BAB III METODE PENELITIAN

3.1. Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dilakukan melalui beberapa tahap diantaranya adalah sintetis, karakterisasi, dan uji kinerja membran. Sintesis dan uji kinerja membran (permeabilitas dan permselektivitas) dilakukan di Laboratorium Riset Kimia Lingkungan Jurusan Pendidikan Kimia FPMIPA B Universitas Pendidikan Indonesia. Tahap karakterisasi membran yaitu; Uji morfologi menggunakan SEM, AFM, dan XRD dilakukan di *Department of Advanced Material Engineering, Yeungnam University*, Korea, sedangkan uji FTIR, kekuatan mekanik, dan stabilitas termal dilakukan di *Center for energy and Environmental Science, Shinshu University*, Jepang, uji hidrofilisitas menggunakan metode sudut kontak dan *Java Software ImageJ*, dan uji porositas membran dilakukan di Laboratorium Riset Kimia Lingkungan Jurusan Pendidikan Kimia FPMIPA B Universitas Pendidikan Indonesia. Penelitian dimulai pada bulan Februari 2018 sampai Oktober 2018.

3.2. Alat dan Bahan

Bahan yang digunakan adalah Kitosan (DD 87,5%), Polietilen Glikol 6000 (PEG 6000), Natrium Hidroksida (NaOH), Asam asetat 98%, Akuades, Iodin (I₂), Kalium Iodida (KI), akuabides, dan *wantex*. GO dan MWCNT didapat dari Wako *Chemical*, Japan. *Graphene Oxide suspended* (GO) (metode *Hummer*), *Multiwall Carbon Nanotubes* (MWCNT) diproduksi dengan metode *Chemical Vapor Deposision* (CVD), menghasilkan MWCNT~100nm *bundle*. Fungsionalisasi MWCNT menggunakan asam kuat (H₂SO₄ dan HNO₃).

Alat-alat yang digunakan pada tahap sintesis berupa alat-alat gelas standar meliputi gelas kimia 100 mL, 250 mL, 400 mL, gelas ukur 10 mL, 25 mL, 50 mL, 100 mL, kaca arloji, batang pengaduk, spatula, botol semprot, magnetic stirer, pipet ukur 25 mL, 5 mL, 10 mL, micropipet (10µm), magnetic bar, pengaduk mekanik, ultrasonik, neraca analitis, alat pencetak membran (Cawan Petri diameter 8 cm). Alat untuk pengujian kinerja membran menggunakan set alat dead-end dan crossflow dan instrumen UV-Vis. Karakterisasi membran menggunakan beberapa instrumentasi yaitu Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Diffraction (XRD), Atomic Force Microscopy (AFM), Fourier Transform Infrared (FTIR), dan tensile strength meter.

3.3. Metode Penelitian

Secara garis besar penelitian ini terdiri dari tahap sintesis, uji kinerja membran, dan karakterisasi (Gambar 3.1). Tahap sintesis

meliputi penyiapan larutan-larutan penyusun membran, pencetakan membran, dan *coating* membran dengan iodin. Pengujian kinerja membran meliputi permeabilitas dan permselektivitas (*wantex*) dilakukan dengan metode penyaringan *dead-end* dan *crossflow*. Karakterisasi membran dilakukan menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM), *X-ray Diffraction* (XRD), *Atomic Force Microscopy* (AFM), *Fourier Transform Infrared* (FTIR), pengukuran kekuatan mekanik dan stabilitas termal, pengukuran sudut kontak, porositas dan *average pore radius*.

3.4. Prosedur Penelitian

Prosedur penelitian secara umum dibagi menjadi tiga tahap yaitu sintesis, karakterisasi dan pengujian kinerja membran.

3.4.1. Sintesis Membran nanokomposit Kitosan/PEG/MWCNT/Iodin

Sintesis membran meliputi beberapa tahap yaitu preparasi, pembuatan larutan *casting*, dan *coating* atau pelapisan membran dengan iodin secara eksitu.

