

Pengolahan Limbah Cair Industri Petroleum Menggunakan Membran Komposit PVDF/Karbon Aktif/TiO₂

Sri Martini^{a,*}, Marhaini^a, Khairil Iksani^a, Elfidiah^a^a Program Studi Pascasarjana, Teknik Kimia, Universitas Muhammadiyah Palembang, 13 Ulu Palembang, Indonesia

INFO ARTIKEL

Riwayat Artikel:

Diterima 28 September 2025

Diterima setelah direvisi 26 Oktober 2025

Disetujui 26 Oktober 2025

Kata kunci:

Membran komposit

Limbah Cair Industri

Karbon aktif

Abstract- Petroleum industry generates substantial volume of wastewater. It requires effective treatment strategies to avoid serious environmental problems. In this research, a composite membrane was engineered using polyvinylidene fluoride (PVDF), activated carbon (AC) derived from cassava peel, and TiO₂, aimed at treating untreated petroleum refinery wastewater characterized by high concentrations of both organic and inorganic contaminants. Specifically, membranes were fabricated with varying AC/TiO₂ loadings of 0, 1, 2, and 3% to evaluate the influence of composite composition on permeate quality. Experimental findings revealed that the membrane incorporating 3% of AC/TiO₂ exhibited superior performance compared to the other formulations. At this ratio, the membrane achieved removal efficiencies up to 40% for BOD₅, 40% for COD, 80% for oil and grease, 69% for sulfida and 60% for amonia. These outcomes highlight the potential of composite membranes as a viable treatment technology for industrial effluents. Nevertheless, future investigations are recommended to explore the integration of such composite membranes with complementary treatment processes, with the objective of extending membrane durability and enhancing permeate quality.

Intisari- Industri perminyakan menghasilkan limbah cair berminyak dalam jumlah yang signifikan. Hal ini memerlukan strategi pengolahan yang efektif untuk menghindari permasalahan terkait lingkungan. Dalam penelitian ini, dikembangkan membran komposit berbahan dasar polyvinylidene fluoride (PVDF), karbon aktif (AC) dari kulit singkong, serta TiO₂, yang ditujukan untuk mengolah limbah cair kilang minyak mentah dengan kandungan pencemar organik dan anorganik yang tinggi. Dalam penelitian ini, membran difabrikasi dengan variasi konsentrasi AC/TiO₂ sebesar 0, 1, 2, dan 3% untuk mengevaluasi pengaruh komposisi komposit terhadap kualitas permeat. Hasil penelitian menunjukkan bahwa membran dengan penambahan AC/TiO₂ sebesar 3% memberikan kinerja paling optimal. Pada rasio tersebut, efisiensi penyisihan mencapai lebih dari 40% for BOD₅, 40% for COD, 80% for oil and grease, 69% for sulfida and 60% for amonia. Dengan demikian, membran komposit berpotensi menjadi alternatif yang andal untuk pengolahan limbah cair industri. penelitian lanjutan diharapkan dapat lebih mengeksplorasi integrasi membran komposit dengan teknik pengolahan lain untuk memperpanjang umur membran sekaligus meningkatkan kualitas limbah cair.

1. Pendahuluan

Industri pengilangan minyak bumi memerlukan volume air yang besar untuk menunjang proses operasional, sehingga limbah cair yang dihasilkan memiliki kandungan senyawa pengotor pada konsentrasi tinggi [1]. Untuk mencegah dampak negatif terhadap lingkungan, limbah tersebut harus diolah sebelum dibuang ke ekosistem terbuka. Limbah pengilangan minyak bumi (*Petroleum Refinery Wastewater*) yang tidak diolah masih mengandung senyawa organik dan anorganik toksik, yang merugikan kesehatan manusia dan kelestarian lingkungan hidup [2-3]. Berbagai pendekatan telah dikembangkan untuk meningkatkan kualitas limbah, termasuk teknik biologis, flotation udara terlarut, adsorpsi, dan skimming, serta metode kimiawi seperti koagulasi, flokulasi, dan proses oksidasi lanjut [2].

