



KARAKTERISTIK PERMUKAAN BAHAN NANO DAN POLIMER MEMBRAN



KIKI REZKI LESTARI

BUKU AJAR

**KARAKTERISTIK PERMUKAAN
BAHAN NANO DAN POLIMER
MEMBRAN**

KIKI REZKI LESTARI

LP UNAS

Karakteristik Permukaan Bahan Nano Dan Polimer Membran

Oleh : Kiki Rezki Lestari

Hak Cipta© 2020 pada Penulis

Editor : Erna Kusuma Wati

Penyunting : Fitri Rahma

Desain Cover : Fitria Hidayanti

ISBN: 978-623-7376-93-4

Hak Cipta dilindungi Undang-undang.

Dilarang memperbanyak atau memindahkan sebagian atau seluruh isi buku ini dalam bentuk apapun, baik secara elektronik maupun mekanis, termasuk memfotocopy, merekam atau dengan sistem penyimpanan lainnya, tanpa izin dari Penulis.

Penerbit : LP_UNAS

Jl.Sawo Manila, Pejaten Pasar Minggu, Jakarta Selatan

Telp. 021-78067000 (Hunting) ext.172

Faks. 021-7802718

Email : bee_bers@yahoo.com

ISBN 978-623-7376-93-4



KATA PENGANTAR

Dalam pembuatan buku ajar **Karakteristik Permukaan Bahan Nano Dan Polimer Membran** ini, penulis mengucapkan terima kasih kepada beberapa pihak yang telah banyak membantu. Penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Bapak Dr. El Amry Bermawi Putra, MA selaku Rektor Universitas Nasional
2. Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat Universitas Nasional
3. LP Unas
4. Jajaran dosen dan karyawan di lingkungan Universitas Nasional

Demikianlah semoga buku ajar **Karakteristik Permukaan Bahan Nano Dan Polimer Membran** ini dapat bermanfaat bagi mahasiswa termasuk mahasiswa Program Studi Teknik Fisika Universitas Nasional. Tentunya dalam pembuatan buku ajar ini, tidak luput dari kesalahan. Untuk itu, kami mohon masukan dari para pembaca untuk perbaikan buku ajar ini.

Jakarta, Juni 2020

Penulis

Kiki Rezki Lestari

Daftar Isi

Kata Pengantar	III
Daftar Isi	IV
Bab 1 Morfologi Dan Karakterisasi Permukaan Bahan Nano Dan Polimer Membran	1
1.1 Pengantar.....	1
1.2 Karakterisasi Morfologi	4
1.2.1 Mikroskop Elektron.....	5
1.2.2 Memindai Mikroskopi Elektron.....	6
1.2.3 Mikroskopi Elektron Transmisi.....	15
1.2.4 Scanning Tunneling Microscopy	20
1.2.5 Mikroskopi Kekuatan Atom	23
1.3 Komposisi Kimia	27
1.3.1 Spektroskopi Sinar-X Dispersif Energi	27
1.4 Spektroskopi Kehilangan Energi Elektron	34
1.5 Metode Karakterisasi Lainnya	36
Kesimpulan	49
Daftar Pustaka	50
Bab 2 Penerapan Bahan Nano Polimer Membran Untuk Pemurnian Air Dan Air Limbah	57
2.1 Pengantar	57
2.1 Pengobatan Air Dan Air Limbah.....	58
2.2.1 Polutan	58
2.3 Teknologi Perawatan	59
2.4 Proses Filtrasi	62
2.5 Adsorpsi	63
2.6 Elektrodialisis.....	64
2.7 Reverse Osmosis	66

2.8 Desalinasi	74
2.8.1 Metode Desalinasi	74
2.9 Contoh Penggunaan Membran Polimer Bahan Nano ..	78
2.10 Membran Poliamida-Nanokomposit dalam Osmosis Terbalik	79
2.11 Membran Poliamida Tergabung Graphene.....	85
2.12 Membran Poliamida Komposit Nano dalam Filtrasi Nano	89
2.11 Membran Berbasis Bahan Nano Lainnya	92
Kesimpulan	93
Daftar Pustaka	95
BAB 3 Aplikasi Bahan Nano Polimer Membran Untuk Pemisahan Minyak Dan Gas	104
3.1 Pengantar	104
3.2 Pemisahan Minyak-Air	105
3.3 Filtrasi Nano Tahan Solven.....	110
3.4 Pemisahan Gas	112
3.5 Teknologi Membran Gas.....	113
3.6 Pemisahan C ₃ + Hidrokarbon	118
3.7 Penangkapan Karbon Dioksida	122
3.8 Membran Komposit Sebagai Pemisah Baterai	128
Kesimpulan	131
Daftar Pustaka	134
BAB 4 Pengembangan Membran Fotokatalitik Berbasis Nanomaterial Untuk Penghapusan Polutan organik	143
4.1 Pengantar	143
4.2 Polutan Organik.....	150
4.3 Pencemaran Organik	152

4.4 Bahan Kimia Pengganggu Endokrin	154
4.5 Polutan Organik.....	156
4.6 Pewarna Sintetik.....	157
4.7 Fotokatalis Dan Degradasi Fotokatalik Pencemar Organik	160
4.8 Membran Fotokatalitik Matriks Campuran	170
4.9 Lapisan Dual Photocatalytic Membrane	181
4.10 Tantangan Dan Prospek Masa Depan	186
Kesimpulan	192
Daftar Pustaka	194
Tentang Penulis	221

BAB I

Morfologi dan Karakterisasi Permukaan Bahan Nano dan Polimer Membran

1.1 Pengantar

Dasar-dasar nanoteknologi semakin besar dalam kenyataan bahwa sifat bahan berubah secara dramatis ketika ukurannya dikurangi menjadi kisaran nanometer. Meski demikian, mengukur dimensi material tidaklah mudah. Meskipun penelitian berfokus pada sintesis bahan berstruktur nano, mengkarakterisasi bahan berukuran nano ini adalah bidang yang muncul dengan tantangan bagi ilmuwan dan industri. Dengan demikian, nanoteknologi telah memotivasi perbaikan dalam kegiatan penelitian pada penemuan dan penemuan teknik canggih untuk memungkinkan kontrol yang lebih baik dari morfologi, ukuran, dan dimensi bahan dalam kisaran ukuran nano. Banyak

karakteristik antarmuka membran bahan nano adalah fungsi komposisi atom atau molekul permukaan dan struktur permukaan fisik yang merespons interaksi bahan nano dengan spesies sekitarnya. Dari aspek membran, karakteristik tersebut dianggap sebagai elemen sifat permukaan dalam aplikasi membran. Di antara sifat permukaan yang berbeda, komposisi permukaan, energi permukaan, keterbasahan, muatan permukaan, dan absorbansi atau adhesi spesies umumnya dianggap parameter penting.

Ada banyak teknik karakterisasi penting yang digunakan untuk penelitian nanoteknologi. keterbasahan, muatan permukaan, dan absorbansi atau adhesi spesies biasanya dianggap sebagai parameter penting. Ada banyak teknik karakterisasi penting yang digunakan untuk penelitian nanoteknologi. keterbasahan, muatan permukaan, dan absorbansi atau adhesi spesies biasanya dianggap sebagai parameter penting. Ada

banyak teknik karakterisasi penting yang digunakan untuk penelitian nanoteknologi.

Metode dan teknik yang digunakan untuk karakterisasi struktural dibahas. Dalam bab ini, morfologi, metode karakterisasi permukaan, dan teknik dibahas. Karakterisasi permukaan membran polimer bahan nano dilakukan dengan memperhatikan topografi (kekasaran), sifat kimiawi, orientasi permukaan, dan ketebalan daerah yang homogen secara kimiawi di permukaan.

Karakterisasi morfologi membran polimer bahan nano dapat dilakukan dengan beberapa teknik, antara lain scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), atomic force microscopy (AFM), analisis termogravimetri, dan pemindaian diferensial kalorimetri. Teknik yang digunakan untuk mengungkapkan informasi permukaan, dekat permukaan, dan dalam skala massal dan atom. Teknik tersebut memberikan gambar resolusi spasial tinggi yang menunjukkan morfologi

permukaan relatif dari fitur fisik, cacat, partikel, dan sebagainya. Dalam beberapa kasus, lebih dari satu teknik digunakan untuk secara akurat dan sepenuhnya mengkarakterisasi material untuk wawasan yang lebih baik ke dalam mikro atau struktur nano.

1.2 Karakterisasi Morfologis

Mikroskop optik biasanya digunakan untuk mengamati bahan tingkat mikron dengan resolusi yang wajar. Perbesaran lebih lanjut tidak dapat dicapai dengan menggunakan mikroskop optik karena penyimpangan dan keterbatasan panjang gelombang cahaya. Teknik pencitraan, seperti SEM, TEM, AFM, dan scanning tunneling microscopy (STM), telah dikembangkan untuk mengamati bahan berukuran mikro dan nano. Meskipun prinsip semua teknik berbeda, teknik ini menghasilkan gambar permukaan atau badan sampel yang sangat diperbesar dengan dimensi hingga ke tingkat nano. Bagian berikut memperkenalkan

prinsip dasar dan aplikasi teknik pencitraan yang digunakan dalam penelitian nanoteknologi.

1.2.1 Mikroskop Elektron

Keluaran mikroskop elektron adalah hasil interaksi sampel dengan berkas elektron. Banyak faktor, seperti energi elektron, kepadatan sampel, nomor atom unsur, dan topografi permukaan sampel, mempengaruhi interaksi ini. Interaksi elastik dan nonelastis dari elektron dalam atom sampel menghasilkan elektron sekunder, elektron Auger dan hamburan balik, kontinum dan karakteristik sinar-X, dan fluoresensi. Biasanya, elektron sekunder digunakan untuk tujuan SEM, produk lain juga dapat memberikan informasi penting tentang sampel, dan digunakan dalam teknik spektroskopi lainnya (Schmidt, Köse & Lutze 2013 ; Zhu et al., 2015).

1.2.2 Memindai Mikroskopi Elektron

Teknik pencitraan memungkinkan visualisasi langsung dari struktur nano yang diamati. SEM (Gambar 1.1) digunakan untuk mengkarakterisasi sampel hingga resolusi nanometer, dengan perbesaran gambar dapat dicapai dalam kisaran sekitar 10 hingga lebih dari 300.000 nm. Ini adalah salah satu teknik yang berguna untuk mengevaluasi karakteristik membran komposit nano. SEM dapat memberikan informasi tentang topografi permukaan dan informasi yang berguna tentang kimia, orientasi kristal, dan distribusi tegangan internal.

SEM menggunakan senapan elektron yang memancarkan elektron, yang membentuk berkas elektron berenergi tinggi yang terfokus sebagai lawan dari mikroskop tradisional, yang menggunakan berkas cahaya. Elektron dipercepat menjadi nilai energi dalam kisaran beberapa ratus eV hingga 50 KeV dan di-raster

di atas permukaan spesimen dengan kumbaran defleksi.



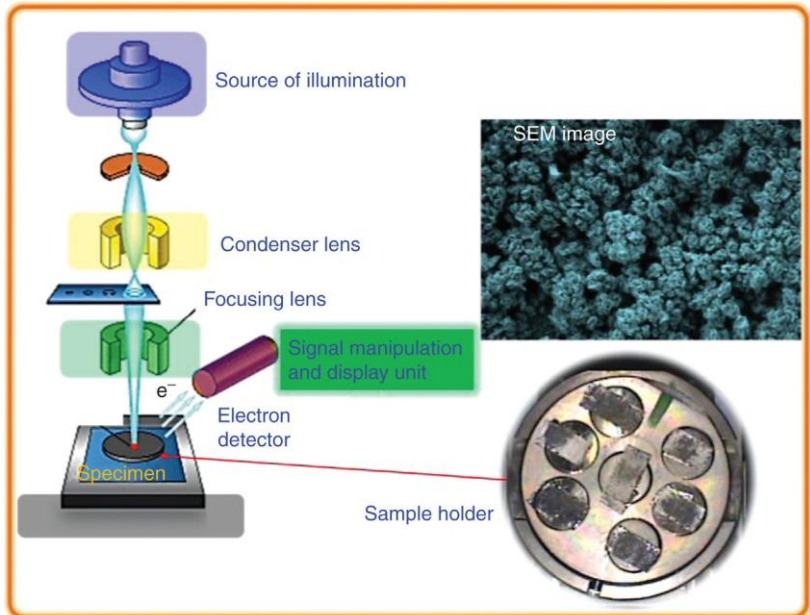
GAMBAR 1.1 Foto instrumen scanning electron microscopy (SEM) dengan SEM dan citra energydispersive X-ray spectroscopy (EDX).

Elektron-elektron ini dalam interaksi dengan permukaan sampel menghasilkan emisi elektron dan foton dari sampel, yang menghasilkan berbagai sinyal di permukaan sampel padat (Gambar 1.2). Sinyal yang berasal dari interaksi sampel elektron mengungkapkan informasi tentang sampel, termasuk morfologi eksternal

(tekstur), komposisi kimia, struktur kristal, dan orientasi bahan penyusun sampel. Gambar SEM diproduksi dengan mengumpulkan elektron yang dipancarkan pada tabung sinar katoda. Di sebagian besar aplikasi, data dikumpulkan melalui area tertentu dari permukaan sampel, dan gambar dua dimensi (2-D) dihasilkan yang menampilkan variasi spasial di properti ini.

Elektron yang dipercepat di SEM membawa sejumlah besar energi kinetik, dan energi ini dihamburkan sebagai berbagai sinyal yang dihasilkan oleh interaksi sampel elektron ketika elektron yang datang melambat dalam sampel padat. Jenis sinyal yang dihasilkan oleh SEM termasuk elektron sekunder, elektron hamburan balik, sinar-X unsur, katodoluminesensi cahaya, arus spesimen, dan elektron yang ditransmisikan. Detektor elektron sekunder adalah perlengkapan standar di semua mikroskop elektron pemindaian.

Permukaan sampel biasanya ditutup dengan lapisan tipis logam, seperti emas, untuk menghindari reaksi tolak berkas elektron.



GAMBAR 1.2 Ilustrasi skematis pemindaian menggunakan scanning electron microscopy (SEM).

Keunggulan SEM adalah kedalaman ketajaman yang tinggi, yang memberikan informasi tentang struktur pada berbagai jarak dari tingkat pemindaian, tetapi menyulitkan

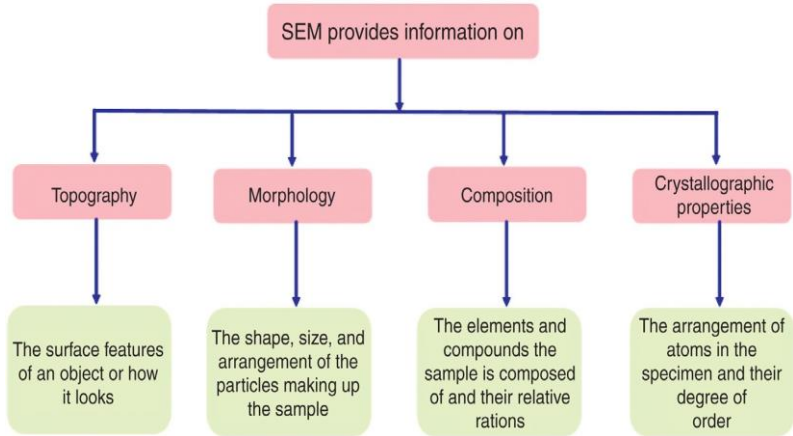
pengukuran jarak dua objek dalam penggambaran 2-D. Batasan penggunaan SEM adalah bahwa percobaan berlangsung dalam ruang hampa. Selama pengeringan sampel, perubahan penting dalam struktur dapat muncul. Aspek ini menunjukkan kelemahan, terutama dalam aplikasi pengobatan di mana bahan polimer sering membengkak di lingkungan air (Goldstein et al., 2003 ; Meyer, Hug & Bennewitz 2003 ; Williams et al., 2008).

SEM dapat digunakan untuk memperoleh informasi tentang permukaan membran atau tentang penampang membran (Saleh, 2015a, b).

Gambar 1.3 merangkum informasi yang dapat diperoleh dengan menggunakan SEM. SEM dapat digunakan dalam situasi berikut :

- Morfologi permukaan permukaan amorf dan nano kristalin dapat dipantau. Contoh diilustrasikan dalam Gambar 1.4 , tabung nano karbon yang dihiasi dengan partikel nano, dan Gambar 1.5 , gambar

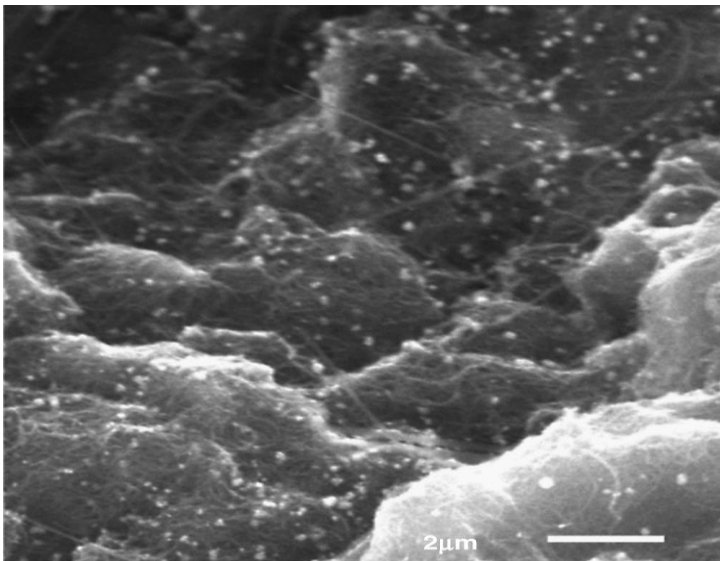
tungsten oksida yang dihias dengan perak.



GAMBAR 1.3 Ringkasan informasi yang dapat diperoleh dengan menggunakan scanning electron microscopy (SEM).

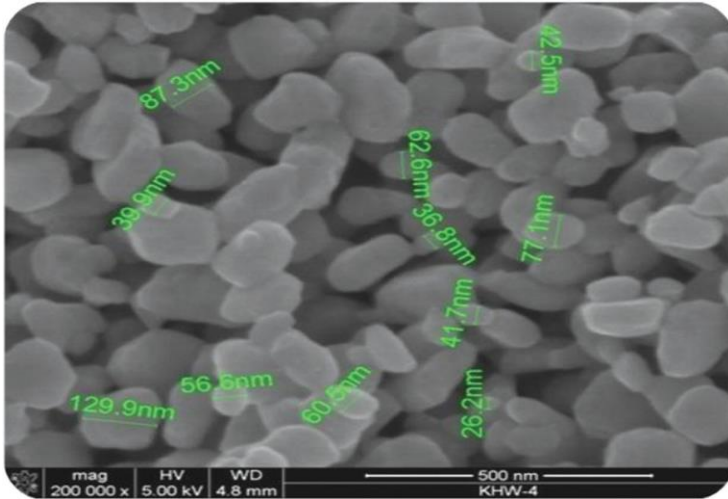
- Partikel berstruktur nano yang terbentuk di permukaan atau film dapat ditentukan. Gambar 1.6 menunjukkan gambar SEM dari permukaan membran, yang terdiri dari perak, karbon nanotube, dan poliamida. Membran dibuat dengan menggunakan dukungan polisulfon. Perak dihiasi pada nanotube karbon didispersikan dalam larutan m-fenilenadiamin dilarutkan dalam air

deionisasi. Trimesoil klorida dilarutkan dalam heksana. Pendukung polisulfon direndam dalam trimesoil klorida, kemudian, dalam larutan campuran m-fenilenadiamin dan karbon nanotube perak (Saleh & Gupta, 2012).



GAMBAR 1.4 Gambar pemindaian mikroskop elektron dari membran yang terdiri dari tabung nano karbon yang dihiasi dengan perak.

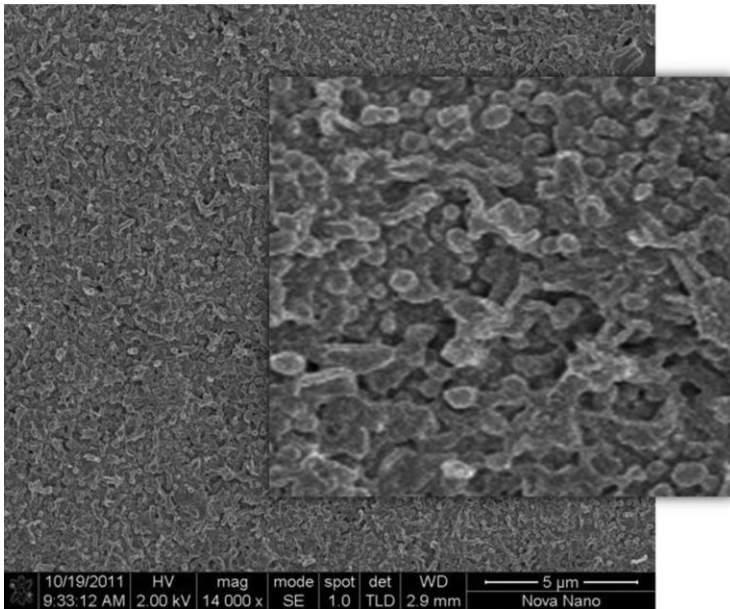
- Penampang suatu membran dapat diamati untuk menentukan ketebalan membran.



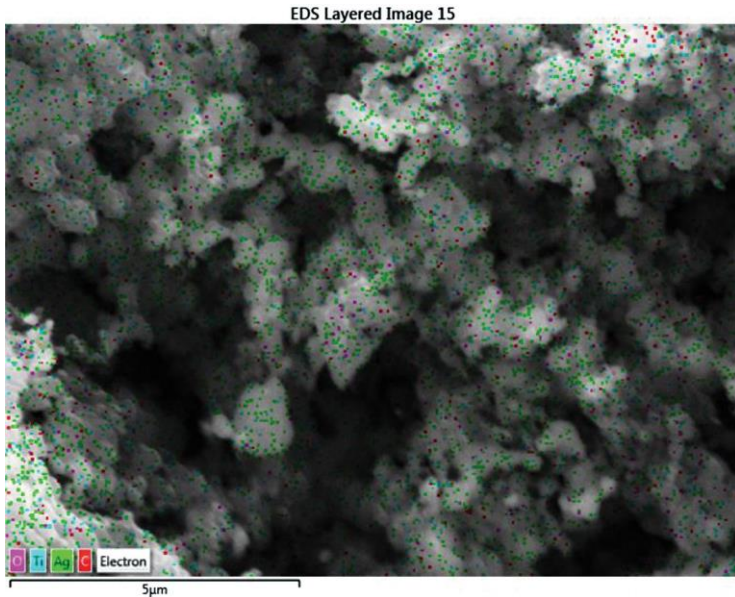
GAMBAR 1.5 Gambar pemindaian mikroskop elektron dari tungsten oksida dihiasi dengan perak.

- Ini adalah alat yang sangat baik untuk mengamati dan menentukan elemen pembentuk membran (Tan et al., 2011). Contoh, ditampilkan di Gambar 1.7 , adalah pemetaan unsur permukaan membran yang terdiri dari karbon, oksigen, titanium, dan perak.
- Penampang film berlapis-lapis pada membran dapat diamati seperti yang ditunjukkan pada Gambar Gambar 1.8 .

- Ini dapat digunakan untuk menyelidiki mekanisme fouling.
- Ini adalah alat yang sangat baik untuk mengamati retakan yang terbentuk pada membran dan untuk mengamati serta menentukan foulant pada membran.



GAMBAR 1.6 Gambar pemindaian mikroskop

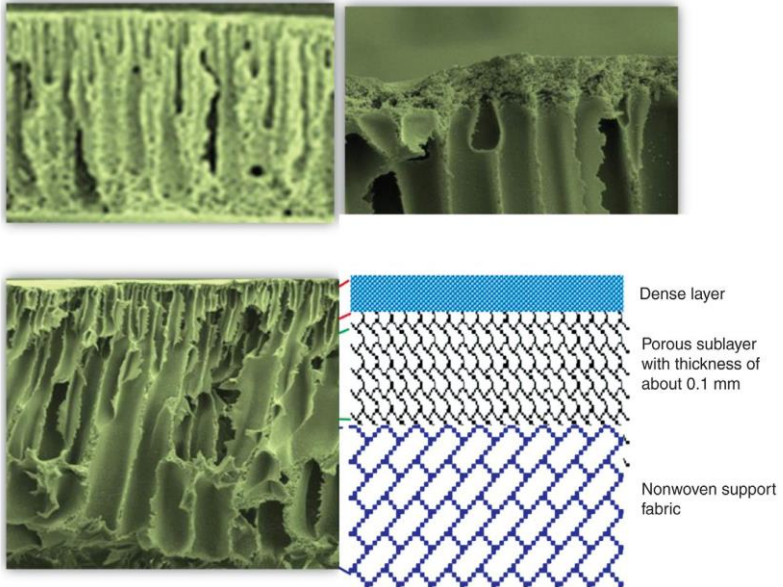


GAMBAR 1.7 Pemetaan unsur permukaan membran yang terdiri dari karbon, oksigen, titanium, dan perak.

1.2.3 Mikroskopi Elektron Transmisi

TEM terdiri dari lima bagian utama: (1) kolom optik elektron pendek, (2) sistem vakum, (3) elektronik, (4) ruang spesimen, dan (5) sistem perangkat lunak. Kolom digabungkan dengan lensa untuk memfokuskan elektron ke titik halus pada permukaan spesimen. Pistol elektron di bagian atas elektron dari membran

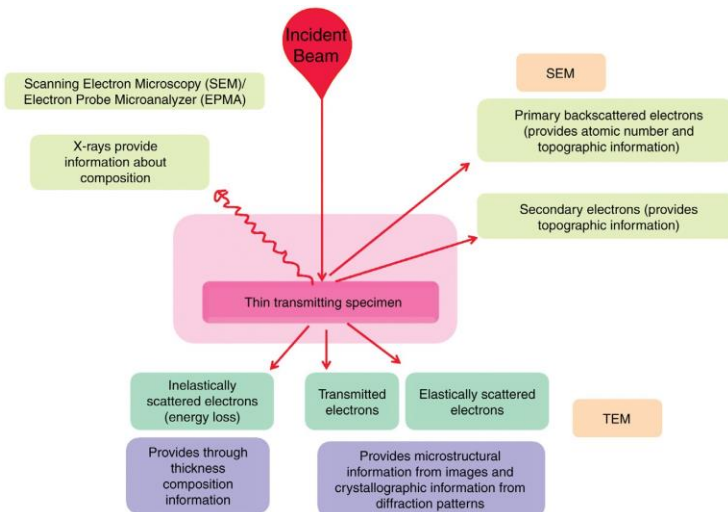
yang terdiri dari tabung nano karbon yang dihiasi dengan perak dan dimasukkan dalam poliamida. Sisipan adalah area gambar SEM yang diperbesar.



GAMBAR 1.8 Memindai gambar mikroskop elektron dari penampang membran.

Kolom digunakan untuk menghasilkan berkas elektron yang difokuskan ke titik halus berdiameter 1 nm di permukaan spesimen. Berkas ini dipindai dalam raster persegi panjang

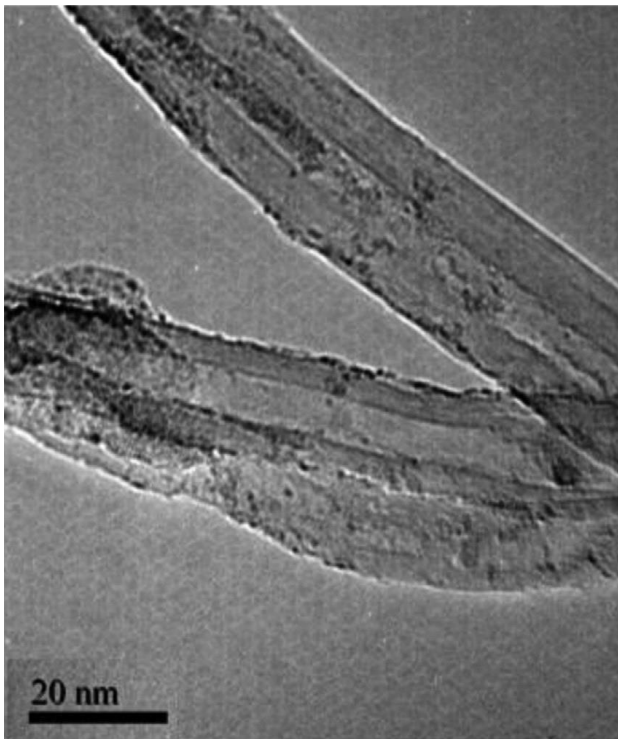
di atas spesimen, dan intensitas berbagai sinyal yang dibuat oleh interaksi antara berkas elektron dan spesimen diukur dan disimpan dalam memori komputer. Nilai yang disimpan kemudian dipetakan sebagai variasi kecerahan pada tampilan gambar.



GAMBAR 1.9 Ilustrasi skema mikroskop elektron transmisi (TEM) dibandingkan dengan pemindaian mikroskop elektron (SEM).

Sinyal elektron sekunder adalah sinyal yang paling sering digunakan. Ini bervariasi dengan topografi permukaan sampel seperti foto udara:

Tepi-tepinya terang dan ceruknya gelap. Rasio ukuran gambar yang ditampilkan dengan ukuran area yang dipindai pada spesimen memberikan pembesaran (Cullity & Stock, 2001 ; Morita, Wiesendanger & Meyer 2002).

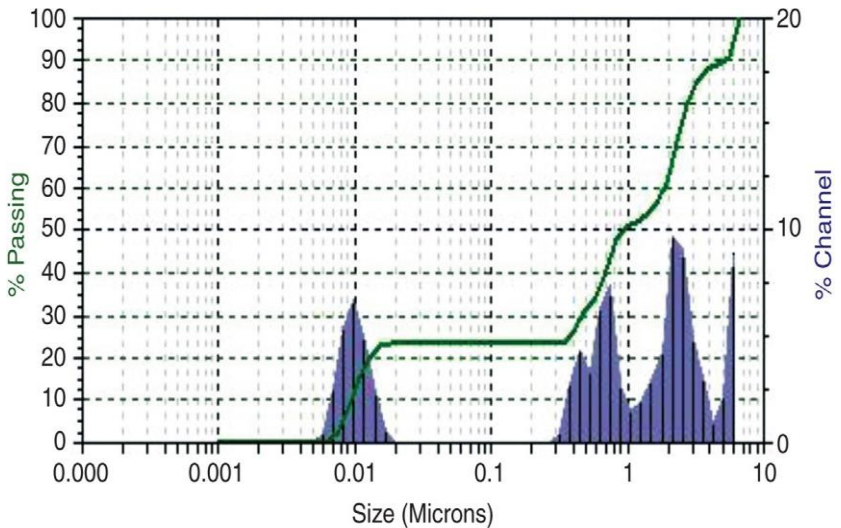


GAMBAR 1.10 Gambar mikroskop elektron transmisi sebuah membran yang terdiri dari tabung nano karbon yang dihiasi dengan perak.

