

# **SINTESIS, KLASIFIKASI, DAN SIFAT BAHAN NANO**

**KIKI REZKI LESTARI**

**BUKU AJAR**

**SINTESIS, KLASIFIKASI, DAN SIFAT  
BAHAN NANO**

**KIKI REZKI LESTARI**

**LP UNAS**

# Sintesis, Klasifikasi, Dan Sifat Bahan Nano

Oleh : Kiki Rezki Lestari

Hak Cipta© 2021 pada Penulis

Editor : Fitri Rahma  
Penyunting : Fitria Hidayanti  
Desain Cover : Erna Kusuma Wati

**ISBN: 978-623-7376-92-7**

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](mailto:bee_bers@yahoo.com)

ISBN 978-623-7376-92-7



# KATA PENGANTAR

---

Dalam pembuatan buku ajar **Sintesis, Klasifikasi, Dan Sifat Bahan Nano** 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 **Sintesis, Klasifikasi, Dan Sifat Bahan Nano** 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 2021

Penulis

**Kiki Rezki Lestari**

## DAFTAR ISI

<b>KATA PENGANTAR</b> .....	iii
<b>DAFTAR ISI</b> .....	iv
<b>BAB 1 Sintesis, Klasifikasi, dan Properti Bahan Nano</b> .....	1
1.1 Pengantar .....	1
1.2 Struktur Dimensi .....	3
1.2.1 Nol Dimensi.....	4
1.2.1 Satu Dimensi .....	6
1.2.1 Dua Dimensi.....	7
1.2.1 Tiga Dimensi .....	10
1.3 Klasifikasi Bahan Nano Berdasarkan Komposisi Kimia .....	11
1.4 Sintesis Bahan Nano.....	17
1.4.1 Pendekatan Top-Down dan Bottom-Up .....	17
1.4.2 Metode Basah untuk Sintesis Nanomaterials .....	20
1.4.3 Metode Sol-Gel.....	21
1.4.4 Metode Uap Kimia .....	22
1.4.5 Metode Dispersi Langsung .....	23
1.4.6 Metode Penguapan-Solusi.....	24
1.4.7 Proses Hidrotermal .....	26
1.4.8 Metode Sintesis Fisik dan Mekanik .....	26
1.4.8.1 Proses Microwave.....	27
1.4.8.2 Proses Penggilingan Bola .....	27
1.4.8.3 Metode Interkalasi.....	28

1.4.8.4 Formasi Komposit Molekuler .....	29
1.5 Contoh Persiapan Partikel Nano .....	30
1.5.1 Sintesis Partikel Nano Perak .....	30
1.6 Bahan Berbasis Karbon .....	38
1.6.1 Persiapan Karbon Berstruktur Nano .....	41
1.6.2 Teknik Pelepasan Busur .....	42
1.6.3 Teknik Ablasi Laser .....	44
1.6.4 Deposisi Uap Kimia.....	46
1.6.5 Persiapan dari Graphene Nanosheets .....	48
1.6.6 Sifat-sifat Struktur Karbon Nano.....	49
1.7 Contoh Modifikasi Karbon.....	55
1.7.1 Fungsionalisasi Karbon Nano.....	55
1.8 Struktur Bawah .....	62
1.9 Struktur dengan Nanometals.....	65
1.10 Struktur dengan Oksida Logam.....	70
1.11 Karakterisasi Bahan Nano .....	73
1.11.1 Karakterisasi Morfologi .....	75
1.11.2 Karakterisasi Struktural.....	76
1.12 Sintesis Nanotube Karbon Multiwalled Komposit Nano Alumina Dengan Metode Basah.....	78
1.13 Sintesis Komposit Graphene Nanosheet - Alumina dengan Spark Plasma Sintering.....	82
1.14 Sintesis Grafena Dihiasi Nanopartikel Perak .....	84

1.15 Bahan Nano Untuk Pengobatan Air .....	87
1.16 Bahan Nano dalam Adsorpsi .....	89
1.17 Nanoadsorbents Berbasis Logam dan Logam Oksida .....	91
1.18 Bahan Nano Karbon sebagai Adsorben .....	93
1.19 Nanoadsorbents Polimer .....	97
<b>Kesimpulan</b> .....	110
<b>Daftar Pustaka</b> .....	111
<b>BAB 2 Sintesis Bahan Nano Membran Polymer dengan Metode Polimerisasi</b> .....	145
2.1 Pengantar .....	145
2.2 Strategi Formasi .....	149
2.3 Polimerisasi In Situ (In Position) .....	152
2.4 Klasifikasi Metode Berbasis Polimerisasi.....	158
2.5 Polimerisasi Dispersi.....	159
2.6 Polimerisasi Antarmuka .....	162
2.7 Sintesis Alumina Partikel Nano-Incorporated Polyamide	163
2.8 Sintesis Polydopamine-Coated Polysulfone yang Terhubung dengan Graphene .....	165
2.9 Polimerisasi Presipitasi .....	167
2.10 Polimerisasi Emulsi .....	170
2.11 Polimerisasi Kondensasi.....	172
2.12 Penambahan Polimerisasi .....	173
2.13 Polimerisasi Pembalikan Fase.....	175

2.14 Polimerisasi Pembukaan Cincin.....	176
2.15 Polimerisasi Cangkok .....	179
2.16 Nanokomposit Grafena .....	190
2.17 Sintesis Poliamida Terinkorporasi Grafena .....	191
2.18 Metode untuk Partikel Polimer Komposit Nano Magnetik dengan Fungsi.....	196
<b>Kesimpulan.....</b>	<b>200</b>
<b>Daftar Pustaka.....</b>	<b>201</b>
Tentang Penulis .....	216



# **BAB 1**

## **Sintesis, Klasifikasi, dan Properti Bahan Nano**

### **1.1 Pengantar**

Bahan adsorben memiliki berbagai aplikasi yang berbeda dan dapat digunakan sebagai katalis, desikan dan pendukung katalis, untuk penyimpanan gas, untuk pemurnian cairan, mengontrol pengiriman obat, dan pengendalian polusi (Roquerol et al. 2014). Inilah sebabnya mengapa sebagian besar industri adsorben memiliki ukuran luas permukaan yang besar, bersifat keropos dan terdiri dari partikel halus (Roquerol et al. 2014). Berikut ini adalah contoh bahan yang banyak digunakan dalam teknologi membran :

- Karbon digunakan dalam filtrasi sebagai filter, dalam pemurnian air sebagai adsorben, dan untuk menghilangkan

hidrogen, nitrogen, bau, vinil klorida, dan lain sebagainya.

