan permeabilitas membran mikrofiltrasi sebesar 87,94 l/m².jam.bar sedangkan permeabilitas membran ultrafiltrasi sebesar 17,32 l/m².jam.bar.

3. Pengaruh Trans Membrane Pressure (TMP) Terhadap Fluks

Proses perpindahan dalam membran terjadi jika ada driving force pada komponen-komponen umpan. Pengaruh TMP terhadap fluks permeat pada emulsi vegetable oil operasi MF dan UF dapat dilihat pada Gambar 3 dan 4.



Gambar 3. Pengaruh TMP Terhadap Fluks Vegetable Oil 50 mg/l pada MF



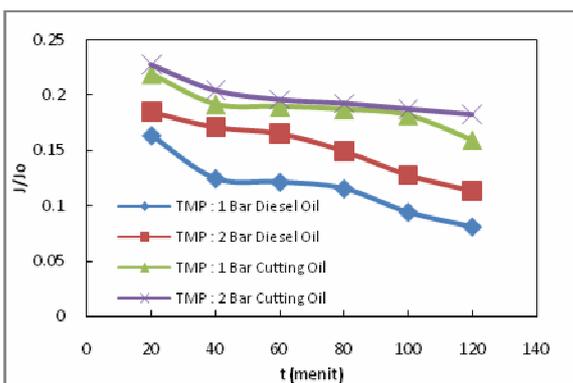
Gambar 4. Pengaruh TMP Terhadap Fluks Vegetable Oil 50 mg/l pada UF

Gambar 3 menunjukkan bahwa dengan meningkatnya waktu operasi terjadi penurunan fluks yang cenderung linier. Penurunan dapat diamati dari fluks awal (J/J_0) pada tekanan 1 bar yaitu sebesar 0.0944 turun menjadi 0,0848 tetapi fluks yang konstan belum tercapai dalam waktu 120 menit. Fenomena ini juga terjadi pada tekanan 2 bar di mana terdapat penurunan fluks dari 0.0978 menjadi 0.0901 dalam waktu 120 menit. Pada pengolahan emulsi minyak dengan membran mikrofiltrasi ternyata untuk operasi selama 120 menit, fluks yang konstan belum tercapai.

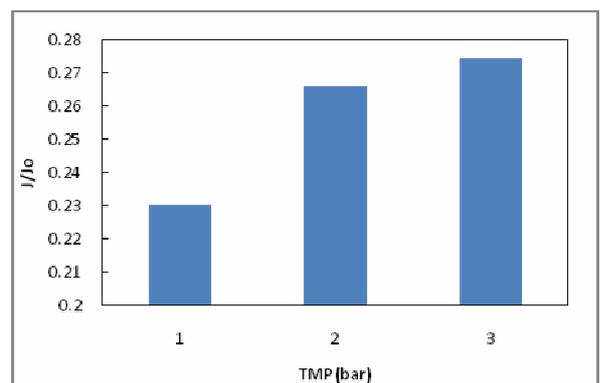
Pada gambar 4 dengan meningkatnya waktu juga terjadi penurunan fluks pada membran ultrafiltrasi. Fluks awal pada tekanan 1 bar sebesar 0.2382 turun hingga 0.2304 dalam waktu 120 menit. Pada tekanan 2 bar fluks menurun dari 0.2811 turun hingga 0.2663 dalam waktu 120 menit. Sedangkan pada tekanan 3 bar fluks turun dari 0.375 menjadi 0.2747 dalam waktu 120 menit. Ketiga operasi tersebut sudah mencapai fluks yang konstan pada menit ke 120.

Penurunan fluks ini disebabkan karena interaksi antara material membran dan bagian hidrofobik dari emulsi minyak yang mengarah pada adsorpsi pada permukaan membran. Ukuran molekul emulsifier jauh lebih kecil dibandingkan dengan pori-pori membran menyebabkan fouling pada internal pori membran. Fenomena ini mengubah keefektifan dari diameter pori yang berakibat pada penurunan fluks pada membran. Pengolahan emulsi minyak mengakibatkan fouling membran sehingga mengurangi tingkat operasi membran dari waktu ke waktu (Richard et al, 1977).

Pengaruh TMP terhadap fluks pada membran ultrafiltrasi untuk pengolahan emulsi model limbah minyak vegetable oil, diesel oil dan cutting oil pada berbagai TMP dapat dilihat pada gambar 5 dan 6.