Persiapan sampel membran yang cukup tipis untuk transparansi elektron adalah tugas yang sulit, sedangkan lebih mudah untuk bahan nano (Ahn, 2004; Riedl et al., 2007). Gambar 1.9 menggambarkan ilustrasi skema TEM dibandingkan dengan SEM. TEM dapat digunakan untuk mendapatkan informasi berikut :

- Morfologi, yaitu ukuran, bentuk, dan susunan partikel-partikel penyusun benda uji serta keterkaitannya satu sama lain dalam skala diameter atom. Gambar 1.10 menggambarkan tabung nano karbon yang dihiasi dengan partikel nano.
- Informasi kristalografi, yaitu susunan atom dalam spesimen dan tingkat keteraturan serta deteksi cacat skala atom di area dengan diameter beberapa nanometer.
- Informasi komposisi, yaitu informasi tentang unsur-unsur dan senyawa penyusun sampel dan rasio relatifnya di

area dengan diameter beberapa nanometer. Distribusi ukuran nanopartikel juga dapat diperoleh. Contoh ditunjukkan di Gambar 1.11 .

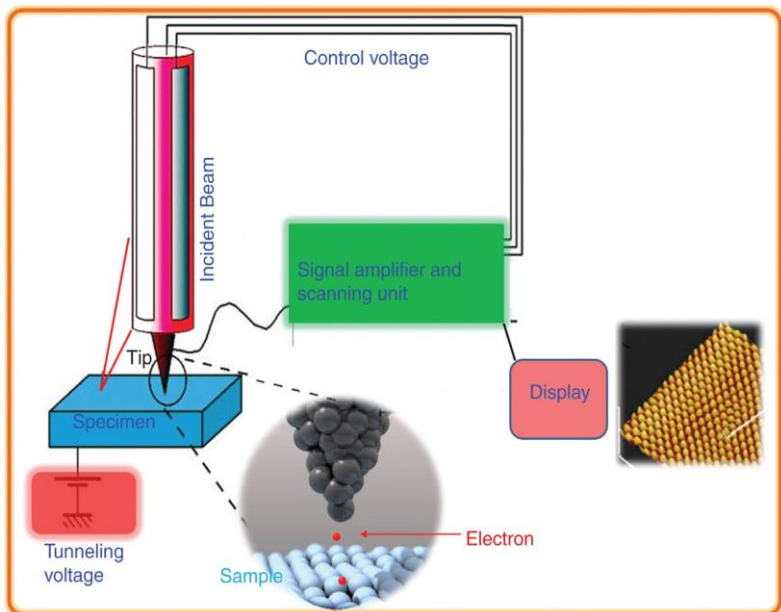


GAMBAR 1.11 Distribusi ukuran komposit nano.

1.2.4 Scanning Tunneling Microscopy

STM didasarkan pada konsep penerowongan kuantum. Ketika ujung konduktor dibawa sangat dekat ke permukaan sampel, bias (perbedaan tegangan) yang diterapkan di antara keduanya dapat

memungkinkan elektron melewati ruang hampa di antara keduanya. Arus tunneling yang dihasilkan adalah fungsi dari posisi tip yang diterapkan tegangan, dan kepadatan lokal negara bagian sampel (Bonnell & Huey, 2001). Informasi diperoleh dengan memantau arus saat posisi ujung memindai di seluruh permukaan dan biasanya ditampilkan dalam bentuk gambar dengan tampilan permukaan tiga dimensi.



GAMBAR 1.12 Skema yang disederhanakan dari proses tunneling dalam scanning tunneling microscopy (STM).

Gambar 1.12 secara skematis menggambarkan ujung, permukaan sampel, dan celah di antaranya. Dalam loop arus antara sampel dan ujung, besarnya arus diukur secara konstan, yang kira-kira sebesar picoampere. Dengan STM, hanya bahan penghantar listrik yang dapat diperiksa. Ujung paling ujung logam yang terdekat dengan sampel secara aktif terlibat dalam pencitraan. Ujung STM harus terbuat dari logam seperti platina. Semakin kecil struktur yang akan dikarakterisasi, semakin tajam ujungnya. Untuk mendapatkan resolusi khusus yang lebih baik daripada diameter atom, satu atom tunggal harus berada di ujungnya. Seringkali, atom semacam itu berasal dari permukaan itu sendiri karena dilepaskan dari permukaan oleh medan listrik yang tinggi dan menempel pada ujungnya (Bonnell & Huey, 2001).

1.2.5 Mikroskopi Kekuatan Atom

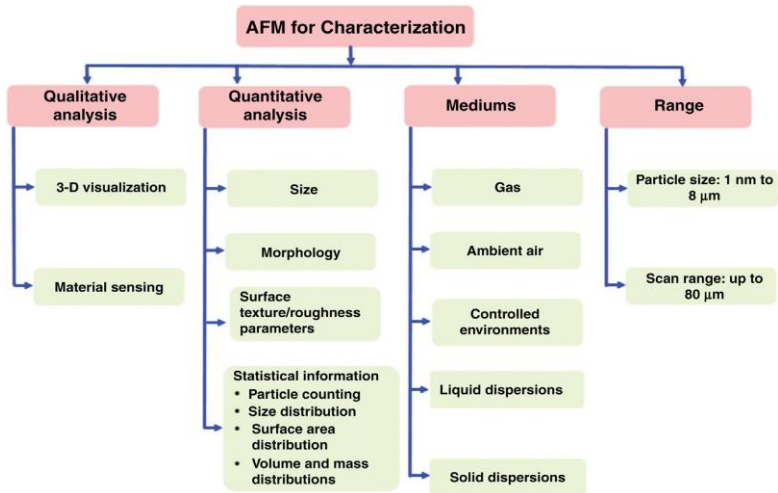
AFM, juga disebut pemindaian mikroskop probe, adalah teknik pencitraan resolusi tinggi yang dapat menyelesaikan fitur sekecil kisi atom di ruang nyata.

Di mikroskop ini, permukaan sampel dideteksi dengan ujungnya, bergerak mendekati sampel. Model tiga dimensi permukaan sampel direkonstruksi dari posisi masing-masing ujung.

Resolusi tinggi merupakan karakteristik, yang dalam beberapa aplikasi dapat mencapai struktur atom kristal. Citra AFM merepresentasikan data dalam tiga dimensi, sehingga dimungkinkan untuk mengukur ketinggian partikel nano secara kuantitatif. Untuk analisis kualitatif, menggunakan AFM, partikel individu dan kelompok partikel dapat diselesaikan.

Gambar AFM dapat diperoleh dengan pemindaian mode topografi dan penginderaan bahan. Gambar 1.13 menyajikan berbagai mode AFM dan analisis untuk karakterisasi

nanopartikel. Gambar 1.14 memberikan contoh sederhana pemindaian dan analisis AFM. Gambar 1.15 membandingkan AFM dengan SEM, TEM, dan mikroskop profil.



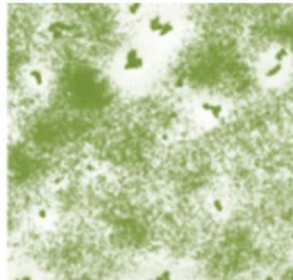
GAMBAR 1.13 Berbagai mode mikroskop gaya atom (AFM) dan analisis untuk karakterisasi partikel nano.

Gambar mikroskop sangat penting dalam ilmu membran dan dapat menjadi penting dalam mengevaluasi masalah pengotoran. AFM menawarkan visualisasi dalam tiga dimensi. Resolusi secara vertikal, atau z, sumbu dibatasi oleh lingkungan getaran instrumen, sedangkan

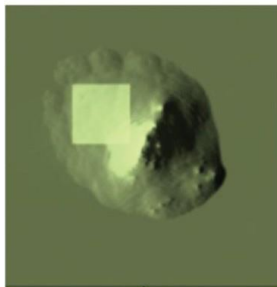
resolusi di horizontal, atau $x - y$, sumbu dibatasi oleh diameter ujung yang digunakan untuk pemindaian.



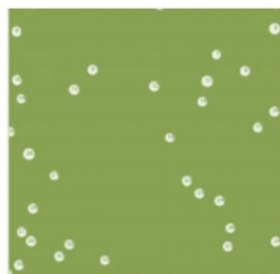
Topography scan



Material sensing mode scan



Roughness measurement



Particle analysis: can be outlined and counted; particle size distribution can be obtained

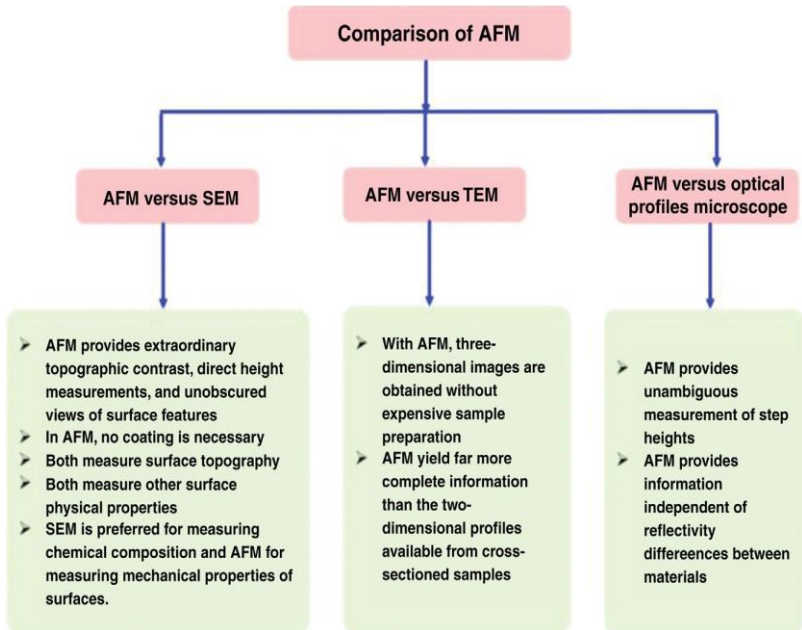
GAMBAR 1.14 Pemindaian dan analisis mikroskop kekuatan atom.

Mode kontak AFM yang berbeda termasuk kontak, non-kontak, penyadapan, dan

intermiten. AFM dapat digunakan dalam situasi seperti :

- Membedakan antara bahan dan memberikan informasi distribusi spasial pada komposit nano adalah penggunaan AFM yang sangat baik.
- Pemrosesan gambar berbasis perangkat lunak dari data AFM menghasilkan informasi kuantitatif dari nanopartikel individu dan antara kelompok nanopartikel. Untuk partikel individu, informasi ukuran (panjang, lebar, dan tinggi) dan sifat fisik lainnya (seperti morfologi dan tekstur permukaan) dapat diperoleh. Distribusi massa dapat dengan mudah dihitung (Mucalo et al., 2002).
- Pengukuran kekasaran (luas total, rata-rata kekasaran, kuadrat rata-rata akar, dan tinggi dan kisaran titik) dapat memberikan informasi tentang keseluruhan area atau area yang dipilih. Distribusi ukuran partikel dan radius

nanopartikel yang tergabung dalam membran juga dapat diperoleh.



GAMBAR 1.15 Perbandingan mikroskop gaya atom (AFM), mikroskop elektron scanning (SEM), mikroskop elektron transmisi (TEM), dan mikroskop profil optik.

1.3 Komposisi Kimia

Komposisi kimiawi membran mempengaruhi efisiensi dan stabilitasnya. Teknik spektroskopi dan spektrometri adalah

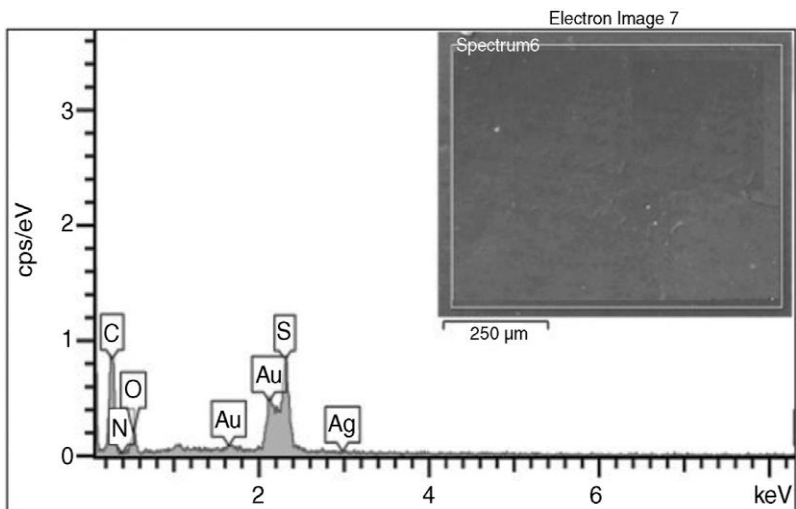
alat yang berguna untuk menentukan komposisi kimiawi membran. Bagian berikut menyortir teknik untuk menilai komposisi unsur.

1.3.1 Spektroskopi Sinar-X Dispersif Energi

Spektroskopi sinar-X dispersif energi (EDX, EDS, atau XEDS) digunakan untuk menentukan jenis elemen yang disajikan dengan sampel, seperti komposit nano polimer. Ini adalah teknik analisis yang digunakan untuk analisis unsur semikuantitatif dari bahan seperti membran bahan nano. EDX dikaitkan dengan SEM dan pemindaian mikroskop elektron transmisi (STEM). Sampel, komposisi sampel dari wilayah tempat probe elektron ditempatkan dapat ditentukan. Oleh karena itu, spektrum sinar-X diperoleh. Spektrum ini diukur dengan spektrofotometer dispersif energi. Puncak energi yang diamati sesuai dengan elemen yang ada dalam sampel. Sensitivitasnya baik untuk unsur dengan nomor atom antara 10 dan 92, namun,

unsur dengan nomor atom antara 4 dan 10 juga dapat dideteksi.

Hasil EDX menunjukkan rata-rata bahan kimia dari hanya area tertentu yang dianalisis dari permukaan sampel, yang berbeda dengan teknik analisis lainnya, seperti plasma yang digabungkan secara induktif dan spektroskopi atom.



GAMBAR 1.16 Spektrum spektroskopi sinar-X dispersif energi (EDX) membran yang terdiri dari perak pada poliamida yang didukung pada polisulfon dengan gambar pemindaian mikroskop elektron (SEM) untuk menunjukkan area dari mana analisis diperoleh.

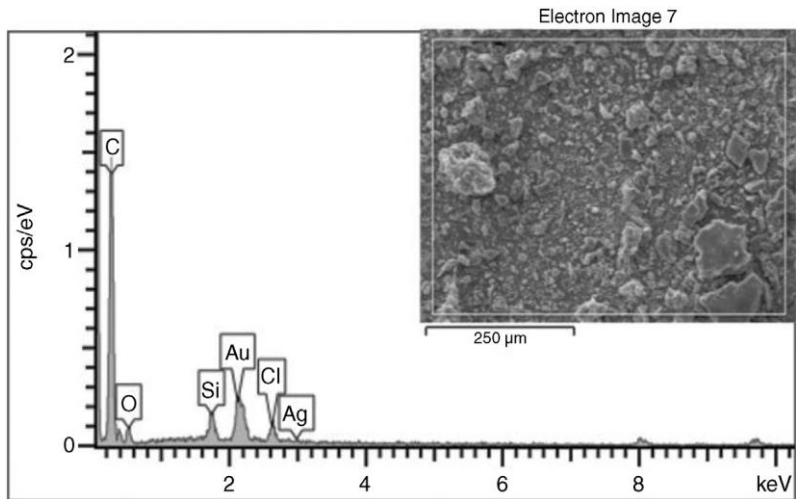
Pada contoh pertama, ditunjukkan di Gambar 1.16, SEM-EDX diaplikasikan dalam karakterisasi membran yang terdiri dari perak pada poliamida yang didukung pada polisulfon.

Gambar SEM menunjukkan area dari mana analisis diperoleh (Saleh, 2011). Tabel 1.1 menyajikan analisis unsur EDX dari sebuah membran yang terdiri dari perak, oksigen, nitrogen, oksigen, dan karbon.

Tabel 1.1 Analisis Elemen Spektroskopi Sinar-X Energi-Dispersif dari Membran yang Terdiri dari Perak pada Poliamida yang Didukung pada Polisulfon

Elemen	Rasio Konsent	Semurasi Jenis Garis		Wt%	Wt% Sigma Stand	Pabrik standar
C	Seri K.	17.10	0.17098	65.90	4.44	Iya
N	Seri K.	3.74	0,00666	11.14	5.55	Iya
O	Seri K.	4.97	0,01673	15.79	2.00	Iya
S	Seri K.	8.83	0,07604	7.12	0.62	Iya
Ag	Seri L.	0,06	0,00064	0,06	0.32	Iya
Total				100.00		

Dalam contoh kedua, ditunjukkan di Gambar 1.17, SEM-EDX diaplikasikan pada karakterisasi membran yang terdiri dari perak, silika, oksigen, dan karbon.



GAMBAR 1.17 Spektrum spektroskopi sinar-X dispersif energi (EDX) membran yang terdiri dari perak, titanium, oksigen, dan karbon dengan citra pemindaian mikroskop elektron (SEM) untuk menunjukkan area dari mana analisis diperoleh.

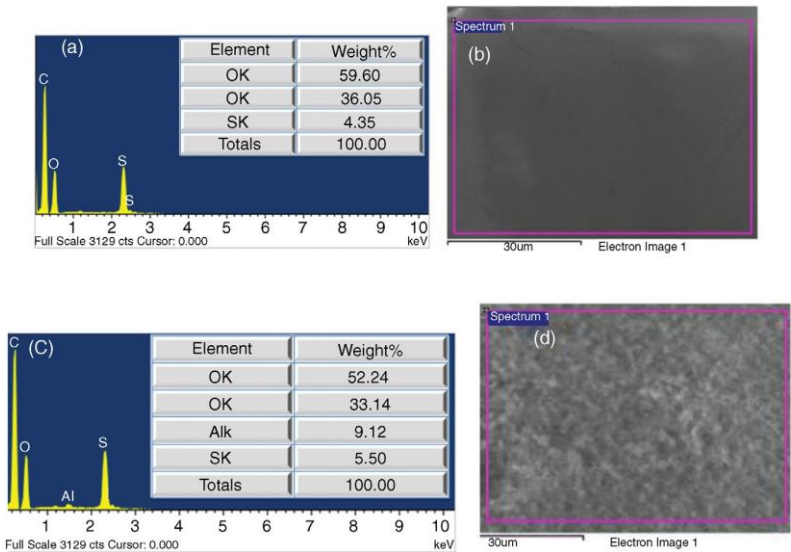
Tabel 1.2 menyajikan analisis unsur EDX dari membran yang terdiri dari perak, silika, oksigen, dan karbon. Emas yang muncul dalam spektrum berasal dari lapisan. Jumlah jejak

klorida mungkin berasal dari pencucian dan pembersihan yang tidak mencukupi.

Sampel diiradiasi dengan berkas elektron atau sinar-X berenergi tinggi, yang menyebabkan ionisasi elektron yang termasuk dalam kulit bagian dalam atom dalam sampel. Ketika elektron yang tereksitasi ini meluruh ke keadaan relaksnya, sinar-X dipancarkan dengan energi yang unik untuk atom terionisasi.

Tabel 1.2 Analisis Elemen Spektroskopi Sinar-X Energi-Dispersif dari Membran yang Terdiri dari Perak, Silika, Oksigen, dan Karbon

Konsentrasi	Jenis Garis Elem	Semu rasi Jenis Garis	k Rasio	Wt%	Wt% Sigma	Pabrik Standar
C	Seri K.	35.44	0,35436	39.70	2.02	Iya
O	Seri K.	1.70	0,00571	7.10	2.04	Iya
Si	Seri K.	2.21	0,01755	2.07	0.22	Iya
Cl	Seri K.	0.86	0,00755	0.88	0.18	Iya
Ag	Seri L.	0.21	0,00213	0.25	0.35	Iya
Total				100.00		



GAMBAR 1.18 Spektroskopi sinar-X dispersif energi (EDX) (a) dan mikroskop elektron scanning (SEM) (b) polisulfon dan EDX (c) dan SEM (d) dari membran poliamida yang tertanam dengan partikel nano alumina.

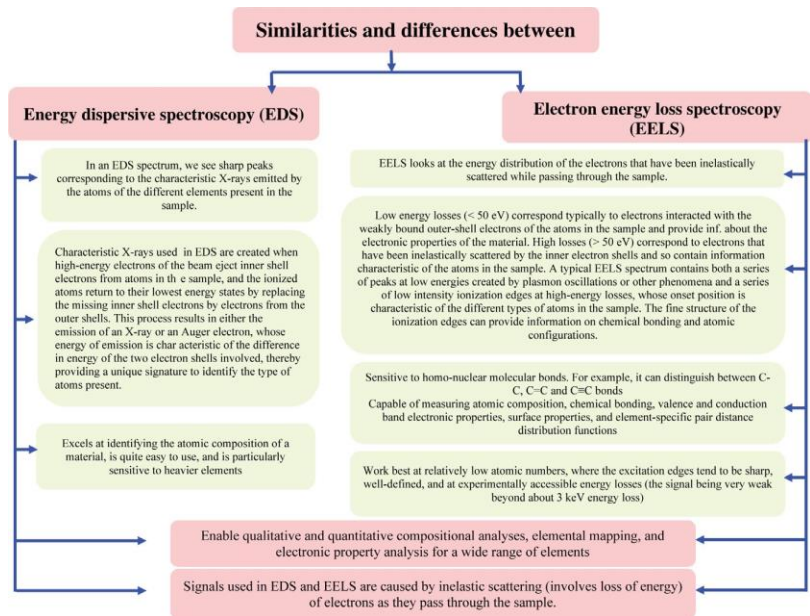
Pada contoh ketiga, ditunjukkan di Gambar 1.18, Al_2O_3 yang disiapkan membran poliamida berpusat partikel nano dikarakterisasi dengan SEM-EDX. SEM gambar menegaskan morfologi dan mikro dari membran poliamida komposit nano. Untuk tujuan perbandingan, EDX dan SEM polisulfon dilakukan. Morfologi

polisulfon dan Al_2O_3 membran poliamida yang terperangkap partikel nano dapat dibandingkan. Selain itu, kehadiran Al_2O_3 partikel nano yang terperangkap di membran dikonfirmasi dengan analisis kuantitatif EDX. Itu jelas menunjukkan kehadirannya karbon dan oksigen dengan puncak aluminium sebagai elemen komponen. Gambar SEM menunjukkan ukuran area sampel yang dipilih dari mana EDX diperoleh. SEM harus memastikan bahwa area tersebut besar untuk mendapatkan analisis yang representatif.

1.4 Spektroskopi Kehilangan Energi Elektron

Spektroskopi kehilangan energi elektron (EELS) digunakan untuk menentukan jenis elemen yang disajikan dalam berbagai sampel seperti bahan nano, polimer, dan komposit nano polimer. Ini adalah teknik analisis yang digunakan untuk analisis unsur semikuantitatif bahan. EELS digabungkan dengan STEM tapi tidak SEM. Dengan teknik ini, sampel

dibombardir dengan berkas elektron yang energik.



GAMBAR 1.19 Perbedaan antara spektroskopi dispersif energi (EDS) dan spektroskopi kehilangan energi elektron (EELS).

Saat melewati partikel, elektron kehilangan energi dalam bentuk perubahan energi kinetik elektron, yang spesifik untuk setiap elemen. Metode ini memberikan informasi unsur, struktural, dan kimiawi. EELS pada dasarnya berbeda dari EDX. Dibandingkan dengan EDX,

teknik ini memiliki sensitivitas yang lebih baik untuk sebagian besar elemen dengan efisiensi yang lebih tinggi untuk elemen ringan dengan nomor atom rendah. Namun, interpretasi spektrum lebih kompleks dibandingkan dengan EDX. Selain itu, prosesnya memakan waktu, rumit, dan mahal. Lihat Gambar 1.19 untuk informasi lebih lanjut tentang persamaan dan perbedaan antara EDX dan EELS.

1.4 Metode Karakterisasi Lainnya

Tabel 1.3 merangkum teknik paling populer yang digunakan untuk mengkarakterisasi membran polimer bahan nano (struktur, permukaan, dan morfologi). Tabel tersebut juga mencakup teknik lain yang digunakan untuk mempelajari perilaku membran di hadapan bahan nano.

Beberapa teknik juga digunakan untuk mengevaluasi sifat termal dan mekanik membran.

Tabel 1.3 Teknik Populer untuk Karakterisasi Membran Polimer Material Nano

Teknik atau Metode	Jenis Evaluasi yang Mungkin Terhadap Karakter Tertentu
Fourier mengubah inframerah spektroskopi-dilemahkan refleksi total (FTIR-ATR)	<ul style="list-style-type: none"> • Informasi struktur pada cairan dan permukaan padat • Analisis kelompok fungsional • Profil kedalaman kualitatif dari permukaan padat
Spektrometer Raman dengan mikroskop confocal	<ul style="list-style-type: none"> • Studi mikro-Raman dengan konfigurasi hamburan balik menggunakan mikroskop confocal • Pembuatan profil kedalaman • Pemetaan • Spektrum Raman terpolarisasi
Gradien bidang pulsa (PFG) resonansi magnetis nuklir (NMR)	<ul style="list-style-type: none"> • Difusi translasi • Mikrostruktur (Kreuer, 2001)
NMR dan tidak koheren neutron kuasielastik spektroskopi (QENS)	<ul style="list-style-type: none"> • Informasi struktur pada cairan dan permukaan padat • Memahami efek antarmuka nanokomposit pada gerakan polimer selingan
Solid-state resolusi tinggi NMR	<ul style="list-style-type: none"> • Informasi struktur permukaan padat • Mobilitas proton lokal polimer (Lee dkk., 2007)

<p>Auger electron spektroskopi-sinar-X spektroskopi fotoelektron (AES-XPS)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Analisis kimia • Studi permukaan • Karakterisasi permukaan sampel padat yang diekstraksi dari bahan penghantar listrik yang berbeda— perlakuan permukaan logam, keramik, komposit, serat, bahan dengan senyawa lain — yang berbeda, lapisan tipis berminyak atau penentuan di tingkat yang dangkal (lapisan atom pertama ~ 3 nm)
<p>Mikroskopi gaya pemindaian (SFM)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Morfologi permukaan dan kekasaran • Pencitraan fase dan kontras material, muatan listrik distribusi, kontras magnet • Sifat mekanik — E-modulus, adhesi, energi menghilangnya
<p>Pengukuran SFM</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Morfologi permukaan, kekasaran, kontras material • Pengukuran gaya di udara dan cairan pada variable suhu • Teknik pemeriksaan koloid
<p>Mikroskop elektron</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Studi permukaan • Memindai mikroskop elektron (SEM) dan transmisi • Mikroskop elektron (TEM) dari sampel polimer massal, termasuk preparasi sampel, rekahan, pemotongan sangat tipis, pewarnaan, dan etsa • SEM dan TEM dari nanopartikel; dikeringkan menggunakan TEM standar • STEM; di air menggunakan wetSTEM; dibekukan menggunakan cryoTEM j

	<p>Analisis spektroskopi sinar-X dispersif energi (EDX) (di SEM dan TEM) untuk analisis kimia</p> <ul style="list-style-type: none"> • Analisis mikroskop elektron (EM) dari hidrogel polimer; • Sampel dengan kadar air tinggi menggunakan cryoSEM, mikroskop elektron pemindaian lingkungan (ESEM)
--	--

Tabel 1.3 Teknik Populer untuk Karakterisasi Membran Polimer Material Nano (*lanjutan*)

Teknik atau Metode	Jenis Evaluasi yang Mungkin Terhadap Karakter Tertentu
Difraktometri sinar-X (XRD)	<ul style="list-style-type: none"> • Analisis fase bahan curah, bubuk, film dan keset elektropun • Database grafik XRD untuk analisis fase; penentuan tegangan sisa pelapis • Analisis fase dalam pemanasan hingga 1100 ° C
XRD resolusi tinggi Hamburan sinar-X sudut kecil (SAXS) dan sudut lebar Hamburan sinar-X (WAXS) Kombinasi dari SAXS simultan dan WAXS atau geometri difraksi sinar-X sudut lebar	<ul style="list-style-type: none"> • Transisi keteraturan-gangguan dari polimer berstruktur nano • Penentuan struktur kristal polimer • Analisis puncak Bragg tersebar ke sudut lebar, yang (menurut hukum Bragg) menyiratkan bahwa mereka disebabkan oleh struktur berukuran sub-nanometer

(WAXD) dengan ruang pemanas dan pengujian tarik mekanis	
RheoSAXS atau rheoWAXS — kombinasi SAXS dan WAXS dengan rheometer atau uji tarik mekanis	Perubahan struktur dan struktur pada polimer dan bahan nano polimer
Sudut lebar empat lingkaran difraktometer P ₄	<ul style="list-style-type: none"> • WAXS (dan Sumber Sinar X Lanjutan yang Dimodulasi Intensitas (IMAXS)) dalam teknik transmisi • Pola hamburan 2-D dari bahan besar, bubuk, serat, atau berorientasi sebaliknya • (Bertekstur) sampel, penentuan kristalinitas, ukuran kristal, parameter orientasi • Analisis fase (penentuan modifikasi)
Kamera SAXS Kratky sistem	<ul style="list-style-type: none"> • SAXS dalam teknik transmisi • Morfologi nanokomposit polimer standar sebagai proses interkalasi dan eksfoliasi
Reflektifitas sinar-X (XR) / sinar-X difraksi kejadian penggembalaan (GID) / WAXS (difraktometer)	<ul style="list-style-type: none"> • WAXS (dan IMAXS) • Kristalinitas, ukuran kristal, koefisien linier analisis fase ekspansi • Profil kedalaman sederhana • Eksperimen yang bergantung pada suhu untuk terputus-putus siklus pemanasan / pendinginan

D8 TEMUKAN sistem difraktometer untuk WAXS / IMAXS dan XR / GID	<ul style="list-style-type: none"> • Perubahan struktur dan struktur bahan curah, serat, dan film tipis • Kristalinitas, ukuran kristal, koefisien linier ekspansi, analisis fase, parameter orientasi • Profil kedalaman, kekasaran • Eksperimen yang bergantung pada suhu untuk terputus-putus siklus pemanasan / pendinginan
Ellipsometer	<ul style="list-style-type: none"> • Ketebalan dan konstanta optik lapisan tipis pada padatan substrat • Eksperimen in situ pada antarmuka padat-cair

Tabel 1.3 Teknik Populer untuk Karakterisasi Membran Polimer Material Nano (*lanjutan*)