- Alumina digunakan dalam pembuatan membran anorganik dan sebagai adsorben dalam adsorpsi polutan organik dan anorganik, seperti fluorida, kromium, arsen.
- Silika digunakan sebagai desikan dalam pengeringan gas, untuk menjaga kelembaban relatif, untuk pembuatan membran anorganik, dan sebagai adsorben dalam adsorpsi polutan organik dan anorganik.
- Zeolit digunakan dalam pengolahan air, pemanis gas dan cairan, sebagai bantuan dalam pengendalian pencemaran SO<sub>x</sub> dan NO<sub>x</sub> melalui desulfurisasi. dan denitrogenasi, dalam pemulihan CO<sub>2</sub>, dan dalam pemisahan senyawa aromatik.
- Tanah liat digunakan dalam pengolahan air, minyak, dan pemurnian minyak mineral.

- Polimer digunakan dalam pengembangan membran dan pengolahan air.

Bahan nano memiliki berbagai aplikasi karena ukuran, bentuk, sifat kimianya, dan luas permukaannya yang tinggi. Mereka diterapkan di sebagian besar aplikasi industri untuk meningkatkan kinerja karena sifat permukaannya jauh melebihi sifat curahnya. Bahan nano seperti alumina, zirkonia, silika, dan karbon aktif telah menjadi subjek penelitian baru-baru ini karena menjanjikan dalam berbagai aplikasi.

## **1.2 Struktur Dimensi**

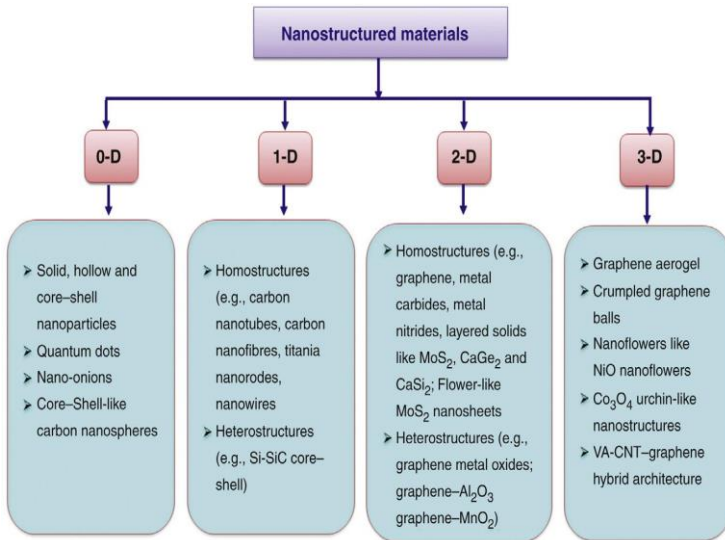
Bahan nano adalah nama umum yang diberikan untuk semua jenis bahan yang ditemukan di skala nano; Ini adalah material yang memiliki ukuran satuan mulai dari 1 hingga 100 nm. Mereka dapat terjadi secara alami atau secara kimiawi, mekanis, fisik, atau biologis disintesis dengan berbagai struktur. Klasifikasi sederhana dari bahan nano berdasarkan strukturnya dirangkum dalam Gambar 4.1 .

Klasifikasi tersebut meliputi dimensi nol, dimensi satu, dimensi dua, dan dimensi tiga (Yu et al. 2015). Perlu disebutkan bahwa beberapa bahan mungkin berada di perbatasan salah satu kategori ini.

### *1.2.1 Nol Dimensi*

Struktur nol dimensi (0-D) mencakup bahan dengan semua dimensi (x, y, z) pada skala nano 1 hingga 100 nm. Sebagian besar bahan ini berbentuk bola; namun, juga ditemukan bentuk kubus dan poligonal pada dimensi nano di kelas ini. Bahan seragam dengan dimensi nano, seperti molekul, kluster, *fullerenes*, cincin, *metcarbs*, partikel, dan butiran, juga dipertimbangkan dalam kelas ini. Contohnya adalah partikel nano logam, seperti partikel nano perak dan emas, titik kuantum dengan susunan partikel seragam, susunan partikel heterogen, titik kuantum inti-kulit, bawang, bola berongga, dan lensa nano. Gambar 1.1 menggambarkan gambar pemindaian

mikroskop elektron tipikal partikel nano perak dan partikel nano titania sebagai contoh o-D



GAMBAR 1.1 Penggambaran skematis yang meringkas kategori bahan nano; termasuk nol dimensi, satu dimensi, dua dimensi dan tiga dimensi struktur (Yu et al. 2015).

