

## Pengaruh Ion $Al^{3+}$ dalam Larutan Asam Humat terhadap Permeabilitas dan Selektivitas Membran *Polyvinylidene Fluoride*

## The Influence of $Al^{3+}$ Ion in Humic Acid Solution on Permeability and Selectivity of Polyvinylidene fluoride Membrane

Arif Harmadi Wicaksono\*, Nita Kusumawati

Jurusan Kimia, Universitas Negeri Surabaya, Jl. Ketintang, Kota Surabaya, Indonesia

\*The corresponding author: [harmadikun@gmail.com](mailto:harmadikun@gmail.com)

**Abstrak.** Penelitian ini dilakukan untuk mempelajari pengaruh ion  $Al^{3+}$  dalam larutan asam humat yang dipisahkan menggunakan membran *Polyvinylidene fluoride* dan dievaluasi kinerjanya. Kinerja membran yang dievaluasi berupa nilai permeabilitas yang dinyatakan dalam fluks dan nilai selektivitas yang dinyatakan dalam koefisien rejeksi. Seiring dengan masa penggunaan membran, kinerja membran akan mengalami perubahan. Perubahan kinerja membran sangat dipengaruhi oleh kondisi *fouling*. Keberadaan ion bervalensi tiga seperti  $Al^{3+}$  akan mempengaruhi *fouling* pada membran. Jika *fouling* terjadi pada membran maka akan menurunkan nilai permeabilitas dan nilai selektivitas membran maupun sebaliknya. Membran *Polyvinylidene fluoride* pada penelitian ini dipreparasi dengan metode inversi fasa dengan teknik induksi imersi presipitasi. Membran diaplikasikan pada larutan umpan asam humat yang mengandung konsentrasi ion  $Al^{3+}$  bervariasi yaitu 0,03 M, 0,06 M, 0,09 M. Kinerja membran yang dievaluasi berupa nilai permeabilitas dan nilai selektivitas. Nilai permeabilitas membran dievaluasi menggunakan reaktor membran *dead-end* sedangkan nilai selektivitas membran dievaluasi dengan instrument spektrofotometer UV-Vis.

*Kata-kata kunci:* membran, *Polyvinylidene fluoride*, Asam Humat, Ion  $Al^{3+}$

**Abstract.** This study was conducted to evaluate the effect of  $Al^{3+}$  ions in humic acid solutions which were separated using Polyvinylidene fluoride membranes and evaluated for their performance. Membrane performance evaluated in the form of permeability values expressed in flux and selectivity values expressed in the coefficient of rejection. Along with the use of membranes, membrane performance will change. Changes in membrane performance are strongly influenced by fouling conditions. The existence of three-valent ions such as  $Al^{3+}$  will affect fouling on the membrane. If fouling occurs on the membrane it will reduce the permeability and membrane selectivity values and vice versa. Polyvinylidene fluoride membrane in this study was prepared by phase inversion method with precipitation immersion induction technique. The membrane was applied to the humic acid feed solution containing various concentrations of  $Al^{3+}$  ions, that is 0.03 M, 0.06 M, 0.09 M. The membrane performance evaluated was the value of permeability and selectivity value. Membrane permeability values were evaluated using dead-end membrane reactors while membrane selectivity values were evaluated by UV-Vis spectrophotometer instruments.

*Keywords:* membrane, *Polyvinylidene fluoride*, Humic Acid, Ion  $Al^{3+}$

### 1. Pendahuluan

Teknologi membran memiliki peranan penting pada berbagai industri, termasuk di dalamnya industri kimia dan menjadi teknologi yang sangat menjanjikan untuk pengolahan air dan air limbah dikarenakan tingkat efisiensi pemisahan, operasi yang fleksibel dan kualitas air

hasil pemisahan yang tinggi [1][2]. Polyvinylidene fluoride (PVDF) merupakan salah satu jenis material membran yang ideal dikarenakan memiliki ketahanan termal tinggi, ketahanan kimia yang baik dan memiliki kemampuan sangat dalam membentuk membran [3]. Namun demikian, membran PVDF memiliki sifat hidrofobik yang dapat menyebabkan *fouling* ketika memisahkan suatu campuran yang mengandung bahan organik, zat koloid, dan zat biologis [4]. *Fouling* yang terjadi pada membran sangat merugikan karena akan mengurangi umur membran dan meningkatkan biaya operasi dan perawatan membran [14]. Selain dari sifat intristik material membran, *fouling* dapat terjadi karena adanya faktor lain seperti keberadaan Natural Organic Matter (NOM).

