

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1. Waktu dan Lokasi Penelitian

Penelitian ini menggunakan metode eksperimen untuk menguji pengaruh penambahan nanopartikel Fe_3O_4 terhadap karakteristik fisikokimia serta kinerja membran PVDF/MWCNT. Penelitian ini terdiri dari beberapa tahap yaitu (1) preparasi, (2) sintesis (3) karakterisasi dan (4) pengujian kinerja membran nanokomposit PVDF/MWCNT/ Fe_3O_4 . Tahap preparasi, sintesis, dan pengujian kinerja dilaksanakan di Laboratorium Riset Kimia yang berlokasi di Gedung FPMIPA B Universitas Pendidikan Indonesia. Sedangkan tahap karakterisasi menggunakan FTIR, SEM-EDX dan pengujian sifat mekanik membran dilakukan di Pusat Riset Biomassa dan Bioproduk Badan Riset dan Inovasi Nasional (BRIN). Seluruh tahapan penelitian dilakukan selama 11 bulan dari Februari hingga Desember 2024.

3.2. Alat dan Bahan

3.2.1. Alat

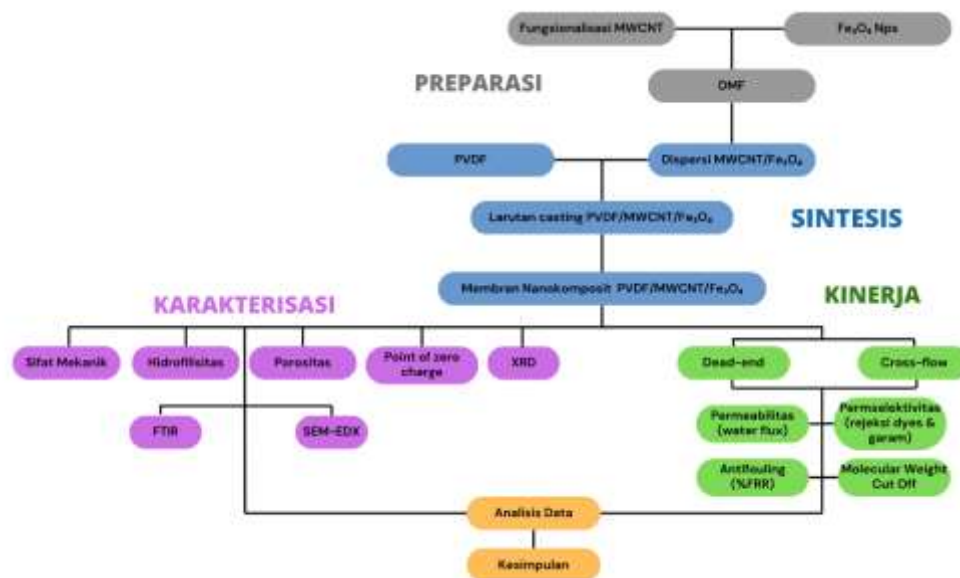
Alat-alat yang digunakan pada tahap preparasi dan sintesis berupa gelas kimia (ukuran 200, 250, 500 mL), gelas ukur (ukuran 100, 50, 10 mL), kaca arloji, batang pengaduk, spatula, botol semprot, hot plate, *magnetic stirrer*, *magnetic bar*, neraca analitik, pelat kaca (18x20 cm), baki, pipet tetes, pipet volume (10, 5 mL), *bath ultrasonication*, *probe ultrasonication*, labu ukur (250 100 mL), suntikan (*syringe*) 10 mL, mikrometer digital (Mutitoyo 0-25 mm 0,0001mm), dan pH meter. Pada tahap karakterisasi, digunakan instrumentasi Fourier Transform Infrared (FTIR Perkin Elmer Spectrum 100 in *transmittance mode*), X-ray Diffraction (XRD D8 Advance Bruker), Scanning Electron MicroscopyEnergy Dispersive X-Ray (SEM-EDX Phenom Pure G6 dan Jeol/JMS IT300 LV), Sifat Mekanik (Shimadzu X Universal Testing Machine), dan *set alat sessile drop* (tripod, kamera *handphone*, *water pass*). Tahap uji kinerja menggunakan *set alat* filtrasi *dead-end* dan *cross-flow*, spektrofotometer UV-Vis (UV Mini Shimadzu 1240), serta spektrofotometer serapan atom (Qualitex WFX-130A).