Teknik atau Metode	Jenis Evaluasi yang Mungkin Terhadap Karakter Tertentu
Tegangan permukaan	Perkiraan energi permukaan polimer (energi bebas permukaan, kerja adhesi termodinamika) dari pembasahan dan pengukuran tegangan permukaan
Panggung panas geser untuk mikroskop	Kristalisasi polimer, campuran polimer, deformasi tetesan
Analisis kekasaran optic (MicroGlider)	<ul style="list-style-type: none"> • Penentuan kuantitatif morfologi permukaan dan topometri, kekasaran, dan bergelombang pada skala mikroskopis • Penentuan ketebalan, misalnya penggunaan

	lapisan polimer metode non-kontak optik
Mikroskopi confocal	<ul style="list-style-type: none"> • Karakterisasi permukaan topografi kuantitatif • Investigasi cacat mikro
Permukaan non-kontak profilometri	<ul style="list-style-type: none"> • Spektrofotografi — analisis topografi dan morfologi permukaan yang lebih kasar • Bahan tembus pandang
Mikromekanis dan analisis tribologi	<ul style="list-style-type: none"> • Mikromekanis, mikrotribologis, dan fungsional sifat material in situ dalam kisaran submikrometer menggunakan parameter abrasi, keausan, ketahanan gores, gesekan mikro, struktur, dan haptik • Sifat mekanik permukaan plastik, lak, pelapis, kain, polimer, logam, keramik, karet, dan bahan biologi
Analisis elektrokinetik (EKA)	Pengukuran potensial streaming vs. pH, waktu, konsentrasi elektrolit, surfaktan, atau konsentrasi polielektrolit
Akustik dan elektroakustik spektrometer DT-1200	<ul style="list-style-type: none"> • Studi elektroakustik untuk menghitung data elektrokinetik • Studi distribusi ukuran partikel dengan atenuasi akustik pengukuran
Mikroskopi	<ul style="list-style-type: none"> • Mengukur konten kosong • Mengukur perambatan retak • Karakterisasi permukaan
Pemindaian 3-D	<ul style="list-style-type: none"> • Pengukuran deformasi • 3-D – pengukuran geometri komponen dan perkakas

SFM	<ul style="list-style-type: none"> •Morfologi permukaan dan kekasaran •Pencitraan fase, kontras material, muatan listrik distribusi, kontras magnet
Mikroskopi gaya atom (AFM)	Porositas permukaan
Senjata emisi lapangan (FEG) - mikroskop SEM	<ul style="list-style-type: none"> • Gambar elektron konduktif dan konduktif buruk permukaan, mikroanalisis kimiawi (kualitatif dan kuantitatif) sampel • Pelapis sputter untuk persiapan dan observasi sampel nonkonduktif

Tabel 8.3 Teknik Populer untuk Karakterisasi Membran Polimer Material Nano (*lanjutan*)

Teknik atau Metode	Jenis Evaluasi yang Mungkin Terhadap Karakter Tertentu
Mikroskopi optik	<ul style="list-style-type: none"> • Pengamatan sampel pada perbesaran yang berbeda (hingga 75 ×), kamera digital untuk menangkap gambar untuk analisis selanjutnya • Analisis mikrostruktur metalografi disiapkan

		spesimen pada perbesaran yang berbeda
Cahaya terpolarisasi mikroskopi	optik	Studi pertumbuhan kristal menggunakan tahap panas Mettler berpasangan
Sudut kontak		<ul style="list-style-type: none"> • Pengukuran sudut kontak — tegangan permukaan, permukaan energi, kerja perekatan, statis, sudut kontak maju atau mundur, jatuhnya liontin, dan tegangan permukaan tetesan beresilasi • Pengukuran sudut kontak (tetesan sessile, captive gelembung, pengukuran tidak langsung dengan teknik Wilhelmy, sudut kontak maju dan mundur, penetrasi kapiler cairan ke dalam sistem padatan berpori, misalnya, kemasan bubuk, bundel serat, membran, filter); tegangan permukaan cairan termasuk lelehan polimer pada suhu tinggi dan pengukuran tegangan permukaan dan kepadatan lelehan polimer secara bersamaan

<p>Sudut kontak dinamis dan pengukuran penyerapan</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Sudut kontak dinamis, pembasahan dan penyerapan pengukuran pada bahan berpori dan tidak berpori • Karakterisasi nanopowders, polimer, dan membran
<p>Profiler stilus</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Morfologi permukaan dan kekasaran • Pengukuran kontak
<p>AFM</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Nanotube karbon sendiri atau dalam nanokomposit, organik dan polimer anorganik (metalized) • Sel induk pada polimer, keramik antik, resin epoksi, protein • Topografi permukaan
<p>SEM</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Karakterisasi permukaan • Pengukuran atau pola permukaan, gambar permukaan detailnya
<p>Resonansi Plasmon spektroskopi</p>	<p>Karakterisasi biomaterial, karena mampu memantau secara real time dan in situ setiap proses dinamik di permukaan</p>
<p>SFM</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Biomaterial dan bidang biomedis • Bio-nanoteknologi dan nanomaterial • Pengukuran dimensi mikro dan

	<p>nanometrik</p> <ul style="list-style-type: none"> • Potensi listrik dan pengukuran gaya
Peralatan sorpsi	Penentuan serapan air dan koefisien difusi air dalam berbagai aktivitas
Termogravimetri (TGA) dan termal diferensial analisis (DTA)	Penentuan stabilitas termal dan transisi termal bahan dan membran

Tabel 8.3 Teknik Populer untuk Karakterisasi Membran Polimer Material Nano (*lanjutan*)

Teknik atau Metode	Jenis Evaluasi yang Mungkin Terhadap Karakter Tertentu
Pemindaian diferensial kalorimetri (DSC)	<ul style="list-style-type: none"> • Teknik termoanalitik di mana perbedaannya • jumlah panas yang diperlukan untuk meningkatkan suhu sampel dan referensi dipantau sebagai fungsi suhu. Baik sampel maupun referensi dipertahankan pada suhu yang hampir sama selama percobaan. • Program suhu untuk analisis DSC dirancang sedemikian rupa sehingga suhu pemegang sampel meningkat secara linier sebagai fungsi waktu. Sampel referensi harus memiliki kapasitas panas yang ditentukan dengan baik pada kisaran suhu yang akan

	<p>dipindai</p> <ul style="list-style-type: none"> • Untuk mempelajari apa yang terjadi pada membran saat mereka • dipanaskan • Untuk mempelajari transisi termal, kapasitas panas, kaca • suhu transisi, peleburan, kristalisasi
Tegangan regangan pengukuran	Studi sifat mekanik
Adsorpsi / desorpsi gas	Distribusi ukuran pori
Permporometri	Distribusi ukuran pori
Fluks dan retensi pengukuran	<ul style="list-style-type: none"> • Permeabilitas • Selektivitas
Peralatan mekanis	<ul style="list-style-type: none"> • Stres normal adalah keadaan yang mengarah ke ekspansi atau kontraksi. • Ketegangan normal terkait dengan deformasi benda • dibawah tekanan.
Mengukur sudut kontak	Dibentuk ketika tetesan air ditempatkan di permukaan membran; digunakan untuk mengukur hidrofobisitas / hidrofilisitas permukaan membran
Potensi streaming	Digunakan untuk menghitung potensial zeta, indikator muatan

pengukur an	permukaan, untuk permukaan membran dengan nilai pH yang bervariasi
----------------	--

Tabel tersebut menyajikan setiap teknik dengan jenis evaluasi yang mungkin terhadap karakter tertentu dari bahan, dimulai dengan struktur kemudian pindah ke karakterisasi morfologi.

KESIMPULAN

Bergantung pada aplikasi yang diminati, sejumlah teknik dapat digunakan untuk menganalisis dan mengkarakterisasi partikel nano. Penggabungan hal-hal yang dibahas dalam bab ini mungkin mendapatkan minat dan penggunaan terbesar dari para ilmuwan, insinyur, dan pabrikan membran. Bunga yang kuat ini dikaitkan dengan kepentingan relatif dari masing-masing teknik ini dalam mengkarakterisasi morfologi, komposisi, dan sifat permukaan bahan nano dan membran. Teknik analisis baru sedang dikembangkan yang sederhana dan informatif. Saat teknik ini menjadi kuat, mereka akan memperluas cakupan dan aplikasi untuk karakterisasi nanopartikel dan membran polimer.

Daftar Pustaka

Ahn, C.C. (Ed.), 2004. *Transmission Electron Energy Loss Spectrometry in Material Science and the EELS Atlas*Wiley, Weinheim, Germany, doi:10.1002/3527605495.

Bonnell, D.A., Huey, B.D., 2001. Basic principles of scanning probe microscopy. In: Bonnell, D.A. (Ed.), *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques, and Applications*. second ed. Wiley-VCH, New York.

Cullity, B.D., Stock, S.R., 2001. *Elements of X-ray Diffraction*, third ed. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ.

Goldstein, J., Newbury, D.E., Joy, D.C., Lyman, C.E., 2003. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. third ed. Springer, New York.

Kreuer, K.D., 2001. *On the development of proton conducting polymer membranes for*

hydrogen and methanol fuel cells. J. Membr. Sci. 185 (1), 29–39.

Lee, Y.J., Bingöl, B., Murakhtina, T., Sebastiani, D., Meyer, W.H., Wegner, G., Spiess, H.W., 2007. *High-resolution solid-state nmr studies of poly(vinyl phosphonic acid) proton-conducting polymer: molecular structure and proton dynamics*. J. Phys. Chem. B 111 (33), 9711–9721, doi:10.1021/jp072112j.

Meyer, E., Hug, H.J., Bennewitz, R., 2003. *Scanning Probe Microscopy: The Lab on a Tip*. Springer, Verlag, Berlin, GE.

Morita, S., Wiesendanger, R., Meyer, E. (Eds.), 2002. *Noncontact Atomic Force Microscopy*. Springer, New York.

Mucalo, M., Bullen, C., Manely-Harris, M., McIntire, T., 2002. *Arabinogalactan from the*

Western larch tree: A new, purified and highly water-soluble polysaccharide-based protecting agent for maintaining precious metal nanoparticles in colloidal suspension. J. Mater. Sci. 37, 493–504.

Riedl, T., Gemming, T., Gruner, W., Acker, J., Wetzig, K., 2007. *Determination of manganese valency in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ using ELNES in the (S)TEM.* Micron 38 (3), 224–230, doi:10.1016/j.micron.2006.06.017.

Saleh, T.A., 2011. *The influence of treatment temperature on the acidity of MWCNT oxidized by HNO_3 or a mixture of HNO_3/H_2SO_4 .* Appl. Surf. Sci. 257 (17), 7746–7751.

Saleh, T.A., 2015a. *Isotherm, kinetic, and thermodynamic studies on Hg (II) adsorption from aqueous solution by silica-multiwall carbon nanotubes.* Environ. Sci. Pollut. Res. 22 (21), 16721–16731.

Ahn, C.C. (Ed.), 2004. *Transmission Electron Energy Loss Spectrometry in Material Science and the EELS Atlas* Wiley, Weinheim, Germany, doi:10.1002/3527605495.

Bonnell, D.A., Huey, B.D., 2001. *Basic principles of scanning probe microscopy*. In: Bonnell, D.A. (Ed.), *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques, and Applications*. second ed. Wiley-VCH, New York.

Cullity, B.D., Stock, S.R., 2001. *Elements of X-ray Diffraction*, third ed. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ.

Goldstein, J., Newbury, D.E., Joy, D.C., Lyman, C.E., 2003. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. third ed. Springer, New York.

Kreuer, K.D., 2001. *On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells.* J. Membr. Sci. 185 (1), 29–39.

Lee, Y.J., Bingöl, B., Murakhtina, T., Sebastiani, D., Meyer, W.H., Wegner, G., Spiess, H.W., 2007. *High-resolution solid-state nmr studies of poly(vinyl phosphonic acid) proton-conducting polymer: molecular structure and proton dynamics.* J. Phys. Chem. B 111 (33), 9711–9721, doi:10.1021/jp072112j.

Meyer, E., Hug, H.J., Bennewitz, R., 2003. *Scanning Probe Microscopy: The Lab on a Tip.* Springer, Verlag, Berlin, GE.

Morita, S., Wiesendanger, R., Meyer, E. (Eds.), 2002. *Noncontact Atomic Force Microscopy.* Springer, New York.

Mucalo, M., Bullen, C., Manely-Harris, M., McIntire, T., 2002. *Arabinogalactan from the Western larch tree: A new, purified and highly water-soluble polysaccharide-based protecting agent for maintaining precious metal nanoparticles in colloidal suspension.* J. Mater. Sci. 37, 493–504.

Riedl, T., Gemming, T., Gruner, W., Acker, J., Wetzig, K., 2007. *Determination of manganese valency in $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ using ELNES in the (S)TEM.* Micron 38 (3), 224–230, doi:10.1016/j.micron.2006.06.017.

Saleh, T.A., 2011. *The influence of treatment temperature on the acidity of MWCNT oxidized by HNO_3 or a mixture of HNO_3/H_2SO_4 .* Appl. Surf. Sci. 257 (17), 7746–7751.

Saleh, T.A., 2015a. *Isotherm, kinetic, and thermodynamic studies on Hg (II) adsorption from aqueous solution by silica-multiwall carbon*

nanotubes. Environ. Sci. Pollut. Res. 22 (21),
16721–16731.

BAB II

Penerapan Bahan Nano Polimer Membran Untuk Pemurnian Air Dan Air Limbah

2.1 Pengantar

Air dianggap sebagai salah satu sumber daya paling penting bagi makhluk hidup. Meskipun 75% permukaan bumi tertutup air, hanya 2,5% yang dapat diminum. Di seluruh dunia, air bersih sangat dibutuhkan. Dengan industrialisasi yang ekstensif, kebutuhan air telah meningkat pesat. Oleh karena itu, diperlukan pengelolaan air yang efektif. Beberapa teknologi pengolahan air konvensional seperti pengolahan kimia, pemisahan elektrokimia, pemisahan mekanis, radiasi ultraviolet, dan desalinasi tersedia di pasar saat ini. Produk yang mendukung teknologi nano diharapkan memiliki beberapa keunggulan berbeda untuk aplikasi skala besar, untuk menghemat dan bekerja dengan efisiensi yang lebih besar.

Bahan nano dapat berkontribusi pada pengelolaan air yang efektif dalam banyak hal; di antaranya adalah membrane bahan nano polimer untuk penyaringan dan desalinasi air.

Teknologi pengolahan air mencakup penggunaan membran dan filter berbasis bahan nano. Filtrasi nano dapat menyebabkan remediasi bahkan air payau. Diskusi berikut menguraikan masalah utama di bidang produksi air ini dengan (1) pengolahan air dan air limbah dan (2) desalinasi dengan fokus pada penerapan membran polimer bahan nano.

2.2 Pengobatan Air Dan Air Limbah

2.2.1 Polutan

Polutan air dapat dikategorikan sebagai polutan anorganik, organik, dan biologis. Polutan anorganik yang paling umum adalah garam dan logam berat, yang bersifat sangat toksik dan karsinogenik. Selain itu, nitrat, sulfat, fosfat, fluorida, klorida, dan oksalat juga memiliki beberapa efek berbahaya yang serius. Polutan organik beracun termasuk pestisida, seperti insektisida, herbisida, dan fungisida, dan

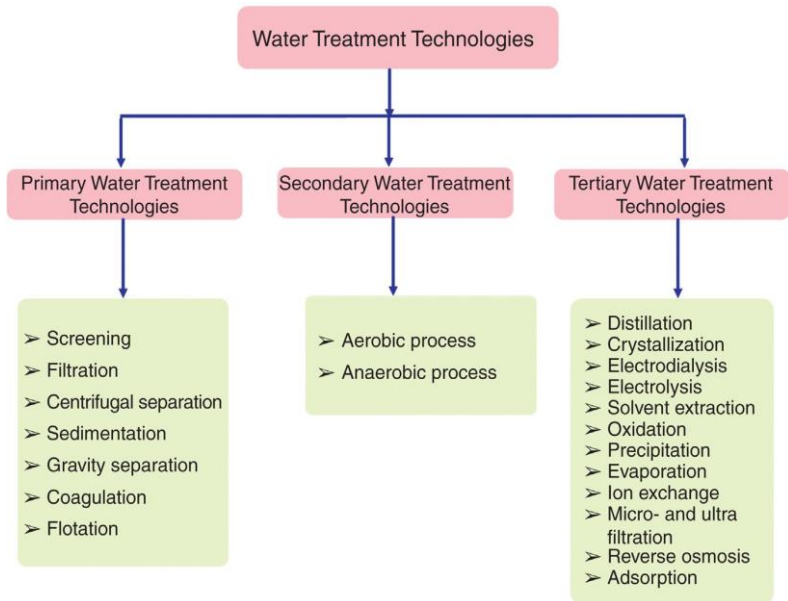
hidrokarbon, fenol, poliklorinasi bifenil, hidrokarbon aromatik terhalogenasi, formaldehida, bifenil polibrominasi, bifenil, deterjen, minyak, dan lemak. Berbagai jenis mikroba yang ada di air limbah mungkin bertanggung jawab atas berbagai jenis penyakit. Mikroba berbahaya yaitu bakteri, jamur, alga, plankton, amuba, virus, dan cacing. Polutan air ini tetap baik dalam bentuk larut, koloid, atau tersuspensi (Hutson & Roberts 1990; Yohanes 1990; Saleh 2011a).

2.3 Teknologi Perawatan

Pemurnian, pengolahan, dan penggunaan kembali air limbah merupakan masalah penting dan para ilmuwan sedang mencari teknologi yang sesuai dengan bahan yang efisien. Teknologi pengolahan air digunakan untuk tujuan seperti pengurangan sumber air, pengolahan air limbah, dan daur ulang. Pemurnian air, operasi, dan proses digabungkan untuk menyediakan primer sekunder, dan tersier pengobatan. Perlakuan primer meliputi proses pemurnian awal dari sifat fisik dan

kimiawi; pengolahan sekunder berkaitan dengan pengolahan biologis air limbah. Dalam proses pengolahan tersier, air limbah yang diolah dengan proses primer dan sekunder diubah menjadi air berkualitas baik yang dapat digunakan untuk kebutuhan minum, industri, dan obat-obatan. Skema yang disederhanakan dari proses pengolahan air limbah digambarkan di Gambar 2.1 , yang menunjukkan bahwa pengolahan air dan proses daur ulang dapat diklasifikasikan menjadi tiga teknologi:

1. Teknologi pengolahan air primer di mana air diolah pada tingkat primer menggunakan penyaringan, filtrasi, sentrifus, sedimentasi, koagulasi, gravitasi, dan metode flotasi. Biasanya, metode ini digunakan saat air dalam keadaan yang sangat tercemar.



Gambar 2.1 Presentasi dari tiga proses pengolahan air utama dan teknologi daur ulang.

2. Teknologi pengolahan air sekunder di mana rute biologis digunakan untuk menghilangkan polutan yang larut dan tidak larut oleh mikroba.
3. Teknologi pengolahan air tersier, yang sangat penting dalam strategi pengolahan air limbah karena ini digunakan untuk mendapatkan air yang aman untuk konsumsi manusia. Teknik yang

digunakan untuk tujuan ini adalah distilasi, kristalisasi, penguapan, ekstraksi pelarut, oksidasi, koagulasi, presipitasi, elektrolisis, elektrodialisis, pertukaran ion, osmosis balik, dan adsorpsi. Sembilan puluh sembilan persen dari polutan dihilangkan dan air diubah menjadi kualitas yang aman untuk penggunaan tertentu. Dalam instalasi pengolahan air yang lengkap, beberapa dari proses ini digabungkan untuk menghasilkan air yang berkualitas baik dan aman.

Bagian berikut menguraikan aplikasi dari beberapa proses yang menjanjikan.

2.4 Proses Filtrasi

Umumnya dalam proses filtrasi, air melewati membran atau media yang berpori-pori halus. Umumnya, set-up memiliki ukuran pori sekitar 0,1 hingga 0,5 mm yang digunakan untuk tujuan ini. Ini digunakan untuk menghilangkan padatan tersuspensi, lemak, minyak, bakteri, dan sebagainya. Berbagai filter

yang sering digunakan seperti membran dan kartrid. Filtrasi dapat digunakan untuk menghilangkan padatan yang berukuran lebih kecil dari 100 mg/L dan untuk menghilangkan 25 mg/L minyak yang dapat direduksi menjadi 99%. Proses filtrasi digunakan untuk pengolahan air. Air yang dihasilkan oleh filtrasi digunakan untuk proses adsorpsi, pertukaran ion, atau pemisahan membran (Franklin 1991; Nemerow & Dasgupta 1991).

2.5 Adsorpsi

Adsorpsi adalah fenomena permukaan adhesi atom, ion, atau molekul gas, cairan, atau padatan terlarut ke suatu permukaan. Proses ini menghasilkan lapisan tipis dari adsorbat pada permukaan adsorben dengan peningkatan konsentrasi komponen tertentu pada permukaan atau antarmuka antara dua fase. Dalam proses adsorpsi, terdapat parameter-parameter yang mempengaruhi efisiensi adsorpsi, seperti pH, suhu, konsentrasi bahan pencemar, waktu kontak, ukuran partikel adsorben, serta sifat adsorben dan bahan

pencemar. Prapiltrasi diperlukan untuk menghilangkan partikel dan minyak yang tersuspensi yang mengurangi efisiensi adsorpsi. Adsorben yang paling umum digunakan adalah struktur nano karbon, oksida logam, zeolit, dan biomassa. Bahan nano, seperti tabung nano karbon dan komposit tabung nano karbon, (Saleh 2013; Saleh 2015a, 2015b, 2015c; Gupta et al. 2011).

Di tingkat industri, polutan dihilangkan dari air limbah dengan menggunakan kolom yang dikemas dengan adsorben yang efisien. Untuk mengevaluasi efisiensi adsorben, adsorpsi dilakukan dalam proses batch dan kondisi dioptimalkan. Kondisi yang dikembangkan dan dioptimalkan ditransfer ke kolom dan eksperimen kontraktor. Model terkenal dari Langmuir, Freundlich, Hutchins, Reichenberg, dan lainnya memverifikasi kelayakan adsorpsi.

2.6 Elektrodialisis

Dalam elektrodialisis, ion yang larut dalam air dibiarkan melewati membran semipermeabel selektif ion di bawah pengaruh

arus listrik (Gottberg, Antonia & Siwak 1998). Membran selektif ion terbuat dari bahan penukar ion dan bersifat selektif. Mereka mungkin penukar kation atau anion yang memungkinkan aliran keluar kation dan anion masing-masing.

Proses ini dioperasikan baik dalam mode kontinu atau batch, yang memiliki dua elektroda yang diberi tegangan. Untuk mendapatkan derajat demineralisasi yang diinginkan, membran disusun secara paralel atau seri. Penghilangan padatan terlarut tergantung pada pH, suhu, jumlah arus yang diterapkan, sifat polutan, selektivitas membran, laju aliran air limbah, pengotoran dan penskalaan air limbah, serta jumlah dan konfigurasi tahapan. Aplikasinya meliputi produksi air minum dari air payau. Teknik ini telah digunakan untuk pengurangan sumber air.

Konsentrasi maksimum 200 mg/L dari total padatan terlarut (TDS) dapat dikurangi hingga 90% dengan elektrodialisis. Pengotoran membran terjadi pada kasus osmosis balik. Untuk mengatasi masalah tersebut dan untuk

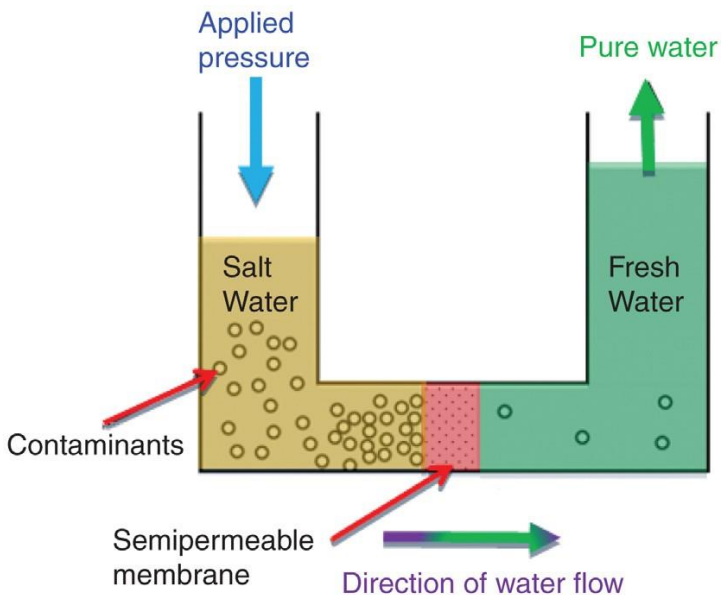
meningkatkan fluks, karbon nanotube telah digunakan dalam komposit membran.

2.7 Reverse Osmosis

Reverse osmosis dari pemurnian air bergantung pada teknologi pengembangan membran. Ini telah meraih perhatian besar sebagai proses daur ulang air terbaik. Tekanan yang lebih besar dari tekanan osmotik diterapkan ke proses. Pada osmosis terbalik, membran semipermeabel digunakan untuk menghilangkan partikel yang lebih besar dari air minum. Dalam osmosis balik, tekanan yang diterapkan digunakan untuk mengatasi tekanan osmotik, sifat koligatif yang didorong oleh potensial kimia, parameter termodinamika. Gambar 2.2 menggambarkan presentasi skematis dari proses reverse osmosis.

Berbagai membran digunakan dalam osmosis balik, seperti selulosa, polieter, dan poliamida. Untuk mencapai filtrasi yang dibutuhkan, membran disusun dalam bentuk tubular, cakram, pelat, spiral, dan serat berongga. Untuk menghilangkan polutan,

koefisien partisi zat terlarut dan energi bebas interaksi antara air dan membran merupakan parameter penting. Tekanan air, pH, dan ukuran serta berat molekul zat terlarut dan waktu operasi juga cukup besar factor.



GAMBAR 2.2 Presentasi skematis dari proses osmosis terbalik.

Reverse osmosis telah digunakan sebagai teknik pemisahan dan konsentrasi pada tingkat makro dan mikro untuk menghilangkan polutan terlarut yang besar, nonpolar, ionik, dan beracun. Karena secara efektif menghilangkan

99% TDS, bahan organik terlarut, dan bakteri, reverse osmosis diterapkan dalam skala besar. Ini digunakan untuk pengolahan air limbah dari limbah sanitasi, lindi kota, dan industri yang berbeda (Weber & Holz 1991; Williams 1991). Karena penolakan bakteri, virus, dan mikroba lainnya 100%, reverse osmosis digunakan dalam pembuatan air ultra murni untuk industri farmasi, medis, dan elektronik. Selain itu, telah digunakan untuk reduksi sumber. Reverse osmosis adalah salah satu proses paling ekonomis untuk produksi air minum dari air garam. Efisiensi kerja membran reverse osmosis dinyatakan dalam persentase penolakan (PR%) atau rasio penghilangan zat terlarut dan diekspresikan dengan persamaan berikut :

$$PR = \frac{(C_F - C_P)}{C_F} \times 100$$

$$E = 1 - \frac{C_P}{C_F}$$

Dimana :

C_F = konsentrasi molar zat terlarut dalam air umpan

C_p = konsentrasi molar zat terlarut dalam permeat (filtrat)

E = efisiensi kerja membran

Kinerja proses membran diukur dengan fluks permeat. Dalam proses desalinasi dan pengolahan air limbah, fluks pelarut atau permeat mengacu pada air dan didefinisikan sebagai volume fluks permeat yang dihasilkan per satuan luas membran untuk interval waktu dan diberikan sebagai persamaan berikut :

$$MF = \frac{V_p}{S_A t}$$

Dimana :

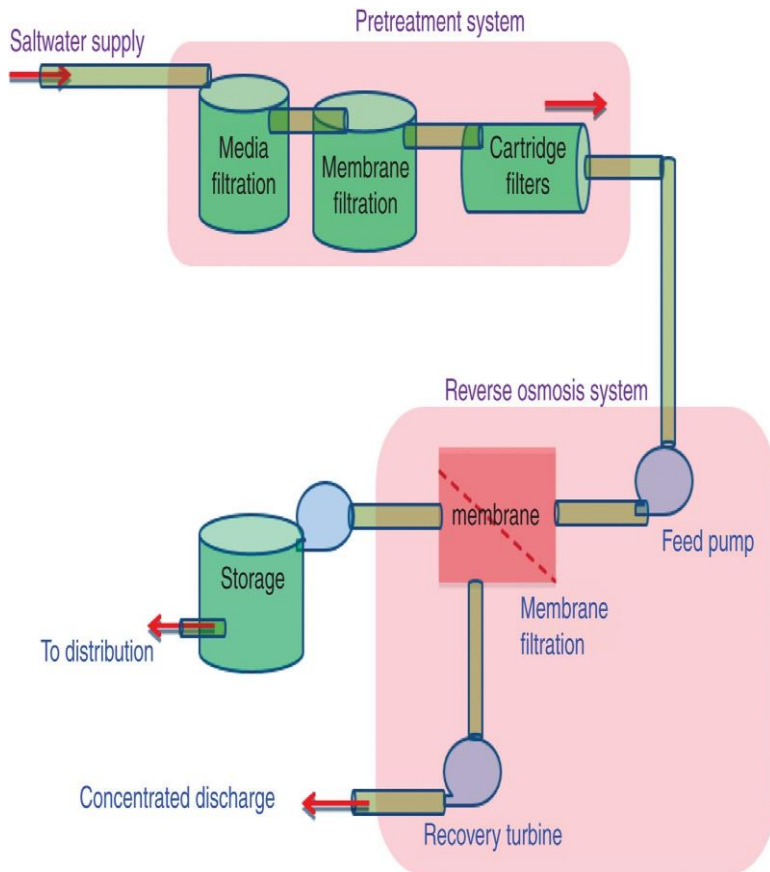
MF = fluks membran

V_p = volume meresap dari waktu ke waktu t

S_A = luas permukaan membran

Pemisahan polutan dalam osmosis balik bergantung pada koefisien partisi zat terlarut antara air dan membran, yang melibatkan energi

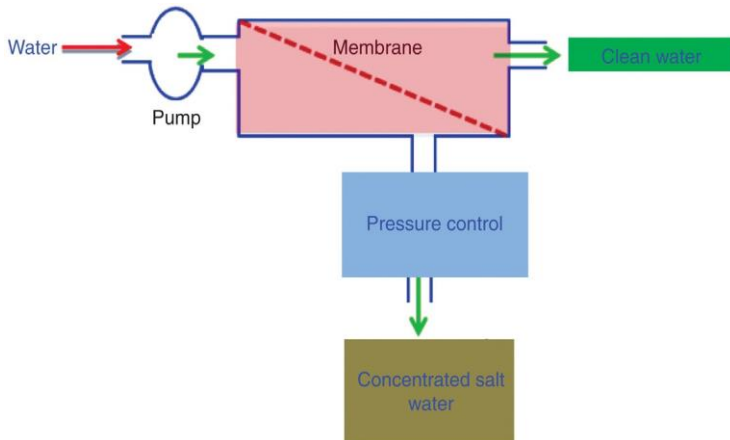
bebas interaksi antara air dan tapak membran.



GAMBAR 2.3 Skema dasar yang disederhanakan dari pemurnian air dengan osmosis balik.