Asam humat merupakan Natural organic matter (NOM) yang telah diidentifikasi menjadi penyebab utama terjadinya membran *fouling* sehingga sifat – sifat dari *fouling* asam humat telah banyak dipelajari [5]. Dalam pemisahan asam humat, terjadinya *fouling* disebabkan oleh adanya interaksi antara asam humat dengan membran yaitu pada pori bagian dalam membran ataupun bagian luar pori membran [6]. [7] melaporkan peningkatan konsentrasi asam humat yang memicu pembentukan agregat penyebab *external pore-blocking* dan *cake layer*, yang termasuk jenis *fouling reversibel*. Sementara pada konsentrasi rendah, asam humat membentuk agregat lebih kecil yang memicu *internal pore-blocking*, jenis *fouling* yang sulit diatasi.

Sejumlah besar penelitian mempublikasikan peningkatan *irreversible fouling* oleh asam humat seiring peningkatan konsentrasi kation seperti  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , ataupun  $\text{Mg}^{2+}$  dalam larutan umpan [6][7]. Pada penelitian lain didapatkan hasil yang bertolak belakang, dimana *fouling* HA tidak meningkat dengan adanya peningkatan konsentrasi kation  $\text{Na}^+$  [9]. Pada publikasi lainnya, terdeteksi perubahan signifikan pada *fouling* membran seiring peningkatan konsentrasi  $\text{Ca}^{2+}$  dalam larutan umpan [10]. Namun demikian, [8] melaporkan adanya peningkatan *fouling* pada peningkatan awal konsentrasi kation  $\text{Mg}^{2+}$  (0,001 M & 0,01 M) dan kembali mengalami penurunan ketika konsentrasi kation  $\text{Mg}^{2+}$  semakin meningkat (0,1 M). Hal ini diprediksikan berkaitan erat dengan material polimer dan metode preparasi membran yang berujung pada kesesuaian struktur dan ukuran pori serta interaksi yang terbentuk di antara membran dengan *foulant* (pengotor). Meski *fouling* asam humat telah banyak dievaluasi, perilaku *fouling* asam humat terkontaminasi kation trivalen, seperti  $\text{Al}^{3+}$ , masih sangat jarang diteliti.

Material garam, seperti aluminium (Al) dan besi (Fe), banyak diaplikasikan sebagai koagulan penghilang polutan dengan tingkat efisiensi mencapai 90% [11]. Kedua jenis material garam tersebut dikenal memiliki kinerja adsorpsi cukup baik misalnya pada adsorpsi bahan organik, garam Al mampu mengadsorpsi hingga 0,98 mmol/gram dan garam Fe mampu mengadsorpsi hingga 1,53 mmol/gram [12]. [13] melaporkan bahwa pada pemisahan air ganggang oleh membran *polyvinyl chloride* (PVC), keberadaan kation  $\text{Ca}^{2+}$  dan  $\text{Al}^{3+}$  dapat bertindak sebagai koagulan, dimana  $\text{Al}^{3+}$  menghasilkan efek *fouling* yang lebih lemah pada membran dan nilai fluks lebih tinggi dibandingkan  $\text{Ca}^{2+}$ . Meski demikian, karena jenis larutan umpan memegang peranan penting dalam menentukan pengaruh keberadaan  $\text{Al}^{3+}$  terhadap terjadinya *fouling* pada membran, perlu untuk diteliti lebih lanjut pengaruh keberadaan kation ini pada pemisahan larutan umpan lain, seperti asam humat. Pada penelitian ini akan dilakukan studi pengaruh konsentrasi  $\text{Al}^{3+}$  dalam larutan umpan asam humat terhadap perilaku *fouling* Al-asam humat, yang terukur dari nilai permeabilitas dan selektivitas.

## 2. Bahan dan metode

### 2.1. Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah *Polyvinylidene fluoride* (PVDF) (MW = 354.000 g/mol, Aldrich), *Polyethylene Glycol* (PEG) (BM = 6000G g/mol, PT. Brataco Chemistry), *N-Methyl-2-pyrrolidone* (NMP) ( $\geq 99,7\%$  Sigma Aldrich, BM = 99,13 g/mol), aquades, Asam Humat (90% Sigma Aldrich), Aluminium Chloride ( $\text{AlCl}_3$ ) (99,99% Sigma Aldrich, BM = 133.34 g/mol), kasa (Kasa Husada Indonesia, 254 mesh).