3.2.2. Bahan

Polyvinylidene fluoride (PVDF) 534 kDa, *Dimethylformamide* (DMF >99,5%), akuades, *Multi Walled Carbon Nanotube* (MWCNT) (CVD Method, 20 nm), nanopartikel magnetit (Fe_3O_4) 50-100 nm, *Bovine Serum Albumine* (BSA) 66000 Da, rhodamin B 479 Da, metil oranye 327 Da, metilen biru 320 Da, larutan pemodelan garam (NaCl , CaCl_2 , FeCl_3). Semua bahan yang digunakan *grade pro analysis* (PA) yang diperoleh dari Meck kecuali aquades dan aquabidest.

3.3. Desain Penelitian

Secara umum penelitian ini terdiri atas tahapan preparasi larutan, sintesis, karakterisasi fisikokimia dan uji kinerja membran nanokomposit PVDF/MWCNT/ Fe_3O_4 yang disajikan pada **Gambar 3.1**

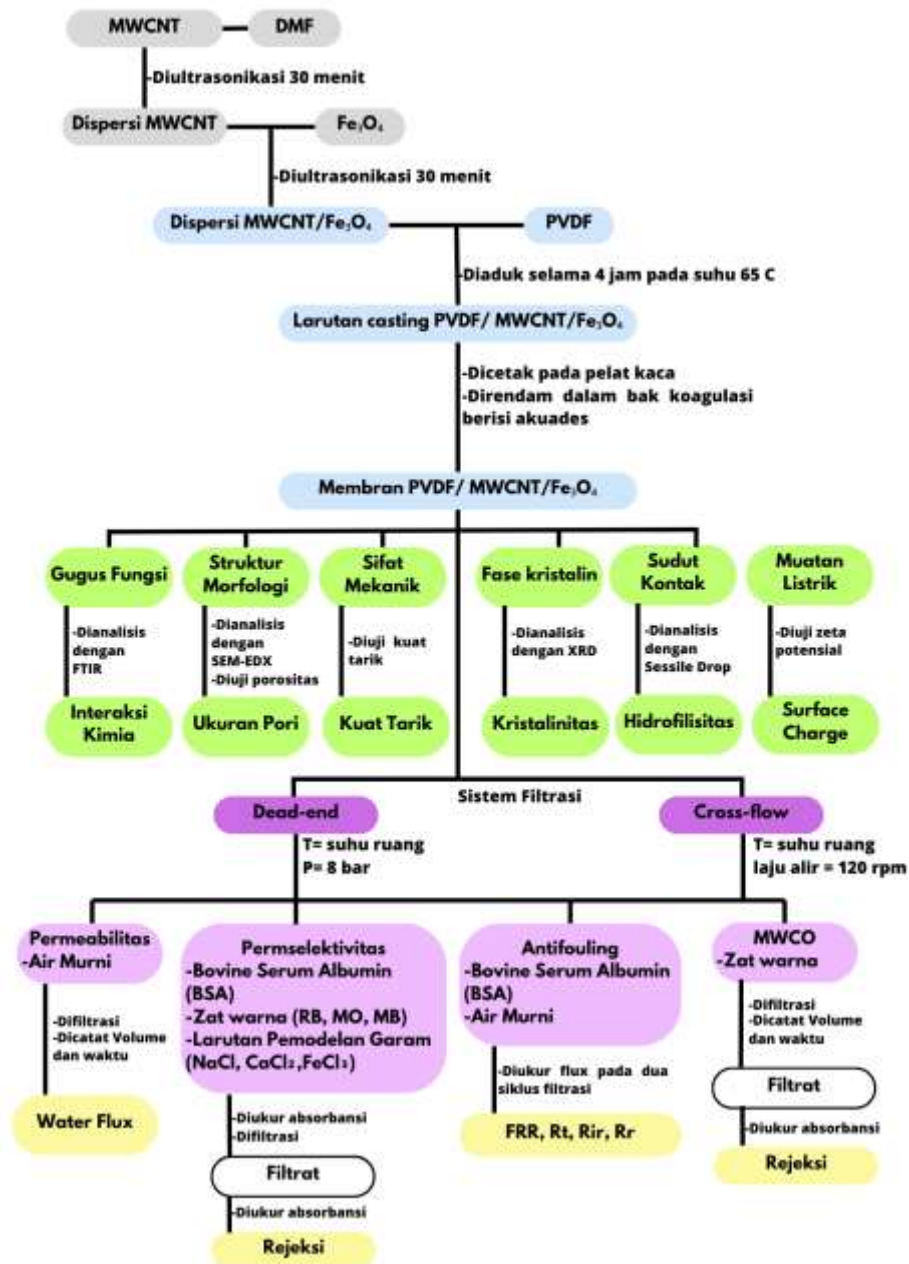


Gambar 3.1 Desain Penelitian

3.4. Prosedur Penelitian

Tahap preparasi meliputi penyiapan larutan dispersi nanopartikel MWCNT/ Fe_3O_4 dalam pelarut DMF. Tahap sintesis terdiri dari sintesis membran PVDF, membran nanokomposit PVDF/MWCNT dan PVDF/MWCNT/ Fe_3O_4 . Tahap Karakterisasi meliputi identifikasi struktur dan gugus fungsi (FTIR spektrofotometri), morfologi (SEM-EDX), sifat mekanik, porositas, *point of zero charge* (PZC) dan pengukuran sudut kontak air (hidrofilisitas) membran. Pengujian

kinerja membran dilakukan dengan filtrasi sistem *dead-end* dan *crossflow* meliputi pengukuran permeabilitas (*pure water flux*), permselektifitas (rejeksi BSA, zat warna, dan ion garam), MWCO dan sifat *antifouling* membran. Tahapan penelitian secara keseluruhan tersaji pada **Gambar 3.2**.



Gambar 3.2 Tahapan penelitian