Gambar 5. Pengaruh Tekanan Terhadap Fluks Diesel Oil dan Cutting Oil 50 mg/l pada UF



Gambar 6. Pengaruh TMP terhadap Fluks Konstan Permeat

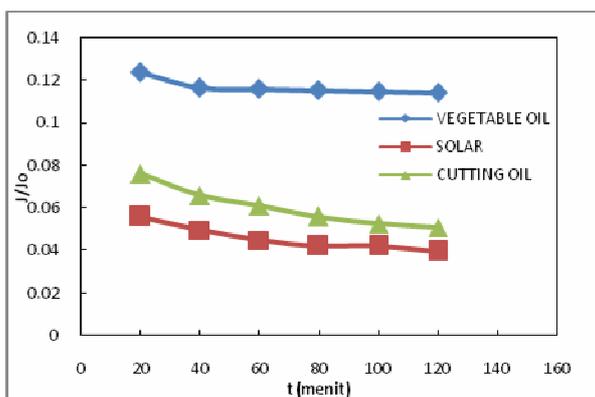
Gambar 4 dan 5 menunjukkan bahwa dengan meningkatnya TMP, terjadi peningkatan fluks. Hal ini disebabkan karena pada umumnya fluks permeat yang konstan sangat tergantung pada TMP dan fluks konstan meningkat dengan naiknya TMP. Gambar 4.6. menunjukkan pengaruh TMP terhadap fluks konstan permeat. Pada TMP 1 - 2 bar terjadi kenaikan fluks sebesar 0,0359 sedangkan pada 2 - 3 bar hanya terjadi kenaikan fluks sebesar 0,0084. Berdasarkan hasil tersebut dapat dinyatakan bahwa TMP mempunyai pengaruh positif dan negatif terhadap fluks permeat.

TMP yang tinggi memungkinkan tetes (baik minyak dan emulsifier) untuk melewati membran pori secara cepat, tetapi juga menyebabkan lebih banyak tetesan minyak yang terakumulasi baik pada permukaan membran maupun struktur membran sehingga menyebabkan *pore clogging* dan atau polarisasi konsentrasi. Adanya polarisasi konsentrasi tersebut akan menyebabkan penurunan fluks seiring dengan kenaikan TMP (Hua *et al*, 2007). Filtrasi umpan berupa emulsi minyak-air dengan menggunakan membran polimer menyebabkan terbentuknya fouling yang disebabkan oleh adsorpsi minyak pada struktur membran. Selain itu, fouling diikuti dengan polarisasi gel, sifat-sifat film-model di mana tetes minyak mengalami *coalescence* dalam lapisan permukaan fouling (Mueller *et al*, 1997). Fouling pada ultrafiltrasi emulsi minyak air terdiri dari fouling internal (dijelaskan dengan model *pore-blocking*) yang diikuti oleh dominasi eksternal fouling (dijelaskan dengan model *cake-filtration*) (Arnot *et al*, 2000).

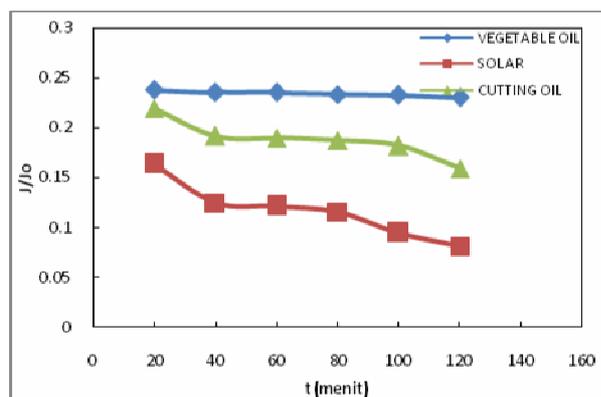
Selain itu, penurunan kenaikan fluks permeat dengan kenaikan TMP juga disebabkan adanya kenaikan total tahanan membran (Lin & Lan, 1998). Total tahanan membran dapat didefinisikan sebagai rasio TMP (ΔP) terhadap fluks (J) (Cheryan, 1986). Berdasarkan definisi total tahanan membran tersebut, dapat dihitung nilai tahanan untuk *vegetable oil* pada tekanan 2 – 3 bar. Hasil perhitungan menunjukkan terjadi kenaikan tahanan membran pada TMP 2 – 3 bar dari tahanan membran 7,5105 – 10,921 yaitu sebesar 3,4105.

