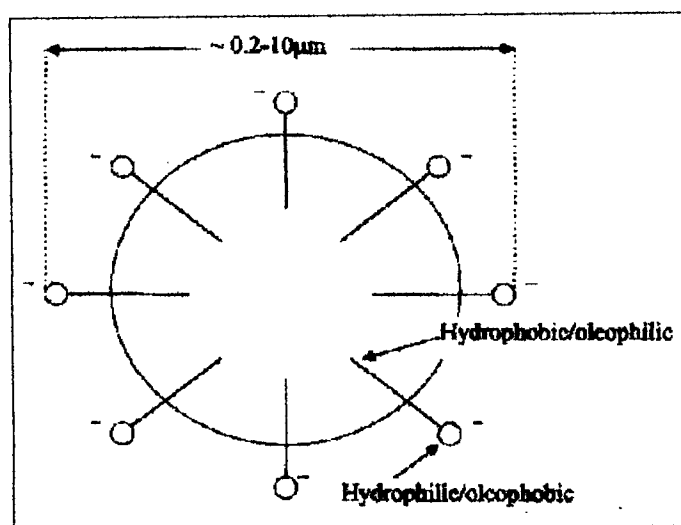


BAB II

TINJAUAN PUSTAKA.

2.1. Emulsi Minyak.

Emulsi minyak merupakan minyak yang didispersikan kedalam air dengan penambahan bahan kimia sebagai bahan pengemulsi dan atau surfaktan sebagai bahan penstabil. Pada O/W emulsi, minyak dikatakan sebagai fase dispersi dan air sebagai fase kontinu. Surfaktan merupakan senyawa dengan struktur kimia terdiri dari ujung hidrokarbon hidrofobik dan dan ujung sulfat atau ion sulfat. Suatu emulsi adalah suatu sistem yang tidak stabil secara termodinamik yang mengandung paling sedikit dua fasa cair yang tidak bercampur, dimana satu diantaranya didispersikan sebagai bola-bola dalam phase cair lain. Diameter partikel dari phase terdispersi umumnya berkisar dari 0,2 – 10 mikrometer. Skematik droplet emulsi minyak disajikan pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1. Skematik Droplet Emulsi Minyak (Burke, 1991).

Emulsi minyak yang sering digunakan pada industri yang menghasilkan produk-produk presisi dengan ukuran yang beragam. Salah satu jenis emulsi minyak adalah *cutting oil*. *Cutting oil* ini sering digunakan kembali sampai kekentalannya menurun dan dibuang, sebagian dari komponen yang terdapat

dalam emulsi minyak lama-kelamaan akan mengalami degradasi yang disebabkan tumbuhnya mikroorganisme. Oleh sebab itu setelah digunakan beberapa periode, emulsi minyak ini harus diganti, dan bekasnya ditempatkan didalam suatu tempat sebagai limbah atau sering disebut sebagai "*waste O/W emulsion*".

Peraturan Pemerintah Republik Indonesia, Nomor 18, tahun 1999 telah menetapkan bahwa emulsi minyak termasuk limbah B3 dari sumber yang spesifik. Demikian juga berdasarkan Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup (KEP-51/MENLH/10/1995) tentang baku mutu limbah cair bagi kegiatan industri. Untuk memenuhi standar baku mutu yang disyaratkan, perlu dilakukan pengolahan limbah cair emulsi minyak tersebut.

Limbah cair emulsi minyak yang merupakan buangan dari berbagai kegiatan industri dan pengejaan logam biasanya dapat dikategorikan dalam tiga kategori umum :

1. Minyak yang mengambang bebas (*free floating oil*).
2. Emulsi minyak dalam air yang tidak stabil (*unstable oil water emulsion*).
3. Emulsi minyak dalam air yang sangat stabil (*stable oil emulsion*).

Secara umum minyak bebas dapat dihilangkan dengan cara gravimetri dan flotasi. Namun, untuk emulsi minyak/air yang tidak stabil dapat dipisahkan secara mekanik misalnya sentrifugasi dan secara kimia dengan koagulasi/flokulasi. Sedangkan untuk emulsi minyak yang sangat stabil tidak dapat dipisahkan dengan cara-cara tersebut. Salah satu cara efektif yang sering diterapkan sekarang adalah pemisahan dengan menggunakan membran.