3.4.1. Pembuatan Dispersi Nanopartikel MWCNT/Fe₃O₄

Nanopartikel MWCNT dicampurkan dengan nanopartikel Fe₃O₄ dalam berbagai variasi komposisi dalam pelarut DMF menggunakan ultrasonikasi probe (Biobase Ultrasonic probe UCD-250, 20 KHz) selama 1 jam pada temperatur 25 °C.

3.4.2. Sintesis Membran Nanokomposit

Sintesis membran nanokomposit dilakukan dengan mencampurkan dispersi nanopartikel MWCNT/Fe₃O₄ dengan PVDF menggunakan *magnetic stirrer* (500 rpm dan suhu 65 °C) selama 4 jam hingga diperoleh larutan *casting* yang homogen. Komposisi prekursor membran nanokomposit disajikan pada **Tabel 3.1**.

Tabel 3.1 Komposisi prekursor membran nanokomposit

No	Seri Membran	Komposisi (%massa)			
		PVDF	MWCNT	Fe ₃ O ₄	DMF
1	P	18	-	-	82
2	PM	18	0.001	-	81.999
3	PMF-1	18	0.001	0.001	81.998
4	PMF-2	18	0.001	0.003	81.996
5	PMF-3	18	0.001	0.005	81.994

Larutan *casting* kemudian didiamkan pada suhu ruang selama 24 jam untuk menghilangkan gelembung yang terbentuk selama proses pencampuran. Setelah itu, sebanyak 10 mL larutan *casting* dicetak pada pelat kaca menggunakan batang pengaduk kemudian dimasukkan ke dalam bak koagulasi berisi air destilasi pada suhu ruang selama 24 jam (*nonsolvent induced inversion phase/NIPS*). Membran yang terbentuk kemudian dikeringkan pada suhu ruang.

3.4.3. Karakterisasi Membran Komposit

Membran nanokomposit PVDF/MWCNT/Fe₃O₄ dikarakterisasi menggunakan beberapa teknik dan instrumentasi memperoleh informasi

karakteristik membran nanokomposit hasil sintesis seperti, struktur, morfologi, sifat mekanik, hidrofilisitas, dan porositas membran.