4. Pengaruh Jenis Minyak Terhadap Fluks

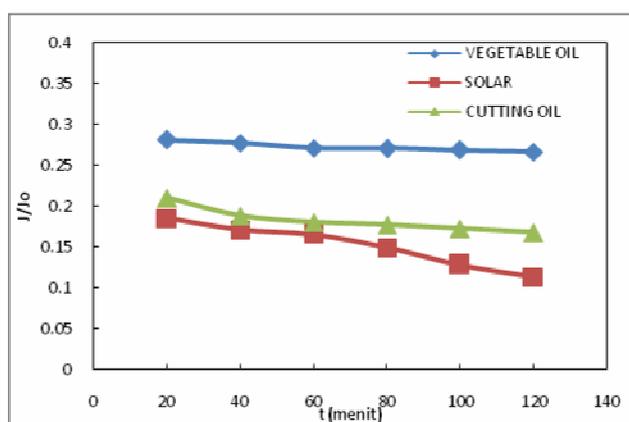
Jenis minyak yang digunakan dalam proses operasi membran sangat berpengaruh terhadap fluks sebagaimana dilihat dalam Gambar 7, 8 dan 9



Gambar 7. Pengaruh Jenis Minyak Terhadap Fluks pada Mikrofiltrasi pada Tekanan 1 Bar



Gambar 8. Pengaruh Jenis Minyak Terhadap Fluks Pada Ultrafiltrasi pada Tekanan 1 Bar



Gambar 9. Pengaruh Jenis Minyak Terhadap Fluks Pada Membran UF Pada Tekanan 2 Bar

Gambar 7 – 9 menunjukkan bahwa *vegetable oil* mempunyai fluks yang paling besar dibandingkan dengan fluks untuk *cutting oil* maupun *diesel oil*. *Cutting oil* yang digunakan merupakan suatu emulsi minyak-air berupa minyak nabati atau *mineral oil*, surfaktan dan air yang mempunyai ukuran droplet antara 0,3 – 2 μm . *Vegetable oil* merupakan suatu solute dengan molekul rendah yang terdiri dari campuran gliserida-gliserida. Dibandingkan dengan *diesel oil* yang berupa salah satu jenis alkana juga merupakan solute dengan molekul rendah, *vegetable oil* mempunyai molekul yang lebih besar (Jonsson *et al*, 1997). Ukuran molekul *diesel oil* yang

lebih kecil dibandingkan ukuran molekul *vegetable oil* menyebabkan molekul *diesel oil* lebih cepat masuk ke dalam internal pori membran. Dalam pori membran, *diesel oil* dapat mengalami adsorpsi yang merupakan salah satu penyebab fouling.

Fenomena adsorpsi material hidrofobik seperti asam-asam lemak dan alkena pada permukaan solid membran dapat terjadi karena :

- 1) Adsorpsi monolayer (misalnya material amfifilik pada permukaan hidrofobik)
- 2) Adsorpsi multilayer (hidrofobik solute pada permukaan solid)
- 3) Kondensasi kapiler (solute hidrofobik pada matrix membran)(Jonsson *et al*, 1997)

Minyak yang menempel pada dinding pori membran dapat mengurangi diameter pori yang pada akhirnya dapat menyebabkan *pore blocking*. Selain itu, minyak dapat terdeposit pada permukaan membran, membentuk suatu lapisan yang dapat menjadi tahanan yang dominan pada perpindahan air atau permeat (Benito *et al*, 2001).

Selain itu, adanya surfaktan dalam umpan juga berperan dalam penurunan fluks permeat. Surfaktan dalam umpan berada dalam bentuk terikat pada tetes minyak, dalam bentuk surfaktan bebas dan dalam bentuk *micelle*. *Micelle* merupakan surfaktan yang bebas yang bergabung pada bagian hidrofobiknya.