2.2. Pengolahan Limbah Emulsi Minyak.

Limbah cair emulsi minyak memiliki komposisi yang kompleks. Pengolahan limbah cair emulsi minyak dengan menggunakan proses konvensional atau secara proses kimia sangat sulit dilakukan karena mengandung konsentrasi suspended solid, COD, kandungan logam dan minyak yang tinggi (Bennet, 1973; Kim et al., 1989). Penelitian untuk mengolah limbah minyak mesin pemotong (*cutting oil*) dari industri pemotongan kabel menggunakan membran sellulosa triasetat telah dilakukan, dan diperoleh rejeksi 89-91% dengan kisaran COD 2000-3000 mg/L

dan selanjutnya dilakukan proses lanjutan dengan proses pertukaran ion didapat COD *effluent* dengan kisaran 250-350 mg/L (Lin et al., 1998).

Pengolahan limbah minyak mesin pemotong juga telah dilakukan dengan menggunakan membran selulosa asetat dengan sistem aliran *dead-end* yang memberikan hasil rejeksi COD 94-97% dengan kisaran COD 600-800 mg/L (Zulkarnain, 1999). Penelitian lainnya, yaitu pengolahan limbah cair emulsi minyak dari industri baja dengan sistem aliran *dead-end* diperoleh rejeksi COD 93-96 % dengan kisaran COD 500-600 mg/L (Maharlika, 2003).

Benito (2004) telah meneliti penggunaan membran UF organik untuk mentreatmen emulsi *cutting oil* sintetik 0.005 hingga 0.8 %wt *oil*. Ia mengemukakan bahwa fluks akan lebih tinggi pada temperatur operasi 40 °C dan tekanan trans-membran 0.1 hingga 0.15 Mpa. Rejeksi minyak sekitar 99,9%. Selain itu, Notodarmojo dkk (2004) meneliti pada membran selulosa asetat, dimana struktur membran selulosa asetat terdeformasi menjadi asimetrik akibat perubahan deposisi kontaminan yang terjadi dalam lapisan membran (*springer*).

2.3. Membran Ultrafiltrasi.

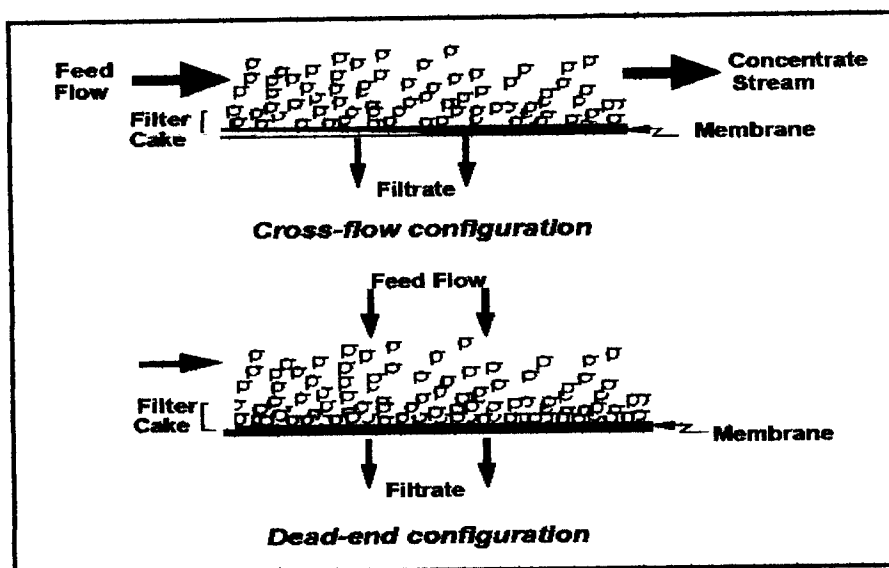
Ultrafiltrasi (UF) merupakan proses membran dengan gaya dorong (*driving force*) tekanan untuk memisahkan partikel, mikroorganisme, molekul-molekul besar (*large molecule*) dan *droplets* emulsi. Membran ultrafiltrasi menjadi teknik pemisahan yang menarik pada pengolahan limbah emulsi minyak karena diyakini mudah dalam pengoperasian dan ekonomis dibandingkan dengan proses pemisahan lainnya seperti sentrifugasi, sedimentasi dan filtrasi konvensional (Notodarmojo et al, 2004).