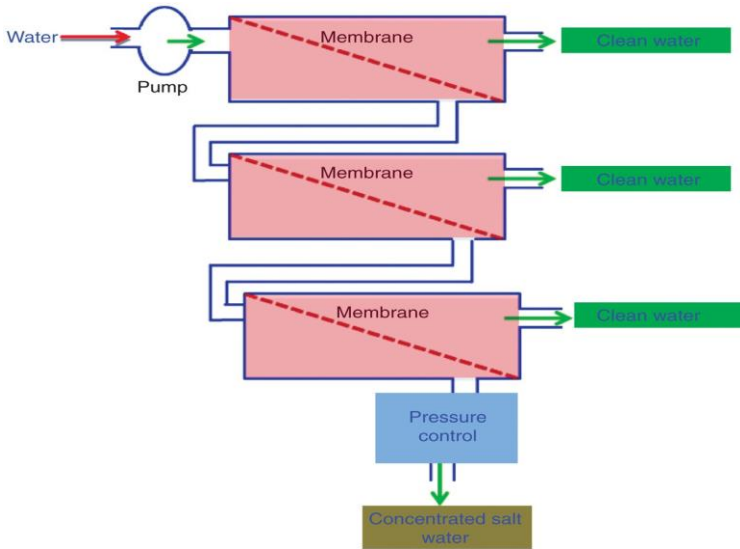
Persentase penolakan berbanding lurus dengan jumlah atom karbon atau berat molekul spesies

organik dan anorganik, tetapi ini bukan deskripsi lengkap karena geometri molekulnya, yaitu konfigurasi sterik dan percabangan menutupi sifat-sifat sebelumnya.



GAMBAR 2.4 Desain dasar osmosis terbalik

Skema dasar yang disederhanakan dari pemurnian air dengan osmosis terbalik digambarkan di Gambar 2.3. Modul membran penghubung dapat digabungkan seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.4 , atau dalam seri seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.5. Namun, desainnya reverse osmosis



GAMBAR 2.5 Modul penghubung membran secara seri.

unit berperan dalam mencapai desalinasi air laut yang efisien. Laju aliran air melalui membran diberikan sebagai persamaan berikut :

$$F_{\text{rate}} = K_f (P_{\text{pump}} - P_S)$$

Dimana :

F_{rate} = Laju aliran

- $K_f =$ Faktor laju aliran ditentukan oleh sifat-sifat membran dan luasnya
- $P_{\text{pump}} =$ Tekanan yang dihasilkan oleh pompa dan dikendalikan oleh pengontrol tekanan
- $P_S =$ Tekanan osmotik dari air garam pekat

Energi dalam sistem tersebut dapat dipulihkan dengan turbin dan pompa tambahan. Umur membran reverse osmosis adalah sekitar dua sampai lima tahun, tergantung pada sifat air limbah yang akan diolah. Fluks dan kualitas permeat dapat menurun dalam jangka waktu yang lama karena pengotoran membran. Setelah jangka waktu yang lama, asam humat, lendir bakteri, atau sisik kekerasan dapat terakumulasi pada membran reverse osmosis. Fenol juga ditemukan menyumbat membran.

Untuk meningkatkan efisiensi dan umur membran, diperlukan perlakuan awal untuk meminimalkan konsentrasi koloid dan padatan terdispersi. Koagulasi fisikokimia dengan kapur telah digunakan untuk meminimalkan koloid,

kekeruhan, fasa minyak terdispersi, ion logam, dan zat tersuspensi. Larutan natrium hidroksida (pH 9-11) telah digunakan untuk membersihkan membran reverse osmosis dalam kasus pengotoran silika dan sulfat (Culkin, Plotkin & Monroe 1998).

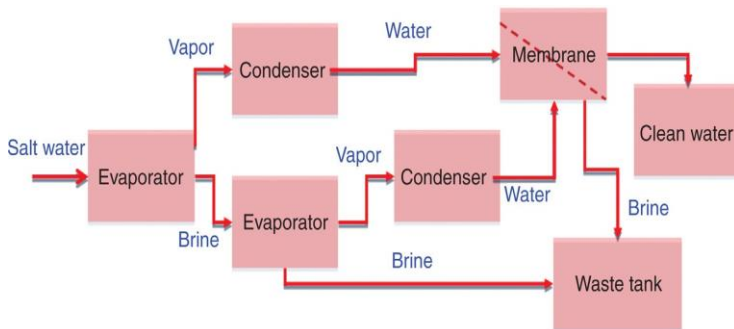
2.8 Desalinasi

2.8.1 Metode Desalinasi

Ada tiga kategori dasar teknologi pemurnian air yang digunakan untuk desalinasi: (1) proses distilasi atau yang disebut teknologi termal, (2) pendekatan kimiawi, dan (3) teknologi membran; beberapa pabrik pemurnian air menggunakan kombinasi teknologi ini. Teknologi membran adalah yang paling umum digunakan untuk desalinasi. Salah satu metode yang tidak umum adalah metode pembekuan di mana air asin dibekukan. Ia memisahkan saat membeku, membentuk es dan lumpur air asin; esnya bebas garam. Teknologi baru lainnya termasuk menggabungkan teknologi ini, seperti

menggabungkan membran, distilasi, dan pembekuan.

Teknologi termal didasarkan pada konsep penggunaan proses penguapan dan distilasi. Teknologi berbasis termal modern sebagian besar dikembangkan sebagai sistem daya dan desalinasi air dengan tujuan ganda. Teknologi ini diterapkan untuk desalinasi air laut. Beberapa proses umum termasuk pembilasan multistage serta kompresi uap.



GAMBAR 2.6 Diagram blok yang disederhanakan yang menggambarkan pengoperasian sistem desalinasi.

Dalam proses distilasi, garam air direbus dan diuapkan, meninggalkan sisa garam. Uap air didinginkan, dan air tawar dikumpulkan.

Pendekatan kimiawi mencakup proses seperti pertukaran ion, yang dianggap tidak praktis untuk mengolah air dengan padatan terlarut tingkat tinggi.

Proses desalinasi membran memaksa air asin melalui lembaran membran pada tekanan tinggi. Gambar 2.6 menggambarkan diagram blok yang disederhanakan yang menggambarkan pengoperasian sistem desalinasi. Lembaran membran dirancang untuk menangkap ion garam. Molekul air cukup kecil untuk melewati saringan atau membran sedangkan molekul garam terlalu besar untuk melewati saringan. Proses perawatan membran digunakan didorong tekanan atau digerakkan listrik teknologi.

Teknologi membran yang digerakkan oleh listrik yang efektif dalam menghilangkan garam meliputi elektrodialisis dan pembalikan elektrodialisis. Teknologi membran yang digerakkan oleh tekanan meliputi:

- Reverse osmosis untuk menghilangkan salinitas (desalinasi), warna, nitrat,

pestisida, kontaminan organik sintetis, virus, dan logam seperti As, Cd, Cr, Pb, F

- Filtrasi nano untuk menghilangkan kekeruhan, warna, total senyawa organik, kekerasan (pelunakan), kontaminan organik sintetis, sulfat, dan virus
- Ultrafiltrasi untuk menghilangkan partikel, kekeruhan, bakteri, protozoa, dan senyawa organik total
- Mikrofiltrasi untuk menghilangkan partikel, kekeruhan, bakteri, dan protozoa

Reverse osmosis, dan proses filtrasi nano sampai batas tertentu, dianggap efektif dalam menghilangkan garam. Jumlah tekanan yang dibutuhkan secara langsung berkaitan dengan konsentrasi TDS dari air umpan. Untuk air payau, kebutuhan tekanan pompa antara 140 dan 400 psi. Untuk air laut, pompa mungkin perlu menghasilkan hingga 1200 psi. Oleh karena itu, perlakuan awal air umpan sangat penting untuk melindungi membran, mengurangi biaya energi, dan meningkatkan retensi garam. Membran harus bebas dari

partikel besar, bahan organik, bakteri, minyak, dan lemak. Perlakuan awal yang khas melibatkan multimedia, kartrid, dan filtrasi pasir untuk menghilangkan partikel yang lebih besar, bahan organik, dan bahan lainnya serta menambahkan bahan kimia untuk mencegah pembentukan endapan dan penskalaan membran. Seringkali, penyesuaian pH juga diperlukan.

2.9 Contoh Penggunaan Membran Polimer Bahan Nano

Membran komposit nano Film Tipis Poliamida Membran komposit nano film tipis poliamida telah dikembangkan untuk berbagai proses pemisahan berbasis media air, seperti filtrasi nano, osmosis balik, dan osmosis maju. Kehadiran bahan nano dengan sifat permukaan yang berbeda dan beban yang berbeda mengubah karakteristik lapisan poliamida dan substrat pendukung membran nanokomposit film tipis dan meningkatkan kinerja pemisahan. Performa dipengaruhi oleh beberapa faktor, seperti:

- Ukuran dan bentuk partikel nano
- Hidrofilisitas dan jenis muatan
- Rasio partikel nano dari partikel nano ke matriks polimer
- Kualitas dispersi partikel nano dalam pelarut selama proses polimerisasi
- Pengikatan partikel nano dengan matriks
- Aglomerasi partikel nano di lapisan selektif, yang dapat menyebabkan kerusakan permukaan
- Derajat ikatan silang dengan adanya partikel nano.
- Ketebalan lapisan dan morfologi permukaan

Bagian berikut membahas penerapan membran poliamida modifikasi nano dalam osmosis balik, filtrasi nano, dan osmosis maju.

2.10 Membran Poliamida-Nanokomposit dalam Osmosis Terbalik

Membran komposit nano film tipis dalam osmosis balik biasanya disintesis dengan

polimerisasi antarmuka. Membran tersebut terdiri dari partikel nano, seperti zeolit NaA. Partikel nano yang ditambahkan ke dalam matriks lapisan selektif poliamida tipis dapat dibuat dengan berbagai metode, seperti imobilisasi kimiawi atau penyematan fisik (Jeong et al. 2007). Membran dapat menunjukkan permeabilitas air yang lebih baik tanpa mengorbankan penolakan NaCl. Beberapa kelompok penelitian (Fathizadeh, Aroujalian & Raisi 2011 ; Lau & Ismail 2009; Lau et al. 2012 ; Lau, Gray et al. 2015 ; Lau, Ismail et al. 2015 ; Lind et al. 2009) menunjukkan bahwa penggabungan sejumlah kecil partikel nano zeolit, di kisaran 0,04 hingga 0,4 w/v%, ke dalam lapisan poliamida dapat meningkatkan permeabilitas air dengan sedikit atau tanpa perubahan dalam penolakan garam.

Penggunaan partikel nano dalam jumlah tinggi, lebih dari 1wt%, selama sintesis lapisan poliamida dapat menyebabkan aglomerasi partikel yang signifikan dalam lapisan selektif, yang menyebabkan kerusakan permukaan dan mengurangi efisiensi pembuangan garam

(Ghanbari et al. 2015). Derajat peningkatan fluks berbeda-beda tergantung pada jenis zeolit dan pembebanannya serta kondisi proses polimerisasi. Sebagai contoh, zeolit yang lebih kecil, sekitar 100 nm, cenderung menghasilkan fluks air yang lebih besar karena karakteristik pori-pori yang lebih besar sedangkan partikel zeolite yang lebih besar sekitar 300 nm menghasilkan sifat permukaan yang lebih menguntungkan dengan meningkatkan muatan negatif dan menurunkan sudut kontak, karena paparan di permukaan poliamida (Lind et al. 2009). Paparan nanofiller pada permukaan poliamida sangat mungkin terjadi terutama pada partikel nano dengan ukuran partikel yang besar. Hal ini dapat disebabkan oleh morfologi lapisan poliamida yang tidak beraturan.

Peningkatan fluks membran komposit nano yang digabungkan dengan zeolit dapat dikaitkan dengan:

- Struktur kristal unik partikel ayakan molekul zeolit memberikan jalur aliran air preferensial melalui struktur pori internal membran (Lind et al. 2009).

- Zeolit menawarkan pori-pori yang dapat menampung molekul air karena ukurannya yang relatif besar.
- Hidrofilisitas dan muatan negatif partikel nano zeolit dapat menghasilkan afinitas yang lebih besar untuk molekul air dan meningkatkan tolakan anion karena efek Coulomb (Jeong et al. 2007). Misalnya, membran dengan muatan permukaan negatif yang lebih tinggi cenderung memiliki retensi yang lebih besar untuk anion bivalen, seperti sulfat, dibandingkan dengan anion monovalen, seperti klorida, karena pengecualian Donnan yang terjadi selama proses pemisahan (Peeters et al. 1998).
- Mekanisme pengayakan dan kelarutan difusi meningkatkan fluks.

Jenis bahan nano lainnya, seperti aluminosilikat, nanotube berdinding tunggal, nanotube karbon multiwall yang difungsikan karboksil, silika, titania, nanotube halloysite, dan alkoksida logam dapat digunakan sebagai komponen

membran reverse osmosis komposit nano film tipis.

Pencangkakan permukaan poliamida film tipis dengan partikel nano perak dapat dilakukan dengan mereaksikan lapisan poliamida dengan sebuah linker, seperti $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{SH}$ dalam larutan etanol (20 mM) dilanjutkan dengan inkubasi dengan partikel nano Ag suspensi (0,1 mM) selama 12 jam (Yin et al. 2013).

Pengenalan karbon nanotube multiwall dengan fungsi karboksil ke dalam struktur poliamida meningkatkan ketahanan klorin dan sifat antifouling. Contohnya, membran film tipis yang disematkan dengan tabung nano karbon fungsional 0,1wt% menunjukkan tingkat penurunan fluks yang lebih kecil dalam siklus filtrasi yang berbeda menggunakan larutan umpan yang mengandung albumin serum sapi (Zhao et al. 2014). Properti antifouling yang lebih baik dari membran dikaitkan dengan peningkatan hidrofilitas permukaan dan muatan permukaan negatif pada penambahan nanotube. Membran telah dilaporkan

menunjukkan ketahanan klorin yang lebih baik ketika dievaluasi dalam mode dinamis dan pencelupan, karena perlindungan hubungan amida oleh nanotube kaya elektron.

Okulasi merupakan salah satu metode bagus yang memiliki beberapa keunggulan seperti:

- Mengurangi potensi risiko pelepasan partikel nano perak dan ion perak ke lingkungan, yang mengurangi pencucian selama filtrasi karena ikatan kovalen kuat yang terbentuk antara gugus tiol dan partikel nano Ag
- Meningkatkan aliran air dengan penolakan yang sama atau sedikit lebih rendah.
- Meningkatkan kemampuan antibakteri untuk menghambat
- Escherichia coli pertumbuhan
- Mempertahankan ukuran partikel kecil pada permukaan membran versus penyematan fisik nanopartikel Ag di dalam membran, yang mengurangi aglomerasi

- Menawarkan keuntungan yang berbeda dibandingkan teknik penyematan fisik karena struktur poliamida dipertahankan dengan sedikit perubahan ketebalan.
- Meningkatkan ikatan antarmolekul antara partikel nanoyang dimodifikasi dan struktur lapisan poliamida
- Menawarkan kelompok operasi tambahan yang diperkenalkan dengan fungsionalisasi partikel nano

2.11 Membran Poliamida Tergabung Graphene

Kinerja membran poliamida yang digabungkan dengan graphene dievaluasi (Saleh & Gupta 2012). Larutan natrium klorida dalam air digunakan sebagai larutan umpan untuk menguji kinerja membran dalam hal fluks permeat dan penolakan garam. Larutan berair 1000 ppm NaCl dibuat. Larutan dialirkan melalui membran, dari inlet ke outlet end pada tekanan 1MPa dan suhu 25°C. Fluks permeat ditentukan secara eksperimental dengan mengukur permeat yang menembus melalui membran poliamida

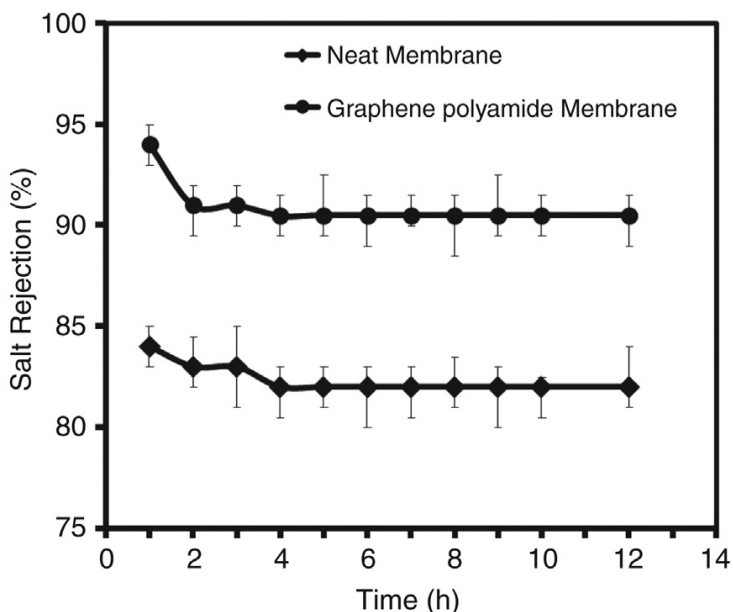
yang digabungkan dengan graphene per satuan luas per unit jam. Penolakan garam dipantau dengan penentuan konsentrasi larutan umpan dan konsentrasi larutan permeat. Penolakan garam atau zat terlarut ditentukan dengan persamaan berikut :

$$\text{Penolakan Garam (\%)} = [(C_f - C_p)/C_f] \times 100$$

Dimana :

C_f = Konsentrasi larutan umpan

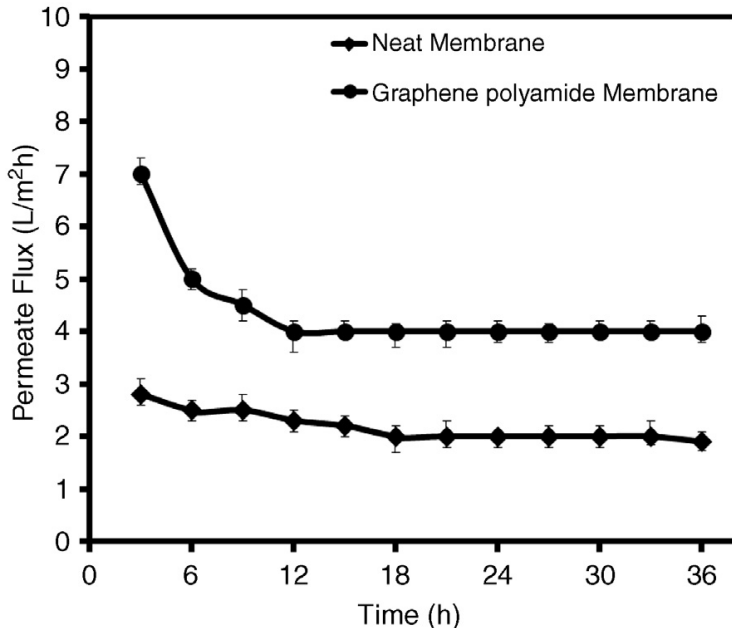
C_p = Konsentrasi meresap



GAMBAR 2.7 Penolakan garam versus waktu poliamida yang digabungkan dengan graphene.

Kedua membran poliamida murni dan membran modifikasi graphene dievaluasi di bawah kondisi yang sama. Dibandingkan dengan membran poliamida murni, poliamida yang digabungkan dengan graphene menunjukkan penolakan yang lebih tinggi dan fluks yang lebih baik, seperti yang digambarkan dalam Gambar. 2.7 dan 2.8 . Hal ini dapat dijelaskan dengan adanya grafena hidrofilik

dalam struktur poliamida, yang meningkatkan hidrofilisitas membran yang dibuat. Graphene di lapisan poliamida membran menciptakan jalur aliran baru untuk air yang melewatinya



GAMBAR 9.8 Fluks perembran membran terhadap waktu dari poliamida yang digabungkan dengan grafena lapisan ini (Lee, Arnot & Mattia 2011 ; Lind et al. 2009; Luo et al. 2005; Singh et al. 2014).

Oleh karena itu, menambahkan graphene ke dalam poliamida meningkatkan permeabilitas dan penolakan fluks air. Selain itu, kandungan

hidroksil permukaan graphene, karena fungsionalitas graphene, berpartisipasi dalam penyerapan polutan di dalam air.

2.12 Membran Poliamida Komposit Nano dalam Filtrasi Nano

Membran komposit nano film tipis dalam filtrasi nano disintesis menggunakan monomer amina dengan reaktivitas lebih rendah, seperti piperazine, menyebabkan pembentukan struktur polimer yang lebih linier dengan derajat ikatan silang yang lebih rendah. Membran filtrasi nano menawarkan penolakan tinggi untuk garam multivalen, seperti Na_2SO_4 , dibandingkan dengan penolakan yang lebih rendah terhadap garam monovalen, seperti NaCl (Ong, Lau & Ismail 2012 ; Shen et al. 2013). Karakteristik dan pemisahan kekuatan lapisan poliamida dari membran filtrasi nano bergantung pada banyak faktor seperti:

- Jenis monomer
- Konsentrasi reaktan atau monomer

- Waktu reaksi
- Jenis pelarut organik
- Aditif dan substrat
- Jenis, ukuran, dan bentuk nanopartikel

Misalnya, penambahan propanol ke fase amina berair dapat bertindak untuk meningkatkan miscibility media berair-organik selama polimerisasi, yang meningkatkan luas zona reaksi dan menghasilkan film poliamida yang kurang padat dan lebih permeabel (Lind et al. 2009). Untuk menghasilkan film poliamida yang lebih permeabel, dilaporkan bahwa substrat dengan pori-pori yang lebih besar cenderung memungkinkan lebih banyak larutan berair piperazin berdifusi jauh ke dalam saluran pori, yang mengarah ke kemungkinan ikatan silang poliamida di dalam pori-pori dan sebagai konsekuensinya, lapisan kulit poliamida yang lebih tipis dengan fluks yang lebih besar yang dihasilkan (Misdan et al. 2013).

Salah satu masalah utama adalah aglomerasi partikel nano. Berbagai cara digunakan untuk meminimalkan aglomerasi dan pencucian partikel nano, antara lain:

- Menggunakan linker atau agen kopling yang sesuai
- Fungsionalisasi partikel nano atau pengisi
- Mengontrol porositas bahan nano
- Menggunakan pelarut untuk dispersi selama partikel nano polimerisasi

Misalnya, permukaan partikel titania yang dimodifikasi dengan zat penghubung aminosilane, N-[3-(trimetoksisilil)propil] etilenadamina, dan digabungkan dalam poliamida meminimalkan kemungkinan Ti—O—Ti. Ikatan jembatan oksigen antara partikel nano titania dan aglomerasi partikel akibatnya. Membran yang dihasilkan menunjukkan peningkatan fluks air yang lebih baik dalam penolakan garam daripada membran yang tidak dimodifikasi (Rajaeian et al. 2013).

Sebuah membran yang dibuat oleh karbon mesopori terhidrofilisasi yang diresapi dalam film poliamida tipis oleh polimerisasi antarmuka in situ menunjukkan peningkatan kinerja (Kim & Deng 2011). Peningkatan kinerja dapat dikaitkan dengan dispersi yang lebih baik dari karbon mesopori terhidrofilisasi dalam fasa

air dibandingkan dengan karbon mesopori yang tidak dimodifikasi sehingga menghasilkan interaksi yang lebih kuat dengan poliamida. Lapisan pori terurut dari karbon mesopori terhidrofilisasi (diameter pori median 3,68 nm) dapat memberikan jalur aliran nano untuk molekul air, meningkatkan produksi fluks membran, asalkan jumlah bahan nano yang digunakan sesuai.

2.13 Membran Berbasis Bahan Nano Lainnya

Bahan nano, seperti perak, titania, silika, zeolit, alumina, graphene, carbon nanosheets, dan carbon nanotube, dapat dimasukkan ke dalam beberapa jenis polimer. Contoh polimer ini adalah selulosa nitrat, selulosa asetat, polisulfon, poli (eter sulfon), polikarbonat, poli (eter imida), poli (vinilidena fluorida), polytetrafluoroethylene, polipropilena, poliakrilonitril, selulosa regenerasi, poli (metil metakrilat), polivinil alkohol, polidimetilsiloksan, poli (2,6-dimetil-1,4-fenilena oksida), dan polimida (Yin & Deng 2015).

KESIMPULAN

Dalam bab ini, berbagai teknologi untuk pengolahan air telah diperkenalkan, termasuk desalinasi, osmosis balik, filtrasi, dan filtrasi nano. Penggunaan membran polimer-material nano untuk pemurnian air dan air limbah dalam teknologi ini telah disorot. Pemilihan membran polimer-bahan-nano yang sesuai untuk teknologi pemurnian bergantung pada sejumlah faktor termasuk jenis air umpan, salinitas, dan jenis polutan. Di antara beberapa kemungkinan kombinasi bahan nano dan polimer untuk membuat membran, seperti struktur nano zeolit, titania, perak, dan karbon dengan poliamida, beberapa tampaknya lebih menjanjikan dalam hal efisiensi dan kelayakan teknologi daripada yang lain.

Ada kebutuhan untuk mempercepat pengembangan membran berbasis komposit nano baru untuk pemurnian air. Mengingat biaya perlindungan dan masalah lingkungan yang kuat, pemurnian air di masa depan di seluruh dunia harus semakin didukung oleh bahan-bahan baru dan sumber daya alam yang

bersih. Tantangan dalam fabrikasi membran adalah untuk mengatasi kesulitan yang terkait untuk memasukkan bahan nano secara kimiawi ke dalam membran polimer. Ini termasuk modifikasi permukaan bahan nano, penggunaan alkoksida logam, teknik polimerisasi antarmuka yang dimodifikasi dan baru, serta penyelarasan tabung nano dan pengisi.

Daftra Pustaka

Culkin, B., Plotkin, A., Monroe, M., 1997. *Solve membrane fouling problems with high shear filtration.* Chem. Eng. Prog 94 (1), 29–33.

Rajaeian, B., Rahimpour, A., Tade, M.O., Liu, S., 2013. *Fabrication and characterization of polyamide thin film nanocomposite (TFN) nanofiltration membrane impregnated with TiO₂ nanoparticles.* Desalination 313, 176–188.

Kim, E.-S., Deng, B., 2011. *Fabrication of polyamide thin-film nano-composite (PA-TFN) membrane with hydrophilized ordered mesoporous carbon (H-OMC) for water purifications.* J. Membr. Sci 375 (1-2), 46–54.

Fathizadeh, M., Aroujalian, A., Raisi, A., 2011. *Effect of added NaX nano-zeolite into polyamide as a top thin layer of membrane on water flux and salt rejection in a reverse osmosis process.* J. Membr. Sci 375, 88–95.

Franklin, L.B., 1991. *Wastewater Engineering: Treatment. Disposal and Reuse*. McGraw-Hill, New York.

Ghanbari, M., Emadzadeh, D., Lau, W.J., Matsuura, T., Ismail, A.F., 2015. *Synthesis and characterization of novel thin film nanocomposite reverse osmosis membranes with improved organic fouling properties for water desalination*. RSC Adv 5, 21268–21276.

Gottberg, V., Antonia, J.M., Siwak, L.R., 1998. *Electrodialysis reversal process*. Int. Desalin. Water Reuse 7, 33–37.

Gupta, V.K., Agarwal, S., Saleh, T.A., 2011. *Synthesis and characterization of alumina-coated carbon nanotubes and their application for lead removal*. J. Hazard. Mater 185 (1), 17–23.

Hutson, D.H., Roberts, T.R., 1990. *Environmental Fate of Pesticides*, Vol. 7, Wiley, New York.

Jeong, B.-H., Hoek, Eric, M.V., Yan, Y., Subramani, A., Huang, X., Hurwitz, G., Ghosh, A.K., Jawor, A., 2007. *Interfacial polymerization of thin film nanocomposites: a new concept for reverse osmosis membranes*. J. Membr. Sci 294, 1–7.

John, D.Z., 1990. *Handbook of Drinking Water Quality: Standards and Controls*. Van Nostrand Reinhold, New York.

Lau, W.J., Gray, S., Matsuura, T., Emadzadeh, D., Chen, J.P., Ismail, A.F., 2015a. *A review on polyamide thin film nanocomposite (TFN) membranes: history, applications, challenges and approaches*. Water Res 80, 306–324.

Lau, W.-J., Ismail, A.F., 2009. *Polymeric nanofiltration membranes for textile dye wastewater treatment: preparation, performance evaluation, transport modelling, and fouling control—a review*. Desalination 245, 321–348.

Lau, W.J., Ismail, A.F., Goh, P.S., Hilal, N., Ooi, B.S., 2015b. *Characterization methods of thin film composite nanofiltration membranes.* Sep. Purif. Rev 44, 135–156. 49

Lau, W.J., Ismail, A.F., Misdan, N., Kassim, M.A., 2012. *A recent progress in thin film composite membrane: a review.* Desalination 287, 190–199.

Lee, K.P., Arnot, T.C., Mattia, D., 2011. *A review of reverse osmosis membrane materials for desalination—development to date and future potential.* J. Membr. Sci 370, 1–22.

Lind, M.L., Ghosh, A.K., Jawor, A., Huang, X., Hou, W., Yang, Yang, Hoek, E.M.V., 2009. *Influence of zeolite crystal size on zeolite polyamide thin film nanocomposite membranes.* Langmuir 25, 10139–10145.

Luo, M.-L., Zhao, J.-Q., Tang, W., Pu, C.-S, 2005. *Hydrophilic modification of poly(ether sulfone)*

ultrafiltration membrane surface by self-assembly of TiO₂ nanoparticles. Appl. Surf. Sci 249, 76–84.

Misdan, N., Lau, W.J., Ismail, A.F., Matsuura, T., 2013. *Formation of thin film composite nanofiltration membrane: effect of polysulfone substrate characteristics. Desalination 329, 9–18.*

Nemerow, N., Dasgupta, A., 1991. *Industrial and Hazardous Waste Treatment. Van Nostrand Reinhold, New York.*

Ong, C.S., Lau, W.J., Ismail, A.F., 2012. *Treatment of dyeing solution by NF membrane for decolorization and salt reduction. Desalin. Water Treat 50, 245–253.*

Peeters, J.M.M., Boom, J.P., Mulder, M.H.V., Strathmann, H., 1998. *Retention measurements of nanofiltration membranes with electrolyte solutions. J. Membr. Sci 145, 199–209.*

Saleh, T.A., 2011a. *The influence of treatment temperature on the acidity of MWCNT oxidized by HNO₃ or a mixture of HNO₃/H₂SO₄.* Appl. Surf. Sci 257 (17), 7746–7751.

Saleh, T.A., 2011b. *Testing the effectiveness of visual aids in chemical safety training.* J. Chem. Health Saf 18 (2), 3–8.

Saleh, T.A., 2013. *A strategy for integrating basic concepts of nanotechnology to enhance undergraduate nano-education: Statistical evaluation of an application study.* J. Nano Educ 4 (1-2), 1–7.

Saleh, T.A., 2015a. *Isotherm, kinetic, and thermodynamic studies on Hg (II) adsorption from aqueous solution by silica-multiwall carbon nanotubes.* Environ. Sci. Pollut. Res 22 (21), 16721–16731.

Saleh, T.A., 2015b. *Mercury sorption by silica/carbon nanotubes and silica/activated*

carbon: a comparison study. J. Water Supply Res. Technol.-AQUA 64 (8), 892–903, doi:10.2166/aqua.2015.050.