## 2.2. Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah : peralatan gelas (gelas kimia IWAKI Pyrex, Gelas ukur IWAKI Pyrex, labu ukur IWAKI Pyrex, kaca arloji, pipet tetes, pipet volume Glaswerk Wetheim, spatula, dan corong), neraca analitik OHAUS PAJ1003, *magnetic stirrer* NESCO LAB MS-H280-Pro, *casting knife*, bak koagulasi, reaktor membran *dead-end*, Pharmaspec Spektrofotometer UV-Vis, *Scanning Electron Microscopy* (SEM) Zeiss EVO MA1.

## 2.3 Metode

Dalam penelitian ini membran PVDF dipreparasi dengan metode inversi fasa. PVDF, PEG dan NMP ditimbang sesuai dengan perbandingan. PVDF dan PEG yang telah ditimbang kemudian dilarutkan dalam NMP dengan bantuan *magnetic stirrer* dengan temperatur pengadukan 60 °C selama 7 jam. PVDF dan PEG yang telah larut dalam NMP disebut dengan larutan cetak yang kemudian didiamkan selama 18 jam pada temperatur ruang. Larutan cetak yang telah homogen dicetak pada plat kaca yang telah dilapisi dengan kasa menggunakan *casting knife* dengan ketebalan cetak 0,8 mm pada suhu 70 °C dengan waktu pra-imersi 5 menit. Larutan cetak yang telah dicetak kemudian diimersi dalam bak koagulasi yang berisi non-pelarut yaitu 750 mL aquades dengan temperatur imersi 40 °C selama 120 menit. Membran PVDF hasil imersi yang telah memadat kemudian dicuci menggunakan 500 mL aquades selama 1 menit dengan dua kali pengulangan. Membran PVDF padat yang telah dicuci kemudian dikeringkan pada temperatur ruang selama 24 jam.

## 3. Hasil penelitian dan pembahasan

Teknologi membran memiliki peranan penting pada berbagai industri, termasuk di dalamnya industri kimia, dan dapat digunakan pada berbagai aplikasi. Kontrol yang baik terhadap tingkat permeasi spesies kimia spesifik menjadi sifat utama yang mendasari teknologi ini. Khusus pada aplikasi pemisahan, teknologi membran memungkinkan spesi kimia tertentu untuk menembus membran dan menahan spesi yang lain [1]. Membran komersial umumnya terbuat dari material polimer. Untuk menjadi bahan dasar membran, polimer harus menunjukkan stabilitas termal dan kimiawi yang tinggi, serta memiliki kekuatan mekanik yang baik [2]. Salah satu material polimer yang memenuhi kualifikasi ini adalah *Polyvinylidene fluoride* (PVDF). *Polyvinylidene fluoride* merupakan material polimer yang memiliki banyak keunggulan, seperti ketahanan kimia dan stabilitas termal yang tinggi [2]. Permeabilitas dan selektivitas merupakan parameter kinerja membran. Permeabilitas merupakan kemampuan membran dalam menahan spesi kimia tertentu dan melewatkan spesi yang lain. Ukuran permeabilitas dinyatakan sebagai fluks [15]. Fluks didefinisikan dalam persamaan berikut.

$$J = \frac{V}{A.t}$$

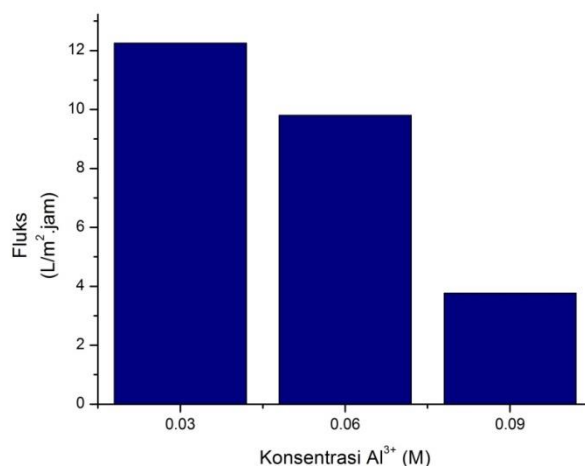
dimana, J adalah air fluks, V adalah volume yang tersaring (L), A adalah luas area membran (m<sup>2</sup>) dan t adalah waktu (h) [15].