Membran Ultrafiltrasi umumnya diterapkan untuk memisahkan senyawa berberat molekul tinggi dari senyawa berberat molekul rendah, seperti industri makanan, pengolahan susu, industri farmasi, tekstil, industri kimia, industri kertas, kulit dan pengolahan limbah cair. Pori-porinya dapat terdeteksi dengan alat SEM dan kebanyakan berbentuk asimetrik, berukuran 1 - 100 µm. Tekanan yang diperlukan relatif besar antara 1 - 10 bar dengan batasan fluks mencapai 10 - 50 L/m².jam.bar (Mulder, 1996).

Membran Ultrafiltrasi dapat dibuat dari berbagai bahan polimer dan zat organik (minimum berukuran 10–2000 Å), seperti Selulosa Asetat (CA), Polimer Polysulfon, Akrilik, Polikarbonat, PVC, Poliamida, Poliasetat, Poliakrilat, Polivilidenefluorida (Cheryan, 1986). Membran Juga dapat dibuat dari bahan Keramik, Aluminium Oksida, Zinkonium (Faibish dan Cohen, 2000).

2.4. Sistem Aliran.

Pengoperasian membran telah dikenal dua jenis aliran umpan, yaitu aliran *cross flow* dan aliran *dead end*. Pada sistem *cross flow*, arah aliran umpan paralel atau sejajar pada permukaan membran. Aliran paralel tersebut akan menghasilkan gaya geser (*shear forces*) dan atau turbulensi didekat permukaan membran sehingga pembentukan *filter cake* (deposisi partikel yang menumpuk pada permukaan membran) relatif kecil. Fenomena konfigurasi sistem aliran disajikan pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2. Konfigurasi Sistem Aliran *Cross flow* dan *dead end*.
Sumber : EPA, 2001.

Pada aliran *dead end*, keseluruhan dari fluida melewati membran (sebagai media filter) dan partikel tertahan pada membran, dengan demikian fluida umpan mengalir melalui tahanan membran dan tahanan penumpukan partikel pada permukaan membran. Dengan demikian, pada aliran *dead end* penyumbatan

(*clogging*) dan pembentukan *cake* pada membran lebih cepat terjadi dibandingkan dengan sistem aliran *cross flow* karena deposisi partikel pada permukaan membran akan tersapu (*swept away*) oleh kecepatan aliran umpan.

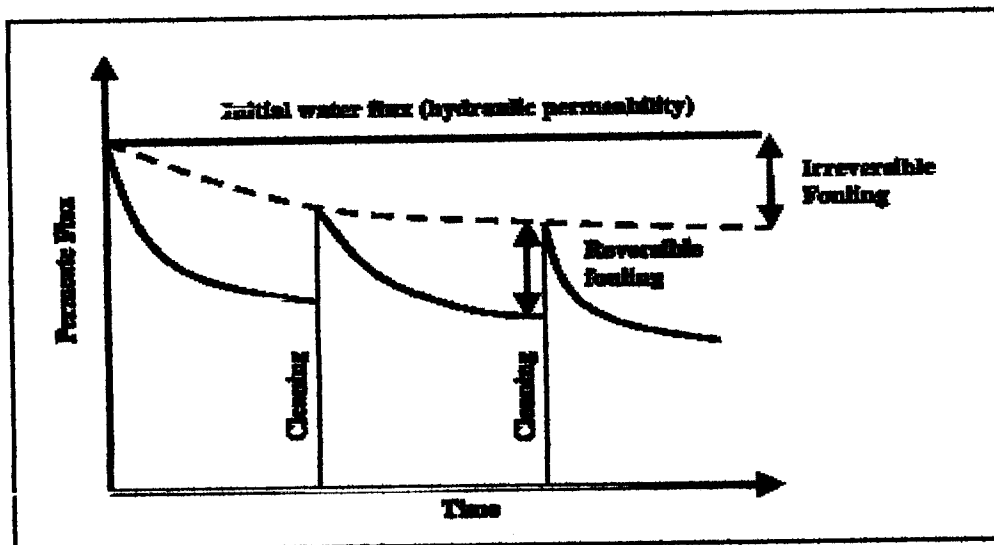
Pengujian filtrasi menggunakan membrane ultrafiltrasi selulosa asetat untuk aliran *dead end* telah dilakukan oleh Notodarmojo dan Deniva (2004) dan Mahmud dan Notodarmodjo (2006). Dari kedua system aliran tersebut beberapa penelitian yang telah dilakukan, dan menginformasikan adanya penurunan fluks sepanjang waktu operasi, fenomena ini dikatakan sudah adanya pembentukan *fouling* pada permukaan membran.