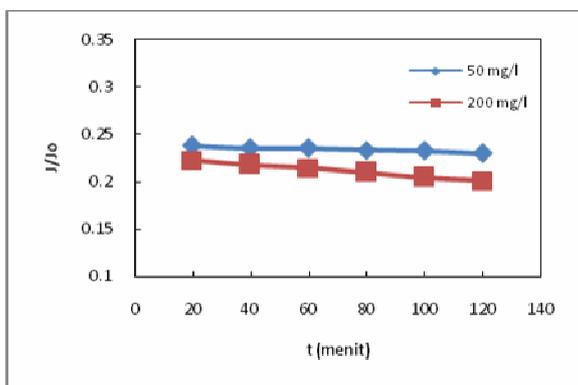
Jonsson & Jonsson (1997) menjelaskan bahwa penurunan fluks karena nonionic surfaktan pada membran hidrofilik disebabkan karena :

- 1) Adanya polarisasi konsentrasi yang ditimbulkan oleh *micelle* yang tertahan pada membran.
- 2) Adsorpsi karena interaksi hidrofobik.
- 3) Adsorpsi karena interaksi hidrofilik antara membran hidrofilik dengan bagian hidrofilik pada surfaktan (pada Tween 80, bagian hidrofilik adalah polyethoxylated sorbitan dan bagian hidrofobik adalah asam oleat).

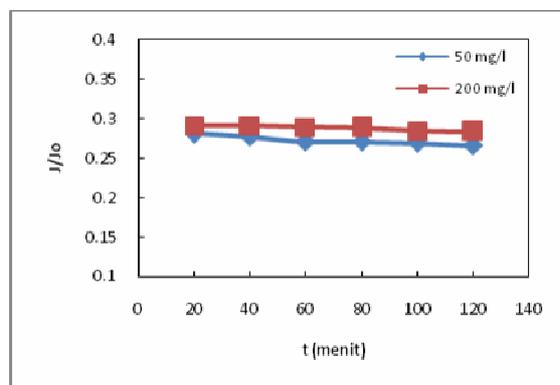
5. Pengaruh Konsentrasi Minyak Terhadap Fluks

Parameter yang berpengaruh pada terjadinya fouling pada membran yaitu konsentrasi umpan. Konsentrasi yang tinggi pada umpan akan meningkatkan berat jenis larutan umpan sehingga viskositasnya menjadi tinggi. Tingginya viskositas akan menurunkan difusifitas larutan tersebut. Difusifitas yang rendah akan mempersulit umpan melewati membran, yang akan menyebabkan terbentuknya lapisan tebal pada permukaan membran sehingga menyumbat pori membran.

Variasi fluks permeat dengan konsentrasi minyak yang berbeda dalam emulsi diilustrasikan dalam Gambar 10 dan 11 untuk mengetahui hubungan antara fluks permeat dengan konsentrasi minyak pada emulsi minyak-air.



Gambar 10. Pengaruh Konsentrasi Terhadap Fluks Model Limbah *Vegetable Oil* pada Ultrafiltrasi Tekanan 1 Bar



Gambar 11. Pengaruh Konsentrasi Terhadap Fluks Model Limbah *Vegetable Oil* pada Ultrafiltrasi Tekanan 2 Bar

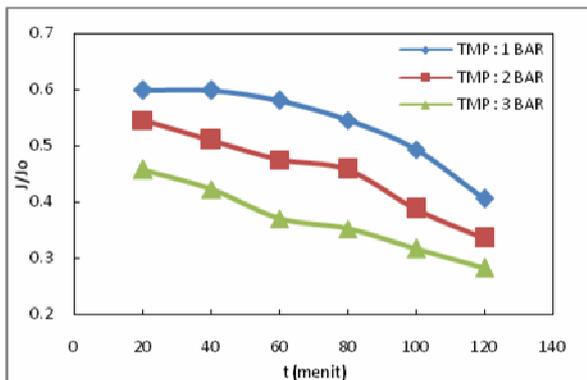
Gambar 10 dan 11 menunjukkan bahwa kenaikan konsentrasi dari 50 mg/l menjadi 200 mg/l menghasilkan fluks yang lebih kecil atau hampir sama dengan fluks yang dihasilkan pada konsentrasi 50 mg/l. Gambar 10, menunjukkan bahwa fluks dipengaruhi oleh konsentrasi minyak umpan sehingga dengan kenaikan konsentrasi minyak pada umpan, terjadi penurunan fluks. Namun, pada Gambar 11 konsentrasi minyak pada umpan tidak berpengaruh terhadap *independent* fluks, dan fluks bukan merupakan fungsi konsentrasi minyak tetapi merupakan fungsi TMP. Pada konsentrasi 200 mg/l, kemungkinan fouling yang terbentuk lebih banyak dibandingkan dengan konsentrasi 50 mg/l sehingga fluks yang diperoleh lebih kecil. Penurunan fluks yang tetap diperoleh berdasarkan konsentrasi minyak yang lebih tinggi dalam larutan umpan. Hal ini dikarenakan fouling pada membran seperti adsorpsi dan penyumbatan pori terjadi pada konsentrasi minyak yang tinggi serta polarisasi konsentrasi pada permukaan membran juga merupakan salah satu faktor terjadinya penurunan fluks (Hua *et al.*, 2007).

