

Pengaruh Komposisi Larutan Cetak (PVDF/NMP) dan Non Solven (H₂O/C₂H₅OH) Terhadap Karakteristik Membran PVDF sebagai Bagian dari Teknologi Pengolahan Limbah Pewarna Industri Tekstil

Influence of Solution Composition (PVDF/NMP) and Non Solvent (H₂O/C₂H₅OH) to Characteristics to PVDF membranes as part of the Waste Processing Technology Industry Textile Dyes

Veronica Lita Hapsari dan Nita Kusumawati*

*Jurusan Kimia FMIPA, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Negeri Surabaya, Jl. Ketintang, Surabaya, 60231*

**e-mail :veronicalitahapsari@yahoo.com*

Abstrak. *Telah dilakukan penelitian tentang pembuatan membran PVDF (polyvinylidene fluoride) dan NMP (N-Methylpyrrolidon) dan pemanfaatannya pada pengolahan limbah pewarna industri tekstil. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui komposisi membran dengan sifat mekanik terbaik, tekanan yang dapat memberikan kinerja terbaik, serta morfologi permukaan dan ukuran pori membran. Pengukuran kekuatan mekanik membran, dilakukan uji tarikan dan regangan membran dengan Autograph. Pengukuran kinerja membran, dilakukan uji fluks dan rejeksi menggunakan alat uji membran "dead-end" dengan tekanan operasional 1 kg/cm². Selain itu, morfologi permukaan dan pori membran dapat diketahui melalui analisa Scanning Electron Microscope (SEM). Hasil uji alir didapatkan nilai fluks paling baik didapatkan pada komposisi membran 18/82 (PVDF/NMP) dengan nilai 2098.82 L/m².jam dan nilai rejeksi paling baik komposisi 22/78(PVDF/NMP) dengan nilai 92,12%. Dari uji SEM tampak bahwa membran yang dihasilkan dari PVDF dan NMP merupakan membran asimetri yang berpori.*

Kata kunci: membran, PVDF, NMP, pengolahan limbah pewarna

Abstract. *The manufacturing of PVDF (polyvinylidene fluoride) and NMP (N-Methylpyrrolidon) synthetic membrane its appliance in dye waste indigo separation has been done. The purpose of this research was to determine membrane composition which have the best mechanical propertie, surface morphology, and poresite membrane. To measure mechanical strength have done straight and strain tested membrane using autograph. Whereas to determine membrane performance, have done flux and rejection test using "dead end" membrane test using 1 kg/cm² pressure. To determine morfologi surface and membrane pore has done analyzed using Scanning Electron Microscopy (SEM). The result from dead end obtained the value of flux are best obtained on the membrane composition of 18/82 with 2098.82 L/m².hours and most excellent value of membran rejection are obtained on the membrane composition of 22/78 (PVDF/NMP) with 92,12%. SEM test it appears that the membrane resulting from PVDF and NMP is the asymmetric porous membranes.*

Keywords : membrane, PVDF, NMP, waste treatment.

PENDAHULUAN

Industri tekstil merupakan salah satu industri prioritas nasional yang masih prospektif untuk dikembangkan. Salah satu industri tekstil yang saat ini sedang berkembang pesat adalah industri batik [1]. Industri batik dikenal sebagai salah satu industri yang komsumtif air. Industri ini menggunakan air dalam jumlah besar pada setiap tahapan proses produksinya, dan hal ini telah menyebabkan dihasilkan limbah cair dalam jumlah yang juga besar. Salah satu komponen yang banyak

terkandung dalam limbah cair industri tekstil dan sangat berbahaya bagi kesehatan manusia adalah pewarna. Salah satu pewarna sintetis yang banyak digunakan dalam produksi batik adalah Indigo.

Mengingat bahaya yang dapat ditimbulkan oleh Indigo terhadap kesehatan manusia, maka pengolahan limbah pewarna jenis ini merupakan hal yang tidak dapat ditunda lagi. Terdapat sejumlah teknik/metode yang dapat digunakan untuk *treatment* limbah cair tekstil dan produk tekstil [2], termasuk di dalamnya adalah sejumlah proses yang telah diuji untuk penghilangan warna pada

limbah batik, diantaranya adalah : (a) penyerapan oleh karbon aktif [3] atau biosorben [4], (b) oksidasi dan fotooksidasi [5], (c) koagulasi-flokulasi [6]. Namun, ketiga metode tersebut di atas masih memiliki kelemahan.