Tabel 1. Nilai fluks pada pemisahan Al-asam humat

Konsentrasi (M)	Nilai Fluks (L/m <sup>2</sup> .jam)
0,03	12,252
0,06	9,802
0,09	3,770

Data tabel 1 menunjukkan nilai fluks dari filtrasi asam humat yang memiliki konsentrasi Al<sup>3+</sup> bervariasi. Larutan asam humat yang mengandung Al<sup>3+</sup> dengan konsentrasi 0,03 M

menghasilkan nilai fluks sebesar  $12,252 \text{ L/m}^2 \cdot \text{jam}$  sedangkan pada konsentrasi  $0,06$  dan  $0,09 \text{ M}$  menghasilkan nilai fluks sebesar  $9,802$  dan  $3,770 \text{ L/m}^2 \cdot \text{jam}$ . Keberadaan ion  $\text{Al}^{3+}$  yang semakin meningkat konsentrasinya dalam larutan asam humat menghasilkan nilai fluks yang semakin menurun. Penurunan nilai fluks tersebut mengindikasikan penurunan kinerja dari membran. Hal tersebut disebabkan karena adanya fenomena *fouling* dimana terjadinya penyempitan pori internal membran oleh foulant. Perubahan nilai fluks membran dapat diamati pada grafik yang ada pada gambar 1.

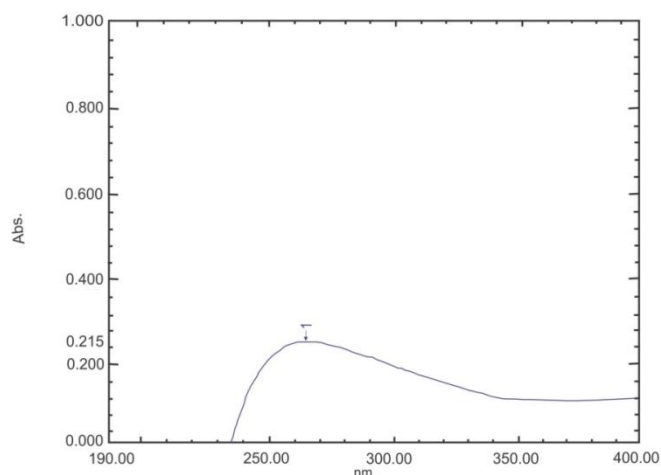


Gambar 1. Grafik perubahan nilai fluks filtrasi Al-asam humat

Selain permeabilitas, kinerja membran juga ditentukan dari selektivitas yang dinyatakan dalam koefisien rejeksi. Koefisien rejeksi membran ditentukan menggunakan persamaan berikut.

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

Dimana  $R$  adalah koefisien rejeksi,  $C_p$  adalah konsentrasi asam humat sesudah pemisahan dan  $C_f$  adalah konsentrasi asam humat sebelum pemisahan. Konsentrasi larutan asam humat sebelum dan sesudah filtrasi ditentukan menggunakan spektrofotometri UV-Vis. Pada penelitian ini telah diukur panjang gelombang maksimum larutan asam humat dimana pengukuran dilakukan pada rentang panjang gelombang  $180 \text{ nm} - 400 \text{ nm}$ . [10] melaporkan bahwa larutan asam humat memiliki serapan maksimum pada panjang gelombang  $254 \text{ nm}$ . Dalam penelitian ini diperoleh panjang gelombang maksimum sebesar  $255 \text{ nm}$  seperti yang ditunjukkan pada gambar 2.

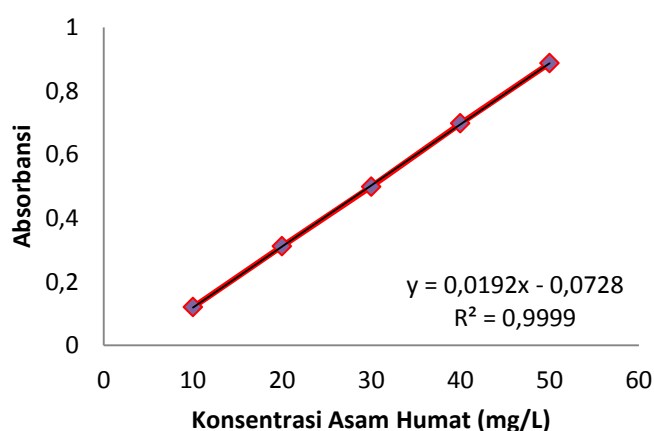


Gambar 2. Kurva panjang gelombang maksimum asam humat

Panjang gelombang maksimum asam humat yang telah diketahui selanjutnya digunakan untuk membuat kurva kalibrasi. Hasil absorbansi kurva kalibrasi dapat dilihat pada tabel 2 dan kurva standar yang diperoleh dapat dilihat pada gambar 3.