Meskipun demikian, teknik-teknik konvensional tersebut masih menghadapi sejumlah keterbatasan, antara lain proses pasca-pengolahan

yang cukup kompleks, efisiensi yang relatif rendah, konsumsi bahan kimia dalam jumlah besar, waktu reaksi yang panjang, serta kebutuhan ruang untuk instalasi pengolahan. Salah satu teknik pengolahan limbah yang efektif dan efisien adalah proses adsorpsi, terutama pemanfaatan adsorpsi berbasis material ramah lingkungan yang makin meningkat dewasa ini. Material organik berbiaya rendah tersebut berpotensi menjadi alternatif terhadap karbon aktif komersial yang relatif mahal [4 - 6].

Selain itu, dalam beberapa dekade ini, salah satu teknik unggulan dalam pengolahan limbah cair adalah filtrasi membran. Teknologi membran memiliki sejumlah kelebihan, seperti kualitas permeat yang tinggi, rancangan peralatan yang sederhana, serta operasi yang relatif mudah. Akan tetapi, tantangan utama dalam teknologi ini adalah *fouling* membran, yang berimplikasi pada penurunan fluks *permeate* dan meningkatnya biaya operasional akibat kebutuhan regenerasi membran. Beberapa jenis membran yang umum diaplikasikan pada pengolahan limbah industri mencakup membran ultrafiltrasi (UF) dan mikrofiltrasi

* Corresponding Author:

E-mail: srilmartini79@gmail.com (Sri Martini)

(MF) yang umumnya diproduksi dari polimer, seperti selulosa asetat (CA), poliviniliden fluorida (PVDF), polisulfon (PS), dan polipropilena (PP) [7].

Upaya untuk meningkatkan kinerja membran sekaligus menekan laju fouling dapat dilakukan melalui beberapa teknik, yaitu penerapan sistem pra-perlakuan (pre-treatment), sistem hibrida, maupun modifikasi material membran dengan penambahan aditif tertentu. Sebagai contoh, penelitian yang membandingkan membran nanopori tunggal dengan sistem terintegrasi adsorpsi/membran nanopori menunjukkan bahwa perlakuan tunggal kurang efektif dibandingkan sistem terintegrasi dalam menurunkan konsentrasi COD dan TOC [8]. Kendati demikian, penggabungan pra-perlakuan dan pengolahan utama dalam satu sistem masih menjadi tantangan, karena kompatibilitas antarproses harus dipastikan. Dalam konteks limbah berminyak dengan beban polutan organik dan anorganik yang tinggi, beberapa penelitian berfokus pada rekayasa membran dengan aditif seperti grafit, ZnO, serta logam atau mineral tertentu untuk meningkatkan efisiensi sekaligus mengurangi fouling [9].

Meskipun perkembangan penelitian diarahkan pada peningkatan kinerja membran, studi literatur menunjukkan bahwa kajian mengenai pengembangan membran komposit polimerik dengan penambahan aditif berbasis limbah biomassa, seperti karbon aktif berbasis limbah hasil pertanian dan berbagai tanaman yang dikombinasi dengan partikel fotokatalitik, masih sangat terbatas. Selain itu, studi yang secara komprehensif meneliti pengaruh variasi rasio membran komposit terhadap aspek-aspek spesifik performa membran juga perlu ditingkatkan dan dieksplorasi lebih banyak.

Berdasarkan uraian tersebut, maka dalam penelitian ini, dilakukan terobosan dengan membuat membran komposit menggunakan polimer PVDF, karbon aktif atau *activated carbon* (AC) berbahan dasar biomassa singkong serta TiO₂. Selain itu, penelitian juga dilakukan untuk menganalisis pengaruh variasi rasio AC dan TiO₂ dalam pembuatan membran komposit terhadap karakteristik atau kualitas limbah cair.