Hal inilah yang kemudian melatarbelakangi para peneliti untuk mengembangkan teknologi baru dalam *treatment* limbah cair, khususnya industri tekstil. Teknologi membran mempunyai beberapa keunggulan yaitu proses pemisahan dapat berlangsung pada suhu kamar, sifatnya bervariasi (dapat diatur sesuai kebutuhan), dan sebagian besar membran yang diproduksi dapat digunakan kembali [7].

Polyvinylidene fluoride (PVDF) merupakan material yang cukup penting dalam pembuatan membran ultrafiltrasi (UF) karena ketahanan kimia yang dimilikinya. PVDF bersifat resistan pada hampir semua asam organik dan anorganik serta dapat digunakan pada rentang pH yang luas. pada penelitian ini akan dilakukan pembuatan membran PVDF/NMP sebagai bagian dari teknologi pengolahan limbah pewarna industri tekstil. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh komposisi larutan cetak (PVDF/NMP) dan larutan non pelarut (H_2O/C_2H_5OH) terhadap morfologi, kekuatan mekanik dan permeabilitas dari membran PVDF yang dihasilkan dari metode preparasi secara inversi fasa dengan teknik perendaman-pengendapan dalam larutan non pelarut (H_2O/C_2H_5OH).

Membran PVDF yang terbentuk, selanjutnya akan diuji kinerjanya dalam pemisahan pewarna Indigo. Hasil penelitian akan diperoleh melalui analisa menggunakan beberapa instrumen, seperti *Scanning Electron Microscopy* (SEM) untuk melihat morfologi permukaan dan penampang melintang dari membran, autograf untuk mengukur kekuatan mekanik membran, dan reaktor membran “*dead-end*” untuk mengukur permeabilitas membrane.

METODE

Alat

Beberapa alat yang digunakan antara lain: *beaker glass*, tabung reaksi, labu takar, gelas ukur, corong gelas, spatula dan cawan arloji. Pemindahan larutan dilakukan dengan pipet tetes dan pipet volume. Selain itu, alat-alat yang juga digunakan adalah *stirrer*, neraca analitik, kompresor sebagai sumber tekanan, dan cetakan membran menggunakan cawan petri. Instrumen yang digunakan untuk analisis pada penelitian ini, meliputi *Scanning Electron Microscope* (SEM), *autograph*, reaktor membran “*dead-end*” dan spektrofotometri UV-Vis.

Bahan

Bahan utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah PVDF MW-534000 diperoleh dari *Sigma Aldrich Inc* Singapore dan zat pewarna indigo. Bahan analisis dan pembantu yang digunakan dalam penelitian ini adalah: NMP, etanol (C_2H_5OH), aquades.

PROSEDUR PENELITIAN

Pembuatan membran

Membran PVDF dipreparasi dengan cara sebagai berikut. PVDF dilarutkan dalam *N-Methylpyrrolidinone* (NMP) dengan perbandingan (18:82; 19:81; 20:80; 21:79; 22:78) b/b. Larutan polimer tersebut diaduk dengan *magnetic stirrer* hingga homogen dan dihasilkan larutan cetak. Larutan cetak selanjutnya dicetak dengan menggunakan cawan petri pada temperatur 40 °C dan kemudian direndam dalam bak koagulasi yang berisi campuran aquades dan etanol dengan perbandingan 100/0; 50/50; dan 0/100 % (v/v) agar terlepas dari cetakan. Membran PVDF yang terbentuk dicuci dengan air mengalir untuk menghilangkan kelebihan pelarut. Setelah pencucian, membran dikeringkan.

Aplikasi membran pada alat *dead-end* dan penentuan nilai fluks pemisahan

Membran yang akan diuji dipotong berbentuk lingkaran dengan diameter ± 6 cm. Membran diletakkan di bagian bawah alat penguji yang sebelumnya telah dilapisi dengan kertas saring. Selanjutnya dilakukan pengaplikasian aquades pada membran selama ± 30 menit, agar pori-pori membran dapat bekerja lebih efektif. Lima puluh mililiter larutan *feed* indigo dimasukkan ke dalam alat, ditutup rapat dan kemudian kedalamnya dialirkan tekanan 2 kg/cm². Volume permeat yang dihasilkan dicatat. Selanjutnya dapat dihitung nilai fuksnya sesuai persamaan (1).