3.4.1.1. Preparasi

Pembuatan Larutan Kitosan 3%

Kitosan ditimbang sebanyak 3 gram, dilarutkan dalam 100~mL asam asetat 2%~v/v (asam asetat 98%~sebanyak 2,04~mL ditambahkan akuades hingga 100mL). Diaduk menggunakan pengaduk mekanik selama satu jam pada suhu ruang.

Pembuatan Larutan PEG 2%

PEG ditimbang sebanyak 2 gram, kemudian ditambahkan akuades 100 mL. Diaduk menggunakan batang pengaduk hingga kristal PEG larut seluruhnya.

Pembuatan Larutan MWCNT (Dispersi MWCNT dalam larutan GO)

Graphene Oxide (GO) ditimbang sebanyak 1 gram kemudian ditambahkan akuades 100 mL, lalu ditambahkan MWCNT sebanyak 0,001 gram. Disonikasi menggunakan ultrasonik dengan volume air rendaman mencapai batas volume larutan selama 30 menit hingga larut.

Pembuatan Larutan NaOH 1 M

NaOH ditimbang sebanyak 4 gram, kemudian dilarutkan dalam 100 mL akuades. Diaduk hingga NaOH larut semua.

3.4.1.2. *Casting*

Untuk membuat larutan *casting*, dicampurkan larutan kitosan 3%, larutan PEG 2%, larutan MWCNT (dispersi MWCNT dalam larutan

GO) 0,001% dengan perbandingan volume 8:4:3, kemudian diaduk selama 10-15 menit. Sebanyak 20 mL larutan casting dituang kedalam cawan petri. Didiamkan selama 4-5 hari dalam inkubator 25°C hingga membran benar-benar kering dan dapat dilepaskan dari cetakan. Membran yang telah kering dilepaskan dari cetakan, kemudian direndam dalam NaOH 1M selama 1 jam untuk menetralkan asam asetat. Membran kemudian dicuci dengan akuades hingga netral. Membran netral dikeringkan dalam suhu ruang selama satu malam sebelum *coating*.

3.4.1.3. Coating Iodin

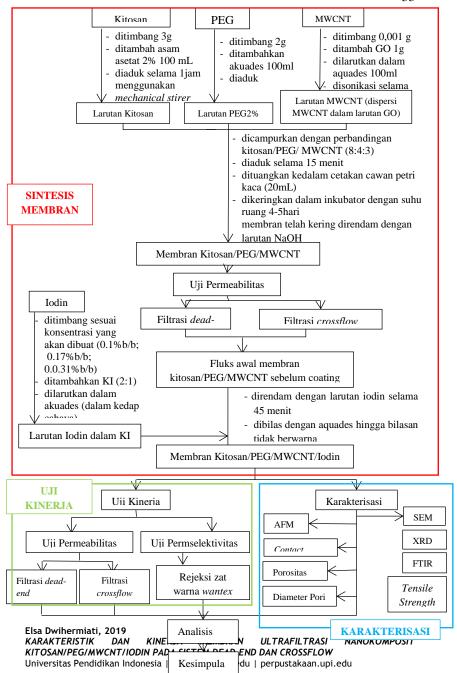
Membran nanokomposit Kitosan/PEG/MWCNT kering ditambahkan agen antibakteri iodin dengan cara direndam dalam 50 mL larutan iodin selama 45menit. Iodin dilarutkan dalam akuades dengan bantuan KI, KI ditambahkan dengan jumlah 2 kali lipat massa iodin yang akan dilarutkan. Membran komposit direndam dalam masingmasing larutan iodin (dengan volume yang sama) dan dibiarkan selama 45 menit. Seluruh tahap tersebut dilakukan dalam kedaan kedap cahaya dan dengan segera. Setelah 45 menit membran dibilas dengan akuades kurang lebih 200mL hingga pelarut bilasan tidak berwarna. Membran komposit kitosan/PEG/MWCNT/Iodin dikeringkan disuhu ruang selama satu malam sebelum digunakan untuk uji ataupun karakterisasi.

3.4.2. Pengkodean Membran

Untuk mempermudah penulisan, membran ditulis dengan kode sesuai dengan konsentrasi iodin yang diberikan.