A. Interaksi Kimia Antarpresursor Membran Komposit

Interaksi kimia dan identifikasi gugus fungsi pada membran nanokomposit dianalisis menggunakan spektroskopi *Fourier Transform Infrared* (FTIR). Prinsip kerja instrumen FTIR adalah penyerapan energi radiasi inframerah yang menyebabkan terjadinya vibrasi molekul. Sampel membran diletakkan pada pelat alat FTIR (Perkin Elmer Spectrum 100 in *transmittance mode*) dengan rentang panjang gelombang 500-4000 cm^{-1} dan *scan rate* $2\text{cm}^{-1}/\text{sec}$. Spektrum yang dihasilkan dari setiap material akan memiliki pola khas yang mengindikasikan gugus fungsi dan interaksi kimia yang berlangsung.

B. Kristalinitas Membran

Identifikasi fasa kristalinitas dalam membran dievaluasi menggunakan instrumen X-ray Diffraction (XRD) dengan cara menentukan parameter struktur kisi serta untuk mendapatkan ukuran partikel, penentuan kristal tunggal dan struktur kristal. Sampel berukuran $1.9 \times 1.4 \text{ cm}$ dianalisis pada rentang 2θ $5-100^\circ$ dengan laju pemindaian $2^\circ/\text{menit}$ (radiasi Cu $K\alpha$, $\lambda=0.15406\text{nm}$, 50 kV, 300 mA). Perhitungan jarak interlayer dihitung menggunakan dengan persamaan Bragg (persamaan 3.1) (Khoerunnisa et al., 2023).

$$2d \sin\theta = n\lambda \dots\dots\dots(3.1)$$

Keterangan:

- d = jarak interlayer
- n = urutan difraksi
- θ = sudut antara sinar difraksi dan sinar datang
- λ = panjang gelombang sinar-X

Adapun kristalinitas dihitung dengan persamaan Scherrer (persamaan 3.2) (Khoerunnisa et al., 2023)

$$D = K\lambda/B\cos\theta \dots\dots\dots(3.2)$$

Keterangan:

- D = ukuran kristal
- B = FWHM (*full width half maximum*)
- K = konstanta (0.96)
- A = panjang gelombang X-ray
- Θ = sudut Bragg

C. Struktur dan Morfologi Membran

Struktur dan morfologi membran dikonfirmasi melalui pengukuran menggunakan instrumentasi SEM-EDX. Observasi struktur dan morfologi membran dilakukan pada bagian permukaan (*surface*) dan melintang (*cross-section*) untuk mengetahui ukuran pori, struktur pori, dan komposisi unsur yang Menyusun membran nanokomposit. Secara khusus, pengaruh penambahan filler Fe_3O_4 terhadap morfologi membran akan diselidiki secara sistematis. Pengukuran dilakukan SEM-EDX menggunakan Phenom Pure G6 dan Jeol/JMS IT300 LV dengan tegangan akselerasi 10 kV. Potongan membran berukuran $\pm 1 \times 1$ cm dilapisi emas (*coating*) untuk menambahkan konduktivitas listrik membran, Foto morfologi diperoleh berdasarkan hasil deteksi elektron yang dihambur balikkan atau berdasarkan elektron sekunder yang berasal dari permukaan sampel. Fotograf SEM pada *Surface* dan *cross section* membran nanokomposit diambil pada pembesaran 5000-35000x. Selanjutnya, fotograf SEM dianalisis untuk memperoleh informasi struktur morfologi membran dan komposisi unsur dalam membran.

D. Sifat Mekanik

Pengukuran sifat mekanik membran bertujuan untuk mengetahui kekuatan mekanik, modulus elastisitas, dan total elongasi. Pengukuran sifat mekanik menggunakan instrumen Shimadzu X Universal Testing Machine Pengujian sifat mekanik didasarkan pada hubungan antara *stress* dan *strain*, masing-masing merupakan rasio gaya perluas area dan rasio $\Delta l/l_0$, dimana Δl adalah perubahan panjang sedangkan l_0 adalah panjang awal sampel (persamaan 3.3) (H. Zhu et al., 2023).

$$\sigma = \frac{F \text{ maks}}{A} \dots\dots\dots(3.3)$$

Keterangan:

σ = kuat tarik (g/cm²)