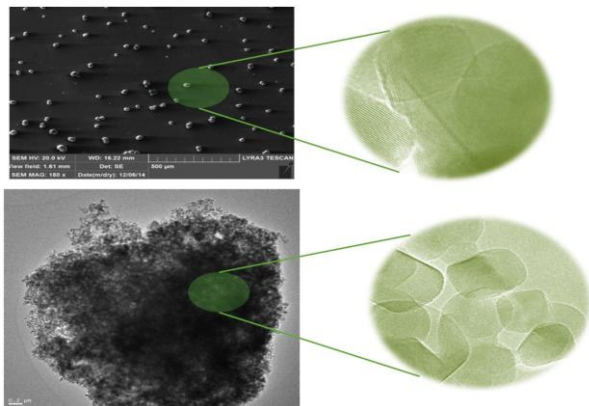
Sebagai gambaran paling umum dari bahan nano o-D, partikel nano dapat:

- Berupa *amorphous* atau kristal (kristal tunggal atau *polycrystalline*)
- Berupa logam, keramik, atau polimer

- Terdiri dari elemen tunggal atau multikimia
- Menunjukkan berbagai bentuk dan wujud
- Hidup secara individual atau bergabung ke dalam matriks

### 1.2.2 Satu Dimensi

Struktur satu dimensi (1-D) adalah bahan dengan dua dimensi (x, y) pada skala nano dan dimensi lainnya berada di luar skala nano (> 100 nm), yang berarti bahwa dimensi satu berada di luar skala nano. 1-D bahan nano dapat berupa:



GAMBAR 1.2 Gambar pemindaian mikroskop elektron tipikal dari bahan berstruktur nano o-D; partikel nano perak (gambar

atas) dan partikel nano titania (gambar bawah) dengan mikroskop elektron transmisi masing-masing (sisi kanan).

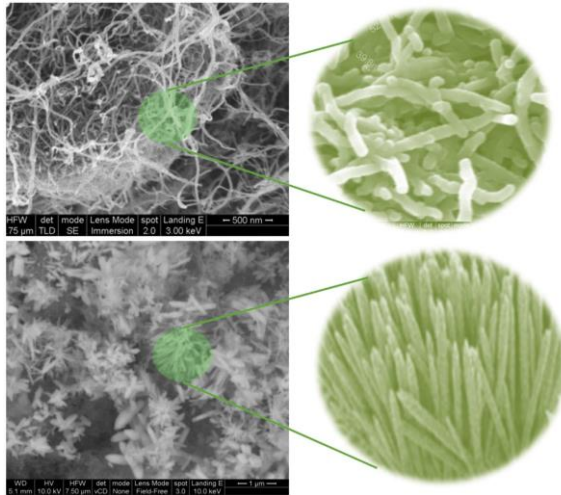
- *Amorphous* atau Kristal
- Kristal tunggal atau *polycrystalline*
- Murni secara kimiawi atau tidak murni
- Bahan mandiri atau tertanam dalam media lain
- Metalik, keramik, atau polimer

Contoh bahan nano 1-D adalah kawat nano, *nanorods*, dan tabung nano dari logam atau oksida logam, serat, filamen, spiral, ikat pinggang, pegas, kolom, jarum, bundel, tali, dan pilar. Gambar 1.3 menggambarkan pemindaian mikroskop elektron penggambaran dari nanotube karbon (CNT) dan nanoroda seng oksida sebagai contoh dari kategori ini.

### 1.2.3 Dua Dimensi

Struktur dua dimensi (2-D) adalah bahan dengan satu dimensi pada skala nano, dan dua dimensi tidak terbatas pada skala nano. Bahan

nano 2-D menunjukkan bentuk seperti plat dan dapat berupa :



GAMBAR 1.3 Gambar pemindaian mikroskop elektron (SEM) tipikal dari bahan berstruktur nano 1-D: tabung nano karbon (gambar atas) dan nanoroda seng oksida (gambar bawah) dengan bagian yang diperbesar dari setiap gambar.

- Amorf atau kristal
- Terdiri dari berbagai komposisi kimia
- Digunakan sebagai lapisan tunggal atau sebagai struktur multilayer yang disimpan di atas substrat



- Terintegrasi dengan material matriks sekitarnya
- Metalik, keramik, atau polimer

Ada banyak contoh bahan nano di bawah kategori ini (Krishnan et al. 2014 ). Bahan yang paling umum adalah:

- Nanosheets, nanowalls, nanocoatings, dan nanostraw
- Nanofilm, film fullerene, serat, film, dan film hetero dari partikel hetero
- Film berlapis dan lapisan nano
- Fullerenobubuk dan jembatan

Grafena, sebagai contoh kelas ini, adalah lapisan karbon tunggal dari struktur grafit. Ini adalah alotrop karbon 2-D yang terdiri dari sistem terkonjugasi  $sp^2$  karbon tersusun dalam struktur sarang lebah. Sifatnya mirip dengan hidrokarbon aromatik polisiklik dengan ukuran kuasi tak terhingga. Gambar 1.4 menyajikan gambar SEM khas dari lembaran nano graphene

sebagai contoh bahan berstruktur nano 2-D, sedangkan contoh nanokomposit dari CNT yang memuat alumina digambarkan dalam Gambar 1.5 .

#### *1.2.4 Tiga Dimensi*

Struktur tiga dimensi (3-D) adalah bahan yang memiliki tiga dimensi sembarang di luar skala nano ( $> 100$  nm). Namun, material ini memiliki struktur nanokristalin atau melibatkan fitur pada skala nano. Mereka dapat terdiri dari beberapa susunan kristal berukuran nano, biasanya dalam orientasi yang berbeda.

Ini termasuk bahan curah yang terdiri dari blok individu, seperti fullerites; kerangka serat dan tabung nano; lapisan kerangka bangunan, sarang lebah, dan busa; kerangka serat lapis; komposit lapisan, serat, dan partikel dalam matriks; dan membran dan serat bubuk atau nanopartikel (Pokropivny & Skorokhod 2007). Gambar 1.6 mengilustrasikan struktur model tiang nano yang disejajarkan secara vertikal CNT-graphene sebagai contoh dari