6. Pengaruh Trans Membrane Pressure (TMP) Pada Rejeksi Surfaktan

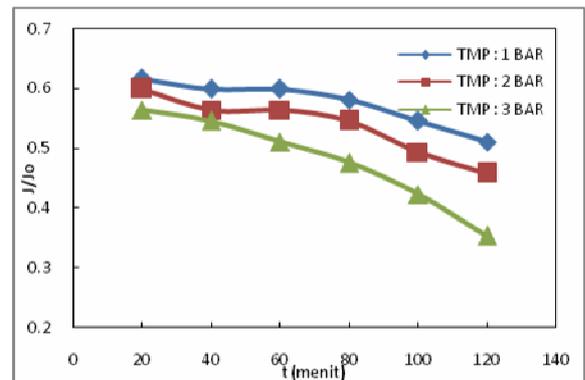
Berdasarkan pengamatan visual terhadap permeal hasil eksperimen, pada membran ultrafiltrasi emulsi minyak-air dapat disimpulkan bahwa kemungkinan minyak dapat direjeksi secara total. Hal ini didasarkan pada:

- 1) Permeal yang dihasilkan yaitu cairan dengan warna yang transparan sementara umpan emulsi awal berupa cairan dengan warna putih susu sebagaimana karakteristik *microsized* emulsi.
- 2) Pengujian stabilitas dengan mendinginkan sampel permeal selama beberapa jam tidak menghasilkan dua lapisan yang terpisah.

Berdasarkan hasil pengamatan tersebut, maka dilakukan analisis terhadap kandungan surfaktan/emulsifier pada permeal untuk mengetahui bagaimana rejeksi surfaktan/emulsifier oleh membran ultrafiltrasi. Gambar 12 dan 13 berturut-turut menunjukkan pengaruh TMP dan konsentrasi terhadap konsentrasi surfaktan setelah dilakukan operasi membran dalam waktu 120 menit tekanan 1-3 bar pada berbagai model emulsi limbah cair berminyak (konsentrasi 50 dan 200 mg/l).



Gambar 12. Pengaruh TMP UF Terhadap Kandungan Surfaktan Dalam Permeal pada Model Emulsi Limbah Cair *Vegetable Oil* Konsentrasi 50 mg/l



Gambar 13. Pengaruh TMP UF Terhadap Kandungan Surfaktan Dalam Permeal pada Model Emulsi Limbah Cair *Vegetable Oil* Konsentrasi 200 mg/l

Gambar 12 menunjukkan bahwa pada operasi ultrafiltrasi model emulsi limbah cair *vegetable oil* 50 mg/l masih ada konsentrasi surfaktan dalam permeal sebesar 0,60 – 0,40% (tekanan 1 bar), 0,55 – 0,34% (tekanan 2 bar) dan 0,46 – 0,28% (tekanan 3 bar). Gambar 13 menunjukkan pada operasi ultrafiltrasi model emulsi limbah cair *vegetable oil* 100 mg/l masih terdapat konsentrasi surfaktan dalam permeal sebesar 0,62 – 0,46% (tekanan 1 bar), 0,58 – 0,39% (tekanan 2 bar) dan 0,55 – 0,35% (tekanan 3 bar). Sedangkan Gambar 14 menunjukkan pada operasi ultrafiltrasi model emulsi limbah cair *vegetable oil* 200 mg/l masih terdapat konsentrasi surfaktan dalam permeal sebesar 0,62 – 0,51% (tekanan 1 bar), 0,60 – 0,46% (tekanan 2 bar) dan 0,56 – 0,35% (tekanan 3 bar). Dari data hasil penelitian di atas dapat disimpulkan semakin tinggi TMP maka kandungan surfaktan dalam permeal semakin rendah. Hal ini disebabkan karena semakin tinggi tekanan maka semakin cepat terbentuknya fouling sehingga partikel-partikel yang berukuran besar akan lebih banyak tertahan dipermukaan membran sehingga diperoleh hasil permeal dengan kandungan surfaktan yang semakin rendah. Selain itu, dapat diketahui rejeksi surfaktan oleh membran ultrafiltrasi. Rejeksi surfaktan oleh membran UF pada model limbah *vegetable oil* konsentrasi 50 mg/l adalah sebesar 70 – 80% (1 bar), 70 – 83% (2 bar) dan 77 – 86% (3 bar). Sedangkan pada konsentrasi 200 mg/l adalah sebesar 69 – 74,5% (1 bar), 70 – 77% (2 bar) dan 72 – 82,5% (3 bar).

