

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Waktu dan Lokasi Penelitian

Penelitian ini terdiri dari tahap sintesis, karakteristik, dan pengujian kinerja. Penelitian dilaksanakan di Laboratorium Riset Kimia FPMIPA B, Universitas Pendidikan Indonesia. Untuk tahap karakterisasi (*FTIR* dan uji tarik) dan kinerja (ion garam AAS dan *release* ion Cu^{2+}) menggunakan fasilitas di institusi lain (Greenlabs, Balai Besar Standardisasi dan Pelayanan Jasa Industri Tekstil, dan Laboratorium Sentral Universitas Padjadjaran). Waktu penelitian dimulai dari bulan Februari hingga Agustus 2024.

3.2 Alat dan Bahan

3.2.1 Alat

a. Sintesis Membran Nanofiltrasi PVDF/PVP/CuO-NPs

Alat-alat yang digunakan pada tahap sintesis berupa gelas kimia (ukuran 100, 200 mL, 250 mL, 500 mL), gelas ukur (ukuran 10 mL dan 100 mL), kaca arloji, batang pengaduk, spatula, pH meter, botol semprot, *magnetic stirrer*, *magnetic bar*, kertas saring, neraca analitik, corong kaca, alat casting membran (pelat kaca, *roller tube*), *muffle furnace*, desikator, baki, termometer, pipet tetes, mikropipet (1000 μL), sonikator, oven, dan botol vial.

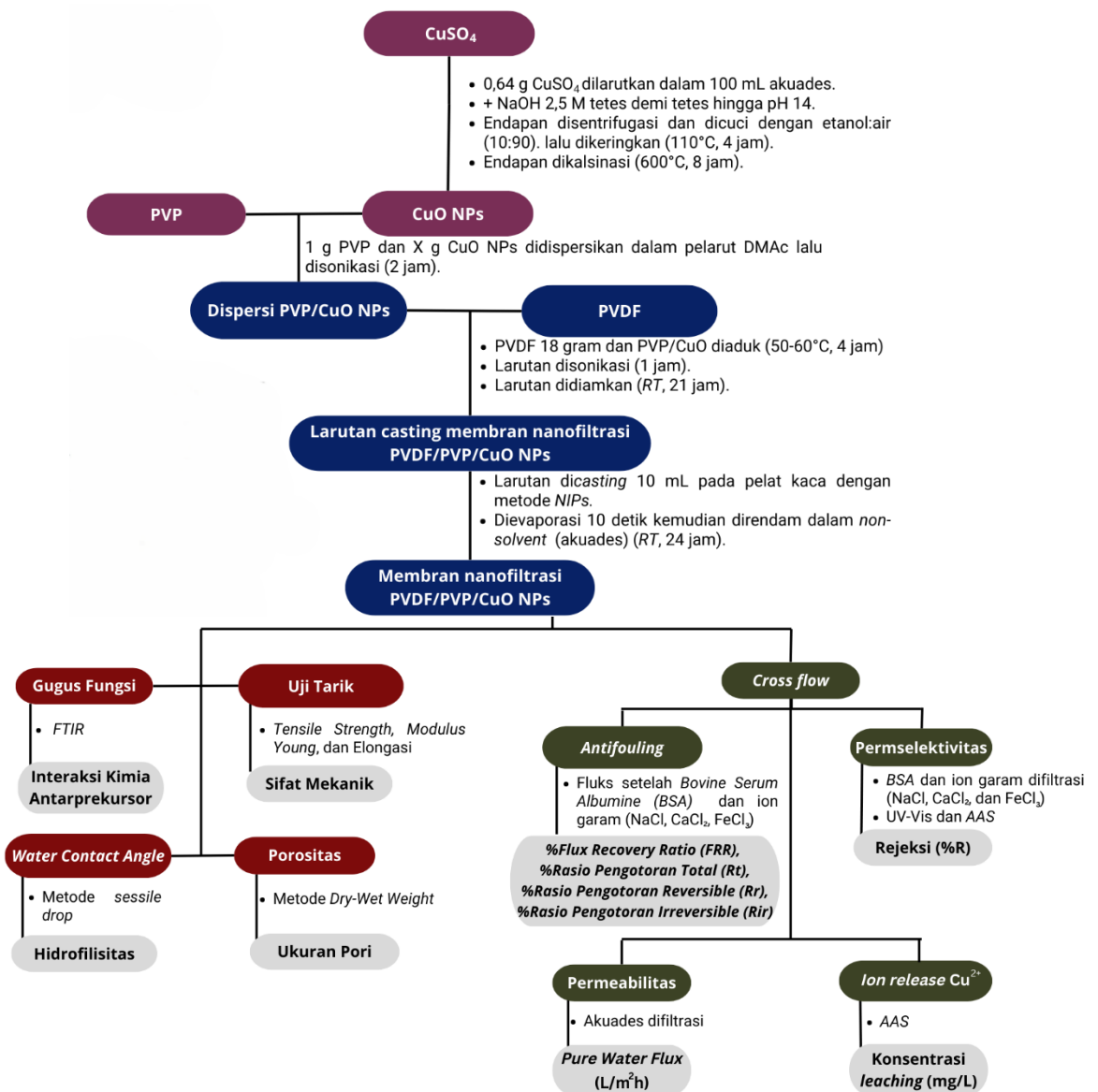
b. Karakterisasi dan Pengujian Kinerja Membran Nanofiltrasi PVDF/PVP/CuO-NPs