Tabel 2 Nilai absorbansi larutan standar asam humat

Konsentrasi Asam humat (ppm)	Absorbansi
10	0,120
20	0,312
30	0,499
40	0,698
50	0,887



Gambar 3. Kurva larutan standar asam humat

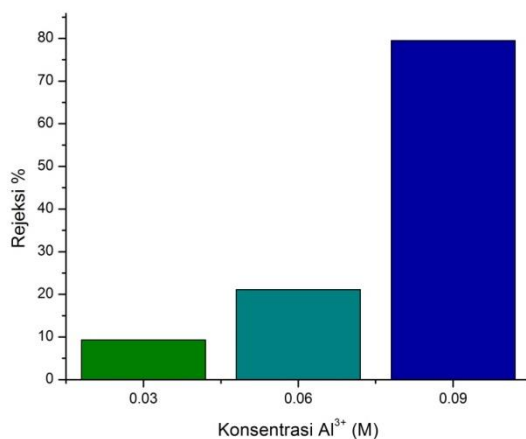
Kurva standar yang ditunjukkan pada gambar 3 memiliki persamaan linier yaitu  $y = 0.0192x - 0.0728$  dan koefisien determinasi ( $R^2$ ) sebesar 0,9999. Persamaan garis linier yang dihasilkan dari kurva kalibrasi tersebut digunakan untuk menentukan konsentrasi larutan asam humat setelah filtrasi yang telah diketahui absorbansinya. Hasil koefisien rejeksi membran ditunjukkan pada tabel 3.

Tabel 3. Koefisien rejeksi pada pemisahan Mg-asam humat

Konsentrasi (M)	Koefisien Rejeksi (%)
0,03	9,3
0,06	21,1
0,09	79,5

Data yang ada pada tabel 3 menunjukkan koefisien rejeksi hasil filtrasi asam humat dengan konsentrasi  $Al^{3+}$  yang bervariasi. Larutan asam humat yang mengandung  $Al^{3+}$  dengan konsentrasi 0,03 M menghasilkan koefisien rejeksi sebesar 9,3 % sedangkan pada konsentrasi 0,06 dan 0,09 M menghasilkan koefisien rejeksi sebesar 21,1 % dan 79,5 %. Hasil tersebut menunjukkan bahwa peningkatan konsentrasi  $Al^{3+}$  pada larutan asam humat akan menghasilkan koefisien rejeksi yang lebih tinggi. Dari hasil koefisien rejeksi membran PVDF dapat diketahui deposisi maksimum oleh asam humat yang mengandung  $Al^{3+}$ . Pada studi ini deposisi maksimum terjadi pada asam humat yang mengandung  $Al^{3+}$  sebesar 0,09 M. Berdasarkan informasi dari

tabel 3 telah dihasilkan grafik koefisien rejeksi membran PVDF pada pemisahan asam humat, grafik koefisien rejeksi ditunjukkan pada gambar 4.



Gambar 4. Grafik koefisien rejeksi pemisahan Al-asam

#### 4. Kesimpulan

Berdasarkan data hasil penelitian yang diperoleh, dapat disimpulkan bahwa :

- Permeabilitas membran PVDF pada filtrasi asam humat yang mengandung Al<sup>3+</sup> nilainya akan mengalami penurunan dengan adanya peningkatan konsentrasi Al<sup>3+</sup> dimana larutan asam humat yang mengandung Al<sup>3+</sup> dengan konsentrasi 0,03 M menghasilkan nilai fluks sebesar 12,252 L/m<sup>2</sup> .jam sedangkan pada konsentrasi 0,06 dan 0,09 M menghasilkan nilai fluks sebesar 9,802 dan 3,770 L/m<sup>2</sup> .jam.
- Selektivitas membran PVDF pada filtrasi asam humat yang mengandung Al<sup>3+</sup> nilainya akan mengalami peningkatan dengan adanya peningkatan konsentrasi Al<sup>3+</sup> dimana larutan asam humat yang mengandung Al<sup>3+</sup> dengan konsentrasi 0,03 M menghasilkan koefisien rejeksi sebesar 9,3 % sedangkan pada konsentrasi 0,06 dan 0,09 M menghasilkan koefisien rejeksi sebesar 21,1 % dan 79,5 %.