Pada emulsi minyak-air, surfaktan terdapat pada fase kontinu yang berupa surfaktan bebas, *micelle* maupun surfaktan yang terikat pada tetes. Masih adanya surfaktan dalam permeat disebabkan karena molekul surfaktan jauh lebih kecil daripada pori-pori membran dan dengan bebas akan melewati membran, sedangkan transmisi surfaktan dari membran yang terikat pada tetesan minyak akan tergantung pada rejeksi minyak (Ohyaa et al, 1998).

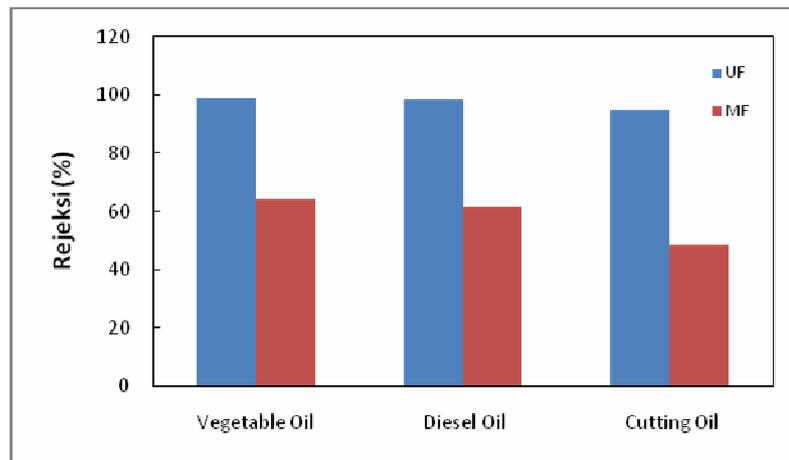
7. Rejeksi Kadar COD Pada Membran Mikrofiltrasi dan Ultrafiltrasi

Kadar COD pada berbagai model limbah cair berminyak awal sebelum operasi membran MF dan UF ditunjukkan pada Tabel 2. Sedangkan setelah dilakukan operasi membran MF dan UF ditunjukkan dalam Tabel 3.

Tabel 3. Kadar COD Permeat Pada Model Emulsi Limbah Cair Berminyak

Jenis Emulsi Minyak	COD permeat membran MF (mg/l)	COD permeat membran UF (mg/l)
Vegetable Oil (50 mg/l)	45.220,36	1.460,59
Diesel Oil (50 mg/l)	41.449,69	1.490,51
Cutting Oil (50 mg/l)	70.978,79	7.046,07

Rejeksi kadar COD oleh membran mikrofiltrasi dan ultrafiltrasi dapat dilihat dalam Gambar 14 di bawah ini :



Gambar 14. Diagram Rejeksi COD Berbagai Jenis Model Emulsi Limbah minyak pada Operasi Ultrafiltrasi dan Mikrofiltrasi

Dari gambar 14 dapat diketahui bahwa operasi membran ultrafiltrasi dapat merejeksi kadar COD pada model emulsi limbah cair vegetable oil sebesar 98,83%, pada diesel oil sebesar 98,66% dan pada cutting oil sebesar 94,89%. Sedangkan pada operasi membran mikrofiltrasi dapat merejeksi kadar COD pada vegetable oil sebesar 64,41%, pada diesel oil sebesar 61,89% dan pada cutting oil sebesar 48,55%.