Karakterisasi dan pengujian kinerja membran nanofiltrasi PVDF/PVP/CuO-NPs dilakukan menggunakan beberapa instrumentasi, yaitu mikrometer *digital* (Mitutoyo), *FTIR* (Bruker Alpha II), pH meter, set alat *tensile strength* (Textechno H. Stein 41066 Moenchengladbach Textechno Favigraph), set alat *sessile drop* (tripod, kamera, *water pass*, lampu, selotip, papan hitam), set alat pengujian porositas, *syringe*, sonikator, set alat filtrasi (set *crossflow*), *magnetic stirrer*, *hot plate*, spektrofotometer UV-Vis, *Particle Size Analyzer* (PSA), dan *Atomic Absorption Spectroscopy* (AAS).

3.2.2 Bahan

Poly (vinylidene fluoride) (PVDF), *N,N*-Dimethylacetamide (DMAc, >99.5%), tembaga (II) sulfat anhidrat (CuSO_4), *Poly (vinylpyrrolidone)* (PVP), *Bovine Serum Albumine* (BSA), Natrium Hidroksida (NaOH), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), akuades, akuabides, Natrium Klorida (NaCl), Kalsium Klorida (CaCl_2), dan Besi(III) Klorida (FeCl_3).

3.3 Tahap Penelitian



Gambar 3.1. Diagram Alir Penelitian

3.4 Prosedur Penelitian

Prosedur penelitian terbagi menjadi tiga tahap, yaitu proses sintesis, karakterisasi, dan uji kinerja membran nanofiltrasi PVDF/PVP/CuO-NPs.

3.4.1 Sintesis Nanopartikel CuO (CuO-NPs)

a. Pembuatan Larutan NaOH 2,5 M

Sebanyak 10 gram NaOH dilarutkan di dalam akuades. Kemudian, larutan NaOH dimasukkan ke dalam labu takar 100 mL dan ditambahkan akuades hingga tanda batas lalu dihomogenkan.

b. Pembuatan Larutan Etanol:Air (10:90)

Sebanyak 10 mL etanol dicampurkan ke dalam 90 mL akuades, lalu dihomogenkan.

c. Proses Sintesis CuO-NPs

CuSO₄ sebanyak 0,64 gram dilarutkan dalam 100 mL akuades menggunakan *magnetic stirrer*, kemudian ditambahkan NaOH 2,5 M secara perlahan tetes demi tetes hingga pH larutan mencapai 14 sembari pengadukan berlangsung. Setelah itu, dilakukan proses sentrifugasi (5000 rpm, 30 menit) dengan bantuan campuran larutan etanol:air (10:90) untuk memisahkan endapan dari larutan pencucinya. Endapan kemudian dikeringkan dengan oven pada suhu 110°C selama 4 jam, lalu endapan disimpan di dalam *muffle furnace* selama 8 jam pada suhu 600°C. Proses sintesis CuO-NPs mengikuti prosedur penelitian dari Khoerunnisa *et al.* (2023). CuO-NPs hasil sintesis dikarakterisasi dengan beberapa instrumentasi, seperti *XRD*, *FTIR*, *SEM*, *particle size analyzer*, dan *zeta potential analyzer* untuk mengonfirmasi keberhasilan sintesis.