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

Dimana:

J = nilai fluks (Lm²jam⁻¹)

t = waktu (jam)

V = volume permeat (L)

A = luas permukaan membran (m²)

Aplikasi membran pada alat *dead-end* dan penentuan nilai rejeksi pemisahan

Untuk mengetahui konsentrasi indigo setelah dilewatkan membran, dilakukan pengukuran nilai absorbansi dengan instrumen spektrofotometer UV-Visible. Nilai absorbansi yang diperoleh dimasukkan ke dalam persamaan regresi dari kurva kalibrasi, untuk selanjutnya dapat dihitung koefisien rejeksinya sesuai persamaan (2) sebagai berikut:

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

Dimana:

R = koefisien rejeksi

C_p = konsentrasi zat terlarut dalam permeate

C_f = konsentrasi zat terlarut dalam umpan

Aplikasi membran pada alat *autograph* dan penentuan nilai *modulus young*

Untuk mengetahui nilai *modulus young* membran dipotong berbentuk persegi panjang dengan ukuran 6x1 cm kemudian dijepitkan ke *autograph* dan dicatat nilai yang muncul pada alat. Nilai yang didapat dimasukkan pada persamaan (3):

$$Y = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (3)$$

Dimana:

Y = Modulus Young

σ = tegangan

ϵ = regangan

Teknik analisis data

Dari data yang fluks dan rejeksi yang diperoleh, akan dilakukan analisis data dengan menggunakan teknik ANOVA dua arah untuk mengetahui seberapa jauh pengaruh komposisi larutan cetak, larutan non solven terhadap morfologi, kekuatan mekanik, dan kinerja membran dalam pemisahan pewarna Indigo

HASIL DAN PEMBAHASAN

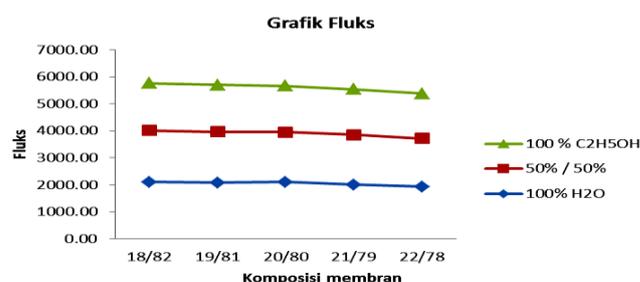
Karakterisasi kekuatan mekanik membran

Tabel 1. Hasil Mekanik Membran PVDF

Komposisi (b/b)	Non Pelarut (v/v)	Σ (N/m ²)
18/82		2098.82
19/81		2076.01
20/80	100% H ₂ O	2040.40
21/79		2010.44
22/78		1928.76
18/82		1909.85
19/81		1890.94
20/80	50% H ₂ O: 50% C ₂ H ₅ OH	1854.20
21/79		1837.36
22/78		1784.87
18/82		1752.10
19/81		1736.17
20/80	100% C ₂ H ₅ OH	1705.15
21/79		1690.06
22/78		1660.66

Berdasarkan data pada tabel di atas dapat diketahui bahwa semakin banyak komposisi PVDF yang ada dalam *casting solution*, semakin tinggi pula kekuatan mekanik membran PVDF, yang terukur dari nilai *modulus young* yang diperoleh. Semakin tinggi komposisi PVDF dalam larutan cetak, semakin banyak partikel polimer PVDF yang terdistribusi secara lebih teratur dalam larutan cetak dan mempersempit ruang yang terbentuk di antara ikatan polimer PVDF. Hal ini ditunjukkan dengan nilai fluks paling besar sebesar 11.449 pada komposisi 22/78 dengan non pelarut 100% C₂H₅OH.