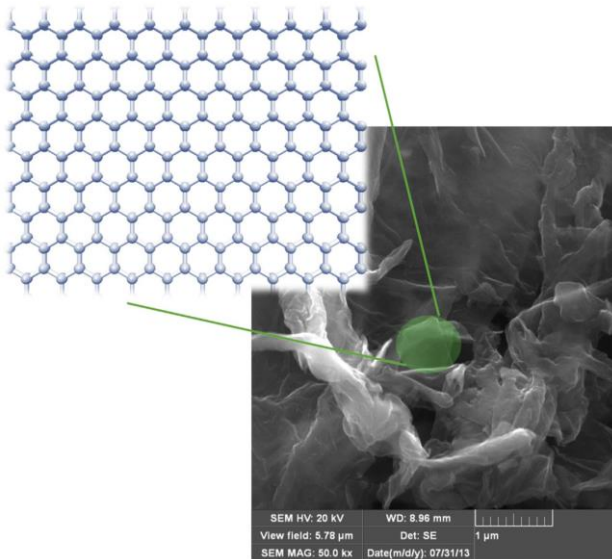
material berstruktur 3-D. Contoh lain dari kategori ini adalah carbon nanobuds, yang menggabungkan dua alotrop karbon: CNT dan fullerene, seperti yang digambarkan dalam Gambar 1.7 . Fullerene terikat secara kovalen ke dinding samping luar dari tabung nano yang mendasarinya. Oleh karena itu, material menunjukkan sifat dari CNTs dan film fullerene. Lebih lanjut, karena reaktivitas yang lebih tinggi dari molekul fullerene terlampir, material hibrid dapat difungsikan melalui kimia fullerene yang diketahui (Nasibulin et al. 2007).

### **1.3 Klasifikasi Bahan Nano Berdasarkan Komposisi Kimia**

Bahan nano dapat diklasifikasikan berdasarkan parameter yang berbeda termasuk asalnya (alami atau antropogenik); komposisi kimia (organik dan anorganik); formasi (biogenik, geogenik, antropogenik, dan atmosfer); ukuran, bentuk, dan karakteristik; dan aplikasi dalam penelitian dan industri.

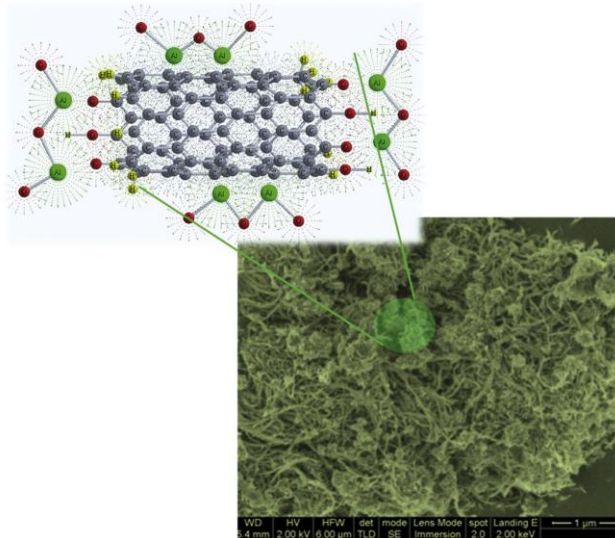
Berdasarkan komposisi kimianya, mereka dapat diklasifikasikan ke dalam berbagai kategori seperti berikut:

- Bahan berbasis logam terutama terdiri dari logam (misalnya, perak, emas, dan partikel nano tembaga).
- Bahan nano oksida logam terbuat dari logam dan oksigen, seperti titania, silika, dan alumina.



GAMBAR 1.4 Gambar scanning electron microscopy (SEM) tipikal dari graphene nanosheet dan strukturnya sebagai contoh bahan berstruktur nano 2-D.

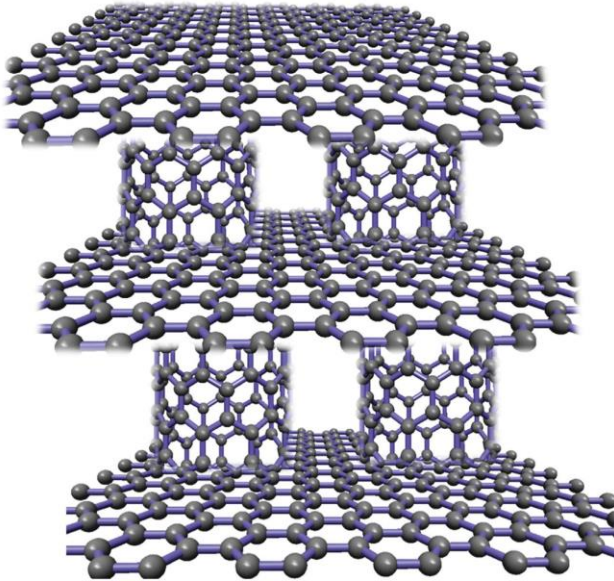
- Bahan nano berbasis karbon yang terdiri dari karbon dengan struktur berbeda antara lain nanotube, fullerene, graphene, dan nanosphere.



GAMBAR 1.5 Gambar pemindaian mikroskop elektron (SEM) tipikal dari nanotube karbon yang memuat alumina dan strukturnya sebagai contoh komposit berstruktur nano 2-D.

- Dendrimers adalah bahan dengan makromolekul bercabang tinggi dengan dimensi dalam skala nano. Permukaan dendrimer memiliki banyak rantai yang dapat dimodifikasi untuk fungsi tertentu. Tipe lain disebut komposit nano, yang terdiri dari lebih dari satu jenis bahan nano.
- Titik kuantum adalah kristal nano semikonduktor autofluorescent yang banyak digunakan untuk pencitraan biomedis vivo. Karena kurungan kuantumnya, mereka menunjukkan beberapa sifat optik yang unik dan menarik, seperti spektrum emisi yang tajam dan simetris, hasil kuantum tinggi, sifat kimia khusus, dan kemampuan foto yang tinggi. Contohnya adalah kompleks logam biner, seperti CdSe, CdS, dan CdZn.
- Komposit nano, yang dideskripsikan sebagai bahan multifase di mana setidaknya salah satu fase memiliki

setidaknya satu dimensi dalam skala nano,



GAMBAR 1.6 Struktur inheren nanoporous berpilar vertikal selaras karbon nanotube- graphene sebagai contoh dari bahan berstruktur nano 3-D.