Tabel 3. 1Pelabelan membran komposit iodin

Kode	Jumlah iodin dalam larutan (%b/b)
M0	0 % b/b
MK1	0,10 % b/b
MK2	0,17 % b/b
MK3	0,31 % b/b



Gambar 3. 1 Diagram Alir Penelitain

3.4.3. Karakterisasi Membran Nanokomposit Kitosan/PEG/MWCNT/Iodin

Karakterisasi membran untuk mengetahui sifat fisik membran menggunakan instrumen FTIR, XRD, SEM, AFM, Tensile strength, analisa termal dan karakteristik pori

3.4.3.1. Karakterisasi FTIR

Karakterisasi FTIR (Fourier Transform Infrared) menggunakan instrumen Thermoscientific Nicolet 6700 bertujuan untuk mengetahui gugus-gugus fungsi dalam membran nanokomposit kitosan/PEG/MWCNT/Iodin yang telah disintesis. Spektrum serapan inframerah yang dihasilkan material memiliki pola yang khas berdasarkan vibrasi tiap molekul.

3.4.3.2. Karakterisasi XRD

Pengujian XRD (*X-ray Diffraction*) Rigaku D-Max 2500 bertujuan untuk menentukan kristalinitas suatu material berdasarkan nilai difraksi dari suatu material. Penentukan kristalinitas berdasarkan persamaan Bragg dan Scherrer dengan melihat hubungan antara jarak interlayer dengan kristalinitas sampel.

Persamaan Bragg:

$$n.\lambda = n.d.\sin\Theta \tag{1}$$

dimana λ adalah panjang gelombang sinar-X yang digunakan, d adalah jarak *interface* atau jarak antara dua bidang kisi. θ adalah sudut antara sinar datang pada bidang normal, dan n adalah orde pembiasan. Intensitas yang tinggi menunjukkan banyaknya bidang kristal pada sampel.

3.4.3.3. Karakterisasi SEM

Pengujian morfologi menggunakan *Scanning Electron Microscopy (SEM)* Hitachi S-4800 bertujuan untuk mengetahui morfologi penampang melintang membran nanokomposit kitosan sebelum dan setelah penambahan agen antibakteri iodin. Foto morfologi diperoleh berdasarkan hasil deteksi elektron yang dihamburbalikkan atau berdasarkan elektron sekunder yang berasal dari permukaan sampel. Membran yang akan diambil foto dicelupkan kedalam nitrogen cair kemudian dipotong menggunakan pinset. Bagian yang dipotong kemudian diuji menggunakan SEM.

3.4.3.4. Karakterisasi AFM

Morfologi dan kekasaran permukaan membran diuji menggunakan $Atomic\ Force\ Microscopy\ (AFM)\ PARK\ XE-100.\ AFM$ bekerja berdasarkan interaksi gaya (pendek atau panjang, atraktif atau repulsif) yang ada antara atom dan molekul, dan gaya yang diberikan bersifat khas pada setiap material. AFM menggunakan mekanikal probe yang sangat tajam untuk memperoleh informasi morfologi pada permukaan membran. Rata-rata kekasaran (R_a), dan data akar rata-rata bidang $Z\ (R_q)$ dihitung dan dievaluasi sebagai parameter kekasaran permukaan (Wang dkk., 2018, hlm. 108).

3.4.3.5. Uji Sifat Mekanik

Kekuatan membran diukur menggunakan uji tensile strength dengan instrumen Shimadzu EZ-EX-500M. Tensile Strength pada sampel didefinisikan sebagai nilai stress secara teknis pada saat tertekuk, atau pada saat patah jika tidak terjadi penekukkan. Pengujian sifat mekanik biasanya ditentukan berdasarkan hubungan antara dua parameter stress dan strain. Stress adalah hasil bagi gaya perluas area. Strain adalah rasio $\Delta l/l_0$ dimana Δl adalah perubahan panjang sedangkan l_0 adalah panjang awal sampel.