Saleh, T.A., 2015c. *Nanocomposite of carbon nanotubes/silica nanoparticles and their use for adsorption of Pb (II): from surface properties to sorption mechanism, Desalination and Water Treatment*, 1-15
DOI:10.1080/19443994.2015.1036784.

Saleh, T.A., Gupta, V.K., 2012. *Synthesis and characterization of alumina nano-particles polyamide membrane with enhanced flux rejection performance.* Sep. Purif. Technol 89, 245–251.

Shen, J.N., Yu, C.C., Ruan, H.M., Gao, C.J., Van der Bruggen, B., 2013. *Preparation and characterization of thin-film nanocomposite membranes embedded with poly(methyl methacrylate) hydrophobic modified multiwalled carbon nanotubes by interfacial polymerization.* J. Membr. Sci 442, 18–26.

Singh, P.S., Joshi, S.V., Trivedi, J.J., Devmurari, C.V., PrakashRao, A., Ghosh, P.K., 2014. *Probing the structural variations of thin film composite RO membranes obtained by coating polyamide over polysulfone membranes of different pore dimensions*. J Membr. Sci 278, 19–24.

Weber, B., Holz, F., 1991. *Landfill leachates treatment by reverse osmosis*. In: Turner, M.K. (Ed.), *Effective Industrial Membrane Processes: Benefits and Opportunities*. Elsevier, Essex, UK.

Williams, A.R., 1991. *The use of reverse osmosis for the purification of coal gasification liquors*. In: Turner, M.K. (Ed.), *Effective Industrial Membrane Processes: Benefits and Opportunities*. Elsevier, Essex, UK.

Yin, J., Deng, B., 2015. *Polymer-matrix nanocomposite membranes for water treatment*. J. Membr. Sci 479, 256–275.

Yin, J., Yang, Y., Hu, Z., Deng, B., 2013. *Attachment of silver nanoparticles (AgNPs) onto thin-film composite (TFC) membranes through covalent bonding to reduce membrane biofouling.* J. Membr. Sci 441, 73–82.

Zhao, H., Qiu, S., Wu, L., Zhang, L., Chen, H., Gao, C., 2014. *Improving the performance of polyamide reverse osmosis membrane by incorporation of modified multi-walled carbon nanotubes.* J. Membr. Sci 450, 249–256.

BAB 3

Aplikasi Bahan Nano Polimer Membran untuk Pemisahan Minyak dan Gas

3.1 Pengantar

Pemisahan berbasis membran baru-baru ini muncul sebagai alternatif dari metode pemisahan minyak-air konvensional seperti skimming, pemisahan gravitasi, dan penyerapan fisik. Sebaliknya, pemisahan gas dengan membran membawa keuntungan penting dibandingkan metode lain, termasuk kesesuaian proses pemisahan gas untuk menyederhanakan, meningkatkan skala, dan menghilangkan kebutuhan untuk perubahan fasa gas. Komposisi bahan dianggap sebagai factor penting dalam menentukan efektivitas pemisahan gas. Polimida dan polisulfon senyawa digunakan dalam pemisahan karbon dioksida dan metana (CO_2/CH_4). Membran polisulfon menunjukkan selektivitas tinggi, tetapi CO_2 rendah permeabilitas, yang gagal melebihi batas atas.

Karena bahan nano memiliki sifat kimia, fisik, dan mekanik yang unik, mereka dapat digunakan untuk meningkatkan kinerja membran untuk berbagai macam aplikasi. Bab ini memberikan penjelasan tentang beberapa aplikasi membran polimer bahan nano dalam pemisahan minyak-air dan pemisahan gas.

3.2 Pemisahan Minyak – Air

Pertumbuhan industri yang cepat di industri minyak dan gas, petrokimia, farmasi, metalurgi, dan makanan telah menyebabkan produksi besar air limbah berminyak. Senyawa organik dalam lumpur berminyak dapat dikategorikan menjadi empat kelompok: (1) alifatik, (2) aromatik, (3) senyawa yang mengandung oksigen sulfur nitrogen, dan (4) asphaltenes. Alkana, sikloalkana, benzena, toluena, xilena, naftalena, fenol, dan berbagai hidrokarbon aromatic polisiklik (PAH) (misalnya, turunan termetilasi dari fluor, fenantrena, antrasena, krisan, benzofluorena, dan pirena) ada dalam air lumpur berminyak. Senyawa heterosiklik seperti asam naftenat,

merkaptan, tiofen, dan senyawa yang mengandung nitrogen, sulfur dan oksigen, dominan dalam lumpur berminyak. Diantara yang lain, membran yang digunakan untuk aplikasi ini biasanya terbuat dari polisulfon, polietersulfon, polivinilidena fluorida, poliakrilonitril, dan selulosa asetat. Untuk meningkatkan kinerjanya, bagaimanapun, pendekatan pencampuran digunakan untuk fabrikasi membran polimerik karena prosedur persiapannya yang mudah, keserbagunaan untuk memasukkan sifat yang diinginkan pada membran, dan kemampuan yang mendalam untuk menyesuaikan sifat membran selama proses inversi fasa (Alsahy 2012). Aditif hidrofilik, seperti polimer hidrofilik, kopolimer amfifilik, dan partikel nano anorganik telah diperkenalkan (Padaki et al. 2015).

Kinerja sistem membran dapat ditingkatkan dengan menggabungkan fotokatalisis ke dalam proses filtrasi membran. Contohnya adalah degradasi minyak di bawah iradiasi ultraviolet dengan memvariasikan kondisi operasi yang berbeda dalam sistem

membran terendam. Hasil percobaan yang dilaporkan menunjukkan bahwa sekitar 80% dari total degradasi senyawa organik dan di atas 90% penghilangan minyak dapat dicapai dalam 8 jam periode percobaan, dengan menyerahkan TiO_2 pembebanan fotokatalis disematkan dengan membran ultrafiltrasi polivinilidena fluorida (Ong et al. 2014). Studi juga menunjukkan bahwa dampak konsentrasi oli yang tinggi pada kinerja membran dapat dikurangi sampai batas tertentu dengan memasukkan laju aliran gelembung udara yang lebih tinggi selama percobaan.

$\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ berukuran nano yang dimodifikasi partikel nano dengan membran matriks campuran polivinilidena fluorida digunakan untuk pemisahan emulsi minyak-air (Yi et al. 2011). Eksperimen yang dilakukan pada sel ultrafiltrasi ujung buntu fluks konstan menunjukkan peningkatan kinerja yang lebih baik daripada membran rapi.

Partikel nano titania-silika terfosforilasi dengan hidrofilisitas yang baik pertama kali disintesis dengan metode gel-sol dan kemudian

ditambahkan ke membran membran polisulfon untuk menyiapkan membran komposit untuk pengolahan air limbah berminyak (Zhang et al. 2013). Partikel nano tersebar merata di membran komposit, yang menunjukkan sifat intrinsik yang lebih baik, seperti karakteristik hidrofilitas, antifouling, dan anti-pemadatan yang lebih tinggi daripada membran polisulfon.

Nanotube karbon multiwalled (MWCNTs) dilapisi dengan partikel nano titania dengan membran polietersulfon untuk pengolahan air limbah berminyak dievaluasi untuk antibiotik dan fotodegradasi. Karena kekasaran permukaannya yang rendah dan aktivitas fotokatalitik sinergis, diinduksi oleh penggabungan partikel nano (Vatanpour et al. 2012), berat 0,1% dari suatu TiO_2 -membran MWCNT yang dilapisi menggambarkan sifat anti-biofouling terbaik.

Hydrophilic hydrous manganese dioxide partikel nano mixedmatrix polyethersulfone membran meningkatkan hidrofilitas membran dan ketahanan antifouling terhadap deposisi minyak dan / atau adsorpsi. Terdapat

peningkatan yang signifikan dalam permeabilitas air dan penolakan minyak saat digunakan untuk mengolah larutan berminyak sintetis yang mengandung minyak 1000 ppm (Gohari et al. 2014).

Membran mikrofiltrasi yang dimodifikasi alumina dapat digunakan untuk mengurangi pengotoran membran yang disebabkan oleh tetesan minyak dan mempertahankan sifat unik dari membran anorganik dengan melapisinya dengan ZrO berukuran nano₂. Lapisan nano tidak membentuk lapisan pemisah dan meningkatkan sifat hidrofilik membran keramik (Zhou et al.2008).

Modifikasi grafena oksida membran filtrasi keramik alumina komersial menunjukkan peningkatan fluks dan penolakan minyak dalam mikrofiltrasi emulsi minyak-air. Fluks dari membran yang dimodifikasi sekitar 27,8% lebih tinggi dari pada membran yang tidak dimodifikasi (Hu et al. 2015).

3.3 Filtrasi Nano Tahan Solven

Untuk memisahkan campuran organik, filtrasi nano tahan pelarut menawarkan solusi yang berkelanjutan dan andal untuk banyak tantangan pemisahan dalam industri proses modern. Beberapa membran digunakan, seperti membran komposit film tipis, yang menawarkan potensi besar. Mereka terdiri dari lapisan atas polimer tipis pada penyangga, yang umumnya dibuat dari jenis polimer lain. Kombinasi yang sangat baik dari retensi dan permeans telah dicapai oleh perkembangan terbaru di bidang ini. Penggabungan pengisi, misalnya, partikel nano dan kerangka organik logam, di lapisan atas berpotensi meningkatkan kinerja membran (Hermans et al. 2015).

Kerangka logam-organik berukuran nano yang berbeda, seperti kerangka imidazol zeolit (ZIF-8), dapat digabungkan dalam membran film tipis poliamida. Bahan semacam itu dilaporkan meningkatkan permeabilitas dibandingkan dengan poliamida tidak terisi dan hampir mempertahankan penolakan (Sorribas et al. 2013). Sebuah film tipis kerangka logam-

organik, seperti kerangka imidazol zeolite (MOF-ZIF-8) yang dilapisi pada dukungan polimer melalui metode sintesis antarmuka dalam satu siklus dilaporkan untuk meningkatkan kinerja filtrasi nano di berbagai pelarut (Li et al. 2015). TiO_2 dengan fungsi amina dan asil klorida dimasukkan dalam membran film tipis untuk mengurangi tingkat pembengkakan lapisan atas dalam pelarut organik (Peyravi et al. 2014).

Penggabungan graphene oksida dalam membran film tipis berbasis polipirol P4 menghasilkan 4 hingga 10 kali peningkatan permeabilitas alkohol sementara mempertahankan penolakan (Shao et al. 2014). Penopang polieterimida, dimodifikasi dengan silika untuk meningkatkan stabilitas, dikombinasikan dengan lapisan atas yang mengandung partikel nano zeolit (Namvar-Mahboub, Pakizeh & Davari 2014). Pori-pori dari partikel nano zeolit menunjukkan pola aliran preferensial, dan partikel nano sangat mempengaruhi pembentukan poliamida karena morfologi, hidrofilitas, dan ketebalan. Kehadiran partikel nano zeolit di lapisan selektif

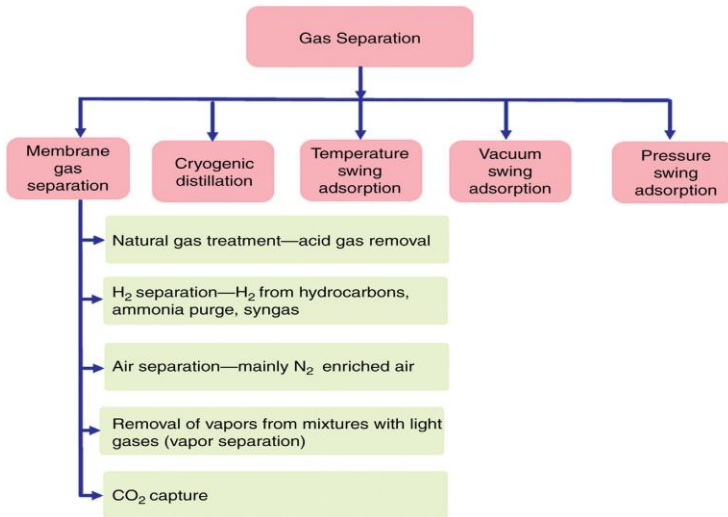
poliamida meningkatkan penolakan minyak dan fluks permeat di bawah konsentrasi zeolit yang optimal. Partikel nano, seperti partikel nano alumina, carbon nanotubes, silika, titania, dan lain sebagainya (Gupta, Agarwal & Saleh 2011 ; Saleh, 2011, 2013, 2015a, 2015b, 2015c ; Saleh & Al-Saadi 2015 ; Saleh & Gupta 2012), juga dapat digunakan sebagai pengisi dengan polimer, misalnya, untuk menyiapkan membran seperti lapisan aktif hibrid polietilenimina-partikel nano untuk filtrasi nano tahan pelarut (Zhang et al. 2014).

3.4 Pemisahan Gas

Pemisahan gas mengacu pada sejumlah teknik yang digunakan untuk memisahkan gas, baik untuk menghasilkan banyak produk atau untuk memurnikan satu produk. Teknik tersebut meliputi adsorpsi ayunan tekanan, adsorpsi ayunan vakum, adsorpsi ayunan suhu, distilasi kriogenik, dan pemisahan gas membran. (Lihat Gambar 3.1 .)

3.5 Teknologi Membran Gas

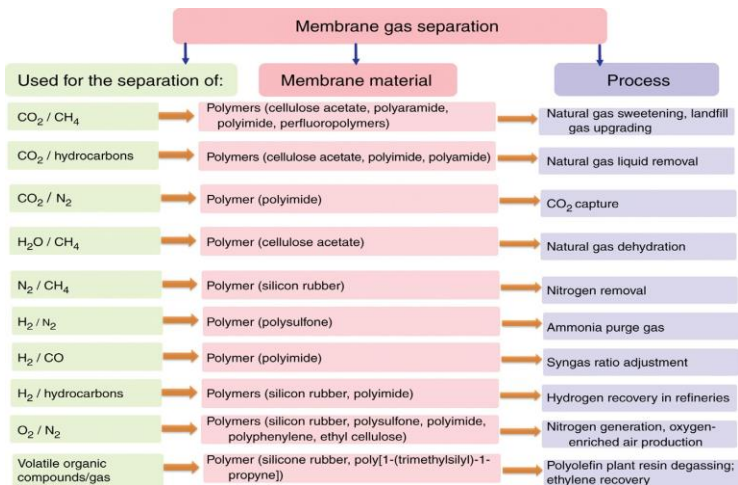
Teknologi membran gas berperan penting dalam mengurangi dampak lingkungan dari proses industri. Membran komposit terdiri dari lapisan pendukung mikropori yang dilapisi dengan satu atau lebih lapisan tipis dari polimer berbeda yang melakukan pemisahan.



GAMBAR 3.1 Teknik pemisahan gas.

Membran komposit memungkinkan bahan polimer berbiaya tinggi digunakan secara ekonomis dalam lapisan pemisah. Gambar 3.2 merangkum aplikasi industri utama teknologi

membran. Teknologi konvensional, seperti distilasi kriogenik udara, kondensasi



GAMBAR 3.2 Bahan dan aplikasi pemisahan gas membran.

untuk menghilangkan uap organik yang dapat terkondensasi dari campuran gas, dan penyerapan amina untuk menghilangkan gas asam seperti CO₂ dari gas alam, membutuhkan perubahan fasa gas ke cair pada campuran gas untuk dipisahkan.

Membran yang digunakan untuk pemisahan gas dievaluasi dari segi reproduktifitas preparasi membran, biaya yang

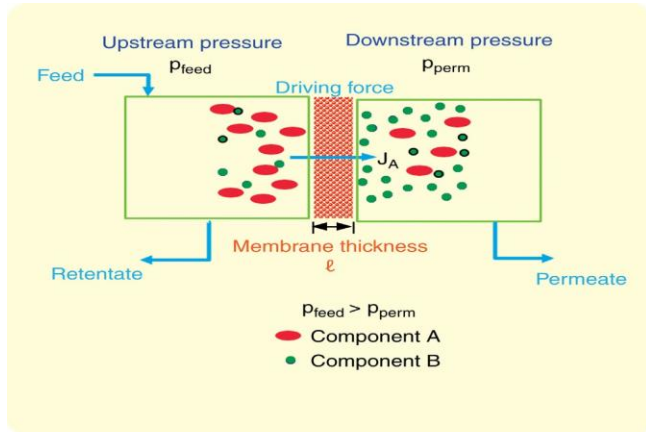
wajar, tidak adanya cacat mikro, dan stabilitas termal dan kimiawi dalam kondisi proses pemisahan. Selain itu, permeabilitas dan selektivitas merupakan parameter penting. Pemisahan gas membran memiliki keuntungan sebagai berikut:

- Itu tidak membutuhkan perubahan fase.
- Satuannya lebih kecil dari jenis tumbuhan lain, seperti tumbuhan pengupas amina, dan karenanya memiliki jejak kaki yang relatif kecil. Jejak kecil penting dalam lingkungan seperti platform pemrosesan gas lepas pantai.
- Kompleksitas mekanis dalam sistem membrane berkurang.

Pemisahan dicapai antara permeant yang berbeda karena perbedaan jumlah bahan yang larut dalam membran dan kecepatan bahan berdifusi melalui membran. Ada dua mekanisme umum transportasi gas dalam membran.

Mekanisme pertama adalah model solusi-difusi untuk pengangkutan gas tunggal atau pengangkutan campuran gas biner, yang terdiri dari tiga langkah (Gambar 2.3):

1. Penyerapan pada sisi hulu — pelarutan gas ke permukaan hulu polimer bertekanan tinggi (atau berpotensi kimia tinggi).



$$\text{Flux of A} = J_A = \frac{P_A (P_{feed,A} - P_{perm,A})}{\ell}$$

$$\text{Permeability of A} = P_A = D_A S_A,$$

where $D_A \equiv$ Diffusion coefficient of A

$S_A \equiv$ Solubility coefficient of A

$$\text{Selectivity} = \alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} = \left(\frac{D_A}{D_B} \right) \left(\frac{S_A}{S_B} \right)$$

↑ Mobility selectivity ↑ Solubility selectivity

GAMBAR 2.3 Sebuah mekanisme model solusi-difusi dari transportasi gas dalam membran.

2. Difusi menuruni gradien tekanan parsial atau menuruni gradien konsentrasi — difusi gas melalui polimer. Gas atau permeant dipisahkan karena perbedaan kelarutan bahan dalam membran dan perbedaan kecepatan bahan berdifusi melalui membran. Ini adalah langkah pembatas laju dalam transpor massal melintasi membran.
3. Desorpsi pada sisi hilir — desorpsi dari permukaan hilir polimer bertekanan rendah (yaitu, potensial kimia rendah).

Mekanisme transpor ini terjadi pada osmosis balik, pervaporasi, dan membran pemisahan gas polimer.

Mekanisme kedua adalah model aliran pori, di mana gas atau permeant diangkut oleh aliran konvektif yang digerakkan oleh tekanan melalui pori-pori kecil. Pemisahan terjadi karena salah satu permeant dikeluarkan atau disaring dari beberapa pori di membran yang dilalui gas atau permeant lain. Mekanisme transpor ini

umumnya terjadi pada ultrafiltrasi, mikrofiltrasi, dan membran aliran gas mikroporous.

Penerapan teknologi membran gas meliputi:

- Penghapusan nitrogen atau oksigen dari udara
- Pemisahan hidrogen dari gas seperti nitrogen dan metana
- Pemulihan hydrogen dari aliran produk pabrik ammonia
- Pemulihan hidrogen dari proses penyulingan minyak
- Pemisahan CH_4 dari biogase Penghapusan H_2S dari gas alam dan minyak
- Penangkapan CO_2
- Penghapusan cairan organik yang mudah menguap dari aliran udara buangan

3.6 Pemisahan C_3+ Hidrokarbon

Gas alam biasanya mengandung hidrokarbon berat, seperti propana, butana, propilen, butilena, dan hidrokarbon lainnya. Gas mentah digunakan sebagai bahan bakar untuk menggerakkan mesin kompresor lapangan atau

untuk menggerakkan turbin di lokasi produksi gas. Oleh karena itu, kondensasi hidrokarbon, karena variasi suhu siang-malam, dapat merusak ruang bakar pada mesin gas dan turbin gas, meningkatkan biaya pemeliharaan dan waktu henti. Karena mesin dan turbin menggerakkan mesin lain, gangguan apa pun dalam pengoperasiannya dapat mengurangi produksi yang mengakibatkan hilangnya pendapatan yang signifikan. Untuk meningkatkan keandalan dan mengurangi waktu henti tak terjadwal dari peralatan utama tersebut, hidrokarbon berat harus dipisahkan dari gas alam.

Operasi membran digunakan dalam gas minyak bumi yang merupakan produk sampingan umum dalam produksi minyak. Setelah diproses, gas dapat digunakan dengan berbagai cara, seperti dalam jaringan distribusi gas alam, untuk pembangkit listrik di tempat, diinjeksikan kembali untuk meningkatkan perolehan minyak, atau sebagai bahan baku untuk industri petrokimia.

Gas ini bisa ada secara terpisah dari minyak dalam formasi (gas bebas) atau bisa juga

terlarut dalam minyak mentah. Setelah dipisahkan dari minyak mentah, gas tersebut berada dalam campuran dengan hidrokarbon lain, seperti etana, propana, butana, dan pentana (Buonomenna 2013). Bahan dengan permeasi yang dikendalikan kelarutan, yaitu koefisien permeabilitas yang lebih besar untuk hidrokarbon yang lebih tinggi, digunakan untuk mendesain membran. Selain itu, membran matriks campuran digunakan untuk pemisahan dari C_{3+} hidrokarbon. Misalnya, 4\AA partikel nano zeolit dan dimodifikasi zeolit digunakan untuk pemisahan C_2H_6 dan C_3H_8 dari CH_4 melalui membran matriks campuran poliuretan-zeolit (Tirouni, Sadeghi & Pakizeh 2015). Kembali hasil porting menunjukkan bahwa karena pembentukan lebih banyak ikatan hidrogen antara domain segmen keras, pemisahan fase segmen keras dan lunak dalam poliuretan akan ditingkatkan dengan menambahkan pemanjang rantai butanediaimin dalam polimer.

Perembesan gas dari 4\AA membran poliuretan-zeolit menunjukkan peningkatan permeabilitas CH_4 , dengan penurunan C_2H_6 /

CH_4 dan $\text{C}_3\text{H}_8 / \text{CH}_4$ selektivitas dengan meningkatkan zeolit 4\AA hingga berat 10%. Selain itu, hasil permeasi gas poliuretan-zeolit (ZSM-5) menunjukkan peningkatan yang signifikan dalam permeabilitas dan selektivitas semua hidrokarbon. Permeabilitas propana dan selektivitasnya terhadap CH_4 meningkat.

Membran matriks campuran polidimetilsiloksan ZIF-8 yang disiapkan untuk pemulihan hidrokarbon menggunakan campuran propana-nitrogen menunjukkan kinerja pemisahan propana yang ditingkatkan dengan selektivitas pemisahan yang lebih baik pada membran murni (Fang et al. 2015).

Membran komposit nano poliuretan dibuat dengan menggunakan alumina (Al_2O_3) partikel nano digunakan untuk permeabilitas CO_2 , CH_4 , O_2 , dan N_2 gas dalam membran hibrida poliuretan. Polyurethane disintesis dengan dua tahap polimerisasi berdasarkan polytetramethylene glycol dan hexamethylene diisocyanate.

Untuk menyelesaikan konversi prapolimer menjadi poliuretan akhir, 1,4-

butanadiol dan 2-metil-1,3-propanadiol digunakan sebagai pemanjang rantai. Hasil yang dilaporkan menunjukkan penurunan permeabilitas gas, tetapi peningkatan signifikan dalam CO_2/N_2 , $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$, dan O_2/N_2 selektivitas dengan konten alumina (Amerika et al. 2015). Keterlibatan alumina partikel nano meningkatkan kinerja membran.

3.7 Penangkapan Karbon Dioksida

Dalam industri, salah satu aplikasi utama membran adalah pemisahan dari CO_2 dari gas alam. Teknologi membran terutama digunakan untuk peningkatan gas alam, operasi pemulihan minyak yang ditingkatkan, dan biogas CH_4 pemulihan untuk penghapusan CO_2 . Gas bertekanan mengalir ke selubung membran, di mana ia menghubungi berkas serat. Gas mengalir secara radial ke dalam. Saat gas melintasi bundel, CO_2 secara selektif menembus serat ke dalam lumen serat bertekanan rendah.

Gas sisa berlanjut melintasi bundel dan dikumpulkan di sebuah pusat tabung berlubang. Teknologi serat berongga memaksimalkan luas

permukaan per unit volume relatif terhadap teknologi membran pesaing (Buonomenna 2013). Contohnya, ada tiga cara untuk menangkap CO₂ dihasilkan dalam produksi tenaga berbasis batubara: (1) CO₂ pasca-pembakaran menangkap dari gas buang pembangkit listrik, (2) CO₂ pra-pembakaran penangkapan dari gas sintesis batubara gasifikasi, dan (3) oksibusi, yang memisahkan oksigen dari udara sebelum pembakaran dan menghasilkan CO₂ yang hampir siap sekuestrasi tembusan.

Membran yang digunakan dalam CO₂ aplikasi penghilangan dibuat dari polimer seperti kaca yang kaku, selulosa asetat dan polimida. Modul membran bisa terbuat dari berbagai serat berlubang asimetris. Lembaran tabung epoksi di setiap ujung bundel serat dan cincin O digunakan untuk memisahkan umpan dan menyerap gas.

Membran matriks campuran polimer yang tergabung dalam partikel nano adalah bahan hibrid yang dibuat dengan mendispersi partikel anorganik dalam matriks polimer dan semakin

menarik perhatian untuk menangkap CO₂, seperti pemisahan campuran CO₂/CH₄.

Misalnya, poli tersulfonasi bromasi (2,6-difenil-1,4-fenilena oksida) disintesis sebagai bahan membran yang lebih baik untuk pemisahan CO₂/N₂ dengan permeabilitas CO₂ yang lebih tinggi ($P_{CO_2} = 58$ Barrer) dan selektivitas ($\alpha_{CO_2/N_2} = 36$) dari membran poli (2,6-dimetil-1,4-fenilena oksida). Membran yang mengandung partikel nano silika meningkatkan CO₂ permeabilitas sementara menjaga CO₂/N₂ selektivitas dibandingkan dengan membran murni (Yu et al. 2012).

Zeolit SAPO-34 dapat digunakan sebagai pengisi anorganik dan polieterimida sebagai matriks polimer untuk sintesis membran pendukung. Dua pelarut polimer, dichloroethane dan N-methyl-2-pyrrolidone, diselidiki untuk pembuatannya, dan pelarut dikloroetana menghasilkan membran dengan CO₂/CH₄ yang lebih baik selektivitas. Berbagai jumlah SAPO-34 dari berat 0 sampai 10% didispersikan dalam prekursor polimer, yang dilarutkan dalam dikloroetana. Membran

dengan kandungan SAPO-34 5 wt% memberikan kinerja tertinggi dengan selektivitas yang baik, karena kandungan zeolit yang tinggi dapat menyebabkan aglomerasi. Pemisahan CO₂ dan CH₄ didominasi oleh perbedaan kelarutan gas (Messaoud et al. 2015).

Selulosa asetat murni dan membran komposit partikel nano selulosa asetat-titania dievaluasi untuk menangkap CO₂. Membran partikel nano selulosa asetat-titania menyerap lebih banyak gas CO₂ dibandingkan dengan membran murni. Kapasitas tinggi dapat dikaitkan dengan peningkatan difusi dan kelarutan CO₂ dalam membran selulosa asetat-titania, yang menghasilkan pemisahan CO₂ yang lebih baik. Model pseudo orde dua cocok dengan data eksperimen dengan adsorpsi tidak hanya terdiri dari difusi intrapartikel (Hafeez et al. 2015).

Membran matriks campuran dikembangkan melalui pengecoran larutan dengan menambahkan pengisi komposit nano karbon-silika berpori ke membran matrimid dan dibuat dengan teknik sintesis template keras

untuk mendapatkan porositas yang dapat disetel peningkatan afinitas untuk molekul gas CO₂. Kimia permukaan dikendalikan oleh optimasi porositas pengisi menggunakan pengendapan karbon, kondisi pirolisis, dan maksimalisasi polaritas melalui gugus fungsi oksigen. Hasil pemisahan menunjukkan bahwa efisiensi pemisahan keseluruhan meningkat dengan penambahan fase karbon, memberikan peningkatan afinitas molekul gas CO₂ di samping penciptaan porositas ekstra dan volume bebas. Ini menunjukkan peningkatan CO₂ secara signifikan selektivitas dan permeabilitas gas campuran untuk CO₂/N₂ dan campuran gas CO₂/CH₄ (Anjum et al. 2015).

Membran ZIF-8 yang dikontrol ukuran dengan struktur pori dan luas permukaan yang serupa disintesis dengan mengubah jenis prekursor dan digunakan dalam menghasilkan pemisahan membrane CO₂. Pengenalan ZIF-8 ke dalam polystyrene-block-poly (ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene sebagai komposit membran menyebabkan peningkatan yang cukup besar dalam permeabilitas gas terlepas

dari dimensi kerangka kerja. Secara khusus, MMM dimuat hingga 30 wt% dengan ZIF-8(M) menunjukkan peningkatan sekitar 2,5 kali lipat sehubungan dengan CO₂ permeabilitas dibandingkan dengan polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene) -membran blok-polistiren (Chi et al. 2015).

Untuk mengurangi emisi CO₂ di seluruh dunia, target berikut harus ditangani:

- Kurangi konsumsi energi
- Tingkatkan efisiensi energy
- Mempromosikan sumber energi terbarukan
- Mencapai penangkapan dan penyimpanan karbon
- Gunakan CO₂

Oleh karena itu, pengembangan membran hybrid yang memiliki efisiensi tinggi dengan memasukkan sifat-sifat bahan nano (anorganik) dan polimer (organik) merupakan suatu kebutuhan.

3.8 Membran Komposit Sebagai Pemisah Baterai

Ada upaya intensif untuk mengembangkan pemisah baterai canggih untuk baterai lithium-ion yang dapat diisi ulang untuk berbagai aplikasi, seperti elektronik portabel, kendaraan listrik, dan penyimpanan energi untuk jaringan listrik. Komponen utama baterai lithium-ion adalah separator, yang menyediakan penghalang fisik antara elektroda positif dan negatif untuk mencegah korsleting listrik. Ini berfungsi sebagai reservoir elektrolit untuk pengangkutan ion selama siklus pengisian dan pemakaian baterai (Lee et al. 2014). Jenis bahan yang digunakan untuk membuat pemisah memengaruhi kinerja baterai lithium-ion. Ada beberapa jenis bahan, antara lain :

- Membran mikro
- Membran mikro yang dimodifikasi
- Tikar bukan tenunan
- Membran komposit
- Membran elektrolit

Properti pemisah termasuk

- Bahan yang digunakan untuk membuat pemisah harus stabil secara kimiawi dan elektrokimia terhadap bahan elektrolit dan elektroda dalam baterai lithium-ion.
- Bahan harus inert di bawah kondisi oksidasi dan reduksi yang kuat saat baterai benar-benar habis dan terisi.
- Bahan tersebut tidak boleh menghasilkan kotoran yang menyebabkan gangguan pada fungsi baterai.
- Bahan tersebut harus tahan terhadap sifat korosif elektrolit pada berbagai kondisi lingkungan, seperti suhu.