#### Ucapan terimakasih

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Riset Merah Putih Jurusan Kimia, FMIPA UNESA yang banyak membantu dalam melakukan penelitian ini dan Univeritas Negeri Surabaya yang telah memberikan kesempatan dan dukungan dalam pelaksanaannya.

#### Daftar pustaka

- [1] Baker, R. W. 2004. *Membrane Technology And Applications*. West Sussex : John Wiley & Sons Ltd
- [2] Wang, L. K., Chen, J. P., Hung, Y. T. and Shammass, N. K. 2011. *Membrane and Desalination Technologies*. New York : Humana Press.
- [3] Wang, Z., Ma, J., Tang, C.Y., Kimura, K., Wang, Q., Han, X. 2014. Membrane Cleaning In Membrane Bioreactors: a review. *J.Membr.Sci.* 468: 276–307.
- [4] Boributh, S., Chanachai, A. & Jiraratananon, R. 2009. Modification of PVDF membrane by chitosan solution for reducing protein fouling. *Journal of Membrane Science*. 342 : pp 97–104.
- [5] Schafer, A.I., Fane, A.G. and Waite, T. 1998. Nanofiltration of natural organic matter: removal, fouling and the influence of multivalent ion. *Desalination*. 118 : pp 109–122.
- [6] Costa, A.R., Pinho, M.N.D., Elimelech, M. 2006. Mechanisms of colloidal natural organic matter fouling in ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*. 281: 716–725.

- 
- [7] Esfahani, M.R., Stretz, H.A. & Wells, M.J.M. 2015. Comparing humic acid and protein fouling on polysulfone ultrafiltration membranes: Adsorption and reversibility. *Journal of Water Process Engineering*. 6 : pp 83-92.
- [8] Miao, R., Wang, L., Deng, D., Li, S., Wang, J., Liu, T., Zhu, M., Lv, Yongtao. 2017. Evaluating the effects of sodium and magnesium on the interaction processes of humic acid and ultrafiltration membrane surfaces. *Journal Of Membrane Science*. 526: pp 131-137.
- [9] Li, Li Q.L. and Elimelech, M. 2004. Organic fouling and chemical cleaning of nanofiltration membranes: measurements and mechanisms. *Environ. Sci. Technol.* 38: 4683–4693.
- [10] Katsoufidou, K., Yiantsios, S.G., Karabelas, A.J. 2008. An experimental study of UF membrane fouling by humic acid and sodium alginate solutions: the effect of backwashing on flux recovery. *Desalination*. 220 : pp 214–227.
- [11] Ang, W.L., Mohammad, A.W., Teow, Y.H., Benamor, A., Hilal, N., 2015. Hybrid chitosan/FeCl<sub>3</sub> coagulation-membrane process: performance evaluation and membrane fouling study in removing natural organic matter. *Sep. Purif. Technol.* 152, 23-31.
- [12] Borggaard, O. K., Raben-Lange, B., Gimsing, A. L., & Strobel, B. W. 2005. Influence of humic substances on phosphate adsorption by aluminium and iron oxides. *Geoderma*, 127(3-4), 270–279.
- [13] Zhang, M., Peng, W., Chen, J., He, Y., Ding, L., Wang, A., Lin, H., Hong, H., Zhang, Y., Yu, H. 2013. A new insight into membrane fouling mechanism in submerged membrane bioreactor: Osmotic pressure during cake layer filtration. *Water Res.* 47 : pp 2777-2786.
- [14] Kimura, I., Nakayama, Y., Konishi, M., Kobayashi, T., Mori, M., Ito, M. 2010. Neuferricin, a novel extracellular heme-binding protein, promotes neurogenesis. *J. Neurochem.* 112: pp 1156–1167.
- [15] Wenten IG. 1999. *Teknologi Membran Industrial*. Bandung: Teknik Kimia ITB.