3.4.3.6. Uji Sifat Termal

Analisis termogravimetri (TGA) pada membran dilakukan dengan instrumen Hitachi 7200. Sampel dipanaskan dengan laju pemanasan 5°C min⁻¹ dari suhu ruang sampai 800 °C dan massa sampel yang hilang kemudian dicatat. Analisis termal digunakan untuk mengkarakterisasi dekomposisi dan kestabilan material dibawah laju pemanasan tertentu.

3.4.3.7. Pengukuran Sudut Kontak

Hidrofilisitas permukaan membran dievaluasi menggunakan sudut kontak (contact angle) statik yang terbentuk antara permukaan membran dan air. Akuabides digunakan sebagai liquid probe pada pengujian ini menggunakan micropipet sebanyak 20 μL pada suhu ruang. Lima bagian pada permukaan membran dipilih untuk pengukuran sudut kontak untuk meminimalisasi experimental error dan memperoleh nilai rata-rata. Perhitungan sudut kontak dilakukan dengan aplikasi Java software ImageJ. Sebelum pengukuran, membran nanokomposit dikeringkan terlebih dahulu di dalam desikator selama 24 jam.

3.4.3.8. Porositas

Porositas membran ε (%) ditentukan dengan menggunakan persamaan (7) berdasarkan hasil metode gravimetri dry-wet weight.

Membran direndam dalam akuabides selama 24 jam kemudian air yang ada pada permukaan dilap dengan kertas saring, selanjutnya berat membran basah ditimbang. Kemudian, membran yang basah dikeringkan selama 24 jam sebelum akhirnya membran tersebut ditimbang dalam keadaan kering. Kemudian dicata selisih dari kedua membran (sampel membran basah dan kering) (Chen, Shi, Chen, & Chen, 2018):

$$\varepsilon(\%) = \frac{\frac{\omega_w - \omega_d}{\rho w}}{\frac{\omega_w - \omega_d}{\rho w} + \frac{\omega_d}{\rho p}} \times 100 \tag{2}$$

Dimana ω_w dan ω_d adalah berat membran basah dan kering secara berurutan, sedangkan ρ_w adalah densitas air (g/cm³) dan ρ_p densitas polimer (g/cm³).

3.4.3.9. Average pore radius

Rata-rata diameter pori r_m pada membran ditentukan berdasarkan metode kecepatan filtrasi dan dihitung berdasarkan persamaan Guerout-Elford-Fery

$$rm = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\varepsilon) \times (8\eta lQ)}{\varepsilon \times Am \times \Delta P}}$$
 (3)

Dimana η adalah viskositas air (8,9 x 10⁻⁴ Pa s), Q adalah laju permeat air murni (m³/s), ΔP adalah tekanan transmembran membran (kPa), A adalah luas area efektif membran (m²), l adalah ketebalan membran (m), ϵ adalah porositas membran (Chen dkk., 2018; Kiran dkk., 2016).

3.4.4. Uji Kinerja Membran

Kinerja atau performa membran ditunjukkan berdasarkan nilai permeabilitas dan permselektivitas. Nilai permeabilitas diperoleh berdasarkan volume permeat yang tertampung persatuan waktu perluas area, sedangkan nilai permselektivitas berdasarkan nilai rejeksi menggunakan zat warna *wantex*.

3.4.4.1. Uji Permeabilitas

Uji permeabilitas bertujuan untuk mengetahui fluks air saat melewati membran. Permeabilitas sering disebut juga sebagai fluks air murni. Pada pengujian fluks digunakan akuabides sebagai larutan *feed*. Gambaran detail set alat filtrasi sistem *crossflow*dan *dead-end* ditunjukkan pada gambar 2.7 dan 2.9.