3.4.2 Fabrikasi Membran Nanofiltrasi PVDF/PVP/CuO-NPs

a. Penyiapan Dispersi Nanokomposit PVP/CuO-NPs

Sebelum preparasi nanokomposit PVP/CuO-NPs, PVP, CuO-NPs, dan PVDF dikeringkan terlebih dahulu di oven pada suhu 50°C selama 24 jam untuk menghilangkan air. Kemudian, dispersi *filler* nanokomposit PVP/CuO-NPs disiapkan dengan melarutkan 1 gram PVP ke dalam pelarut DMAc. Setelah itu, larutan ditambahkan dengan padatan CuO-NPs (x gram) dan didispersi dengan sonikator (50 kHz, 250 W) selama 2 jam untuk mendapatkan dispersi *filler* nanokomposit PVP/CuO-NPs.

b. Penyiapan Membran Nanofiltrasi PVDF/PVP/CuO-NPs

Preparasi membran nanofiltrasi PVDF/PVP/CuO-NPs dilakukan dengan menambahkan PVDF (18 gram) ke dalam larutan *filler* menggunakan *magnetic stirrer* pada kecepatan 500 rpm dan suhu 50-60°C selama 4 jam untuk membentuk larutan yang homogen. Komposisi prekursor membran nanofiltrasi PVDF/PVP/CuO-NPs ditunjukkan pada Tabel 3.1 dengan komposisi PVDF serta PVP dibuat tetap dan komposisi CuO-NPs divariasikan.

Tabel 3.1. Komposisi Prekursor Membran Nanofiltrasi PVDF

No	Membran Komposit	Komposisi (%w/w)			
		PVDF	PVP	CuO	DMAc
1	P0	18	-	-	82
2	P1	18	1	-	81
3	P2	18	1	0,1	80,9
4	P3	18	1	0,3	80,7
5	P4	18	1	0,5	80,5

Setelah larutan homogen, larutan kemudian disonikasi selama 1 jam dan dipanaskan pada *hot plate* selama 1 jam pada suhu 40°C untuk menghilangkan gelembung udara. Setelah itu, larutan *casting* sebanyak 10 mL dicetak pada pelat kaca menggunakan batang pengaduk dengan metode *NIPS*. Kemudian, setelah dievaporasi selama 10 detik pada suhu ruang, pelat kaca diletakkan pada baki berisi air destilasi selama 24 jam. Membran nanofiltrasi PVDF/PVP/CuO-NPs yang sudah direndam kemudian diambil secara perlahan dari pelat kaca dan dikeringkan di suhu ruang.

3.4.3 Karakterisasi Membran Nanofiltrasi PVDF/PVP/CuO-NPs

Membran nanofiltrasi PVDF/PVP/CuO-NPs dilakukan karakterisasi (ketebalan, interaksi kimia, hidrofilisitas, porositas, dan sifat mekanik) untuk mengonfirmasi keberhasilan sintesis dan mengetahui karakteristik dari membran tersebut.

3.4.3.1 Ketebalan Membran Nanofiltrasi PVDF/PVP/CuO-NPs

Pengukuran ketebalan membran nanofiltrasi PVDF/PVP/CuO-NPs dilakukan menggunakan digital mikrometer pada 4 titik membran. Setelah

didapatkan nilai dari semua titik, nilai kemudian dirata-ratakan sehingga didapatkan nilai ketebalan membran nanofiltrasi PVDF/PVP/CuO-NPs.

3.4.3.2 Interaksi Kimia Antarpresursor

Pengujian dengan menggunakan alat *FTIR* bertujuan untuk mengetahui gugus-gugus fungsi dalam membran PVDF/PVP/CuO-NPs yang telah disintesis. Interaksi kimia dan identifikasi gugus fungsi yang terdapat pada membran komposit dikaji berdasarkan pengujian menggunakan spektroskopi *FTIR* pada rentang bilangan gelombang $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ dengan *scanning rate* $2\text{ cm}^{-1}/\text{s}$. Prinsip dari instrumen *FTIR* adalah penyerapan radiasi inframerah oleh molekul-molekul yang menyebabkan vibrasi molekul. Sampel diuji dengan mencampurkan membran sebesar $\pm 1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ dan serbuk KBr, lalu sampel diletakkan pada cetakan pelet KBr. Spektrum yang dihasilkan dari setiap material memiliki pola khas yang mengindikasikan gugus fungsi dan interaksi kimia pada sampel.

3.4.3.3 Hidrofilisitas (Sudut Kontak Air/*Water Contact Angle*)

Hidrofilisitas permukaan membran ditentukan melalui pengukuran *water contact angle* (WCA) dengan metode *sessile drop* dan dievaluasi melalui pemrograman *Java Software ImageJ*. Pengukurannya dilakukan dengan cara mengeringkan membran selama 24 jam dalam desikator. Pengukuran dengan metode *sessile drop* dilakukan dengan cara meneteskan $20\text{ }\mu\text{L}$ akuabides di lima titik berbeda pada permukaan membran menggunakan *microsyringe* untuk meminimalisasi *experimental error* dan memperoleh nilai rata-rata. Sudut kontak yang dibentuk kemudian dihitung dan dievaluasi menggunakan program *Java Software ImageJ*, lalu hasilnya dibandingkan antara membran satu dengan yang lain.