Permeabilitas membran

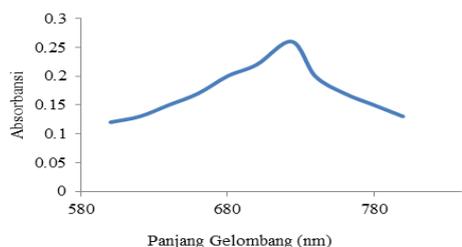


Gambar 1. Grafik Fluks Membran PVDF

Tampak bahwa peningkatan komposisi PVDF dalam larutan cetak akan mengakibatkan penurunan nilai fluks. Bisa dilihat dari nilai fluks yang didapat dari komposisi 18/82 sebesar 2098.82 L/m².jam, 19/81 2076.01 L/m².jam, 20/80 sebesar 2040.40 L/m².jam, 21/79 sebesar 2010.44 L/m².jam, dan 22/78 sebesar 1928.76 L/m².jam. Hal ini disebabkan karena peningkatan kadar PVDF dalam larutan cetak akan mengakibatkan terbentuknya konfigurasi polimer yang terdistribusi secara lebih rapat, dengan tingkat porositas yang lebih rendah. Tingkat kerapatan partikel polimer yang tinggi tersebut, telah menyebabkan gaya dorong yang diperlukan untuk mampu melewati partikel tertentu menembus membran menjadi lebih besar dan kecepatan larutan umpan melewati membran semakin rendah.

Penentuan panjang gelombang maksimum indigo

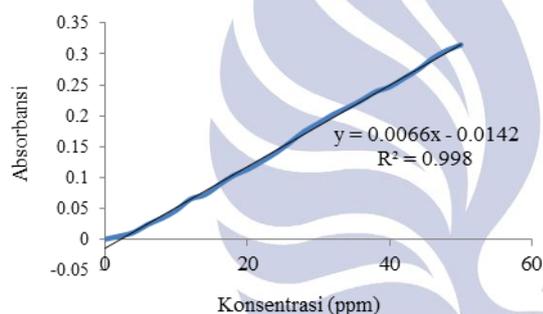
Penentuan panjang gelombang maksimum ini sangat diperlukan untuk mengetahui daerah panjang gelombang dimana pewarna Indigo mampu menyerap radiasi elektromagnetik spesifik secara optimum. Hasil panjang gelombang maksimum ditunjukkan pada gambar 2.



Gambar 2. Kurva panjang gelombang larutan indigo

Kurva kalibrasi

Dari pengukuran absorbansi pada rentang konsentrasi (0-50) ppm, didapatkan persamaan regresi : $y = 0,0066x - 0,0142$ dengan nilai koefisien determinasi (R^2) sebesar 0,998. Nilai R yang mendekati 1 mempunyai arti bahwa persamaan regresi tersebut dihasilkan dari titik-titik yang hampir membentuk garis linier dengan tingkat akurasi 99,8%. Dengan tingkat akurasi tersebut, maka persamaan regresi tersebut dapat digunakan untuk menentukan konsentrasi pewarna Indigo setelah dilewatkan membran melalui nilai absorbansinya.



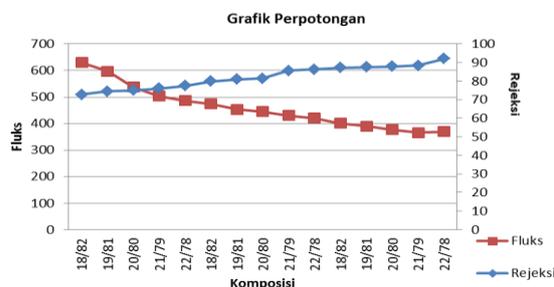
Gambar 3. Kurva kalibrasi larutan indigo

Tabel 2. Nilai rejeksi membran PVDF

Komposisi (b/b)	Non Pelarut	Σ (%)
18/82	100% H ₂ O	72.667
19/81		74.485
20/80		75.090
21/79		76.000
22/78		77.515
18/82	50% H ₂ O/ 50% C ₂ H ₅ OH	79.832
19/81		80.849
20/80		81.455
21/79		85.550
22/78		86.240
18/82	100% C ₂ H ₅ OH	87.097
19/81		87.535
20/80		87.818
21/79		88.424
22/78		92.061

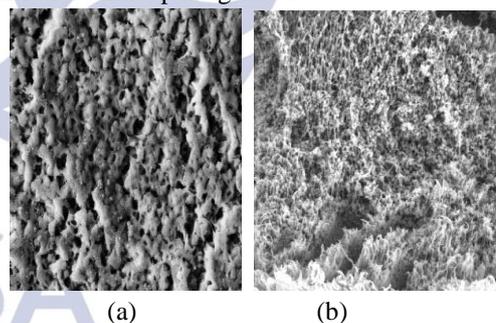
Nilai rejeksi membran terbesar terdapat pada komposisi 22/78 pada non pelarut C₂H₅OH, semakin banyak komposisi PVDF dalam larutan akan semakin meningkatkan jumlah partikel PVDF dan menyebabkan susunan partikel PVDF menjadi rapat sehingga nilai rejeksi membran semakin besar.