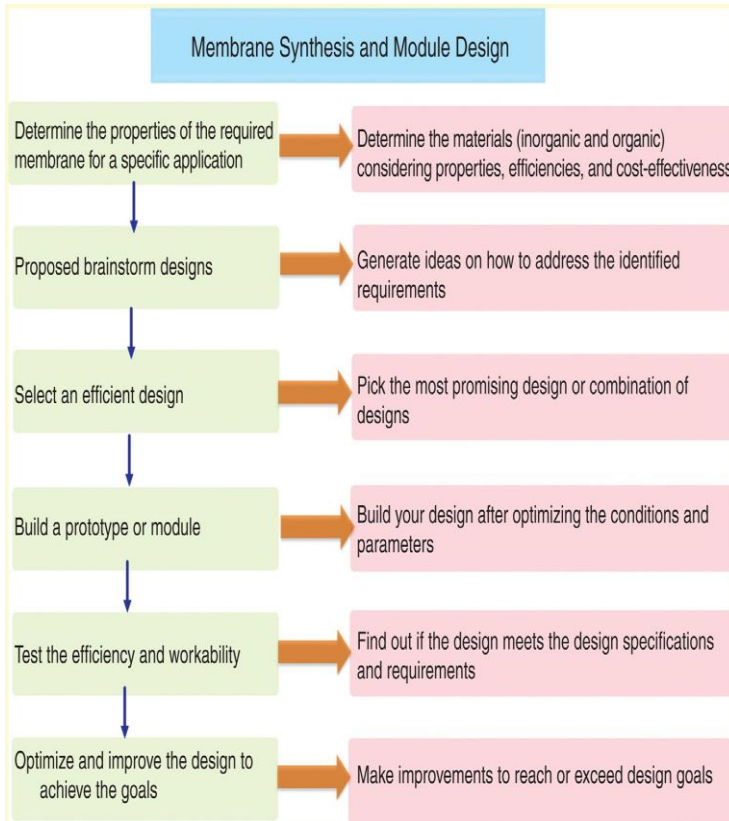
Memperkenalkan partikel anorganik partikel nano dengan polimer untuk membentuk membran komposit yang dapat meningkatkan sifat fisik dan kimia pemisah baterai. Telah dilaporkan bahwa partikel anorganik berukuran nano, seperti alumina, silika, dan titania, dapat meningkatkan kekuatan mekanik, stabilitas termal, dan konduktivitas ionik dari elektrolit polimer. Penambahan partikel anorganik ke

dalam membran polimer dapat mengurangi kristalinitasnya dan mendorong perpindahan litium. Partikel anorganik juga dapat menyebabkan pembasahan yang sangat baik karena hidrofilisitasnya yang tinggi dan luas permukaan yang tinggi. Pemisah membran komposit nano dapat dikategorikan menjadi membran berlapis partikel nano anorganik, membran komposit berisi partikel anorganik, dan tikar bukan tenunan berisi partikel anorganik (Lee et al. 2014).

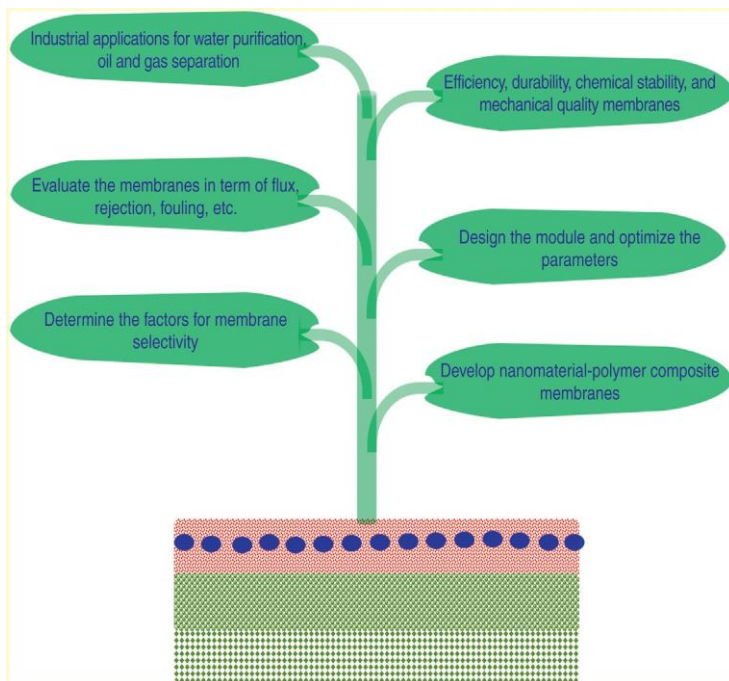
KESIMPULAN

Membran polimer bahan nano, dengan kinerja perembesan sangat cepat, sifat kimia dan mekanik yang luar biasa, serta efisiensi yang luar biasa, semakin mengemuka sebagai kandidat yang menjanjikan untuk proses pemisahan gas dan pemurnian air yang tepat dan selektif. Namun, pertimbangan khusus harus diberikan untuk pemilihan dan sintesis bahan untuk membran dan desain modul. Selain itu, evaluasi kinerja harus dilakukan dengan menggunakan matriks yang mendekati situasi nyata dan lingkungan yang menunjukkan kinerja yang baik dalam hal permeabilitas dan selektivitas harus diperkenalkan untuk kemungkinan aplikasi industri. Persyaratan untuk produksi membran separasi gas meliputi reproduktifitas preparasi membran, biaya yang wajar, sifat mekanik yang baik, Gambar 3.4 menggambarkan skema umum pemilihan membran dan desain modul. Membran polimer bahan nano menunjukkan harapan besar untuk aplikasi skala besar dalam pemurnian air dan pemisahan gas, serta menunjukkan kemajuan teknologi air dan

energi. Prospek penelitian umum yang diusulkan dari membran polimer bahan nano digambarkan dalam Gambar 10.5.



GAMBAR 3.4 Skema umum pemilihan membran dan desain modul.



Gambar 3.5 Prospek penelitian membrane polimer bahan nano.

Daftar Pustaka

Alsahy, Q.F., 2012. *Hollow fiber ultrafiltration membranes prepared from blends of poly (vinyl chloride) and polystyrene*. *Desalination* 294, 44–52.

America, E., Sadeghi, M., Zareia, N., Pournaghshband, A., 2015. *Enhancement of the gas separation properties of polyurethane membranes by alumina nanoparticles*. *J. Membr. Sci.* 479, 11–19.

Anjum, M.W., de Clippel, F., Didden, J., Khan, A.L., Couckc, S., Barona, G.V., Denayer, J.F.M., Sels, B.F., Vankelecom, I.F.J., 2015. *Polyimide mixed matrix membranes for CO₂ separations using carbon–silica nanocomposite fillers*. *J. Membr. Sci.* 495, 121–129.

Buonomenna, M.G., 2013. *Membrane processes for a sustainable industrial growth*. *RSC Adv.* 3, 5694–5740.

Chi, W.S., Hwang, S., Lee, S.J., Park, S., Bae, Y.S., Ryu, D.Y., Kim, J.H., Kim, J., 2015. *Mixed matrix membranes consisting of SEBS block copolymers and size-controlled ZIF-8 nanoparticles for CO₂ capture*. J. Membr. Sci. 495, 479–488.

Fang, M., Wu, C., Yang, Z., Wang, T., Xia, Y., Li, J., 2015. *ZIF-8/PDMS mixed matrix membranes for propane/nitrogen mixture separation: experimental result and permeation model validation*. J. Membr. Sci. 474, 103–113.

Gohari, R.J., Halakoo, E., Lau, W., Kassim, M., Matsuura, T., Ismail, A., 2014. *Novel polyethersulfone (PES)/hydrous manganese dioxide (HMO) mixed matrix membranes with improved anti-fouling properties for oily wastewater treatment process*. RSC Adv. 4, 17587–17596.

Gupta, V.K., Agarwal, S., Saleh, T.A., 2011. *Synthesis and characterization of alumina-coated carbon nanotubes and their application for lead removal*. J. Hazard. Mater. 185 (1), 17–23.

Hafeez, S., Fan, X., Hussain, A., Martín, C.F., 2015. *CO₂ adsorption using TiO₂ composite polymeric membranes: a kinetic study.* J. Environ. Sci. 35, 163–171.

Hermans, S., Mariën, H., Van Goethem, C., Vankelecom, I.F.J., 2015. *Recent developments in thin film (nano)composite membranes for solvent resistant nanofiltration.* Curr. Opin. Chem. Eng. 8, 45–54.

Hu, X., Yu, Y., Zhou, J., Wang, Y., Liang, J., Zhang, X., Chang, Q., Song, L., 2015. *The improved oil/water separation performance of graphene oxide modified Al₂O₃ microfiltration membrane.* J. Membr. Sci. 476, 200–204.

Lee, H., Yanilmaz, M., Toprakci, O., Fu, K., Zhang, X., 2014. *A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries.* Energy Environ. Sci. 7, 3857–3886.

Li, Y., Wee, L.H., Volodin, A., Martens, J.A., Vankelecom, I.F.J., 2015. *Polymer supported ZIF-8 membranes prepared via an interfacial synthesis method.* Chem. Commun. 51, 918–920.

Messaoud, S.B., Takagaki, A., Sugawar, T., Kikuchi, R., Oyam, S.T., 2015. *Mixed matrix membranes using SAPO-34/polyetherimide for carbon dioxide/methane separation.* Sep. Purif. Technol. 148, 38–48.

Namvar-Mahboub, M., Pakizeh, M., Davari, S., 2014. *Preparation and characterization of UZM-5/ polyamide thin film nanocomposite membrane for dewaxing solvent recovery.* J. Membr. Sci. 459, 22–32.

Ong, C., Lau, W., Goh, P., Ng, B., Ismail, A., 2014. *Investigation of submerged membrane photocatalytic reactor (sMPR) operating parameters during oily wastewater treatment process.* Desalination 353, 48–56.

Padaki, M., Murali, R.S., Abdullah, M.S., Misdan, N., Moslehyani, A., Kassim, M.A., Hilal, N., Ismail, A.F., 2015. *Membrane technology enhancement in oil-water separation. A review.* Desalination 357, 197–207.

Peyravi, M., Jahanshahi, M., Rahimpour, A., Javadi, A., Hajavi, S., 2014. *Novel thin film nanocomposite membranes incorporated with functionalized TiO₂ nanoparticles for organic solvent nanofiltration.* Chem. Eng. J. 241, 155–166.

Saleh, T.A., 2011. *The influence of treatment temperature on the acidity of MWCNT oxidized by HNO₃ or a mixture of HNO₃/H₂SO₄.* Appl. Surf. Sci. 257 (17), 7746–7751.

Saleh, T.A., 2013. *A strategy for integrating basic concepts of nanotechnology to enhance undergraduate nano-education: statistical evaluation of an application study.* J. Nano Educ. 4 (1-2), 1–7.

Saleh, T.A., 2015a. *Isotherm, kinetic, and thermodynamic studies on Hg (II) adsorption from aqueous solution by silica-multiwall carbon nanotubes.* Environ. Sci. Pollut. Res. 22 (21), 16721–16731.

Saleh, T.A., 2015b. *Mercury sorption by silica/carbon nanotubes and silica/activated carbon: a comparison study.* J. Water Supply Res. Technol. -AQUA 64 (8), 892–903, doi:10.2166/aqua.2015.050.

Saleh, T.A., 2015c. *Nanocomposite of carbon nanotubes/silica nanoparticles and their use for adsorption of Pb (II): from surface properties to sorption mechanism.* Desalination Water Treat., 1–15, doi:10.1080/19443994.2015.1036784.

Saleh, T.A., Al-Saadi, A.A., 2015. *Surface characterization and sorption efficacy of tire-obtained carbon: experimental and semiempirical study of rhodamine B adsorption.* Surf. Interface Anal. 47 (7), 785–792.

Saleh, T.A., Gupta, V.K., 2012. *Synthesis and characterization of alumina nano-particles polyamide membrane with enhanced flux rejection performance*. Sep. Purif. Technol. 89, 245–251.

Shao, L., Cheng, X., Wang, Z., Ma, J., Guo, Z., 2014. *Tuning the performance of polypyrrolebased solvent-resistant composite nanofiltration membranes by optimizing polymerization conditions and incorporating graphene oxide*. J. Membr. Sci. 452, 82–89.

Sorribas, S., Gorgojo, P., Téllez, C., Coronas, J., Livingston, A.G., 2013. *High flux thin film nanocomposite membranes based on metal-organic frameworks for organic solvent nanofiltration*. J. Am. Chem. Soc. 135, 15201–15208.

Tirouni, I., Sadeghi, M., Pakizeh, M., 2015. *Separation of C₃H₈ and C₂H₆ from CH₄ in polyurethane-zeolite 4Å and ZSM-5 mixed matrix membranes*. Sep. Purif. Technol. 141, 394–402.

Vatanpour, V., Madaeni, S.S., Moradian, R., Zinadini, S., Astinchap, B., 2012. *Novel antibifouling nanofiltration polyethersulfone membrane fabricated from embedding TiO₂ coated multiwalled carbon nanotubes*. Sep. Purif. Technol. 90, 69–82.

Yi, X., Yu, S., Shi, W., Sun, N., Jin, L., Wang, S., Zhang, B., Ma, C., Sun, L., 2011. *The influence of important factors on ultrafiltration of oil/water emulsion using PVDF membrane modified by nano-sized TiO₂Al₂O₃*. Desalination 281, 179–184.

Yu, B., Cong, H., Zhao, X., 2012. *Hybrid brominated sulfonated poly(2,6-diphenyl-1,4-phenylene oxide) and SiO₂ nanocomposite membranes for CO₂/N₂ separation*. Prog. Nat. Sci. Mater. Int 22, 661–667.

Zhang, H., Mao, H., Wang, J., Ding, R., Du, Z., Liu, J., Cao, S., 2014. *Mineralization-inspired preparation of composite membranes with polyethyleneimine–nanoparticle hybrid active*

layer for solvent resistant nanofiltration. J. Membr. Sci. 470, 70–79.

Zhang, Y., Liu, F., Lu, Y., Zhao, L., Song, L., 2013. *Investigation of phosphorylated TiO₂-SiO₂ particles/polysulfone composite membrane for wastewater treatment. Desalination 324, 118–126.*

Zhou, Y.-B., Tang, X.-Y., Hu, X.-M., Fritschi, S., Lu, J., 2008. *Emulsified oily wastewater treatment using a hybrid-modified resin and activated carbon system. Sep. Purif. Technol. 63, 400–406.*

BAB 4

Pengembangan Membran Fotokatalitik Berbasis Nanomaterial Untuk Penghapusan Polutan Organik

4.1 Pengantar

Polusi sumber air kita adalah hasil dari industrialisasi yang cepat. Banyak jenis polutan telah ditemukan merambah ke saluran air kita. Ini termasuk tumpahan minyak dari kapal besar di laut (Hsu et al., 2008), pestisida dan herbisida (Petrenko et al., 2016), plyphosate dari peternakan (Myers et al., 2016), bahan kimia pengganggu endokrin (EDC) seperti seperti bisphenol-A (BPA) (Peretz et al., 2014) dan fenol (Contreras et al., 2002) dari bahan plastik, serta pewarna sintetis yang menginduksi eutrofikasi seperti Reactive Black 6 (RB5) (Song et al. , 2015) dan Methylene Blue (MB) (Ai et al., 2011) dari

industri tekstil. Selain itu, asam sulfonat perfluorooctane (PFOS) dan bahan kimia terkaitnya secara progresif menyusup ke aliran limbah dari berbagai produk seperti furnitur anti-kotoran, karpet sintetis, kertas yang diresapi,

Salah satu polutan organik pertama yang digunakan secara komersial adalah dichloro-diphenyl-trichloroethane (DDT), organoklorin kristal tidak berbau dan tidak berwarna yang dikenal sebagai insektisida yang efektif untuk melindungi tanaman dari kerusakan. Pewarna seperti RB, MB, dan acid red (AR), yang merupakan komponen penting yang digunakan dalam industri tekstil, juga merupakan contoh tipikal polutan organik. Penemuan pewarna sintetis mendorong industri untuk lebih meningkatkan penggunaannya untuk menciptakan produk yang lebih berwarna, yang pada gilirannya menciptakan limbah tekstil secara masal dan mengakibatkan lebih banyak masalah lingkungan. Masalah seperti

kontaminasi air minum, pencucian pewarna ke sungai dan danau, dan eutrofikasi dan gangguan sistem perairan lokal adalah beberapa masalah yang terkait dengan polusi terus menerus oleh polutan organik.

Karena biodegradabilitasnya yang buruk, polutan organik cenderung bertahan di tempat pembuangan sampah dan di lingkungan selama bertahun-tahun atau mungkin berabad-abad. Dalam jangka panjang, akumulasi polutan ini dapat membawa risiko kerusakan ekosistem yang tidak dapat dipulihkan. Toksisitas akut dan jumlah kebutuhan oksigen yang tinggi karena infiltrasi polutan organik ke badan air dapat menurunkan kualitas air dan menyebabkan kerusakan besar pada sistem ekologi perairan. Selanjutnya, stabilitas mereka membuat degradasi alami mereka oleh mikroorganisme tidak efektif. Polutan organik seperti dioksin

dan benzofuran sangat beracun dan sangat persisten di dalam tubuh manusia maupun di lingkungan. Remediasi diperlukan untuk meminimalkan efek merugikan yang bertahan lama dari polutan ini terhadap lingkungan dan kesehatan manusia. Saat ini, teknologi yang berbeda telah dikembangkan untuk mengobati polutan organik. Ini termasuk penyerapan / adsorpsi, perawatan biologis, perawatan fisik, dan fotokatalisis. Penyerapan / adsorpsi bekerja melalui penggunaan nanopartikel dengan luas permukaan tinggi, yang mampu menjebak polutan di permukaannya. Partikel yang paling umum digunakan adalah karbon aktif yang terbuat dari prekursor yang berbeda.

Meskipun karbon aktif merupakan bahan yang sangat murah, penggunaannya sebagai

penyerap/penyerap menimbulkan limbah sekunder yang memerlukan penanganan lebih lanjut. Selain itu, penggunaan kembali penyerap/penyerap ini buruk, yang tidak ideal. yang mampu menjebak polutan di permukaannya. Partikel yang paling umum digunakan adalah karbon aktif yang terbuat dari prekursor yang berbeda. Meskipun karbon aktif merupakan bahan yang sangat murah, namun penggunaannya sebagai penyerap/penyerap menimbulkan limbah sekunder yang memerlukan penanganan lebih lanjut. Selain itu, penggunaan kembali penyerap/penyerap ini buruk, yang tidak ideal. yang mampu menjebak polutan di permukaannya.

Partikel yang paling umum digunakan adalah karbon aktif yang terbuat dari prekursor yang berbeda. Meskipun karbon aktif merupakan bahan yang sangat murah, namun

penggunaannya sebagai penyerap/penyerap menimbulkan limbah sekunder yang memerlukan penanganan lebih lanjut. Selain itu, penggunaan kembali penyerap/penyerap ini buruk, yang tidak ideal.

Perawatan biologis juga telah dieksplorasi sebagai pilihan yang layak untuk mengobati polutan ini. Metode umum untuk menangani polutan organik melalui metode biologis termasuk pencernaan aerobik, pencernaan anaerobik, dan teknik lumpur aktif. Biodegradasi adalah proses di mana mikroorganisme, jamur, tanaman hijau, dan enzimnya digunakan untuk mendegradasi dan menghilangkan polutan organik dari lingkungan alam dan mengubahnya menjadi produk sampingan yang tidak berbahaya. Salah satu keuntungan yang disebutkan menggunakan metode ini adalah prosesnya yang alami, sehingga menguntungkan secara ekonomi. Namun, tingkat biodegradasi didasarkan pada zat yang ditargetkan. Polutan

organik yang sangat larut dalam air, seperti pestisida organofosfat, mudah terdegradasi. Polutan yang sangat larut dalam air tidak menimbulkan banyak ancaman bagi manusia dan relatif rendah toksisitasnya. Namun, polutan organik yang tidak mudah larut dalam air menimbulkan masalah yang lebih besar bagi lingkungan.

Polutan seperti poliklorinasi bifenil (PCB), hidrokarbon poliaromatik (PAH), senyawa heterosiklik, dan zat farmasi yang kurang larut dalam air tahan terhadap proses biologis. Karena stabilitasnya, polutan organik ini dapat menjadi bahaya bioakumulasi. Meskipun metode ini telah menunjukkan harapan, mereka memiliki kelemahan tertentu. Salah satu masalah adalah kebutuhan sebidang tanah yang luas untuk membangun kolam untuk perawatan biologis. Selain itu, kondisi kolam perlu disesuaikan secara konstan untuk memastikan pengolahan polutan yang optimal, karena mikroorganisme sangat sensitif di alam.

Fotokatalisis juga disebut-sebut sebagai solusi yang mungkin untuk menangani polutan organik, karena efisien, tidak selektif, kuat, dan katalisnya dapat digunakan kembali berkali-kali. Fotokatalisis adalah jenis proses oksidasi kimia menggunakan partikel semikonduktor, yang responsif terhadap sumber foton (UV atau cahaya tampak) untuk menciptakan spesies oksidatif yang sangat reaktif dari molekul air yang dapat mengoksidasi polutan non selektif. Fotokatalisis dikenal sebagai proses oksidatif lanjutan (AOP), karena menghasilkan spesies oksidatif untuk oksidasi nonselektif dan degradasi polutan. Ini adalah metode pengobatan yang sangat menjanjikan untuk remediasi polutan organik karena dapat mendegradasi polutan apa pun secara tidak selektif dan merupakan proses reaksi berantai. Selanjutnya, katalis dapat digunakan kembali, karena tidak dipadamkan oleh reaksi.

4.2 Polutan Organik

Titanium dioksida (TiO_2) adalah salah satu fotokatalis yang paling banyak dipelajari karena efisiensi dan stabilitasnya yang unggul. Hal ini diketahui efisien dalam mendegradasi pewarna sintesis dan alami, bersama dengan polutan organik lainnya seperti EDC dan limbah farmasi. Salah satu masalah yang dihadapi pemanfaatan fotokatalis adalah pemulihan katalis setelah penggunaan, yang membosankan, karena umumnya terdispersi sebagai bubuk dalam limbah. Untuk mengatasi ini, imobilisasi fotokatalis ke dalam matriks membran tampaknya menjadi pendekatan yang menjanjikan untuk mengatasi masalah ini. Imobilisasi fotokatalis mampu memberikan sifat fotokatalitik ke membran polimer, serta melengkapi sifat filtrasi membran ini, sehingga menciptakan efek sinergis yang meningkatkan penghilangan polutan dan degradasi dari limbah.

Dalam bab ini, karakteristik polutan organik dieksplorasi, dengan perhatian khusus ditempatkan pada dua kelas polutan organik: pewarna sintetis dan EDC. Metode umum untuk mengolah limbah ini dieksplorasi dan dibahas dalam hal keuntungan dan keterbatasannya. Selain itu, literatur saat ini tentang fotokatalisis dan efisiensinya dalam penghilangan polutan organik juga dibahas. Selanjutnya, bab ini mengeksplorasi penelitian yang dilakukan pada membran nanokomposit fotokatalitik yang dapat digunakan untuk mengolah limbah polutan organik. Akhirnya, tantangan dan pandangan masa depan dari teknologi ini disajikan.

4.3 Pencemar Organik

Polutan organik adalah senyawa kimia yang terjadi secara alami atau dibuat secara sintetis oleh industri. Ketika dibuang ke badan air, senyawa ini dapat melakukan perjalanan sepanjang titik sumber awalnya (Weberetal.,

2011), sekaligus meningkatkan kebutuhan oksigen kimia (COD) dan kebutuhan oksigen biologis (BOD) di badan air. Karena sifat bioakumulasinya, senyawa kimia ini menumpuk di rantai makanan dan memengaruhi keanekaragaman hayati, yang pada akhirnya menyebabkan dampak kesehatan pada manusia untuk generasi sekarang dan mendatang. Inisiatif untuk mengatasi masalah ini adalah Konvensi Stockholm, sebuah perjanjian yang ditandatangani pada tahun 2001 dan 2004 di antara negara-negara di dunia dengan tujuan menghilangkan atau membatasi produksi dan penggunaan polutan organik persisten (POPs) (Program Lingkungan Perserikatan Bangsa-Bangsa, 2009).

POPs banyak dikritik karena sifatnya yang sangat stabil, karena mereka dapat menahan kerusakan lingkungan melalui proses biologis, kimia, dan fotokatalitik, beberapa membutuhkan waktu satu abad untuk terdegradasi. Selain itu, mereka terbukti

melakukan perjalanan jauh dari asalnya melalui angin dan arus laut. Penimbunan dan pembuangan POPs dan senyawa berbahaya persisten lainnya, seperti polychlorinated biphenyls (PCBs), hexa-chlorocyclo-haxane (HCH), polybrominated diphenylether (PBDEs) atau PFOS, dapat memiliki dampak negatif yang signifikan terhadap kesehatan manusia dan lingkungan. POPs berkontribusi pada sejumlah besar EDC, karena senyawa ini mampu meniru hormon manusia dengan mengikat atau memblokir reseptor hormon (Basile et al., 2011). Selain itu, mereka memiliki efek buruk pada perkembangan saraf manusia, hematologi, imunologi, dan sistem reproduksi. Banyak jenis polutan organik sedang dipelajari, tetapi EDC dan pewarna adalah dua kategori utama yang dilaporkan dalam literatur. Produk dari industri plastik dan tekstil adalah hal biasa dalam kehidupan kita sehari-hari, dan dengan demikian sejumlah besar polutan organik tersebut dapat larut ke lingkungan dan

akibatnya menciptakan masalah lingkungan dalam berbagai cara.

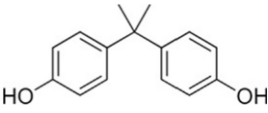
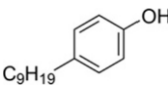
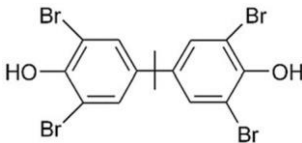
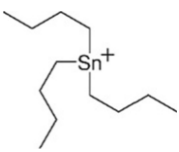
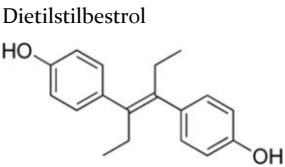
4.4 Bahan Kimia Pengganggu Endokrin

EDC adalah senyawa yang terjadi secara alami atau dapat disintesis secara artifisial di laboratorium. Ketika menembus ke dalam tubuh manusia, senyawa ini memiliki kemampuan untuk mengubah fungsi endokrin sering melalui meniru atau memblokir hormon endogen (Basile et al., 2011). Ada banyak contoh berbeda dari EDC yang telah menembus lingkungan dan ke dalam rantai makanan. Tabel 3.1 menunjukkan beberapa contoh EDC.

BPA adalah salah satu EDC yang paling banyak dipelajari. Ini biasanya digunakan sebagai plasticizer dalam pembuatan plastik polikarbonat serta resin epoksi. Umumnya, paparan BPA berasal dari air minum di daerah industri berat. Namun, ada juga paparan yang signifikan dari wadah makanan dan minuman

yang mengandung plasticizer. BPA disalahkan atas deformasi janin selama kehamilan. Studi

Tabel 4.1 Contoh EDC yang Diproduksi untuk Industri

Bahan kimia	Struktur	Penggunaan yang dimaksudkan	Referensi
Bisphenol A		Pemlastis	Rogers dkk. (2013)
Nonilfenol		Surfaktan	Soares dkk. (2008)
Tetrabromobisphenol-A		Tahan api	Liu dkk. (2016)
Tributiltin		Biosida	Antizar-Ladislao (2008)
	Dietilstilbestrol 	Limbah farmasi	Reed dan Fenton (2013)

4.5 Polutan Organik

Telah menunjukkan bahwa kontaminan lingkungan yang dapat mempengaruhi perkembangan neurobehavioral janin termasuk logam, dioksin, poliklorinasi bifenil (PCB), dan pelarut (Abelsohn et al., 2002).

EDC umum lainnya yang telah dipelajari secara mencolok adalah nonilfenol. Seperti disebutkan, ini biasanya digunakan sebagai zat antara dalam pembuatan surfaktan nonionik seperti nonilfenol etoksilat. Meskipun nonilfenol dapat terdegradasi melalui proses biologis, produk sampingan yang lebih persisten daripada nonilfenol induk dapat dibuat. Nonilfenol dapat ditemukan pada konsentrasi tinggi pada lumpur limbah yang dapat menembus lahan pertanian dan mengakibatkan kontaminasi tanaman (Ademollo et al., 2008). Beberapa dampak lingkungan dari EDC ini termasuk feminisasi organisme akuatik, penurunan kesuburan jantan, dan kelangsungan hidup juvenil pada

konsentrasi rendah (8,2µg/L) (Zgoła-Grzeskowiak et al., 2009). Berkenaan dengan kesehatan manusia, telah dilaporkan bahwa nonilfenol pada konsentrasi hanya 0,022-220nm/L mampu mempengaruhi sekresi sitokin plasenta manusia (Lu dan Gan, 2014).

4.6 Pewarna Sintetik

Industri tekstil merupakan salah satu industri terbesar di dunia, dengan pabrik-pabrik yang memproduksi produk tekstil di setiap belahan dunia dan berkembang pesat di banyak negara. Untuk memberikan warna pada serat, diperlukan kelas pewarna yang berbeda. Serat selulosa bereaksi baik dengan pewarna langsung, pewarna indigo, pewarna reaktif dan naftol, sedangkan serat buatan membutuhkan pewarna dispersi untuk warna. Dengan skala industri tekstil yang besar, wajar jika limbah cair yang dihasilkan oleh industri ini sangat besar. Tercatat bahwa 1kg tekstil membutuhkan sekitar 200L air (Chandran, 2016), dengan sebagian

besar berakhir sebagai limbah tekstil. Dengan pewarna yang berbeda hadir dalam limbah ini, mereka memblokir jalur cahaya ke dalam air, yang menghambat fotosintesis sekaligus meningkatkan BOD, yang pada akhirnya akan menekankan kehidupan akuatik di badan air yang terkena dampak (Bin Mukhlis et al., 2013). Tabel 4.2 menunjukkan kelas pewarna yang digunakan dalam industri tekstil.