3.4.3.4 Porositas

Penentuan porositas (ε) dan distribusi pori pada membran nanofiltrasi ditentukan melalui metode *dry-wet weight*. Pengukuran dilakukan dengan cara merendam membran dalam bak koagulasi akuades dalam 24 jam, lalu air yang berlebih pada membran dihilangkan dengan kertas hisap sebelum diukur berat membran basah. Setelah membran basah ditimbang, membran dikeringkan pada

suhu 50°C dalam inkubator selama 24 jam dan ditimbang. Perhitungan porositas membran dilakukan menggunakan persamaan 3.1 (EPA, 2021).

$$\varepsilon(\%) = \left(\frac{\frac{\omega_w - \omega_d}{\rho_w}}{\frac{\omega_w - \omega_d}{\rho_w} + \frac{\omega_d}{\rho_p}} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

Keterangan:

ε = porositas (%)

ω_w = berat membran basah (g)

ρ_w = densitas air (g/cm³)

ω_d = berat membran kering (g)

ρ_p = densitas polimer (g/cm³)

3.4.3.5 Sifat Mekanik

Pengukuran *tensile strength* bertujuan untuk mengetahui kekuatan mekanik membran ketika diberikan gaya. Membran berpori menggunakan gradien tekanan selama proses filtrasi, sehingga penting untuk mengetahui sifat mekanik pada membran. Pengujian sifat mekanik biasanya didasarkan pada hubungan antara *stress* dan *strain*. *Stress* adalah hasil bagi gaya perluas area dan *strain* adalah rasio $\Delta l/l_0$ dengan Δl adalah perubahan panjang sedangkan l_0 adalah panjang awal sampel. *Elongation at break* diukur untuk mengetahui pertambahan panjang membran ketika ditarik hingga putus. Pengukuran *tensile strength* dan *elongation at break* dilakukan menggunakan instrumen *tensile strength meter*. Hubungan antara besarnya gaya yang diberikan dengan besarnya tegangan ditunjukkan pada persamaan 3.2 (Nuclear Power, 2024b).

$$\sigma = \frac{F_{maks}}{A} \quad (3.2)$$

Keterangan:

σ = kekuatan tarik bahan (g/cm²)

F_{maks} = gaya maksimum (g)

A = luas penampang (cm²)

Elongasi dinyatakan sebagai persentase pertambahan panjang dibagi dengan panjang awal membran ketika diberi gaya tarik (F) yang ditunjukkan pada persamaan 3.3 (Nuclear Power, 2024a).

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l} \times 100 \quad (3.3)$$

Keterangan:

ε = elongasi (%)

Δl = perubahan panjang akhir dan awal

l = panjang awal

Modulus elastisitas (Modulus Young) dihitung sebagai rasio tegangan terhadap regangan di dalam daerah elastis dari kurva tegangan-regangan. Modulus elastisitas dapat dihitung dengan persamaan 3.4 (Isawi, 2019).

$$E = \frac{\Delta\sigma}{\Delta\varepsilon} \quad (3.4)$$

Keterangan:

E = modulus elastisitas

$\Delta\sigma$ = perubahan tegangan (*stress*)

$\Delta\varepsilon$ = perubahan regangan (*strain*)

3.4.4 Uji Kinerja Membran

Uji kinerja membran dilakukan melalui 4 tahap uji, yaitu uji permeabilitas untuk mengetahui nilai *pure water flux*, uji permselektivitas untuk mengetahui nilai rejeksi membran terhadap zat organik maupun garam divalen dan monovalen, uji *antifouling*, dan uji *release* ion Cu^{2+} .

3.4.4.1 Uji Permeabilitas

Uji permeabilitas bertujuan untuk mengetahui kecepatan membran dalam mendistribusikan permeat melewati membran. Pengujian permeabilitas dilakukan dengan mengukur *pure water flux (PWF)* menggunakan set alat *cross-flow*. Luas area efektif membran pada pengujian adalah 25 cm^2 . Kompaksi membran dilakukan dalam tekanan 5 atm selama 2 jam hingga diperoleh fluks air yang konstan. Kompaksi membran dilakukan sebelum pengujian membran dengan tujuan untuk membuat pori membran menjadi lebih seragam, lembaran membran menjadi lebih kaku, dan memperoleh harga fluks air yang konstan pada tekanan operasional yang diberikan. *PWF* dihitung mengikuti persamaan 3.5 (Pakan *et al.*, 2023).

$$J = \frac{V}{A \cdot h} \quad (3.5)$$

Keterangan:

J = Fluks permeat ($\text{L/m}^2\text{h}$)

V = Volume filtrat (L)

A = Luas penampang membran (m^2)

h = waktu (h)

3.4.4.2 Uji Permselektivitas

Permselektivitas bertujuan untuk mengetahui kemampuan membran dalam menahan ataupun melewati spesi tertentu dari spesi yang lain. Permselektivitas membran dinyatakan melalui besaran persen rejeksi (%R). Larutan protein BSA 100 ppm dan garam NaCl; $CaCl_2$; dan $FeCl_3$ (10 ppm) digunakan dalam pengujian permselektivitas menggunakan set alat *cross-flow (CF)* pada keadaan suhu kamar, pH 7, dan tekanan 5 bar. Luas area efektif membran pada pengujian ini adalah 25 cm^2 . Nilai rejeksi ditentukan melalui pengukuran absorbansi *feed* dan permeat menggunakan spektrofotometer UV-Vis (279 nm) untuk BSA dan AAS untuk ion garam. Nilai rejeksi merupakan selisih dari absorbansi *feed* dan permeat. Perhitungan persentase rejeksi membran terhadap zat pengotor ditunjukkan pada persamaan 3.6 (Pakan *et al.*, 2023).

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (3.6)$$

Keterangan:

R = Rejeksi membran (%)

C_p = Konsentrasi protein atau garam di permeat

C_f = Konsentrasi protein atau garam di *feed*

3.4.4.3 Uji Antifouling

Sifat antifouling membran dievaluasi melalui nilai *Fouling Recovery Ratio (FRR)*, rasio pengotoran reversibel (R_R), rasio pengotoran irreversibel (R_{IR}), dan rasio pengotoran total (R_t).

3.4.4.3.1 Flux Recovery Ratio (FRR)

FRR merupakan parameter kinerja membran untuk mengukur efektivitas suatu membran setelah mengalami pengotoran kemudian dibersihkan. *FRR* diukur dengan membandingkan nilai fluks air murni awal (J_{w1}) dan fluks air murni setelah proses rejeksi BSA atau ion garam (J_{w2}). Setelah uji rejeksi BSA atau ion garam, membran kemudian dilakukan pencucian terlebih dahulu tanpa tekanan selama 15

menit, lalu *PIF* diukur kembali selama 30 menit pada tekanan 5 bar. *FRR* dari membran dihitung dengan persamaan 3.7 (Pakan *et al.*, 2023).

$$FRR (\%) = \frac{J_{w2}}{J_{w1}} \times 100 \quad (3.7)$$

Keterangan:

FRR = *Flux Recovery Ratio* (%)

J_{w1} = fluks air murni awal (L/m²h)

J_{w2} = fluks air murni setelah proses rejeksi BSA atau ion garam (L/m²h)

3.4.4.3.2 Rasio Pengotoran

Sifat *antifouling* membran dapat dievaluasi melalui nilai rasio pengotoran, yaitu nilai besaran pengotoran yang dapat dihilangkan dan tidak dapat dihilangkan melalui proses pencucian (*backwash*). *Antifouling* membran diukur dengan tiga parameter berikut, yaitu rasio pengotoran total (R_t), rasio pengotoran irreversibel (R_{ir}), dan rasio pengotoran reversibel (R_r). Perhitungan dilakukan berdasarkan persamaan 3.8, 3.9, dan 3.10 (Pakan *et al.*, 2023).

$$R_t (\%) = 1 - \frac{J_{BSA/IG}}{J_{w1}} \times 100 \quad (3.8)$$

$$R_r (\%) = \frac{J_{w2} - J_{BSA/IG}}{J_{w1}} \times 100 \quad (3.9)$$

$$R_{ir} (\%) = \frac{J_{w1} - J_{w2}}{J_{w1}} \times 100 \quad (3.10)$$

Keterangan:

R_t = rasio pengotoran total (%)

R_r = rasio pengotoran reversibel (%)

R_{ir} = rasio pengotoran irreversibel (%)

$J_{BSA/IG}$ = fluks larutan BSA atau ion garam (L/m²h)

J_{w2} = fluks air murni awal (L/m²h)

J_{w1} = fluks air murni setelah proses rejeksi BSA (L/m²h)

3.4.4.4 Uji *release* ion Cu²⁺

Stabilitas dan *durability* CuO-NPs dalam matriks membran diuji dengan percobaan filtrasi. Dalam percobaan filtrasi, kandungan Cu²⁺ dari air permeat membran diukur selama 6 siklus atau 30 menit. Instrumentasi AAS digunakan untuk menganalisis sampel cairan.