2. Bahan dan Metodologi

2.1. Bahan dan peralatan

Limbah cair diperoleh dari kolam pengolahan limbah PT. Pertamina EP Asset 1 Field Pendopo di Kabupaten PALI, Propinsi Sumatera Selatan. Selanjutnya dilakukan uji kualitas air limbah antara lain : BOD₅ (metode uji *Winkler*), COD (metode uji spektrofotometri), Minyak & Lemak (metode uji gravimetri), Sulfida terlarut (metode uji *methylene blue*), Amonia (metode uji fenat). Sebelum dilakukan analisis, sampel terlebih dahulu disaring untuk menghilangkan partikel tersuspensi berukuran lebih dari 1 mm. Larutan HCl 0,1 M dan NaOH 0,1 M digunakan untuk penyesuaian pH. Titanium oksida (TiO₂), N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), Titanium Tetra Isoproposida (TTIP), PVDF, NH₄Cl, aquades (H₂O) [10 – 11], serta kulit singkong sebagai karbon aktif. Analisis konsentrasi BOD₅, COD, dan minyak dilakukan menggunakan spektrofotometer UV-VIS Varian Cary 50. Selain itu, peralatan laboratorium yang digunakan meliputi oven Carbolite PN60, pH meter Eutech, furnace Carbolite AAF

2.2. Preparasi karbon aktif

Kulit singkong yang telah dikeringkan, ditempatkan dalam beberapa cawan porselin dan ditutup dengan aluminium foil. Kulit singkong kemudian dimasukkan dalam furnace pada suhu 500°C selama 1 jam, dengan pertimbangan aspek ekonomis dan teknis, dimana bahwa pada kisaran temperatur tersebut, proses karbonisasi pada material organik dapat berlangsung dengan baik dan memiliki kadar karbon tinggi [5]. Arang yang terbentuk dikeluarkan dari *furnace* dan didinginkan dalam deksikator. Arang yang diperoleh digerus kemudian diayak dengan ukuran lolos 100 mesh. Selanjutnya, proses aktivasi dilakukan, dimana arang dengan ukuran 100 mesh dimasukkan kedalam Erlenmeyer 1000 ml dan ditambahkan H₂SO₄ 0,1 N sampai arang terendam semua, kemudian didiamkan selama 24 jam. Arang kemudian dinetralkan dengan aquades dan HCl hingga air hasil pencucian pH 7. Arang aktif kemudian dikeringkan dalam oven dengan suhu 110°C.

2.3. Preparasi membran komposit

Sintesis Fotokatalis Komposit TiO₂-Karbon Aktif kulit Singkong dimulai dengan mereaksikan 150 ml larutan serbuk kulit singkong yang telah diaktifkan dengan 300 gram sol Tetanium Tetra Isopropoksida (TTIP) kemudian diaduk dengan stirrer secara perlahan-lahan selama 24 jam pada temperatur kamar sehingga terbentuk suspensi nanopartikel. Suspensi disonikasi selama 30 menit. Selanjutnya diuapkan hingga bebas air dan dikalsinasi pada suhu 500°C selama 2 jam.

Pembuatan membran diawali dengan mempersiapkan larutan blending karbon aktif 2 %. Melarutkan 4 gram karbon aktif kedalam larutan 200 mL asam asetat, lalu diaduk menggunakan magnetik stirrer selama 2 jam hingga homogen. PVDF dilarutkan dalam N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), kemudian ditambahkan aditif NH₄Cl dan karbon aktif dengan perbandingan yang telah ditentukan. Campuran bahan membran tersebut selanjutnya diaduk dengan magnetik stirrer pada temperatur 40°C hingga homogen selama 15 menit. Larutan tersebut lalu dicetak dengan menggunakan cawan petri dan kemudian direndam dalam bak koagulasi yang berisi campuran aquades. Setelah membran dicetak, lalu di aplikasikan pada sampel limbah yang telah dipersiapkan.