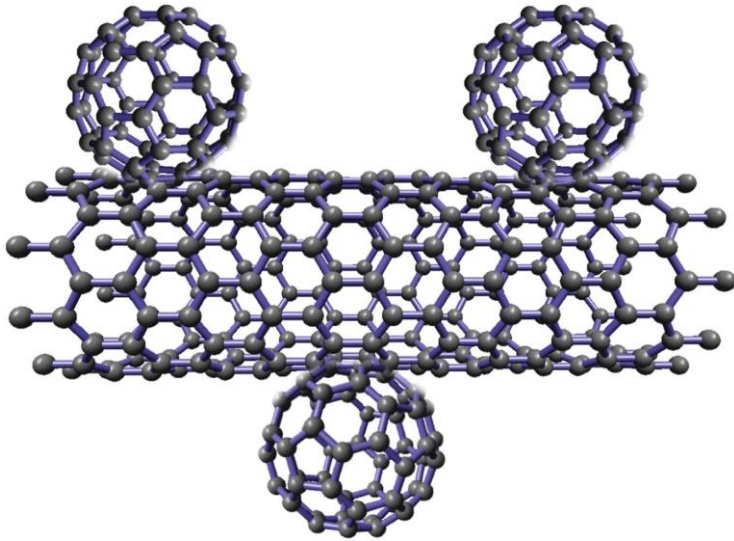
Kelas bahan khusus yang dibentuk dengan menggabungkan dua fase bahan yang berbeda, dan mereka cenderung mempertahankan sifat dari setiap bahan yang digunakan dalam pembentukannya. Sifat-sifat

komposit nano adalah fungsi dari sifat-sifat fasa penyusun, jumlah relatifnya, dan geometri fasa terdispersi, bentuk partikel nano, ukuran, distribusi, dan orientasi.

Matriks, pengisi dan resin, dan penguat, seperti serat, diperlukan untuk pembentukan komposit. Contohnya adalah koloid, karbon-oksida logam, gel, dan kopolimer. Klasifikasi komposit dirangkum dalam Gambar 1.8 . Properti komposit bergantung pada properti setiap komponen, jumlah relatifnya, dan geometrinya secara keseluruhan. Intinya, komposit nano adalah bahan yang memiliki satu atau lebih fase dalam ukuran skala nano yang tertanam dalam matriks polimer, matriks keramik, atau matriks logam. Mereka memiliki sifat kimiawi, stabilitas termal dan mekanik yang tinggi, Kemampuan multifungsi, fungsionalisasi kimiawi, dan zona interfase yang besar. Kombinasi tersebut memberikan lebih banyak keuntungan ke mereka. Oleh karena itu, mereka dapat digunakan di berbagai bidang ilmu pengetahuan dan teknologi, termasuk katalisis, nanosensor dan produksi nanoprobe,



proses penyerapan, dalam aplikasi kimia dan biologi, sel bahan bakar, optik nonlinier, bioceramics, baterai dengan keluaran daya yang lebih besar, perlindungan lingkungan, dan anti korosi. agen.



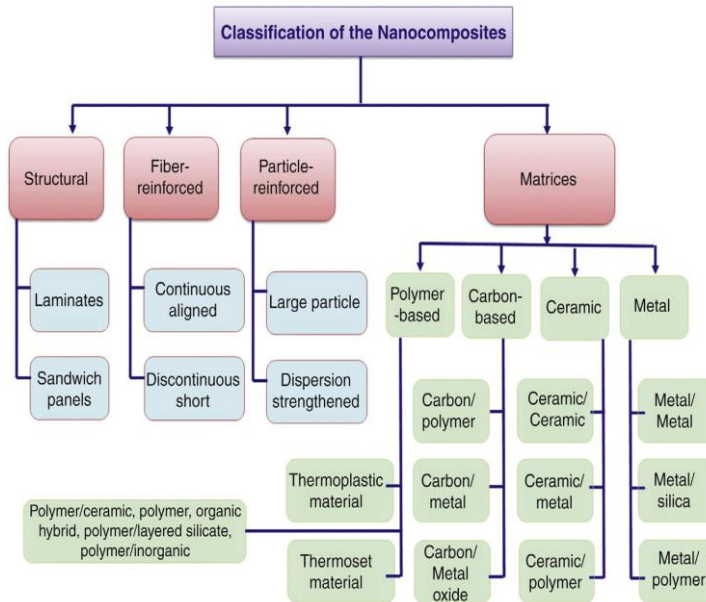
GAMBAR 1.7 Carbon nanobud terbentuk dari carbon nanotube dan fullerene sebagai contoh struktur 3-D.

## 1.4 Sintesis Bahan Nano

### 1.4.1 Pendekatan *Top-Down* dan *Bottom-Up*

Secara umum, ada dua pendekatan berbeda untuk menyiapkan bahan nano: (1)

pendekatan bottom-up dan (2) pendekatan top-down. Dalam pendekatan bottom-up, partikel nano pertama-tama diperoleh pada tingkat atom dan kemudian diintegrasikan ke dalam bahan yang diinginkan. Contohnya adalah pembentukan partikel nano dari dispersi koloid dan pembentukan serbuk dari metode sol-gel diikuti dengan integrasi. Pendekatan top-down dimulai dengan bahan curah pada tingkat makroskopis diikuti dengan pemangkasan material ke partikel nano yang diinginkan. Contohnya adalah etsa dan penggilingan bola. Ilustrasi skematis dari pendekatan bottom-up dan top-down, yang digunakan dalam sintesis bahan nano, disediakan di Gambar 1.9.