2.5. Permasalahan Membran Ultrafiltrasi.

Fenomena membran *fouling* merupakan batasan yang sangat penting pada aplikasi teknologi. Membran *fouling* didefinisikan sebagai eksistensi pertumbuhan mikroorganisme dan material yang bersifat *irreversible* maupun *reversible* pada permukaan membran (Mohammadi *et al*, 2002). Material yang terakumulasi pada membran dapat menurunkan permeabilitas membran dengan cara menutupi atau mengecilkan pori dengan membentuk lapisan *cake* (Faibish dan Cohen, 2001 dan Choi *et al*, 2004).

Membran *fouling* mengakibatkan penurunan secara substansial terhadap kondisi awal hidraulik permeabilitas membran. Penurunan permeabilitas *reversible* (*Reversible fouling*) disebabkan adanya partikel koloid terdeposit pada permukaan dan pori membran. Sedangkan penurunan permeabilitas *irreversible* (*Irreversible fouling*) disebabkan oleh adanya partikel secara kimia fisik berikatan kuat terhadap permukaan membran maupun pori.

Permasalahan *irreversible fouling* sangat signifikan terjadi pada membran ultrafiltrasi untuk pengolahan limbah minyak. Membran *fouling* akan mereduksi fluks filtrat. Pengembalian fluks dapat dilakukan secara mekanik maupun kimia. (Faibish dan Cohen, 2001). Umumnya material *fouling* pada mikroemulsi minyak dalam air diidentifikasi sebagai surfaktan *anionic octanoat*. Ilustrasi *reversible fouling* dan *irreversible fouling* tertera pada Gambar 2.3.

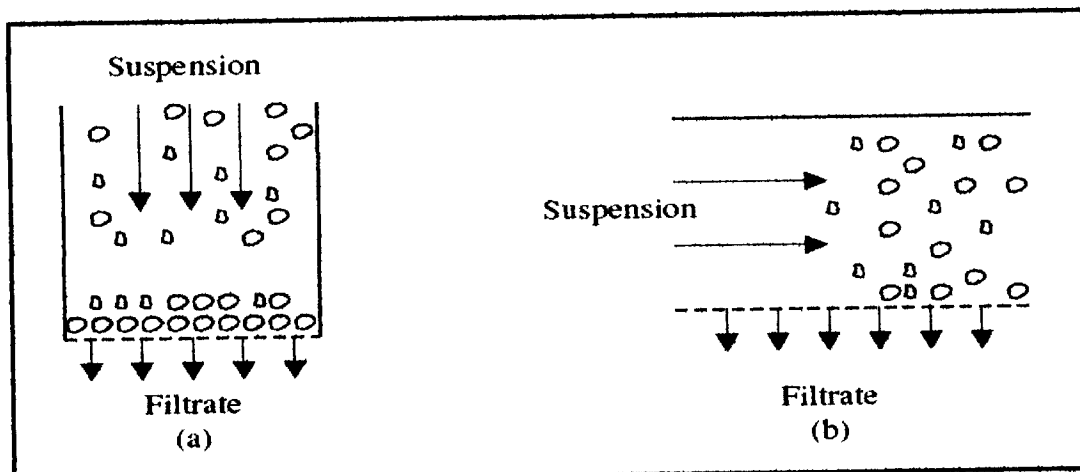


Gambar 2.3. Ilustrasi Reversible dan *Irreversible fouling* pada Membran.
Sumber : Faibish dan Cohen, 2001.

Karakteristik dan lokasi material yang terdeposisi memegang peranan penting dalam menentukan sejauh mana penurunan fluks. Material dalam umpan yang menghasilkan penurunan fluks permeat disebut *foulant*. Proses terjadinya *fouling* pada membran meliputi tahapan sebagai berikut:

- Polarisasi konsentrasi
- Perpindahan solut dari permukaan membran kedalam material membran

Struktur lapisan *fouling* tergantung pada tekanan operasi. Pada tekanan tinggi, kompaksi dan resisten spesifik pada lapisan koloid secara substansi meningkat, dan berpengaruh secara signifikan terhadap penurunan fluks. Semakin tinggi tekanan akan membentuk lapisan *cake* yang sangat padat pada koloid. Meskipun masa terdeposit pada membran lebih rendah daripada membran *permeable*, penurunan fluks dialami pada *tight* membran secara signifikan karena resisten spesifik lebih tinggi pada koloid *cake* yang terbentuk pada membran (Costa AR et al, 2006). Gambar 2.4 mengilustrasikan pembentukan serta mekanisme pembentukan *cake* pada membran.