Gambar 1. Proses Pengeringan Singkong



Gambar 2. Proses Aktifasi Singkong Yang Telah Dikarbonisasi



Gambar 3. Membran Komposit



Gambar 4. Proses Filtrasi Limbah Pada Membrane Komposit

3. Hasil dan Pembahasan

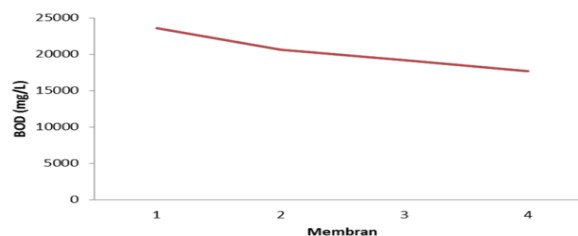
Hasil penelitian terhadap perubahan nilai konsentrasi parameter terpilih yaitu BOD₅, COD, minyak lemak, sulfida dan amonia dalam limbah cair petroleum terhadap komposisi membrane komposit diuraikan secara komprehensif pada bagian ini. Rasio bahan yang digunakan dalam pembuatan membran komposit adalah sebagai berikut:

- Membrane 1 = komposisi membran PVDF/NH₄Cl/NPM/Karbon aktif +sintesis TiO₂ (15/0/85/0)
- Membrane 2 = komposisi membran PVDF/NH₄Cl/NPM/Karbon aktif +sintesis TiO₂ (13/1/85/1)
- Membran 3 = komposisi membran PVDF/NH₄Cl/NPM/Karbon aktif +sintesis TiO₂ (11/2/85/2)
- Membran 4 = komposisi membran PVDF/NH₄Cl/NPM/Karbon aktif +sintesis TiO₂ (9/3/85/3)

Membran 1, 2, 3, dan 4 mengacu pada komposisi komposit yang selanjutnya menjadi keterangan pada gambar grafik hubungan kadar polutan dengan ratio komposisi membran komposit.

3.1 BOD₅ (mg/L)

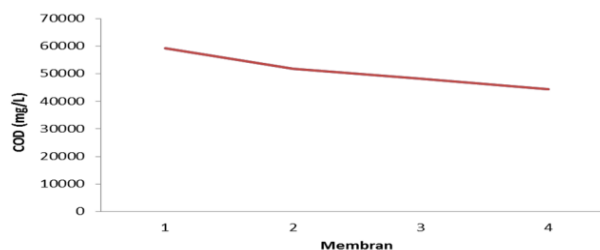
Selektivitas merupakan kemampuan membran untuk menahan atau merejeksi suatu materi. Dalam hal pengolahan limbah, aplikasi membrane diharapkan dapat merejeksi atau menyaring polutan tertentu yang menjadi target. Dalam penelitian ini, salah satu tolok ukur kinerja membran PVDF yang dibuat, ditentukan dari kemampuan filtrasinya terhadap kadar BOD₅. Hasil eksperimen terhadap pengaruh perubahan nilai BOD₅ terhadap ratio materi penyusun membrane, dipaparkan pada Gambar 5. Gambar tersebut menunjukkan kadar BOD₅ sebelum dilakukan penyerapan adalah 29500 mg/L, dan setelah dilakukan filtrasi membran, maka terjadi penurunan kadar BOD₅, dimana pada membran tanpa penambahan sintesis serbuk kulit singkong, nilainya menjadi 23600 mg/L (20 %), lalu pada membran 2, terjadi penurunan menjadi 20650 mg/L (30%), membrane 3 menunjukkan nilai BOD yaitu 9175 mg/L (35 %) dan pada membran 4 terjadi penurunan lebih baik yaitu menjadi 17700 mg/L (40%). Membran menunjukkan aktivitas fotokatalitik yang cukup efektif dengan adanya penurunan konsentrasi BOD₅. Dapat disimpulkan bahwa kinerja membrane dalam proses filtrasi meningkat ketika terjadi penambahan aditif yang sesuai [10 – 12].