F maks = gaya maksimum (g)

A = luas penampang (cm²)

Young Modulus elastis (E) merupakan rasio tegangan terhadap regangan di dalam daerah elastis dari kurva tegangan-regangan. Modulus elastis dihitung dengan persamaan 3.4 (Y. Li et al., 2022)

$$E = (\Delta\sigma / \Delta\varepsilon) \dots\dots\dots(3.4)$$

Keterangan:

E = modulus elastisitas (Young's modulus)

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

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

E. Sudut Kontak air (Hidrofilisitas)

Hidrofilisitas membran ditentukan melalui pengukuran sudut kontak air (sudut kontak yang terbentuk antara permukaan membran dengan tetesan air) menggunakan metode *sessile drop*. Pengukuran sudut kontak dibantu menggunakan *Software Java ImageJ* fitur *dropsnake*. Membran dengan ukuran 1x1 cm diletakan pada pelat, kemudian akuades sebagai *liquid probe* sebanyak 20 µL ditetaskan menggunakan mikropipet diatas permukaan membran pada suhu ruang. Pengukuran sudut kontak dilakukan di 5 titik yang berbeda pada permukaan membran untuk meminimalkan *experimental error* dan memperoleh nilai rata-rata. Hasil uji hidrofilisitas membran komposit dengan variasi komposisi nanopartikel Fe₃O₄ yang berbeda dibandingkan.

F. Porositas

Penentuan porositas (ε) dan distribusi pori pada membran nanofiltrasi ditentukan melalui metode *dry-wet weight*. Pengukuran porositas dilakukan

dengan cara menimbang berat membran kering, kemudian merendam membran dalam aquades selama 24 jam, lalu air yang berlebih pada membran dihilangkan dengan kertas hisap, kemudian berat membran basah ditimbang. Perhitungan porositas membran dihitung menggunakan persamaan 3.5 (Khoerunnisa et al., 2023)

$$\varepsilon = \frac{\frac{\omega_w - \omega_d}{\rho_w} + \frac{\omega_d}{\rho_p}}{\omega_w - \omega_d + \omega_d} \times 100\% \dots \dots \dots (3.5)$$

Keterangan:

- ω_w = berat membran basah (g)
- ρ_w = densitas air (g/cm³)
- ω_d = berat membran kering (g)
- ρ_p = densitas polimer (g/cm³)

G. Point of Zero Charge (PZC)

Pengukuran *point of zero charge* bertujuan untuk mengetahui muatan membran nanokomposit, dengan cara merendam membran berukuran 1x1 cm ke dalam larutan 0.1 M NaCl dengan variasi pH 4, 6, 8, 10, dan 12. pH larutan garam di sesuaikan dengan penambahan larutan 0.1 M NaOH atau 0.1 M HCl. Membran yang sudah dimasukkan dalam larutan NaCl kemudian ditempatkan pada *shaker* dengan kecepatan 130 rpm selama 24 jam. pH larutan akhir diukur menggunakan pH meter. pH PZC untuk setiap membran dihitung menggunakan persamaan 3.6 (Ezeuko et al., 2022).

$$\Delta pH = pH \text{ awal} - pH \text{ akhir} \dots \dots \dots (3.6)$$

3.4.4. Kinerja Membran

A. Uji Permeabilitas

Uji Permeabilitas bertujuan untuk mengetahui kecepatan membran dalam mendistribusikan permeat melewati membran. Pengujian permeabilitas dilakukan dengan menggunakan *set alat* filtrasi sistem *dead-end* dan *cross-flow*. Filtrasi sistem *dead-end* menggunakan membran dengan diameter 8 cm, tekanan 8 bar, dan suhu

ruang sedangkan sistem *cross-flow* menggunakan membran dengan luas area sebesar 8x8 cm dan kecepatan laju alir 120 rpm. Sebelum digunakan membran dikompaksi terlebih dahulu untuk membuat pori membran menjadi lebih seragam, dan fluks air yang konstan. Kompaksi dilakukan menggunakan tekanan 2 bar selama 2 jam hingga diperoleh fluks air yang konstan. Perhitungan fluks dihitung menggunakan persamaan 3.7 (Khoerunnisa et al., 2022)

$$Flux = \frac{V}{A.t} \dots \dots \dots (3.7)$$

V = Volume Permeat (Liter)