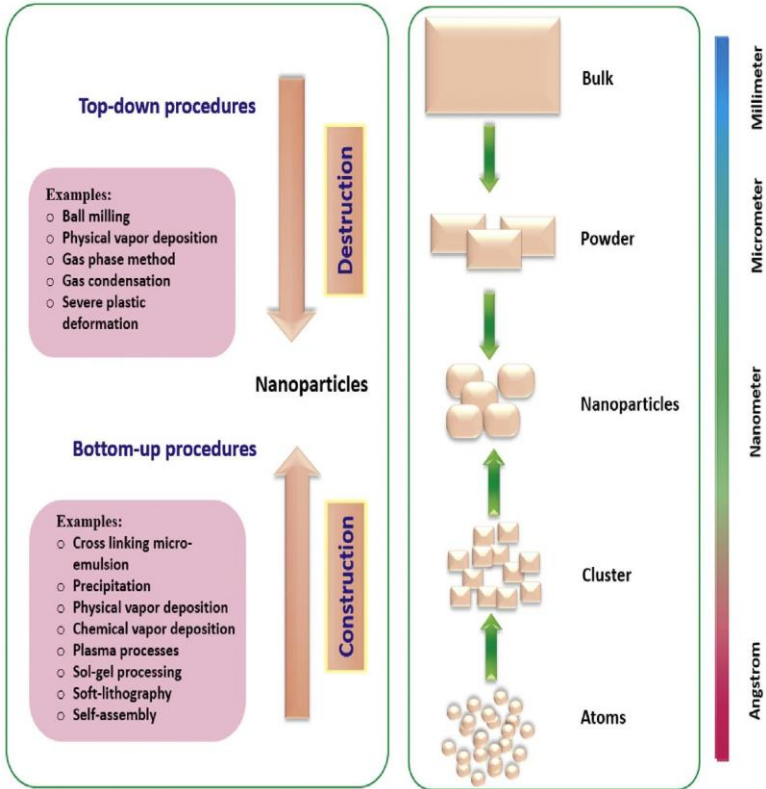
GAMBAR 1.8 Klasifikasi sederhana dari komposit nano.

Klasifikasi lain dari metode yang dapat digunakan untuk membuat nanomaterial digambarkan dalam Gambar 1.11 . Dalam klasifikasi ini, metode dikategorikan menjadi tiga kategori: (1) metode pembuatan partikel nano, nanoclusters, dan nanolayers; (2) metode untuk membuat struktur nano massal; dan (3) metode untuk nanoprofiling.

#### *1.4.2 Metode Basah untuk Sintesis Nanomaterials*

Garis besar umum untuk produksi bahan nano melibatkan tiga proses yang berbeda: (1) penggilingan, (2) proses kimia basah (atau disebut proses fase cair), dan (3) proses fase gas. Metode seperti sol-gel, presipitasi, dan mikroemulsi ikatan silang digunakan untuk produksi berbagai bahan nano. Seperti yang disajikan di Gambar. 1.10 dan 1.11 , terdapat berbagai cara untuk mensintesis komposit nano.

Prosesnya tidak menggunakan metode tertentu dan sintesisnya mungkin melibatkan penggabungan dua metode berbeda. Metode yang paling banyak digunakan adalah interkalasi, sol-gel, pembentukan komposit molekuler, sonikasi energi tinggi, dispersi langsung nanofiller, sintesis hidrotermal, proses kompleks terpolimerisasi, pemrosesan berbantuan surfaktan, evaporasi larutan, sintesis elektrokimia polimer, deposisi uap kimia, sintesis microwave, dan penggilingan bola.



GAMBAR 1.9 Metode utama untuk sintesis nanomaterial.

### 1.4.3 Metode Sol-Gel

Metode sol-gel baru-baru ini diimplementasikan sebagai metode yang paling efektif dan hemat biaya untuk menghasilkan bahan nano, komposit nano, dan bubuk. Itu

banyak digunakan dalam industri kaca dan keramik. Ini melibatkan hidrolisis alkoksida oleh air, alkohol, amonia, atau asam, diikuti dengan kondensasi produk yang dibentuk untuk menghasilkan bahan seperti kaca. Ini digunakan saat membentuk komposit anorganik atau hibrida pada suhu dan tekanan rendah. Faktor-faktor yang mempengaruhi metode ini meliputi nilai pH, bahan awal, dan pelarut yang akan digunakan.

#### **1.4.4 Metode Uap Kimia**

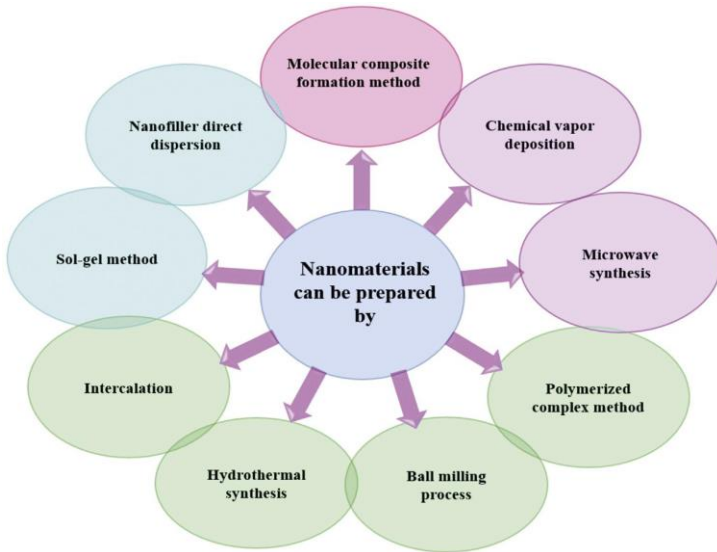
Metode uap kimia merupakan modifikasi dari metode deposisi uap kimia, dimana prosesnya diarahkan pada sintesis bahan nano, bukan film. Seluruh gagasan deposisi uap kimiawi adalah keterikatan padatan yang dihasilkan dari reaksi kimia dalam fase uap ke permukaan yang dipanaskan. Energi yang diperlukan untuk konversi lengkap dari bahan awal menjadi partikel nano disediakan oleh dinding panas, plasma, api, atau reaktor laser. Ketersediaan bahan awal yang sesuai adalah

batasan utama dari teknologi ini. Saat ini digunakan dalam produksi monolit, bubuk, dan film.

#### **1.4.5 Metode Dispersi Langsung**

Dispersi langsung adalah metode memproduksi komposit nano dengan memodifikasi partikel nano secara kimiawi untuk meningkatkan kompatibilitasnya dengan polimer.

Keuntungan menggunakan metode ini adalah bahwa homogenitas total dicapai tanpa pemadatan. Partikel nano seng oksida dapat dibuat dengan menggabungkan seng sulfat dan amonium bikarbonat.