Gambar 5. Hubungan Kadar BOD₅ Terhadap Rasio Membran Komposit

3.2 COD (mg/L)

Perubahan kualitas limbah dalam kategori konsentrasi COD sebelum dan sesudah proses filtrasi, ditunjukkan melalui Gambar 6.



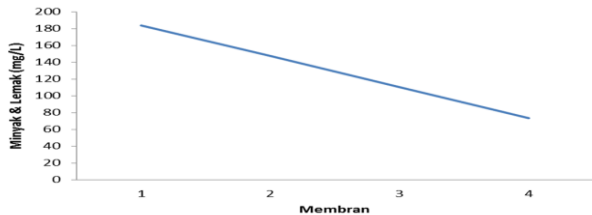
Gambar 6. Hubungan Kadar COD Terhadap Rasio Membran Komposit

Berdasarkan gambar tersebut, kadar COD pada limbah cair petroleum sebelum dilakukan filtrasi atau penyaringan menggunakan membran komposit adalah 74102 mg/L. Setelah perlakuan, terjadi penurunan kadar COD pada membran 1 menjadi 59281,6 mg/L (20%), pada membran 2, terjadi penurunan 51871,4 mg/L (30 %). Sedangkan pada membran 3, penurunan menjadi 48166,3 mg/L (35%) dan dilanjutkan pada membran 4,

konsentrasi COD menjadi 44461,2 mg/L atau mencapai nilai penurunan sebesar 40%.

3.3 Minyak dan lemak (mg/L)

Gambar 7 menunjukkan hubungan perubahan konsentrasi minyak dan lemak dalam limbah cair petroleum sebelum dan sesudah pengaplikasian proses filtrasi membran komposit.

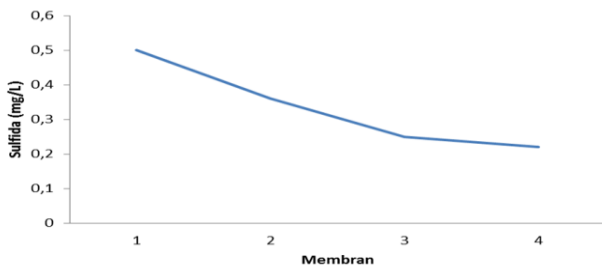


Gambar 7. Hubungan Kadar Minyak Lemak Terhadap Rasio Membran Komposit

Berdasarkan Gambar 7, diketahui bahwa sebelum dilakukan filtrasi membran, nilai konsentrasi minyak dan lemak adalah 368 mg/L, dan setelah dilakukan filtrasi membrane komposit, maka terjadi penurunan kadar minyak dan lemak pada membran 1, yaitu menjadi 184 mg/L (50%). Membran 2 menghasilkan penurunan lebih tinggi yaitu menjadi 147,2 mg/L (60 %). Seterusnya pada membran 3 dan 4, nilai penurunan semakin baik, yaitu 110,4 mg/L (70%) dan 73,6 mg/L (80%).

3.4 Sulfida (mg/L)

Limbah cair petroleum juga mengandung polutan sulfida. Walaupun dalam konsentrasi yang lebih rendah dibanding polutan lainnya yang menjadi parameter pengolahan limbah dalam penelitian ini, namun penurunan konsentrasi sulfide dalam limbah cair turut menyelamatkan lingkungan saat limbah tersebut dibuang di pembuangan limbah akhir lingkungan terbuka. Efektifitas membrane komposit terkait penurunan kadar sulfide dalam limbah, ditunjukkan pada Gambar 8.