Gambar 2.4. Ilustrasi *fouling* serta mekanisme pembentukan *cake* pada membran sistem aliran *dead end* (a) dan *cross flow* (b)
Sumber : Chapar, 2005

Fouling merupakan penyebab utama berkurangnya fluks selama pemisahan secara membran dan khususnya pada mikrofiltrasi dan ultrafiltrasi (Scott, 1995). *Fouling* dapat terjadi akibat proses endapan anorganik (kerak air), adsorpsi molekul organik, endapan partikulat dan pelekatan atau pertumbuhan mikroba (*bio fouling*) (Cheryan, 1986).

Perubahan pada sifat membran dapat terjadi sebagai akibat buruknya sifat fisika dan kimianya. Proses membran merupakan proses yang bergantung pada tekanan, kemungkinan proses berlangsung pada tekanan tinggi. Sehingga membran kemungkinan mengalami fenomena yang disebut kompaksi (*compaction*) yakni penurunan permeabilitas membran. Akibat buruk bahan kimia pada kondisi lainnya dapat terjadi bila pH, suhu dan faktor lingkungan lainnya tidak cocok dengan membran (Cheryan, 1986). Untuk mengatasi permasalahan tersebut yang salah satunya disebabkan oleh fenomena *fouling* perlu dilakukan penanganan pada membran agar kinerja membran dapat dioptimalkan kembali.

2.6. Penanganan Fouling pada Membran.

Secara umum penanganan fouling pada membran dapat dilakukan dengan berbagai cara, diantaranya (Mulder, 1996) :

1. Perlakuan pretreatmen pada umpan;

2. Merubah properties membran;
3. Mengurangi polarisasi konsentrasi (kondisi modul dan proses); dan
4. Pencucian.

Pada metode pencucian dapat dilakukan dengan berbagai cara yakni :

1. Pencucian secara hidroulik;
2. Pencucian secara mekanik;
3. Pencucian secara kimia dan
4. Pencucian secara elektrik.

Perbandingan berbagai metode pencucian tersebut telah dilakukan oleh Handoko D.K., Tokok Adiarto dan Tri Anggono P (2003). Hasil penelitian menginformasikan bahwa kekeruhan juga mampu menurunkan fluks. Hal ini terjadi pada semua cara pencucian membran karena untuk kekeruhan yang semakin tinggi, maka *fouling* yang terjadi juga semakin banyak. *Fouling* tersebut menghalangi turunnya permeat sehingga fluks semakin kecil. Sehingga pada waktu dilakukan pembersihan membran yang dapat menghilangkan jumlah *fouling* tertentu, maka *fouling* yang tertinggal pada konsentrasi yang lebih tinggi juga semakin besar.

Untuk pencucian dengan cara *hydraulic cleaning (backwash)*, membran yang berisi *fouling* dibalik dan di-*backwash* dengan tekanan 1,2 kg/cm² selama 10 -15 menit dengan menggunakan air suling. Dari hasil percobaan Handoko D.K., Tokok Adiarto, Tri Anggono P (2003) didapatkan bahwa efisiensi kinerja membran dengan metode pencucian *backwash* berkisar 70% - 80%. Hal ini disebabkan karena masih ada penyumbatan pada pori-pori membran dan waktu yang digunakan untuk *backwash* terbatas, sehingga tidak semua endapan terbawa air suling dan keluar sebagai permeat. Untuk pencucian dengan cara *chemical cleaning*, membran dicelupkan ke dalam larutan deterjen, diamkan sebentar lalu dibersihkan sampai *fouling* hilang.

Namun Efisiensi kinerja membran akan lebih tinggi dengan metode pencucian *chemical cleaning* adalah 88% - 90%. Cara pencucian dengan *chemical cleaning* secara teknis paling efektif karena deterjen mengandung bahan aktif yang dapat menurunkan tegangan permukaan. Penurunan tegangan permukaan ini

akan menyebabkan melemahnya ikatan antara *fouling* dan membran sehingga *fouling* akan hilang saat dibersihkan.