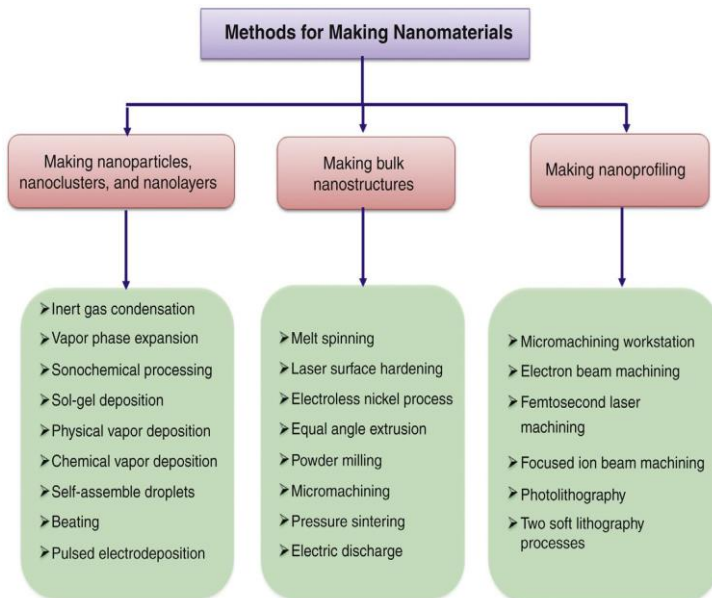
GAMBAR 1.10 Diagram yang menunjukkan rute sintesis bahan nano yang berbeda.

### 1.4.6 Metode Penguapan-Solusi

Evaporasi larutan adalah metode pembentukan komposit yang melibatkan pencampuran dispersi tabung nano dengan larutan yang hanya terdiri dari polimer yang larut dalam pelarut atau polimer termoplastik diikuti dengan penguapan pelarut. Ini memungkinkan nanotube bergerak bebas di dalam matriks polimer. Campuran tersebut



kemudian dapat dilakukan pencampuran dan pencetakan sampai bentuk yang diinginkan tercapai. Intensitas pencampuran dan durasinya menentukan distribusi partikel nano dalam polimer. Kelemahan utama dari teknik ini adalah bahwa polimer harus dapat larut dalam pelarut yang sama yang digunakan untuk menyebarkan partikel nano, dan masalah selanjutnya dari penghilangan pelarut membatasi penerapan teknik ini di industri besar.



GAMBAR 1.11 Diagram metode pembuatan bahan nano.

Intensitas pencampuran dan durasinya menentukan distribusi partikel nano dalam polimer. Kelemahan utama dari teknik ini adalah bahwa polimer harus dapat larut dalam pelarut yang sama yang digunakan untuk menyebarkan partikel nano, dan masalah selanjutnya dari penghilangan pelarut membatasi penerapan teknik ini di industri besar.

#### **1.4.7 Proses Hidrotermal**

Metode hidrotermal melibatkan penggabungan bahan awal yang dimaksudkan untuk sintesis komposit dengan sejumlah air, diikuti dengan pencernaan asam dalam reaktor pada suhu dan tekanan tinggi. Reaktan mungkin tidak larut sepenuhnya menggunakan metode ini.

## **1.4.8 Metode Sintesis Fisik dan Mekanik**

### ***1.4.8.1 Proses Microwave***

Teknik sintesis gelombang mikro telah digunakan dalam sintesis organik sejak penelitian di daerah ini dimulai. Beberapa artikel telah diterbitkan terkait dengan penerapan teknik ini (Kappe 2004). Digunakan dalam industri farmasi, biokimia, medis, makanan, dan keramik. Penggunaan sintesis gelombang mikro dalam produksi komposit nano memerlukan penggabungan bahan awal dengan iradiasi gelombang mikro untuk menghasilkan bahan nano yang diinginkan. Ini cepat, ekonomis, dan menghasilkan lebih sedikit produk sampingan.

### ***1.4.8.2 Proses Penggilingan Bola***

Proses penggilingan bola adalah teknik yang telah digunakan di hampir semua industri untuk pengurangan ukuran bahan. Produksi komposit nano tidak terkecuali untuk proses ini dan baru-baru ini mulai menggunakan ball

milling berenergi tinggi. Bahan bubuk biasanya direndam untuk ball milling di mesin yang sesuai; melalui pergerakan bola, tumbukan dengan cakram pendukung dan gaya sentrifugal yang diberikan, bahan nano dengan mudah terbentuk.

Paduan mekanis, penggilingan mekanis, dan sintesis mechanochemical adalah istilah yang paling banyak digunakan terkait dengan produksi bahan dengan ball milling. Metode ini sangat cocok untuk produksi bahan nano karena efisien dan hemat biaya.

#### ***1.4.8.3 Metode Interkalasi***

Interkalasi adalah metode yang paling dikenal untuk sintesis komposit nano polimer. Hasil yang diinginkan bergantung pada apakah hibrida selingan atau terkelupas diperlukan. Prosesnya melibatkan penggabungan bahan awal (polimer) di dalam lapisan tanah liat. Ketika selingan diperlukan, bahan organik direndam di dalam lapisan tanah liat, yang mengembang di dalam campuran komponen.

Sedangkan campuran terkelupas, seluruh lapisan bahan tanah liat dipisahkan satu sama lain, tetapi terikat di dalam matriks komponen organik.

#### ***1.4.8.4 Formasi Komposit Molekuler***

Pembentukan komposit molekuler merupakan metode pembuatan komposit nano yang memiliki stabilitas mekanis ekstra karena penguatan yang diberikan oleh batang molekul. Polimer yang kuat dan tahan lama biasanya dikombinasikan dengan matriks polimer yang dapat dibentuk pada dimensi molekul, dengan pelarut yang diendapkan kemudian. Senyawa kesetimbangan diperlukan sebagai komponen ketiga untuk metode ini, yang membantu pembentukan dan penyebaran fibril di dalam komposit.