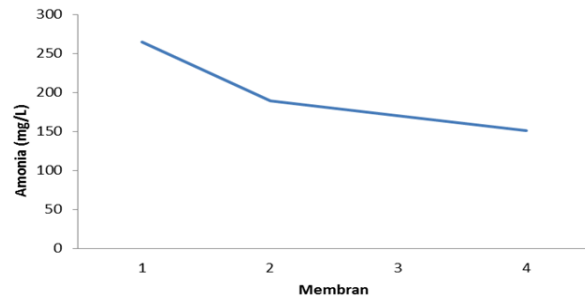


Gambar 8. Hubungan Kadar Sulfida Terhadap Rasio Membran Komposit

Pada Gambar 8, kadar awal sulfida dalam limbah mentah sebelum proses filtrasi membran adalah 0,72 mg/L, lalu setelah dilakukan filtrasi, maka terjadi penurunan kadar Sulfida. Membran 1 memberikan penurunan nilai kandungan sulfida menjadi 0,50 mg/L (30,56 %), lalu pada membran 2, terjadi penurunan menjadi 0,36 mg/L (50 %). Pada limbah hasil filtrasi membran 3, nilai sulfida adalah 0,25 mg/L (65,28 %). Akhirnya, penurunan tertinggi terjadi pada membran 4, yaitu sebesar 69,44%, dimana konsentrasi sulfida menjadi 0,22 mg/L.

3.5 Amonia (mg/L)

Hubungan perubahan konsentrasi amonia pada limbah sebelum dan selama proses filtrasi dideskripsikan dalam gambar 9.



Gambar 9. Hubungan kadar amonia dan membran

Pada Gambar 9, nilai awal konsentrasi amonia adalah 379 mg/L. Setelah dilakukan proses filtrasi menggunakan membran komposit, terjadi penurunan kadar amonia dalam limbah, termasuk pada membran komposit tanpa penambahan sintesis serbuk kulit singkong (membran 1), yang menjadi 265 mg/L (30,08 %). Membran 2, menghasilkan penurunan sebesar 50% atau menjadi 189,5 mg/L. Selanjutnya membran 3 mengalami penurunan sebesar 55% yaitu menjadi 170,55 mg/L. Penurunan tertinggi yaitu sebesar 60% dengan nilai ammonia menjadi 151,6 mg/L didapat dari kinerja membran 4.

Berdasarkan hasil penelitian yang dideskripsikan melalui pemaparan pada Gambar 5 - 9, membran komposit yang dibuat telah menunjukkan kemampuan yang kompetitif dalam menurunkan parameter polutan yang umum terdapat dalam limbah industri termasuk BODs, COD, minyak lemak, sulfide dan amonia secara simultan. Efektifitasnya meningkat saat material tambahan yang kompatibel seperti AC/TiO₂ digunakan dalam proses pembuatan membran. Hal ini disebabkan oleh peran aditif tersebut dalam mengurangi fouling membran sekaligus meningkatkan kualitas limbah hasil filtrasi atau permeat. Senyawa yang memiliki sifat fotokatalitik, termasuk TiO₂, mampu menjalankan mekanisme self-cleaning. Mekanisme ini berhubungan langsung dengan efek *antifouling* dengan cara membatasi atau meminimalisasi kontak langsung beberapa polutan termasuk lemak minyak, sulfida, amonia dan lain-lain pada permukaan membran. Sementara itu, karbon aktif berkontribusi terhadap kinerja membran melalui mekanisme adsorpsi awal terhadap partikel polutan pada situs pori aktif yang dimilikinya, sehingga meningkatkan dan membantu kinerja membran dalam proses filtrasi [9 - 12].