Tabel 4.2 Kelas Pewarna yang Saat Ini Digunakan di Industri Tekstil

Kelas	Contoh	Kain yang digunakan	Referensi
pewarna dasar	Gentian Violet, Metilen Biru (MB), Merah Dasar 9	Bunga potong, serat akrilik	Duran dkk. (2011)
pewarna azoik	Disperse Orange 1	Serat alami atau sintetis	Chung (2016)
pewarna langsung	Oranye Langsung 39, Biru Langsung 86	serat kapas	Shahin (2015)
Pewarna reaktif	Cibacron F, Procion MX, Drimarene K	Serat kapas dan selulosa	Khatri dkk. (2015)
pewarna asam	Nigrosin, Asam pikrat, Eosin	serat protein	Roh dkk. (2012)

pewarna belerang	Indofenol, Sulfur hitam	Serat selulosa, serat stapel dan benang	Kreutzer (2004)
pewarna oksidatif	Rambut manusia	Pewarnaan rambut permanen	Patel dkk. (2013)

Pewarna adalah bahan penyerap cahaya, dan kehadirannya di badan air akan sangat menghalangi jalur cahaya ke dasar badan air di mana tanaman yang menghasilkan oksigen berada. Penurunan penetrasi cahaya melalui badan air secara tidak sengaja akan menurunkan efisiensi fotosintesis, yang akan menghasilkan lingkungan yang kekurangan oksigen dan deregulasi siklus biologis biota air. Selain itu, banyak dari pewarna azo ini bersifat mutagenik dan berbahaya bagi kehidupan akuatik, di mana paparan yang tinggi terhadap pewarna azo akan menyebabkan kerusakan neurosensori, stres metabolik dan kematian pada ikan, serta pertumbuhan dan produktivitas pada tanaman (Wang et al., 2016).). Selain itu, paparan manusia terhadap pewarna azo dapat

menyebabkan masalah kesehatan. Pewarna azo amina aromatik, seperti 1,4-diamino benzena, diketahui menyebabkan iritasi kulit, kebutaan permanen,

4.7 Fotokatalisis Dan Degradasi Fotokatalitik Pencemar Organik

Fotokatalis berasal dari kata photo, yang berarti cahaya, dan katalis, yang mengacu pada substrat yang mempercepat reaksi kimia dengan menyerap foton, atau cahaya. Sejak munculnya fotokatalis sebagai pilihan yang layak untuk pengendalian pencemaran lingkungan, upaya telah dilakukan untuk meningkatkan laju reaksi atau aktivitas fotokatalitiknya. Fotokatalis oksida semikonduktor telah semakin difokuskan dalam beberapa tahun terakhir karena aplikasi potensial mereka dalam konversi energi matahari dan pemurnian lingkungan. Proses ini dikenal sebagai AOP dan sesuai untuk oksidasi berbagai senyawa organik atau polutan.

Contoh katalis yang menginisiasi AOP adalah katalis logam seperti titanium, besi, dan seng oksida (Yu et al., 2017), ozon (Facta et al., 2010), Fenton dan foto-Fenton (Tamimi et al., 2008) , dan hidrogen peroksida (Blanco-Brieva et al., 2010). Perlu dicatat bahwa sinar UV bekerja dalam rentang panjang gelombang 280-400nm (UVA, 315-400nm, UVB, 280-315nm, dan UVC, 180-280nm) sedangkan cahaya tampak bekerja dalam kisaran antara 400 dan 700nm (Pradhan et al., 2012). Karena sebagian besar fotokatalis diaktifkan oleh sinar UV, sumber konstan diperlukan untuk memastikan kontinuitas reaksi. Untuk fotokatalis yang didoping yang dapat berfungsi di bawah cahaya tampak, paparan langsung sinar matahari sudah cukup untuk memulai aktivitas fotokatalitik.

Munculnya fotokatalis telah menyebabkan studi luas tentang efisiensi pemanfaatan bahan penyerap cahaya dalam mencari solusi untuk mengolah air yang tercemar. Fotokatalis dapat menghasilkan

radikal hidroksil ($\text{OH}\cdot$) dan superoksida ($\cdot\text{O}_2$) yang merupakan radikal scavenger yang dihasilkan dari air ketika kontak dengan fotokatalis. Radikal pemulung ini kemudian secara non-selektif menyerang polutan organik dan menurunkannya menjadi senyawa yang lebih kecil dan kurang berbahaya. Mineralisasi lengkap polutan organik akan mengarah pada pembentukan molekul air dan oksigen saja (Houas et al., 2001). Tabel 4.3 menunjukkan studi yang telah dilakukan tentang pemanfaatan berbagai jenis fotokatalis dalam degradasi polutan organik.

Tabel 4.3 Pemanfaatan Berbagai Jenis Fotokatalis dalam Degradasi Polutan Organik

Fotokatalis	Polutan Organik	Kategori	Efisiensi Penghapusan (%)	Referensi
Titanium dioksida yang didoping Fe	Cibacron Kuning LS-R menggunakan	Pewarna	45	Vargas dkk. (2012)
TiO_2 yang didoping Ag	(Violet Dasar 3) dan pewarna metil merah	Pewarna	99	Gupta dkk. (2006)

Suspensi La ₃ +TiO ₂	2- Mercaptobenzothiazole	Penghambat biokorosi	61.1	Li dkk. (2003)
nanotube TiO ₂	2,3-Diklorofenol	Bahan kimia pengganggu endokrin	93	Liang dan Li (2009)
TiO ₂ /HZSM- 11	Dicamba	Herbisida	100	Montan ez dkk. (2015)
TiO ₂ /PANI	Metilen Biru (MB)/ Rhodamin B (RhB)	Pewarna	88 dan 97, masing- masing	Zhang dkk. (2008)
TiO ₂	Jeruk Asam 7	Pewarna	35	Stylidi dkk. (2003)
TiO ₂	Asam Biru 80	Pewarna	85	Pra Mauro dkk. (1997)
TiO ₂	Oranye Reaktif 16	Pewarna	87	Chen (2009)
nanotube titanat	Rhodamin B	Pewarna	>80	Lee dkk. (2011)
Komposit TiO ₂ /diatomit	Metilen Biru (MB)	Pewarna	99	Zuo dkk. (2014)
TiO ₂	Glifosat	Pestisida	89.3	Chen dan Liu (2007)

TiO₂, khususnya P25 Degussa komersial, adalah salah satu fotokatalis yang paling banyak dieksplorasi. P25 diberkahi dengan beberapa karakteristik yang mendukung proses fotokatalitik. Ini termasuk celah pita TiO₂ (3,2eV) (Cheng et al., 2015; Etacheri et al., 2015), yang memungkinkan TiO₂ untuk mempertahankan aktivitas fotokatalitiknya dengan tingkat rekombinasi yang rendah. Selain itu, campuran anatase dan kristalinitas rutilnya telah berkontribusi pada aktivitas fotokatalitik yang efisien di bawah sinar UV, berbeda dengan anatase murni atau bentuk kristalinitas rutil murni (Awitor et al., 2008; Ohtani et al., 2010). TiO₂ dengan kristalinitas rutil diketahui mampu menyerap sumber cahaya dengan jangkauan yang lebih luas dan secara teoritis dianggap berkinerja lebih baik daripada TiO₂ anatase.

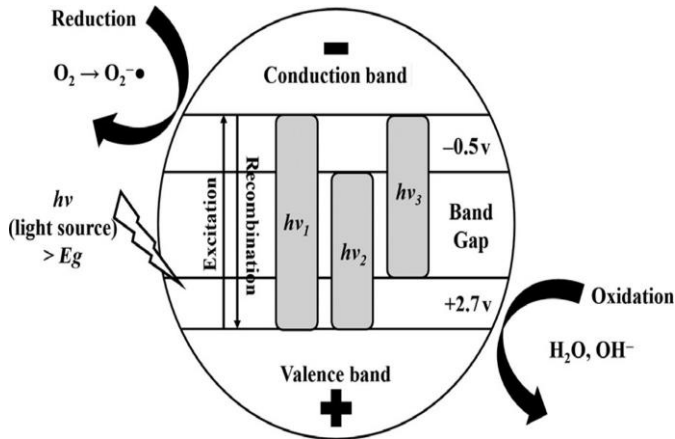
Namun, dengan kinerja yang baik ditunjukkan oleh fotokatalis untuk membasmi polutan organik, penelitian telah diintensifkan untuk lebih meningkatkan aktivitas fotokatalitik.

Untuk mengurangi tingkat rekombinasi dan meningkatkan sensitivitas fotokatalis terhadap cahaya tampak, doping fotokatalis dengan penambahan unsur asing (logam atau nonlogam) telah dieksplorasi. Tujuan lain dari doping adalah untuk mengurangi energi celah pita antara pita konduksi (CB) dan pita valensi (VB) (Li et al., 2013). Perbedaan tingkat energi antara kedua pita ini adalah energi penghalang yang dibutuhkan oleh elektron untuk tereksitasi dan pindah ke orbital molekuler yang lebih tinggi, yang merupakan dasar dari fotokatalisis.

Contoh dopan logam adalah besi (Hussain et al., 2011), perak (Ng et al., 2016), emas, dan platinum (Ibrahim et al., 2014). Untuk doping nonlogam, nitrogen (Morikawa et al., 2005), belerang (Lisovski et al., 2012), dan karbon (Mozia et al., 2007) biasanya digunakan. Beberapa fotokatalis juga didoping dengan semikonduktor seperti silika (Ibhadon dan Fitzpatrick, 2013). Dengan TiO_2 yang dipuji sebagai fotokatalis paling efektif, wajar jika

banyak studi doping berputar di sekitarnya sebagai fotokatalis utama. Gambar 3.1 menunjukkan ilustrasi sederhana dalam hal perbedaan kebutuhan energi antara logam yang tidak didoping dan TiO₂ yang didoping bukan logam.

Seperti terlihat pada Gambar. 4.1, segmen oranye mewakili celah pita TiO₂ yang didoping logam sedangkan segmen hijau mewakili TiO₂ yang didoping bukan logam. Band gap untuk TiO₂ yang didoping baik menggunakan unsur logam maupun nonlogam lebih kecil dibandingkan dengan TiO₂ anatase. Ini menunjukkan bahwa lebih sedikit energi yang dibutuhkan untuk mengeksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi. Aktivitas fotokatalitik dimulai dengan penyerapan foton $h\nu_1$ dengan energi yang sama dengan atau lebih dari celah pita



Gambar 4.1 Mekanisme fotokatalisis TiO₂ dimana $h\nu_1$: TiO₂ murni, $h\nu_2$: TiO₂ yang didoping logam, $h\nu_3$: TiO₂ yang didoping bukan logam.

ditunjukkan oleh TiO₂ (3.2eV untuk fase anatase). Ini menciptakan pasangan lubang elektron pada permukaan nanopartikel, yang menginduksi eksitasi elektron ke pita konduksi sementara lubang positif dibuat di pita valensi. Dengan reaksi ini, lubang dapat menghasilkan radikal hidroksil yang sangat reaktif dengan potensi oksidasi reduksi tinggi seperti O₂, H₂O₂, dan •O₂ yang dapat berperan penting dalam

mekanisme reaksi fotokatalitik (Augugliaro et al., 2012; Pelaez et al., 2012).

Dengan doping, jumlah energi dan panjang gelombang yang dibutuhkan untuk diserap akan berkurang dan akan bergeser ke arah panjang gelombang tampak dan meningkatkan aktivitas fotokatalitik (Galstyan et al., 2013). Tiga karakteristik ditingkatkan pada doping, yaitu celah pita yang lebih sempit (Morikawa et al., 2005), pengenalan tingkat energi pengotor (Suzuki et al., 2014), dan kekosongan oksigen (Huang dan Chien, 2013). Tabel 4.4 menunjukkan doping TiO₂ dengan berbagai dopan dan aplikasinya.

Tabel 4.4 Tinjauan Pustaka tentang Pembuatan Doped-TiO₂ Dengan Senyawa Logam dan Nonlogam Yang Berbeda

dopan	doping Teknik	Prekursor	Aplikasi	Referensi
Fe	Sol-gel	Besi(III) klorida 6-hidrat, (tetrakispropylorthotitanate)	-	Nasralla dkk. (2013)
Fe	hidrotermal	Titanium dioksida, besi(III) nitrat	-	Struzhko dkk. (2011)

PT	fotoreduksi	Asam kloroplatinat, titanium dioksida	Penghilangan warna air limbah	Cheng dkk. (2015)
P	hidrotermal	Titanium dioksida, dimetil fosfit	Penghapusan pewarna	Asapu dkk. (2011)
M N	hidrotermal	Titanium dioksida, mangan nitrit(II)	-	Horv dkk. (2013)
Cr	hidrotermal	Titanium dioksida, kromium(III) klorida	Air limbah industri dan lingkungan	Husain dan Siddiqa (2011)
B		Asam borat, ester trietil borat, bubuk titanium dioksida		Grabowska dkk. (2009)
Ni	Sol-gel	Titanium tetrabutoksida, nikel asetilasetonat	Air limbah pewarna	Sharma dkk. (2006)
Ag	Reduksi kimia Chemical	Perak nitrat, titanium dioksida	POME air limbah	Ng dkk. (2016)
tidak	Sol-gel	Titanium tetrabutoksida, urea	Air berminyak	Hsu dkk. (2008)

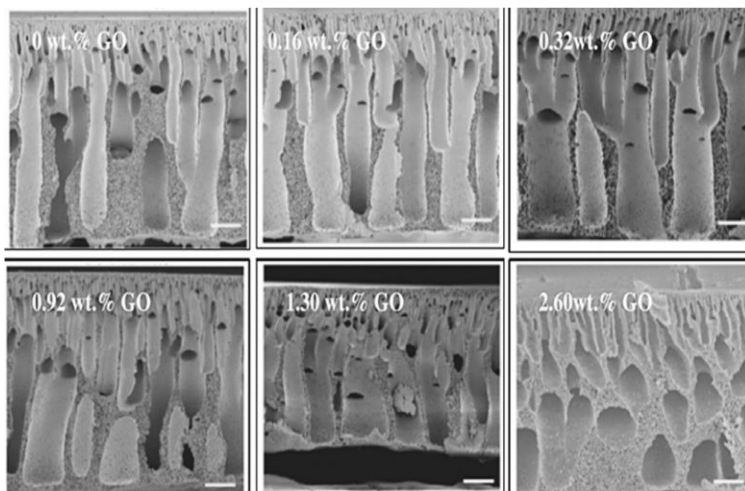
4.8 Membran Fotokatalitik Matriks Campuran

Nanokomposit umumnya disebut sebagai campuran dua atau lebih komponen untuk mencapai satu produk yang dapat menunjukkan fitur positif dari komponen yang dicampur. Dalam nanokomposit, salah satu komponen memiliki setidaknya satu dimensi yaitu berukuran nanoscopic (109m) (Jeon dan Baek, 2010). Penambahan fotokatalis ke dalam matriks membran memberikan kemampuan fotokatalisis atau adsorpsi, menghasilkan membran nanokomposit. Polimer adalah tuan rumah yang sangat baik untuk nanokomposit karena mereka mampu menahan berbagai komponen bersama-sama selama proses fabrikasi membran.

Penambahan bahan berukuran nanoscopic ke dalam matriks membran telah terbukti meningkatkan fluks, penolakan, dan kapasitas adsorpsi membran ini dan penggunaan membran ini tersebar di sekitar bidang pengolahan air dan pemurnian gas. Ini juga

mengubah morfologi permukaan membran dan penampang karena perubahan laju inversi fasa. Hal ini terjadi karena penambahan nanomaterial ke dalam larutan dope membran mempengaruhi proses inversi fasa, yang pada gilirannya mengubah morfologi membran. Gambar 3.2 menunjukkan perbedaan morfologi penampang membran dengan peningkatan pembebanan nanomaterial.

Pengenalan bahan nano ke dalam matriks membran telah terbukti memodifikasi morfologi membran seperti permukaan dan penampang melintangnya. Penambahan nanomaterial diketahui dapat meningkatkan pembentukan lapisan selektif intrinsik pada permukaan membran dan menciptakan morfologi seperti jari melalui struktur membran. Struktur seperti jari diketahui menyediakan jalur untuk air, meningkatkan fluks membran dan kinerja penolakan



Gambar 4.2 Perubahan morfologi penampang membran PSf yang mengandung graphene oxide (GO) (Ammar et al., 2016).

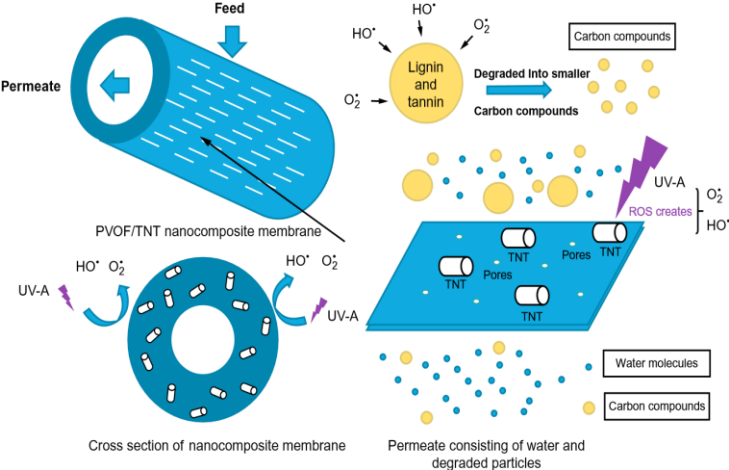
Perubahan viskositas larutan obat bius karena penambahan bahan nano seperti oksida logam atau pengisi anorganik lainnya juga disebut sebagai alasan di balik pembentukan struktur seperti jari intrinsik pada penampang membran. Oleh karena itu, ada lonjakan minat dan penelitian yang menggabungkan bahan nano organik atau anorganik.

Banyak membran yang berbeda telah dikembangkan dengan penambahan aditif lain,

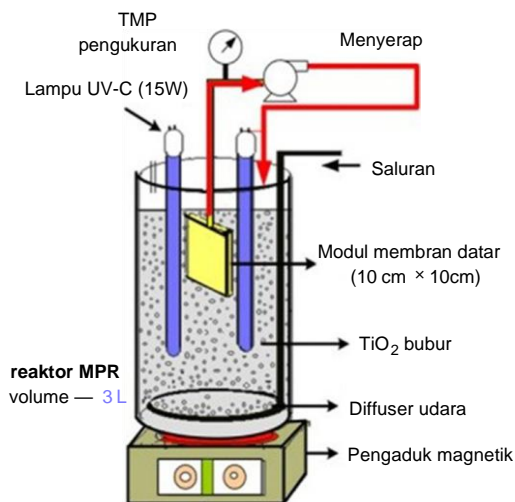
seperti pembentuk pori untuk meningkatkan porositas membran. Salah satu bidang tertentu yang telah menerima perhatian luas adalah penggabungan fotokatalisis dengan proses membran, terutama di mana fotokatalisis digabungkan atau diimobilisasi ke dalam/ke membran untuk meningkatkan kinerja membran. Hal ini karena fotokatalisis adalah cara yang sangat baik untuk mendegradasi polutan dan juga bersifat regeneratif, karena katalis dapat digunakan kembali. Gambar 3.3 mengilustrasikan mekanisme skema dari membran nanokomposit yang digabungkan dengan fotokatalis.

Fotokatalis dapat dimasukkan ke dalam matriks membran melalui metode pencampuran (selama persiapan larutan obat bius) atau deposisi ke permukaan penyangga membran. Pencampuran larutan obat bius dengan fotokatalis adalah teknik yang relatif baru. Namun, sebelum membran fotokatalitik dikembangkan, membran dan fotokatalis

digunakan secara terpisah dengan fotokatalis tersuspensi dalam sumber umpan sedangkan membran hanya digunakan untuk menyaring fotokatalis dalam sumber umpan, seperti yang diilustrasikan pada Gambar 4.4 (Damodar dan You, 2010). Meskipun metode ini efektif untuk mencapai tingkat penyisihan yang tinggi, katalis



Gambar 4.3 Ilustrasi membran nanokomposit yang digabungkan dengan fotokatalis (Subramaniam et al., 2018).



Gambar 4.4 Skema filtrasi membran yang terintegrasi dengan fotokatalisis (Damodar and You, 2010).

pemulihan tidak mudah, terutama untuk katalis berukuran nano. Selanjutnya, katalis yang tersuspensi dalam umpan cenderung menghalangi pori-pori membran dan mempengaruhi daya tahannya (Mozia et al., 2014).

Pengembangan sistem terpadu fotokatalis yang diimobilisasi ke/ke dalam matriks membran mampu memecahkan masalah yang disebutkan

ini. Namun demikian, satu kekurangan yang dihadapi saat imobilisasi fotokatalis ke/ke dalam membran adalah pengurangan luas permukaan fotokatalis, yang mengarah pada aktivitas fotokatalitik yang lebih rendah dan efisiensi degradasi yang lebih rendah (Rachel et al., 2002). Untuk membran fotokatalitik yang dibuat dengan metode pencampuran, fotokatalis terdispersi melintasi matriks membran dan hanya katalis yang berada di permukaan membran yang akan diaktifkan oleh cahaya. Fotokatalis yang berada di dalam matriks membran dapat menjadi tidak efektif, karena cahaya tidak dapat menembus matriks membran polimer. Tabel 4.5 menunjukkan membran nanokomposit fotokatalitik untuk berbagai perlakuan polutan organik.

Sebuah studi yang dilakukan oleh Subramaniam et al. (2018) menunjukkan peningkatan dalam penghilangan warna (67,3% penghilangan) ketika 0,5wt% titania nanotube (TNT) dimasukkan ke dalam membran serat

berongga polivinilidena (PVDF) digabungkan dengan fotoreaktor membran terendam (SMPR) dibandingkan dengan filtrasi membran mandiri (penghapusan 34,2%) dengan nilai fluks 35L/m²h di bawah tekanan vakum. Sebuah studi yang dilakukan oleh Ong et al. (2015) menunjukkan bahwa membran PVDF yang digabungkan dengan TiO₂ (2wt% TiO₂) mampu mengolah limbah minyak pemotongan secara efektif, di mana efisiensi pengolahan sebesar >90% dicapai pada laju fluks 73,04L/m²h pada laju degradasi 0,0028 menit⁻¹ di bawah tekanan vakum. Kedua penelitian ini menggunakan sinar UV-A (8W) sebagai sumber foton. Studi lain tentang air limbah berminyak dilakukan oleh Rusli et al. (2016) menunjukkan efisiensi degradasi minyak 60% dalam perawatan 6 jam menggunakan membran hibrida TiO₂/PVDF yang disinari oleh sumber cahaya UV-A 18W.

Tabel 4.5 Membran Nanokomposit Fotokatalitik untuk Berbagai Pengolahan Polutan Organik

bahan nano	Polimer/ Selaput	Organik Polutan	Penolakan (%)	Aliran (L/m ² j)	Referensi
TiO ₂	membran alumina	Asam humat	95.9	13	Zhang dkk. (2008)
TiO ₂	Polietilena (PE)	Bahan organik alami	40	0.9	Cho dkk. (2008)
TiO ₂	PVDF	Reaktif Hitam 5	30-42	-	Damodar dan Anda (2010)
TiO ₂	membran alumina	metilen jeruk	90	15-25	Athanasekou dkk. (2012)
TiO ₂	Membran keramik	Rhodamin B	91	155	Goei dan Lim (2014)
TiO ₂	PVDF	Air limbah berminyak	>90	73	Ong dkk. (2015)
TNT	PVDF	AT-POME	78	36	Subramaniam dkk. (2018)

Fotokatalis ditekan panas ke membran lembaran datar PVDF untuk adhesi yang lebih baik. Chakraborty dkk. (2017) melaporkan bahwa pengendapan fotokatalis TiO₂ pada membran hollow fiber melalui teknik sol-gel mampu

menghilangkan chlorhexidine digluconate (CHD), senyawa aktif farmasi hingga 40% dengan nilai fluks 51,4L/m²h. Selain itu, Simone et al. (2017) melaporkan penghapusan MB dari >95% pada laju fluks membran 50-70L/m²h menggunakan membran serat berongga hibrida TiO₂/poli-eter-sulfon yang disinari oleh sumber cahaya UV-A 18W. Selanjutnya, sebuah penelitian yang dilakukan oleh Horovitz et al. (2016) menggunakan membran fotokatalitik Al₂O₃ komersial dengan ukuran pori 200-800nm yang dilapisi dengan film fotokatalitik TiO₂ yang didoping-N mampu menunjukkan fluks air 1800L/m²h dan laju penghilangan karbamazepin hingga 80%.

Sumber cahaya UV-A telah menjadi pilihan sumber foton untuk sebagian besar studi yang ditemukan dalam literatur, karena mampu memancarkan foton pada panjang gelombang antara 315 dan 400nm, yang cocok untuk sebagian besar fotokatalis semikonduktor termasuk TiO₂ (Pelaez et al. , 2012).

PVDF, dan membran keramik biasanya digunakan sebagai host untuk fotokatalis. Ketika fotokatalis dimuat ke penyangga atau didispersikan ke dalam matriks membran, mereka dapat dipertahankan secara fisik. Oleh karena itu, membran fotokatalitik ini dapat menghilangkan langkah pemulihan fotokatalis dari suspensi berair. Membran fotokatalitik ini berpotensi untuk dikembangkan ke jenis pengolahan air limbah lainnya, seperti limbah pabrik kelapa sawit yang diolah secara aerobik (AT-POME) karena juga mengandung pigmen (Subramaniam et al., 2018), mirip dengan tekstil dan pewarna limbah. Salah satu masalah yang terus-menerus adalah pemuatan fotokatalis ke/ke dalam matriks membran. Penelitian telah menunjukkan bahwa kinerja fluks membran memburuk ketika pemuatan fotokatalis yang digunakan melebihi 2wt% (Ong et al., 2014; Subramaniam et al., 2017; Zheng et al., 2017).

4.9 Lapisan Dual Photocatalytic Membrane

Meskipun fotokatalis dapat didistribusikan dalam matriks membran melalui ekstrusi satu langkah, ada beberapa kekurangan di dalamnya. Pendekatan ini kemungkinan akan mengurangi luas permukaan yang tersedia untuk aktivasi reaksi fotokatalitik, menghambat aktivitas fotokatalitik secara keseluruhan dalam membran. Karena itu, membran serat berlubang dua lapis dikembangkan untuk mengatasi kekurangan ini (Dzinun et al., 2015a). Struktur membran semacam ini menunjukkan kinerja fotokatalitik yang unggul dibandingkan dengan membran serat berongga satu lapis karena adanya sejumlah besar fotokatalis pada permukaan membran luar (Dzinun et al., 2015b). Ini, sebagai hasilnya, mengarah pada aktivitas fotokatalitik yang lebih baik.

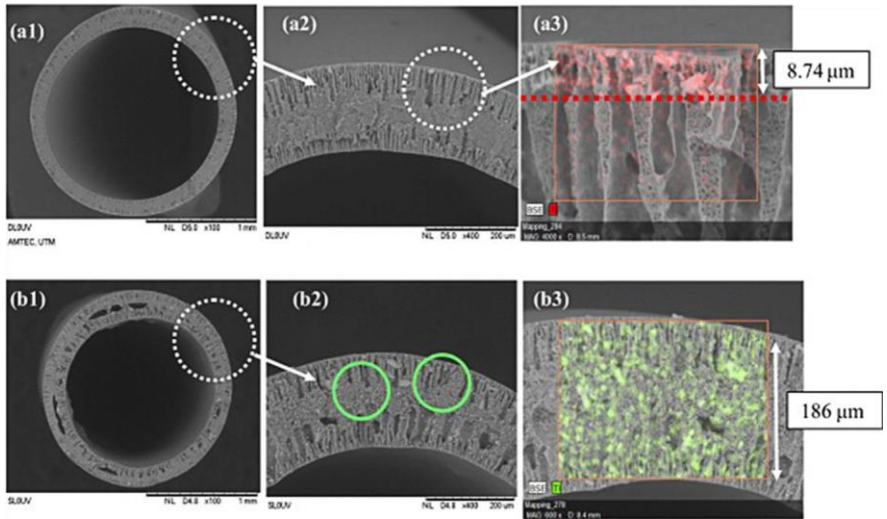
Membran dual-layer hollow fiber terdiri dari dua lapisan, dimana lapisan luar bertindak sebagai lapisan selektif (mengandung

fotokatalis) sedangkan lapisan dalam berfungsi sebagai pendukung (Chanachai et al., 2010). Membran serat berongga dua lapis pertama kali dilaporkan oleh Jiang (2004) pada tahun 2004 untuk proses pemisahan gas. Membran dibuat melalui metode koekstrusi, di mana dua dope diekstrusi bersama menggunakan pemintal tiga lubang untuk memungkinkan pembentukan membran dua lapis yang berbagi lumen yang sama.

Konsep membran lapis ganda layak untuk meningkatkan efisiensi fotokatalis dalam matriks membran. Ini karena sejumlah besar fotokatalis terkonsentrasi pada permukaan membran, membuat penyerapan cahaya menjadi sangat efektif. Pekerjaan yang dilakukan oleh Dzinun et al. (2015b) menunjukkan bahwa membran fotokatalitik dua lapis menunjukkan hasil yang lebih baik daripada membran satu lapis yang dicampur dengan fotokatalis. Membran yang dimodifikasi mencapai penghilangan nonilfenol 85% dibandingkan

dengan penghilangan 70% yang ditunjukkan oleh membran satu lapis di bawah iradiasi UV, tetapi menunjukkan fluks yang lebih rendah yaitu 55,5L/m²h dibandingkan dengan membran lapis tunggal dengan fluks 67,9L/m²h di bawah kondisi terendam. Membran dua lapis juga menunjukkan kinetika reaksi yang lebih tinggi, yang menunjukkan efisiensi penyisihan yang lebih cepat. Kamaludin dkk. (2017), di sisi lain, membuat membran lapisan ganda yang digabungkan dengan TiO₂ yang didoping-N dan menunjukkan kontrol yang baik pada penempatan fotokatalis, karena katalis terkonsentrasi pada permukaan membran. Sebuah studi optimasi yang dilakukan oleh Dzinun et al. (2016) juga menunjukkan bahwa pemuatan fotokatalis optimal hingga 15% dapat dicapai untuk fabrikasi membran dua lapis tanpa mengorbankan kinerja membran. Untuk fabrikasi membran satu lapis, hanya hingga 2% fotokatalis yang dapat dicampur dengan matriks membran, karena kinerja membran terpengaruh

secara negatif ketika sejumlah besar fotokatalis digunakan, karena kompatibilitas yang buruk antara bahan polimer dan anorganik (Subramaniam et al. ., 2018). Ini menunjukkan bahwa penggunaan membran serat berongga dua lapis merupakan langkah maju yang signifikan dalam peningkatan efisiensi fotokatalitik.



Gambar 4.5 Penampang melintang membran fotokatalitik dua lapis (a3) dibandingkan dengan (b3) membran fotokatalitik satu lapis.

Gambar 4.5 menunjukkan penampang membran fotokatalitik PVDF-TiO₂ dua lapis. Seperti yang ditunjukkan, fotokatalis terkonsentrasi pada permukaan luar membran, dibandingkan dengan membran nanokomposit di mana fotokatalis tersebar di seluruh matriks membran. Fotokatalis yang terperangkap pada lapisan dalam matriks membran menjadi tidak efektif, karena cahaya tidak dapat menembus lapisan tersebut. Teknik pemintalan serat berongga dua lapis adalah alasan di balik kontrol penempatan fotokatalis pada permukaan membran. Ini telah mendorong peningkatan yang luar biasa dalam degradasi fotokatalitik dibandingkan dengan membran nanokomposit.