Pengujian ini dilakukan dengan menempatkan membran kedalam set alat filtrasi, dalam penelitian ini menggunakan sistem dead-

end dan crossflow filtrasi. Membran yang digunakan pada pengujian ini dipotong berbentuk lingkaran dengan luas area efektif 0.00196 m² untuk metode filtrasi dead-end, dan berbentuk persegi untuk set alat filtrasi crossflow dengan luas area efektif 0.001664 m² kemudian diletakkan didalam set alat filtrasi. Sebelum penyaringan, terlebih dahulu dilakukan kompaksi terhadap membran yang akan diuji dengan mengalirkan air melewati membran hingga diperoleh fluks air konstan selama kurang lebih 1 jam. Kompaksi juga dapat membuat membuat pori membran menjadi lebih seragam, lembaran membran menjadi lebih kaku, dan juga untuk memperoleh harga fluks air yang konstan pada tekanan diberikan (Mahendran dkk.,2004). Kompaksi operasional yang dilakukan dengan memberikan tekanan 2 bar (200 kPa) selama 30 menit sampai 1 jam hingga diperoleh fluks konstan. Seluruh proses penyaringan dilakukan dengan tekanan 2 atm (200 kPa) pada suhu ruang. Fluks dapat dihitung dengan persamaan (9) (Rezania, Vatanpour, Shockravi, & Ehsani, 2018).

$$F = \frac{V}{A \cdot \Delta t} \tag{4}$$

Dimana F adalah fluks permeasi (L/m².jam), V adalah volume permeat air yang tersaring (L), A adalah luas area efektif membran (m²), dan t adalah waktu permeasi diperoleh (jam).

3.4.4.2 Uji Permselektivitas

Uji perselektivitas bertujuan untuk mengetahui kemampuan membran dalam menahan ataupun melewatkan spesi tertentu. Perselektivitas membran dinyatakan melalui besaran persen rejeksi (%R). Uji rejeksi dilakukan menggunakan larutan zat warna wantex dengan konsentrasi 10,2 ppm. Metode spektrofotomeri UV-Vis digunakan untuk menghitung efisiensi penghilangan zat warna menggunakan Spectronic- 20 dengan rentang panjang gelombang 500-700 nm, berdasarkan prinsip hukum Lambert-Beer pada persamaan (11). Sebelum pengujian fluks air dilakukan kompaksi terlebih dahulu terhadap membran yang akan diuji dengan mengalirkan akuabides melewati membran dengan memberikan tekanan 2 atm (200 kPa) untuk mengalirkan air melewati membran hingga diperoleh fluks permeat yang konstan. Kemudian membran di kompaksi menggunakan larutan uji zat warna wantex 10,2 ppm dari pengenceran 100ppm selama 30 menit. Larutan uji zat warna wantex yang diperoleh berwarna biru keunguan.

Persen rejeksi menunjukkan perbandingan konsentrasi spesi tertentu dalam permeat berdasarkan persamaan

$$R = 1 - \frac{cp}{cf} \times 100\% \tag{5}$$

dimana R adalah koefisien rejeksi (%), Cp asalah konsentrasi zat terlarut dalam permeat, dan Cf adalah konsentrasi zat terlarut dalam feed.(Notodarmojo & Deniva, 2004)

persamaan hukum Lambert-Beer yang digunakan

$$A=E \times b \times c$$
 (6)

dimana A adalah nilai absorbansi, \mathcal{E} adalah absorptivitas molar, b adalah ketebalan kuvet, dan c adalah konsentrasi zat warna. Berdasarkan persamaan tersebut nilai absorbansi akan berbanding lurus dengan konsentrasi, sehingga nilai rejeksi dapat diukur dari selisih nilai absorbansi sebelum dan sesudah filtrasi.

3.4.4.3. Uji Release Iodin

Scan UV-Vis dengan instrumen UV Mini Shimidzu-1240 larutan bilasan, sisa rendaman dan filtrat membran nanokomposit kitosan/PEG /MWCNT/Iodin dengan panjang gelombang dari 200-300 nm (Punyani & Singh, 2006) untuk mengetahui puncak absorpsi. Membran dicuci dengan 200 mL akuades selama tiga kali, kemudian larutan cuci tersebut diuji menggunakan UV-Vis. Membran yang telah dicuci kemudian digunakan untuk menyaring 200 mL akuades dengan tekanan 2 bar menggunakan metode dead-end. Filtrat yang dihasilkan kemudian diukur puncak absorpsi pada panjang gelombang 200-300 nm menggunakan UV-Vis.