4. Simpulan

Penambahan aditif serbuk kulit singkong yang disintesis dan TiO₂ pada membran PVDF memberikan pengaruh yang positif terhadap peningkatan kemampuan filtrasi membran. Dalam penelitian ini, penambahan serbuk kulit singkong yang di sintesis oleh TiO₂ dengan variasi konsentrasi 0%; 1%; 2%; 3%; menunjukkan bahwa serbuk kulit singkong yang disintesis dengan aditif TiO₂ menghasilkan kinerja yang lebih optimal, terutama dalam meningkatkan kualitas limbah cair, termasuk pada pengukuran kualitas limbah. Pada semua parameter pengujian di penelitian ini, yaitu BODs, COD, lemak minyak, sulfida dan amonia, terjadi penurunan nilai konsentrasi polutan sesudah proses filtrasi, terutama pada membran 4 yang

memiliki persentase ratio komposisi membran PVDF/NH₄Cl/NPM/Karbon aktif sintesis TiO₂ sebesar 9:3:85:3.

Referensi

- [1] D. al deen A. Aljuboury and F. Shaik, "Assessment of TiO₂/ZnO/H₂O₂ Photocatalyst to treat wastewater from oil refinery within visible light circumstances," *South African J. Chem. Eng.*, vol. 35, pp. 69–77, 2021.
- [2] M. Jain, A. Majumder, P. S. Ghosal, and A. K. Gupta, "A review on treatment of petroleum refinery and petrochemical plant wastewater: A special emphasis on constructed wetlands," *Journal of Environmental Management*, vol. 272. Academic Press, p. 111057, Oct. 15, 2020.
- [3] B. Singh and P. Kumar, "Journal of Water Process Engineering Pre-treatment of petroleum refinery wastewater by coagulation and flocculation using mixed coagulant : Optimization of process parameters using response surface methodology (RSM)," *J. Water Process Eng.*, vol. 36, p. 101317, April 2020.
- [4] S. Martini, H. M. Ang, and H. Znad, "Integrated Ultrafiltration Membrane Unit for Efficient Petroleum Refinery Effluent Treatment," *Clean - Soil, Air, Water*, vol. 45, no. 2, 2017.
- [5] S. Martini, S. Afroze, and K. Ahmad Roni, "Modified eucalyptus bark as a sorbent for simultaneous removal of COD, oil, and Cr(III) from industrial wastewater," *Alexandria Eng. J.*, vol. 59, no. 3, pp. 1637–1648, 2020.
- [6] S. Martini and H. M. Ang, "Hybrid TiO₂/UV/PVDF ultrafiltration membrane for raw canola oil wastewater treatment," *Desalin. Water Treat.*, vol. 148, 2019.
- [7] N. U. Barambu, M. R. Bilad, M. A. Bustam, K. A. Kurnia, M. H. D. Othman, and N. A. H. M. Nordin, "Development of membrane material for oily wastewater treatment: A review," *Ain Shams Eng. J.*, no. 10.1016, 2020.
- [8] M. V. Sarfaraz, E. Ahmadpour, A. Salahi, F. Rekabdar, and B. Mirza, "Experimental investigation and modeling hybrid nanoporous membrane process for industrial oily wastewater treatment," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 90, no. 10, pp. 1642–1651, 2012.
- [8] M. Padaki et al., "Membrane technology enhancement in oil-water separation. A review," *Desalination*, vol. 357, pp. 197–207, 2015.
- [9] C. Li, W. Sun, Z. Lu, X. Ao, and S. Li, "Ceramic nanocomposite membranes and membrane fouling: A review," *Water Res.*, vol. 175, p. 115674, 2020.
- [10] Q. Liu, S. Huang, Y. Zhang, and S. Zhao, "Comparing the antifouling effects of activated carbon and TiO₂ in ultrafiltration membrane development," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 515, pp. 109–118, 2018.
- [11] D.-M. Wang and J.-Y. Lai, "Recent advances in preparation and morphology control of polymeric membranes formed by nonsolvent induced phase separation," *Curr. Opin. Chem. Eng.*, vol. 2, no. 2, pp. 229–237, 2013.
- [12] K. Suresh, G. Pugazhenthii, and R. Uppaluri, "Preparation and characterization of hydrothermally engineered TiO₂-fly ash composite membrane," *Front. Chem. Sci. Eng.*, vol. 11, no. 2, pp. 266–279, 2017.