Selanjutnya, pemanfaatan fotokatalis akan efektif, karena semua fotokatalis yang dimuat akan mampu menyerap cahaya untuk memulai aktivitas fotokatalis. Dalam hal struktur membran, serat berlubang dua lapis dengan porositas tinggi dapat dibuat untuk mendapatkan membran dengan fluks air yang

tinggi (Garcia-Ivars et al., 2014). Penggabungan fotokatalis ke dalam serat berongga dua lapis adalah subjek yang relatif baru untuk dieksplorasi. Namun, telah menunjukkan potensi besar dalam memastikan bahwa fotokatalis tetap berada di permukaan membran dan meningkatkan efisiensi degradasi fotokatalitik.

4.10 Tantangan Dan Prospek Masa Depan

Membran nanokomposit telah menunjukkan potensi yang besar dalam memberikan solusi untuk pengolahan limbah cair pencemar organik. Namun, ada beberapa masalah yang perlu dipecahkan untuk lebih meningkatkan efisiensinya. Salah satu masalah utama yang dihadapi membran fotokatalitik adalah pemuatan fotokatalis ke dalam/ke membran. Meskipun pemuatan fotokatalis yang tinggi cenderung meningkatkan efisiensi degradasi fotokatalitik karena peningkatan situs aktif fotokatalitik, kecenderungan aglomerasi

nanopartikel juga cenderung meningkat. Aglomerasi nanopartikel akan menyebabkan membran yang rusak, yang merugikan kemampuan permeasi dan penolakan. Perlu dicatat bahwa pemuatan fotokatalis untuk membran nanokomposit dapat mencapai 1,5-2.0wt%, sedangkan membran dual-layer dapat menampung maksimum 15%wt. Penelitian telah menunjukkan bahwa modifikasi permukaan nanopartikel dengan agen tetra-etil-ortosilikat mampu meningkatkan dispersi nanopartikel, mengurangi tingkat aglomerasi (Bagwe et al., 2015).

Isu lain yang muncul adalah pemanfaatan sumber foton yang berbeda. Umumnya, sinar UV (baik UV-A, UV-B, atau UV-C) digunakan karena nanopartikel TiO₂ konvensional responsif terhadap foton dengan panjang gelombang antara 10 dan 400nm. Oleh karena itu, sumber sinar UV yang ditunjuk secara konsisten diperlukan karena sinar matahari hanya memancarkan sinar UV antara 3% dan 5%, yang

tidak cukup untuk memulai aktivitas fotokatalitik. Untuk mengatasinya, para peneliti telah mendoping TiO_2 dengan atom asing, memungkinkan aktivasi pita terlarang. Pita ini berada di antara pita konveksi dan valensi dan responsif terhadap cahaya tampak (400-700nm). Cahaya tampak (energi) seperti itu dapat dengan mudah dipanen dari sinar matahari. Namun, penelitian lebih lanjut diperlukan, karena doping fotokatalis cenderung mengurangi celah pita dan secara tidak menguntungkan akan meningkatkan laju rekombinasi, yang mengurangi stabilitas reaksi fotokatalitik.

Meskipun sejumlah besar penelitian dilakukan pada reaktor membran fotokatalitik, ada kelangkaan studi tentang peningkatan skala. Peningkatan skala reaktor fotokatalitik secara teknis sulit, karena melibatkan pemilihan yang cermat dan pertimbangan banyak parameter operasi. Parameter ini meliputi konsentrasi umpan, kekeruhan larutan umpan, daya dan intensitas sumber cahaya, serta tekanan operasi.

Untuk mengatasi masalah ini, studi yang lebih independen tentang pengaruh setiap parameter ketika reaktor membran fotokatalitik ditingkatkan diperlukan untuk pemahaman yang lebih baik tentang persyaratan teknis untuk mengolah limbah yang berbeda. Sedang mencari, prospek penggunaan membran fotokatalitik skala besar yang digabungkan dengan reaktor untuk mengolah polutan dan limbah organik dunia nyata tetap positif dan dapat dicapai jika langkah saat ini pada penelitian membran fotokatalitik dilanjutkan. Pada skala kecil, membran nanokomposit fotokatalitik telah menunjukkan potensi besar untuk mengolah polutan organik secara efektif, dengan penyesuaian lebih lanjut diperlukan untuk memastikan teknologi ini mampu mengolah polutan sepenuhnya tanpa menghasilkan produk sampingan yang berbahaya. Untuk realisasi reaktor membran nanokomposit fotokatalitik, penelitian lebih lanjut diperlukan untuk difokuskan pada

peningkatan reaktor ukuran laboratorium saat ini untuk mengolah sejumlah besar limbah. membran nanokomposit fotokatalitik telah menunjukkan potensi besar untuk mengolah polutan organik secara efektif, dengan penyesuaian lebih lanjut diperlukan untuk memastikan teknologi ini mampu mengolah polutan sepenuhnya tanpa menghasilkan produk sampingan yang berbahaya. Untuk realisasi reaktor membran nanokomposit fotokatalitik, penelitian lebih lanjut diperlukan untuk difokuskan pada peningkatan reaktor ukuran laboratorium saat ini untuk mengolah sejumlah besar limbah. membran nanokomposit fotokatalitik telah menunjukkan potensi besar untuk mengolah polutan organik secara efektif, dengan penyesuaian lebih lanjut diperlukan untuk memastikan teknologi ini mampu mengolah polutan sepenuhnya tanpa menghasilkan produk sampingan yang berbahaya. Untuk realisasi reaktor membran nanokomposit fotokatalitik, penelitian lebih

lanjut diperlukan untuk difokuskan pada peningkatan reaktor ukuran laboratorium saat ini untuk mengolah sejumlah besar limbah.

Kesimpulan

Keamanan air sangat penting di setiap bagian dunia dan upaya diperlukan untuk memastikan bahwa badan air yang tersisa tidak tercemar oleh limbah industri. Para peneliti telah secara konsisten menunjukkan efek buruk dari polutan organik baik pada lingkungan maupun kesehatan manusia. Polutan organik seperti BPA dan nonilfenol dapat mengubah fungsi hormonal manusia dan hewan, sedangkan limbah tekstil yang diresapi dengan berbagai jenis pewarna sintesis dapat menyebabkan polusi warna. Untuk memerangi masalah kesehatan dan lingkungan yang timbul dari polutan organik, membran fotokatalitik telah menunjukkan potensi luar biasa dalam memisahkan dan mendegradasi polutan organik secara bersamaan. Proses fotokatalisis dapat menurunkan polutan organik berbahaya menjadi produk sampingan yang tidak terlalu berbahaya melalui mineralisasi, memastikan

produksi limbah nol. Di sisi lain, membran polimer berfungsi sebagai tuan rumah untuk melumpuhkan fotokatalis dan menyediakan saringan untuk memblokir partikel besar agar tidak mengambang. Selain itu, mereka hanya membiarkan air meresap, menghasilkan air bersih, organik, dan bebas polutan. Reaktor skala lab yang menggabungkan membran fotokatalitik telah menunjukkan potensi luar biasa dalam menangani berbagai jenis polutan organik, termasuk BPA, nonilfenol, pewarna sintetis, dan bahkan polutan organik seperti lignin. Namun, penelitian lebih lanjut masih diperlukan untuk mempelajari efisiensinya dalam mengolah limbah dunia nyata dalam skala yang jauh lebih besar.

Daftar Pustaka

Abelsohn, A., Gibson, B.L., Sanborn, M.D., Weir, E., 2002. Identifying and managing adverse environmental health effects: 5 persistent organic pollutants. *Can. Med. Assoc. J.* 166, 1549-1554.

Ademollo, N., Ferrara, F., Delise, M., Fabietti, F., Funari, E., 2008. Nonylphenol and octylphenol in human breast milk. *Environ. Int.* 34, 984-987.

Ai, L., Zhang, C., Liao, F., Wang, Y., Li, M., Meng, L., Jiang, J., 2011. Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: kinetic, isotherm and mechanism analysis. *J. Hazard. Mater.* 198, 282-290.

Ammar, A., Al-Enizi, A.M., AlMaadeed, M.A., Karim, A., 2016. Influence of graphene oxide on mechanical, morphological, barrier, and electrical properties of polymer membranes. *Arab. J. Chem.* 9, 274–286.

Antizar-Ladislao, B., 2008. Environmental levels, toxicity and human exposure to tributyltin (TBT)-contaminated marine environment: a review. *Environ. Int.* 34, 292–308.

Asapu, R., Palla, V.M., Wang, B., Guo, Z., Sadu, R., Chen, D.H., 2011. Phosphorus-doped titania nanotubes with enhanced photocatalytic activity. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 225, 81–87.

Athanasekou, C.P., Romanos, G.E., Katsaros, F.K., Kordatos, K., Likodimos, V., Falaras, P., 2012. Very efficient composite titania membranes in hybrid

ultrafiltration/photocatalysis water treatment processes. *J. Memb. Sci.* 392–393, 192–203.

Augugliaro, V., Bellardita, M., Loddo, V., Palmisano, G., Palmisano, L., Yurdakal, S., 2012. Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO₂ in heterogeneous photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 13, 224–245.

Awitor, K.O., Rafqah, S., Geranton, G., Sibaud, Y., Larson, P.R., Bokalawela, R.S.P., Jernigen, J.D., Johnson, M.B., 2008. Photo-catalysis using titanium dioxide nanotube layers. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 199, 250–254.

Bagwe, R.P., Hilliard, L.R., Tan, W., 2015. Surface modification of silica nanoparticles to reduce aggregation and non-specific binding. *Langmuir* 27, 320–331.

Basile, T., Petrella, A., Petrella, M., Boghetich, G., Petruzzelli, V., Colasuonno, S., Petruzzelli, D., 2011. Review of endocrine-disrupting-compound removal technologies in water and wastewater treatment plants: an EU perspective. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50, 8389–8401.

Bin Mukhlish, M.Z., Najnin, F., Rahman, M.M., Uddin, M.J., 2013. Photocatalytic degradation of different dyes using TiO₂ with high surface area: a kinetic study. *J. Sci. Res.* 5, 301–314.

Blanco-Brieva, G., de Frutos Escrig, M.P., Campos-Martin, J.M., Fierro, J.L.G., 2010. Direct synthesis of hydrogen peroxide on palladium catalyst supported on sulfonic acidfunctionalized silica. *Green Chem.* 12, 1163.

Chakraborty, S., Loutatidou, S., Palmisano, G., Kujawa, J., Mavukkandy, M.O., Al-Gharabli, S., Curcio, E., Arafat, H.A., 2017.

- Photocatalytic hollow fiber membranes for the degradation of pharmaceutical compounds in wastewater. *J. Environ. Chem. Eng.* 5, 5014–5024.
- Chanachai, A., Meksup, K., Jiraratananon, R., 2010. Coating of hydrophobic hollow fiber PVDF membrane with chitosan for protection against wetting and flavor loss in osmotic distillation process. *Sep. Purif. Technol.* 72, 217–224.
- Chandran, D., 2016. A review of the textile industries waste water treatment methodologies. *Int. J. Sci. Eng. Res.* 7, 392–403.
- Chen, C.Y., 2009. Photocatalytic degradation of azo dye reactive orange 16 by TiO_2 . *Water. Air. Soil Pollut.* 202, 335–342.

- Chen, S., Liu, Y., 2007. Study on the photocatalytic degradation of glyphosate by TiO₂ photocatalyst. *Chemosphere* 67, 1010–1017.
- Cheng, C.K., Rizauddin Derahman, M., Khan, M.R., 2015. Evaluation of the photocatalytic degradation of pre-treated palm oil mill effluent (POME) over Pt-loaded titania. *J. Environ. Chem. Eng.* 3, 261–270.
- Choo, K.H., Tao, R., Kim, M.J., 2008. Use of a photocatalytic membrane reactor for the removal of natural organic matter in water: effect of photoinduced desorption and ferrihydrite adsorption. *J. Memb. Sci.* 322, 368–374.
- Chung, K.-T., 2016. Azo Dyes and human health: a review. *J. Environ. Sci. Health. C. Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev.* 34 (4), 233–261.

Contreras, S., Pascual, E., Esplugas, S., Gim, J., Rodri, M., 2002. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Res.* 36, 1034–1042.

Cortes, J.A., Alarcon-Herrera, M., Villicana-Mendez, M., Gonzalez-Hernandez, J., PerezRobles, J.F., 2014. Impact of the kind of ultraviolet light on the photocatalytic degradation kinetics of the TiO₂/UV process. *Environ. Sci. Technol.* 33, 482–489.

Damodar, R.A., You, S.J., 2010. Performance of an integrated membrane photocatalytic reactor for the removal of reactive black 5. *Sep. Purif. Technol.* 71, 44–49.

Duran, C., Ozdes, D., Gundogdu, A., Senturk, H.B., 2011. Kinetics and isotherm analysis of basic dyes adsorption onto almond shell (*prunus dulcis*) as a low cost adsorbent. *J. Chem. Eng. Data* 56, 2136–2147.

Dzinun, H., Othman, M.H.D., Ismail, A.F., Puteh, M.H., Rahman, M.A., 2015a. Fabrication of dual layer hollow fibre membranes for photocatalytic degradation of organic pollutants. *Int. J. Chem. Eng. Appl.* 6, 6–9.

Dzinun, H., Othman, M.H.D., Ismail, A.F., Puteh, M.H., Rahman, M.A., Jaafar, J., 2015b. Photocatalytic degradation of nonylphenol by immobilized TiO_2 in dual layer hollow fibre membranes. *Chem. Eng. J.* 269, 255–261.

Dzinun, H., Othman, M.H.D., Ismail, A.F., Puteh, M.H., Rahman, M.A., Jaafar, J., 2016. Photocatalytic degradation of nonylphenol using co-extruded dual-layer hollow fibre membranes incorporated with a different ratio of TiO_2/PVDF . *React. Funct. Polym.* 99, 80–87.

Etacheri, V., Di Valentin, C., Schneider, J., Bahnemann, D., Pillai, S.C., 2015. Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: advances in theory and experiments. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 25, 1–29.

Facta, M., Salam, Z., Buntat, Z., Yuniarto, A., 2010. In: Silent discharge ozonizer for colour removal of treated palm oil mill effluent using a simple high frequency resonant power converter. *IEEE Int. Conf. Power Energy*, pp. 39–44.

Galstyan, V., Comini, E., Faglia, G., Sberveglieri, G., 2013. TiO₂ nanotubes: recent advances in synthesis and gas sensing properties. *Sensors* 13, 14813–14838.

Garcia-Ivars, J., Alcaina-Miranda, M.I., Iborra-Clar, M.I., Mendoza-Roca, J.A., PastorAlcaniz, L., 2014. Enhancement in hydrophilicity of different polymer phase-

inversion ultrafiltration membranes by introducing PEG/Al₂O₃ nanoparticles. Sep. Purif. Technol. 128, 45-57.

Goei, R., Lim, T.T., 2014. Asymmetric TiO₂ hybrid photocatalytic ceramic membrane with porosity gradient: effect of structure directing agent on the resulting membranes architecture and performances. Ceram. Int. 40, 6747-6757.

Grabowska, E., Zaleska, A., Sobczak, J.W., Gazda, M., Hupka, J., 2009. Boron-doped TiO₂: characteristics and photoactivity under visible light. Procedia Chem. 1, 1553-1559.

Gupta, A.K., Pal, A., Sahoo, C., 2006. Photocatalytic degradation of a mixture of Crystal Violet (Basic Violet 3) and Methyl Red dye in aqueous suspensions using Ag⁺ doped TiO₂. Dye. Pigment 69, 224-232.

Horovitz, I., Avisar, D., Baker, M.A., Grilli, R., Lozzi, L., Di Camillo, D., Mamane, H., 2016. Carbamazepine degradation using a N-doped TiO₂ coated photocatalytic membrane reactor: influence of physical parameters. *J. Hazard. Mater.* 310, 98–107.

Horv, E., Mickovi, Z., Smajda, R., 2013. Synthesis of homogeneous manganese doped titanium oxide nanotubes from titanate precursors. *J. Phys. Chem. C.* 117, 697–702.

Houas, A., Lachheb, H., Ksini, M., Elaloui, E., Guillard, C., Herrmann, J., 2001. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Appl. Catal. B: Environ.* 31, 145–157.

Hsu, Y.Y., Hsiung, T.L., Paul Wang, H., Fukushima, Y., Wei, Y.L., Chang, J.E., 2008. Photocatalytic degradation of spill oils on

- TiO₂ nanotube thin films. *Mar. Pollut. Bull.* 57, 873–876.
- Huang, K.C., Chien, S.H., 2013. Improved visible-light-driven photocatalytic activity of rutile/titania-nanotube composites prepared by microwave-assisted hydrothermal process. *Appl. Catal. B: Environ.* 140–141, 283–288.
- Hussain, S.T., Siddiqa, A., 2011. Iron and chromium doped titanium dioxide nanotubes for the degradation of environmental and industrial pollutants. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 8, 351–362.
- Hussain, S.T., Siddiqa, A., Siddiq, M., Ali, S., 2011. Iron-doped titanium dioxide nanotubes: a study of electrical, optical, and magnetic properties. *J. Nanopart. Res.* 13, 6517–6525.

Ibhadon, A.O., Fitzpatrick, P., 2013. Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications. *Catalysts*, 189–218.

Ibrahim, M.M., Ahmed, S.A., Khairou, K.S., Mokhtar, M., 2014. Carbon nanotube/titanium nanotube composites loaded platinum nanoparticles as high performance photocatalysts. *Appl. Catal. A: Gen.* 475, 90–97.

Jeon, I.Y., Baek, J.B., 2010. Nanocomposites derived from polymers and inorganic nanoparticles. *Materials* 3, 3654–3674.

Jiang, L., 2004. Fabrication of matrimid/polyethersulfone dual-layer hollow fiber membranes for gas separation. *J. Membr. Sci.* 240, 91–103.

Kamaludin, R., Othman, M.H.D., Kadir, S.H.S.A., Rahman, M.A., Jaafar, J., 2017. The morphological properties study of photocatalytic TiO₂/PVDF dual layer hollow fiber membrane for endocrine disrupting compounds degradation. *Malaysian J. Anal. Sci.* 21, 426-434.

Khatri, A., Peerzada, M.H., Mohsin, M., White, M., 2015. A review on developments in dyeing cotton fabrics with reactive dyes for reducing effluent pollution. *J. Clean. Prod.* 87, 50-57.

Kreutzer, K.P., 2004. Sulphur dyes - a dark story of success in the paper industry. *Wochenblatt fuer Papierfabrikation*.

Lee, H., Park, S.H., Kim, S.J., Kim, B.H., Chung, M., Ahn, H.G., Kim, S.C., Jung, S.C., 2011. Photocatalytic properties of titanate nanotube powders prepared by alkaline hydrothermal

- method. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11, 7357–7360.
- Li, F.B., Li, X.Z., Hou, M.F., 2003. Photocatalytic degradation of 2-mercaptobenzothiazole in aq La₃+ -TiO₂ suspension for odor control. *Appl. Catal. B Environ.* 48, 185–194.
- Li, X., Zhao, J., Yang, J., 2013. Semihydrogenated BN sheet: a promising visible-light driven photocatalyst for water splitting. *Sci. Rep.* 3, 1858.
- Liang, H.C., Li, X.Z., 2009. Effects of structure of anodic TiO₂ nanotube arrays on photocatalytic activity for the degradation of 2,3-dichlorophenol in aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 162, 1415–1422.
- Lin, C.-P., Chen, H., Nakaruk, A., Koshy, P., Sorrell, C.C., 2013. Effect of annealing

temperature on the photocatalytic activity of TiO₂ thin films. *Energy Procedia* 34, 627–636.

Lisovski, O., Piskunov, S., Zhukovskii, Y.F., Ozolins, J., 2012. Ab initio modeling of sulphur doped TiO₂ nanotubular photocatalyst for water-splitting hydrogen generation. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 38. 12057.

Liu, K., Li, J., Yan, S., Zhang, W., Li, Y., Han, D., 2016. A review of status of tetrabromobisphenol A (TBBPA) in China. *Chemosphere* 148, 8–20.

Lu, Z., Gan, J., 2014. Analysis, toxicity, occurrence and biodegradation of nonylphenol isomers: a review. *Environ. Int.* 73, 334–345.

Montañez, J.P., Gómez, S., Pierella, L.B., Santiago, A.N., 2015. Photodegradation of

- herbicide dicamba with TiO₂ immobilized on HZSM-11 zeolite. *Int. J. Environ. Res.* 9, 1237-1244.
- Morikawa, T., Asahi, R., Ohwaki, T., 2005. Visible-light photocatalyst-nitrogen-doped titanium dioxide. *R&D Rev. Toyota CRDL* 40, 45-50.
- Mozia, S., Toyoda, M., Inagaki, M., Tryba, B., Morawski, A.W., 2007. Application of carboncoated TiO₂ for decomposition of methylene blue in a photocatalytic membrane reactor. *J. Hazard. Mater.* 140, 369-375.
- Mozia, S., Darowna, D., Szymanski, K., Grondzewska, S., Borchert, K., Wro'bel, R., Morawski, A.W., 2014. Performance of two photocatalytic membrane reactors for treatment of primary and secondary effluents. *Catal. Today* 236, 135-145.

Myers, J.P., Antoniou, M.N., Blumberg, B., Carroll, L., Colborn, T., Everett, L.G., Hansen, M., Landrigan, P.J., Lanphear, B.P., Mesnage, R., Vandenberg, L.N., vom Saal, F.S., Welshons, W.V., Benbrook, C.M., 2016. Concerns over use of glyphosatebased herbicides and risks associated with exposures: a consensus statement. *Environ. Health* 15, 19.

Nasralla, N., Yeganeh, M., Astuti, Y., Piticharoenphun, S., Shahtahmasebi, N., Kompany, A., Karimipour, M., Mendis, B.G., Poolton, N.R.J., S'iller, L., 2013. Structural and spectroscopic study of Fe-doped TiO₂ nanoparticles prepared by solgel method. *Sci. Iran.* 20, 1018–1022.

Ng, K.H., Lee, C.H., Khan, M.R., Cheng, C.K., 2016. Photocatalytic degradation of recalcitrant POME waste by using silver

doped titania: photokinetics and scavenging studies. *Chem. Eng. J.* 286, 282–290.

Ohtani, B., Prieto-Mahaney, O.O., Li, D., Abe, R., 2010. What is Degussa (Evonic) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 216, 179–182.

Ong, C.S., Lau, W.J., Goh, P.S., Ng, B.C., Ismail, A.F., 2014. Investigation of submerged membrane photocatalytic reactor (sMPR) operating parameters during oily wastewater treatment process. *Desalination* 353, 48–56.

Ong, C.S., Lau, W.J., Goh, P.S., Ng, B.C., Ismail, A.F., Choo, C.M., 2015. The impacts of various operating conditions on submerged membrane photocatalytic reactors (SMPR) for organic pollutant separation and degradation: a review. *RSC Adv.* 5, 97335–97348.

Patel, D., Narayana, S., Krishnaswamy, B., 2013. Trends in use of hair dye: a cross-sectional study. *Int. J. Trichology* 5, 140-143.

Pelaez, M., Nolan, N.T., Pillai, S.C., Seery, M.K., Falaras, P., Kontos, A.G., Dunlop, P.S.M., Hamilton, J.W.J., Byrne, J.A., O'Shea, K., Entezari, M.H., Dionysiou, D.D., 2012. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Appl. Catal. B: Environ.* 125, 331-349.

Peretz, J., Vrooman, L., Ricke, W.A., Hunt, P.A., Ehrlich, S., Hauser, R., Padmanabhan, V., Taylor, H.S., Swan, S.H., Vandevort, C.A., Flaws, J.A., 2014. Bisphenol A and reproductive health: Update of experimental and human evidence, 2007-2013. *Environ. Health Perspect.* 122, 775-786.

Petrenko, C., Paltseva, J., Searle, S., 2016. Ecological impacts of palm oil expansion in Indonesia. In: The International Council on Clean Transportation. Packard Foundation, Washington.

Pradhan, G.K., Martha, S., Parida, K.M., 2012. Synthesis of multifunctional nanostructured zinc-iron mixed oxide photocatalyst by a simple solution-combustion technique. ACS Appl. Mater. Interfaces 4, 707-713.

Pramauro, E., Bianco Prevot, A., Vincenti, M., Brizzolesi, G., 1997. Photocatalytic degradation of carbaryl in aqueous solutions containing TiO₂ suspensions. Environ. Sci. Technol. 31, 3126-3131.

Rachel, A., Subrahmanyam, M., Boule, P., 2002. Comparison of photocatalytic efficiencies of TiO₂ in suspended and immobilised form for the photocatalytic degradation of

- nitrobenzenesulfonic acids. *Appl. Catal. B: Environ.* 37, 301–308.
- Reed, C.E., Fenton, S.E., 2013. Exposure to diethylstilbestrol during sensitive life stages: a legacy of heritable health effects. *Birth Defects Res. Part C: Embryo Today Rev.* 99, 134–146.
- Rogers, J.A., Metz, L., Yong, V.W., 2013. Review: endocrine disrupting chemicals and immune responses: a focus on bisphenol-A and its potential mechanisms. *Mol. Immunol.* 53, 421–430.
- Roh, J., Umh, H.N., Yoo, C.M., Rengaraj, S., Lee, B., Kim, Y., 2012. Waste coffee-grounds as potential biosorbents for removal of acid dye 44 from aqueous solution. *Korean J. Chem. Eng.* 29, 903–907, 2012.

Rusli, U.N., Alias, N.H., Shahrudin, M.Z., Othman, N.H., 2016. In: Photocatalytic degradation of oil using polyvinylidene fluoride/titanium dioxide composite membrane for oily wastewater treatment. MATEC Web Conference, p. 69.

Shahin, M.F., 2015. The influence of cationization on the dyeing performance of cotton fabrics with direct dyes. *Int. J. Eng. Res. Appl.* 5, 62-70.

Sharma, S.D., Singh, D., Saini, K.K., Kant, C., Sharma, V., Jain, S.C., Sharma, C.P., 2006. Solgel-derived super-hydrophilic nickel doped TiO₂ film as active photo-catalyst. *Appl. Catal. A Gen.* 314, 40-46.

Simone, S., Galiano, F., Faccini, M., Boerrigter, M., Chaumette, C., Drioli, E., Figoli, A., 2017. Preparation and characterization of polymeric-hybrid PES/TiO₂ hollow fiber

membranes for potential applications in water treatment. *Fibers* 5, 14.

Soares, A., Guieysse, B., Jefferson, B., Cartmell, E., Lester, J.N., 2008. Nonylphenol in the environment: a critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters. *Environ. Int.* 34, 1033–1049.

Sofiah, H., Nora'aini, A., Marinah, M.A., 2010. The influence of polymer concentration on performance and morphology of asymmetric ultrafiltration membrane for lysozyme separation. *J. Appl. Sci.* .

Song, J.G., Wang, X.Z., Chen, O.P., Chen, C.K., Chang, C.T., 2015. Photocatalytic degradation of reactive black-5 dye with novel graphene-titanium nanotube composite. *Sep. Sci. Technol.* 50, 1394–1402.

Struzhko, M.R.K.V.L., Bryksa, V.P., Murashko, A.V., Il, V.G., 2011. Hydrothermal synthesis and properties of titania nanotubes doped with Fe, Ni, Zn, Cd. Mn. *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* 2, 21–30.

Stylidi, M., Kondarides, D.I., Verykios, X.E., 2003. Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. *Appl. Catal. B Environ.* 40, 271–286.

Subramaniam, M.N., Goh, P.S., Lau, W.J., Tan, Y.H., Ng, B.C., Ismail, A.F., 2017. Hydrophilic hollow fiber PVDF ultrafiltration membrane incorporated with titanate nanotubes for decolourization of aerobically-treated palm oil mill effluent. *Chem. Eng. J.* 316, 101–110.

Subramaniam, M.N., Goh, P.S., Lau, W.J., Ng, B.C., Ismail, A.F., 2018. AT-POME colour removal through photocatalytic submerged

filtration using antifouling PVDF-TNT nanocomposite membrane. *Sep. Purif. Technol.* 191.

Suzuki, T.M., Kitahara, G., Arai, T., Matsuoka, Y., Morikawa, T., 2014. Nitrogen and transition-metal codoped titania nanotube arrays for visible-light-sensitive photoelectrochemical water oxidation. *Chem. Commun.* 50, 7614–7616.

Tamimi, M., Qourzal, S., Barka, N., Assabbane, A., Ait-Ichou, Y., 2008. Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system. *Sep. Purif. Technol.* 61, 103–108.

United Nations Environment Programme, 2009. Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs). *Int. Environ. House* 1.

- Vargas, X., Tauchert, E., Marin, J.M., Restrepo, G., Dillert, R., Bahnemann, D., 2012. Fe-doped titanium dioxide synthesized: photocatalytic activity and mineralization study for azo dye. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 243, 17–22.
- Wang, N., Zheng, T., Zhang, G., Wang, P., 2016. A review on fenton-like processes for organic wastewater treatment. *J. Environ. Chem. Eng.* 4, 762–787.
- Weber, R., Watson, A., Forter, M., Oliaei, F., 2011. Review article: persistent organic pollutants and landfills—a review of past experiences and future challenges. *Waste Manag. Res.* 29, 107–121.
- Yu, L., Han, M., He, F., 2017. A review of treating oily wastewater. *Arab. J. Chem.* 10, S1913–S1922.

Zhang, H., Zong, R., Zhao, J., Zhu, Y., 2008. Dramatic visible photocatalytic degradation performances due to synergetic effect of TiO₂ with PANI. *Environ. Sci. Technol.* 42, 3803–3807.

Zgoła-Grzeskowiak, A., Grzeskowiak, T., Rydlichowski, R., Łukaszewski, Z., 2009. Determination of nonylphenol and short-chained nonylphenol ethoxylates in drain water from an agricultural area. *Chemosphere* 75, 513–518.

Zheng, X., Shen, Z.-P., Shi, L., Cheng, R., Yuan, D.-H., 2017. Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water treatment: configurations and influencing factors. *Catalysts* 7, 224.

Zuo, R., Du, G., Zhang, W., Liu, L., Liu, Y., Mei, L., Li, Z., 2014. Photocatalytic degradation of methylene blue using TiO₂ impregnated diatomite. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2014, 1–7.

TENTANG PENULIS



Kiki Rezki Lestari, S.T.,M.Sc. Lulus S-1 pada program studi Teknik Fisika Universitas Nasional di tahun 2013. Melalui pendanaan National Research Foundation of Korea (NRF), berhasil mendapatkan beasiswa untuk Research Assistantship of Basic Science Research Program untuk menempuh jenjang Magister di Hankuk University of Foreign Studies, Korea Selatan pada program studi Fisika di tahun 2014. Saat ini menjabat sebagai Ketua Program Studi Teknik Fisika, Universitas Nasional. Pernah bekerja sebagai Research Assistant di Center of Sustainable Energy and Resources Management pada tahun 2016.

ISBN 978-623-7376-93-4



9 786237 376934