A = Luas Permukaan Membran (m²)

t = Waktu (Jam)

B. Uji Permselektivitas

Uji permselektivitas bertujuan untuk mengetahui kemampuan membran dalam menahan atau melewatkan spesi. Permselektivitas membran dinyatakan melalui persen rejeksi. Larutan protein BSA 100 ppm, zat warna (rhodamine b, metil oren, dan metilen biru) 10 ppm dan garam (NaCl, CaCl₂, FeCl₃) 10 ppm digunakan sebagai larutan model (umpan) dalam pengujian permselektivitas. Pengujian permselektivitas dilakukan menggunakan filtrasi sistem *dead-end* dan *cross-flow*. Ukuran diameter membran, kondisi filtrasi, dan kompaksi dibuat sama seperti pada pengujian fluks ditentukan melalui pengukuran absorbansi sebelum dan setelah filtrasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis, dimana serapan panjang gelombang maksimum untuk larutan BSA (280 nm) dan larutan zat warna (RB 556 nm, MO 550 nm, MB 668 nm). Sedangkan nilai rejeksi larutan garam ditentukan melalui pengukuran absorbansi dengan menggunakan spektrofotometer serapan atom. Persen rejeksi membran nanokomposit terhadap larutan model dihitung menggunakan persamaan 3.8 (Khoerunnisa et al., 2023)

$$\% R = 1 - \frac{(C_0 - C_1)}{C_1} \times 100\% \dots \dots \dots (3.8)$$

Keterangan:

R = Rejeksi (%)

Co = Konsentrasi Umpan (mg/L)

C1 = Konsentrasi Permeat (mg/L)

C. *Molecular Weight Cut Off* (MWCO)

Pengukuran MWCO bertujuan untuk mengetahui ukuran molekul terkecil yang dapat tertahan oleh membran dengan nilai rejeksi diatas 90%. Larutan rhodamin b (BM 479 Da), metil oranye (BM 327 Da), dan metilen biru (BM 320 Da) dengan konsentrasi masing-masing 10 ppm digunakan untuk menentukan MWCO menggunakan sistem filtrasi *dead-end*. Ukuran membran, kondisi filtrasi dan kompaksi dibuat sama seperti pada pengukuran fluks dan rejeksi ditentukan melalui pengukuran absorbansi sebelum dan setelah filtrasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis, dimana serapan panjang gelombang maksimum RB (556 nm), MO (550 nm), MB (668 nm).

D. *Antifouling*

Pengujian sifat *antifouling* bertujuan untuk mengetahui tingkat pengotoran membran setelah dilakukan dalam beberapa siklus filtrasi yang dinyatakan sebagai *flux recovery ratio* (%FRR). Fluks larutan BSA (100 ppm) (J_p) diukur pada tekanan 8 bar. Selanjutnya membran dicuci menggunakan air destilasi selama 15 menit. Setelah itu, diukur kembali dengan air murni untuk mengetahui fluks air murni setelah rejeksi BSA. Nilai FRR ditentukan dengan membandingkan fluks air murni setelah pencucian (J_{w2}) dengan fluks air murni dari membran bersih (J_{w1}), dihitung menggunakan persamaan 3.9 (Khoerunnisa et al., 2023)

$$\%FRR = \left(\frac{J_{w2}}{J_{w1}} \right) \times 100 \dots \dots \dots (3.9)$$

Nilai *fouling ratio* (Rt), *reversible fouling ratio* (Rr) dan *irreversible fouling ratio* (Rir) dapat dihitung menggunakan persamaan 3.10-3.12 (Khoerunnisa et al., 2023).

$$\%Rt = \left(1 - \frac{J_p}{J_{w1}} \right) \times 100 \dots \dots \dots (3.10)$$

$$\%Rr = \left(\frac{J_{w2} - J_p}{J_{w1}} \right) \times 100 \dots \dots \dots (3.11)$$

$$\%R_{ir} = \left(\frac{J_{w_1} - J_{w_2}}{J_{w_1}} \right) \times 100 \dots\dots\dots (3.12)$$