2.7. Pencucian Kimia pada Membran Ultrafiltrasi.

Teknik-teknik untuk penghilangan (pembersihan) endapan dari membran yang mengalami *fouling* diantaranya secara kimia (menggunakan bahan kimia), mekanis (osmosis langsung, pembilasan) dan kombinasi keduanya. Pencucian membran menggunakan bahan kimia merupakan metode yang secara luas digunakan untuk mengendalikan *fouling*. Mekanisme pencucian dan efektivitas setiap metode pencucian yang berbeda terhadap perbedaan tipe *fouling* (Lim dan Bai, 2003). Pabrikan membran umumnya merekomendasikan bahan-bahan yang sesuai untuk produknya. Tipe bahan pencuci adalah (Scott, 1995) :

- 1) asam (kuat atau lemah);
- 2) alkali (NaOH);
- 3) deterjen;
- 4) bahan pengkompleks (EDTA) dan
- 5) desinfektan.

Pencucian dengan asam, efektif dalam menghilangkan kerak-kerak kalsium (seperti kalsium karbonat dan kalsium pospat) besi oksida, dan logam sulfida akan tetapi pengaruhnya terbatas pada kerak-kerak yang terbentuk oleh silika dan metal silikat dan dalam menghilangkan padatan-padatan tersuspensi biologi dan *foulant* organik lainnya. Larutan pencuci alkali (seperti pospat, karbonat dan hidroksida) digunakan untuk melepaskan, emulsi dan dispersi endapan. Efek deterjen dari *alkaline cleaner* biasanya ditingkatkan dengan penambahan surfaktan (Scott, 1995). Pencucian membran menyebabkan bahan kimia bereaksi dengan endapan, kerak, produk korosi dan *foulant* yang lainnya.

Pencucian secara kimiawi dilakukan dengan beberapa mekanisme :

- a. Pemindahan *foulant* dari permukaan membrane (dengan adsorpsi kompetitif zat pembersih/*cleaning agents* seperti surfaktan).
- b. Pelarutan *foulant* (dengan mengubah kelarutan *foulant* menggunakan emulsifier, dispersan, atau *perpaizing agent*).

- c. Modifikasi struktur kimia dari *foulant* (saponifikasi dari lemak dan minyak, oksidasi dan degradasi protein, kelasi kation divalent, atau reaksi metal oksida dengan metal asam).

Mohammadi *et al* (2002) melakukan penelitian pencucian kimia menggunakan Sodium Hidroksida pada rentang konsentrasi 0.6 – 0.8 menghasilkan hasil yang terbaik. Konsentrasi yang tinggi menyebabkan efisiensi pada recovery fluks menurun. Azemimoghadam dan Mohammadi (2006) telah mengkombinasikan *agent chemical cleaning* (NaOH) dengan agen lainnya seperti SDS, EDTA dan asam hipoklorit, dimana kondisi operasi seperti temperatur pencucian, waktu dan pH yang paling baik dilakukan adalah 60 °C, 50 menit dan 12 untuk pencucian *foulant* susu perah dari membran.

Pencucian secara kimia pada limbah emulsi minyak *cutting oil* menggunakan NaOH sebagai *agent chemical cleaning* seperti yang diteliti oleh Adyatmadja (2002). Hasil yang diperoleh hanya sebagian *foulant* yang bereaksi dan terhidrolisis dengan larutan NaOH. Sedangkan sebagian lagi membentuk *irreversible foulant* yang menjadi lapisan *cake* pada permukaan membran serta pori.

Menurut Costa (2006) penggunaan NaOH dengan pH 9,5 pada membran selulosa asetat efisiensi berkisar antara 40 hingga 60% pada temperatur 35 °C untuk *foulant* organik. Sedangkan menurut Park (2006) efisiensi pencucian hampir tetap untuk membran nanofiltrasi yakni sekitar 2,4%. Lim dan Bai (2003) mengemukakan pada prinsipnya pencucian secara kimia adalah menghidrolisis molekul-molekul organik menghilangkan partikel atau biofilm (*cake*) dan menyerang membran. Hasil penelitiannya menunjukkan *Fluks Recovery* mencapai 76,8% pada penggunaan campuran NaOH dan HNO₃ 0,05%.