Analisa morfologi membran terbaik menggunakan Scanning Electron Microscopy (SEM)



Gambar 4. Kurva Fluks dan Rejeksi membran PVDF

Gambar 4 menunjukkan titik perpotongan antara nilai rejeksi dan fluks yang menunjukkan komposisi membran terbaik yang berada pada komposisi 20/04 dengan non pelarut 100% H₂O. Setelah menentukan membran PVDF terbaik di analisa morfologinya dengan menggunakan Scanning Electron Microscopy (SEM). Hasil SEM bisa dilihat pada gambar 5.



Gambar 5. Hasil SEM (a) permukaan melintang membran PVDF, (b) permukaan membran PVDF

Dari gambar 5 diketahui bahwa membran PVDF merupakan membran ultrafiltrasi yang mempunyai ukuran porinya berkisar antara 0,001 μm – 2 μm . Selain itu, membran mempunyai struktur asimetri dengan tipe kombinasi *sponge* dan *finger pore*.

PENUTUP

Simpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, dapat diambil suatu kesimpulan, Pada pengukuran fluks terdapat pengaruh komposisi larutan cetak (PVDF/NMP) dan non pelarut (H₂O/C₂H₅OH) terhadap permeabilitas

(fluks). Nilai fluks tertinggi dihasilkan oleh membran dengan komposisi 18/82 (%b/b) dengan non pelarut 100% H₂O yaitu sebesar 2098.82 (L/m².jam). Pada pengukuran rejeksi terdapat pengaruh komposisi larutan cetak (PVDF/NMP) dan non pelarut (H₂O/C₂H₅OH) terhadap selektivitas (rejeksi). Nilai rejeksi terbesar dihasilkan oleh membran dengan komposisi 22/78 (%b/b) dengan non pelarut 100% C₂H₅OH pada yaitu sebesar 92.061%.

Pada pembuatan membran PVDF telah dihasilkan membran yang memiliki ukuran pori ultrafiltrasi, dan struktur membran asimetris dengan tipe kombinasi *sponge* dan *finger pore*.

DAFTAR PUSTAKA

- Chatterjee Debabrata, Vidya Rupini Patnam dan Anindita Sikdar. 2008. Kinetics of the decoloration of reactive dyes over visible light-irradiated TiO₂ semiconductor photocatalys. *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 156, hal. 435-441.
- N.A. Hashim., F. Liu., K. Li. 2009. A simplified method for preparation of hydrophilic PVDF membranes from an amphiphilic graft copolymer. *Journal of Membrane Science*. Vol. 345, hal.134–141.
- Fu. Liu., N.A. Hashim., Liu. Yutie., K.Li. 2011. Progress in the Poduction and Modification of PVDF Membranes. *Journal of Membrane Science*. Vol. 375, hal. 1-27.
- Noble, Richard D. and Stern, S. Alexander. 2003. *Membrane Separations Technology : Principles and Applications*. Netherlands: Elsevier Science B.V, hal 138.
- Kim. J.H., Lee. K. W. 1998. Effect of PEG Additive On Membrane Formation By Phase Inversion. *Journal of Membrane Science*. Vol. 138, hal. 153-163.
- Zeng Y, Yang C, *et al.* 2007. Feasibility investigation of oily wastewater treatment by combination of zinc and PAM in coagulation/flocculation. *J. Hazard. Mater.* 147 (3): 991-6.
- Bottino, A., Capannelli, G., Comite, A. 2001. Novel porous poly(vinylidene fluoride) membranes for membrane distillation. *Desalination*. Vol. 183, No.2, hal. 375–382.
- O'Mahony T, Guibal E, Tobin JM. Reactive dye biosorption by *Rhizopus arrhizus* biomass. *Enzyme Microb Technol* 2002;31:456–63.
- Muruganandham, M., Swaminathan, M. Advanced oxidative decolourisation of Reactive Yellow 14 azo dye by UV/TiO₂, UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe²⁺ processes—a comparative study. *Separation and Purification Technology* 48 (2006) 297-303.
- Scott, Keith., Hughes. R. 1996. *Industrial Membrane Separation Technology*. Great Britain: Hartnoll's Ltd. Bodmin.