8. Kesimpulan dan Saran

Kesimpulan

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan dapat diambil beberapa kesimpulan sebagai berikut :

Fluks permeat dalam operasi membran sangat dipengaruhi oleh TMP, jenis minyak dan konsentrasi minyak. Berdasarkan hasil penelitian dapat dinyatakan bahwa fluks permeat yang konstan sangat tergantung pada TMP dan fluks konstan meningkat dengan naiknya TMP. Akan tetapi, TMP yang tinggi menyebabkan *pore*

clogging dan atau polarisasi konsentrasi. Berdasarkan hasil tersebut maka dapat dinyatakan bahwa TMP mempunyai pengaruh positif dan negatif terhadap fluks permeat. Pada variasi jenis minyak menunjukkan bahwa fluks permeat *vegetable oil* lebih tinggi dibandingkan dengan *diesel oil* dan *cutting oil*. Hal ini disebabkan karena molekul *vegetable oil* lebih besar sehingga kemungkinan terjadinya adsorpsi ke dalam pori membran yang akan menyebabkan fouling. Sedangkan pengaruh konsentrasi minyak yaitu semakin tinggi konsentrasi minyak dalam umpan mengakibatkan terbentuknya fouling sehingga terjadi penurunan fluks yang lebih besar. Hal ini terjadi karena fouling pada membran seperti adsorpsi dan penyumbatan pori terjadi pada konsentrasi minyak yang tinggi serta adanya polarisasi konsentrasi pada permukaan membran.

TMP juga berpengaruh pada rejeksi surfaktan yang terkandung dalam model limbah cair berminyak. Semakin tinggi TMP maka kandungan surfaktan dalam permeat semakin rendah. Hal ini disebabkan karena semakin tinggi tekanan maka semakin cepat terbentuknya fouling sehingga partikel-partikel yang berukuran besar akan lebih banyak tertahan dipermukaan membran sehingga diperoleh hasil permeat dengan kandungan surfaktan yang semakin rendah. Rejeksi surfaktan oleh membran UF pada model limbah *vegetable oil* konsentrasi 50 mg/l adalah sebesar 70 – 80% (1 bar), 70 – 83% (2 bar) dan 77 - 86% (3 bar). Sedangkan pada konsentrasi 200 mg/l adalah sebesar 69 – 74,5% (1 bar), 70 – 77% (2 bar) dan 72 – 82,5% (3 bar).

Operasi membran MF dan UF juga dapat secara efektif menurunkan kadar COD dalam umpan model limbah cair berminyak. Rejeksi COD pada operasi membran UF untuk pengolahan model limbah *vegetable oil* mencapai 98,83%, *diesel oil* (solar) mencapai 98,66% dan pada *cutting oil* mencapai 94,89%. Sedangkan rejeksi COD pada operasi membran MF untuk model limbah *vegetable oil* mencapai 64,41%, *diesel oil* (solar) mencapai 61,89% dan pada *cutting oil* mencapai 48,55%.

Teknologi membran mikrofiltrasi dan ultrafiltrasi mempunyai prospek yang baik untuk digunakan sebagai unit pengolahan limbah cair berminyak terlebih pada operasi membran ultrafiltrasi karena kemampuan untuk merejeksi COD dan surfaktan cukup tinggi (94,89 – 98,83% untuk rejeksi COD pada UF, 48,55 – 64,41% untuk rejeksi COD pada MF serta 69 – 86% untuk rejeksi surfaktan).

Saran

Kinerja membran ultrafiltrasi memberikan hasil yang cukup bagus, agar diperoleh hasil yang baik sebelum umpan masuk ke membran ultrafiltrasi perlu dilakukan pretreatment terlebih dahulu khususnya pada limbah *cutting oil* yang biasanya mengandung pewarna dan bahan tambahan lain. Selain itu, perlu dilakukan juga analisis terhadap kadar minyak dalam permeat dengan metode yang sesuai untuk mengetahui rejeksi minyak pada permeat.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Nita Aryanti, ST., MT., Ph.D. selaku dosen pembimbing yang telah memberikan bantuan dan masukan dalam penelitian.

Daftar Pustaka

- Arnot, T. C., Field, R.W., Koltuniewicz, A. 2000. Cross-flow dead end microfiltration of oily water emulsions part II. Mechanisms and model of flux decline. *Journal Membrane Science*, p. 1-15.
- Arsawan, M., I. W. B. Suyasa, and W. Suarna. 2007. Pemanfaatan Metode Aerasi dalam Pengolahan Limbah Berminyak, *Ecotrophic 2* (2): 1-9.
- Benito, J. M, Ebel, S., Gutierrez, B, Paza, C, Co Ca. 2001. Ultrafiltration of waste emulsified cutting oil using organic membrane, water, air and solid pollution, 128, p. 181-195.
- Cheryan, M. and N. Rajagopalan, 1998, Membrane processing of oily streams : Wastewater treatment and waste reduction, *J. Membrane Sci.* 151, p13 – 28.
- Deng, S., G. Yu, Z. Jiang, R. Zhang, Y.P. Ting, 2005, Destabilization of oil droplets in produced water from ASP flooding, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 252, p113–119.
- Guo, X., Z. Zhang, L. Fang, L. Su, 2009, Study on ultrafiltration for surface water by a polyvinylchloride hollow fiber membrane, *Desalination*, Vol. 238 (1-3), p. 183-191.
- Hsieh H.P., R. R. Bhave and H. L. Flemming. 1988. Microporous Alumina Membrane. *Journal Membrane Science*, 39, 221-241.
- Hua, F. L., Y. F. Tsang, Y. J. Wang, S.Y. Chan, H. Chua, S. N. Sin, 2007, Performance study of ceramic microfiltration membrane for oily wastewater treatment, *Chemical Eng. J.*, 128 (2-3), p. 169-175.
- Jonsson, A. S., Lindau, J., Wimmerstedt, R., Brick, Jonsson, B. 1997. Influence of the concentration of a low-molecular organic solute on the flux reduction at a PES ultrafiltration membrane. *Journal of Membrane Science*, 135, p.117-128

- Kim, Jong-Oh, Jong-Tae Jung, Ick-Tae Yeom, Gyung-Hae Aoh. 2005. Effect of fouling reduction by ozone backwashing in a microfiltration system with advanced new membrane material. *Desalination*, Vol. 202. p. 361-368.
- Lin, S. H., W. J. Lan, 1998, Waste oil/water emulsion treatment by membrane processes, *J. of Hazardous Materials*, 59 (2-3),p.189-199.
- López Bernal, J., J. R. Portela Miguélez, E. Nebot Sanz, E. Martínez de la Ossa, 1999, Wet air oxidation of oily wastes generated aboard ships: kinetic modeling, *J. of Hazardous Materials*, 67 (1),p.61-73.
- Meysami, B. and A. B. Kasaeian, 2005, Use of coagulants in treatment of olive oil wastewater model solutions by induced air flotation, *Bioresour. Technol.*, 96, p.303–307.
- Moosai, R. and R. A. Dawe, 2003, Gas attachment of oil droplets for gas flotation for oily wastewater cleanup, *Separation and Purification Technology*, 33 (3), p.303-314.
- Mozia,S., M. Tomaszewska, A. W. Morawski, 2006, Application of an ozonation–adsorption–ultrafiltration system for surface water treatment, *Desalination*, 190 (1-3),p.308-314.
- Mueller, J., Yanwei C., Robert H. D., 1997. Crossflow microfiltration of oily water. *Journal of Membrane Science* 129, p.221-235.
- Mulder, M. 1996. *Basic Principle of Membrane Technology*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers.
- Ohyaa, H., J.J. Kimb, A. Chinena, M. Aiharaa, S.I. Semenovaa, Y. Negishia, O. Moric, M. Yasudac, 1998. Effect of Pore Size on Separation Mechanisms of Microfiltration of Oily Water, Using Porous Glass Tubular Membrane. *Journal of Membrane Science* 145.
- Richards F. M. and K. Peters, 1977. Chemical Cross-Linking : Reagents and Problems in Studies of Membrane Structure. *Annual Review of Biochemistry*. Vol 46. 523-551.
- S. Xia, J. Nan, R. Liu, G. Li, 2004, Study of drinking water treatment by ultrafiltration of surface water and its application to China, *Desalination*, 170 (1),p.41-47.
- Winston Ho W. S. and Kamalesh K. Sirkar. 1992. *Membrane Handbook*, first ed. Springer, English.
- Zerva, C., Peschos, C. Zerva, Z. Peschos, S. G. Pouloupoulos, C. J. Philippopoulos, 2003, Treatment of industrial oily wastewaters by wet oxidation, *J. of Hazardous Materials*, 97(1-3), p.257-265.
- Zouboulis, A. I., A. Avranas, 2000, Treatment of oil-in-water emulsions by coagulation and dissolved-air flotation, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 172 (1–3), p.153–161.