## 1.5 CONTOH PERSIAPAN PARTIKEL NANO

### 1.5.1 Sintesis Partikel Nano Perak

Banyak metode yang dapat digunakan untuk sintesis partikel nano perak (Ag-NPs) termasuk prosedur kimia, fisika, fotokimia, dan biologi. Pemilihan salah satu metode ini dalam hal biaya, skalabilitas, ukuran partikel, dan distribusi ukuran harus dipertimbangkan. Secara umum, metode kimia memberikan cara mudah untuk mensintesis partikel nano dalam larutan.

Sintesis kimiawi dari Ag-NPs, sebagai contoh, dalam larutan biasanya menggunakan prekursor logam, zat pereduksi, dan zat penstabil atau capping. Pembentukan larutan koloid untuk reduksi garam perak melibatkan dua tahap: (1) nukleasi dan (2) pertumbuhan selanjutnya, yang menentukan ukuran dan bentuk partikel nano. Tahapan ini dapat dikontrol dengan mengatur parameter, seperti suhu reaksi, nilai pH, prekursor, jenis reduksi, dan zat penstabil.

- Contoh zat pereduksi adalah natrium borohidrida ( $\text{NaBH}_4$ ), etilen glikol, glukosa, natrium sitrat, askorbat, hidrazin

hidrat, hidrogen unsur, proses poliol, reagen Tollens, N, Ndimetilformamida (DMF), kopolimer blok polietilen glikol, dan anilin dengan adanya setiltrimetilamonium bromida.

- Contoh zat penstabil adalah polivinil alkohol, polivinilpirolidon, sitrat dan polistiren sulfonat, tetrahidrofuran, tetrahidrofuran-metanol, dan natrium oleat.
- Contoh zat yang digunakan sebagai zat pereduksi dan penstabil adalah natrium karboksimetil selulosa, gugus amida, cincin piperazin, gugus amina tersier, poliamidoamin bercabang dengan gugus terminal dimetilamina, etilen glikol, dan poli N-vinilpirolidon (Korbekandi & Iravani 2012 ; Sarkar, Kapoor & Mukherjee 2005 ; Senapati 2005 ; Zhang LW et al. 2008).

Ag-NP bulat dengan ukuran yang dapat dikontrol dapat disintesis dengan menggunakan proses poliol (Dang et al. 2012 ; Tran, Nguyen &

Le 2013). Dalam prosedur umum, empat langkah berikut dapat digunakan :

1. Polivinilpirolidon dalam jumlah tertentu (digunakan sebagai pengontrol ukuran dan zat penutup) dilarutkan dalam 20 mL etilen glikol (bertindak sebagai pelarut dan zat pereduksi).
2.  $\text{AgNO}_3$  ditambahkan ke dalam larutan untuk mendapatkan sekitar 10% berat perak konsentrasi dalam larutan yang disintesis.
3. Probe ultrasonik dibenamkan ke dalam larutan campuran untuk waktu yang optimal sekitar 3 menit atau sampai larutan kuning pucat berubah menjadi coklat tua, yang menunjukkan pembentukan partikel perak.
4. Larutan kental harus diencerkan untuk berbagai analisis dalam etanol dengan dispersi ultrasonik yang lembut.



### 1.5.2 Sintesis Partikel Nano Titania

Titania termasuk dalam keluarga oksida logam transisi. Ada empat polimorf  $\text{TiO}_2$  yang diketahui ditemukan di alam:

1. Anatase (sistem kristal tetragonal)
2. Brookite (sistem kristal ortorombik)
3. Rutile (sistem kristal tetragonal)
4.  $\text{TiO}_2$ - B (monoklinik)

Tiga yang pertama didasarkan pada  $\text{TiO}_6$  oktahedral dan berbeda dengan perakitan rantai oktahedronnya. Bentuk rutil, berstruktur tetragonal berisi enam atom per unit sel, stabil secara termodinamika pada kondisi tekanan dan suhu normal. Anatase, dengan struktur tetragonal dan dengan distorsi dari  $\text{TiO}_6$  oktahedron, adalah bentuk paling stabil dengan ukuran 11 nm atau kurang. Brookit stabil pada 11 hingga 35 nm dan rutil stabil di atas 35 nm (Karper, Huisman & Reller 2004 ; Mital & Manoj 2011 ). Rutile memiliki volume sel yang lebih besar dan sel satuannya terdiri dari delapan

rumus satuan  $\text{TiO}_2$  dan dibentuk oleh  $\text{TiO}_6$  yang berbagi tepi oktahedra.

Ada banyak pendekatan untuk mensintesis partikel nano, nanosfer, nanorods, atau larik nanotube  $\text{TiO}_2$  dan  $\text{TiO}_2$  yang dimodifikasi. Contoh metode ini antara lain hidrotermal, elektrokimia, gelombang mikro, sonokimia, kimia deposisi uap, laser, metode sol-hidrotermal berbantuan ultrasonik, anodisasi, deposisi uap, proses mikroemulsi hidrotermal, dan metode solgel (Bagheri et al. 2015; Chen et al. 2012 ; Ito, Sato & Goto 2014 ; Li et al. 2012; Pradhan et al. 2003; Saleh & Gupta 2011, 2012a, 2012c). Di antara metode-metode ini, metode sol-gel menawarkan metodologi sederhana; kontrol tinggi dari luas permukaan; dan ukuran kristal rata-rata, struktur fase, dan morfologi. Semua parameter ini menentukan aktivitas  $\text{TiO}_2$ . Prosedur berikut, metode sol-gel berbantuan asam, ( Leyva-Porraset al. 2015) dapat digunakan sebagai proses tipikal untuk anatase  $\text{TiO}_2$  persiapan partikel nano :

- Sejumlah titanium (IV) isopropoksida yang ditentukan untuk mendapatkan 1g
- $\text{TiO}_2$  bubuk ditambahkan dalam kelebihan air untuk hidrolisis lengkap dengan rasio stoikiometri air terhadap titanium sebagai 10 : 1.
- Kemudian 40 mL air suling dingin ditambahkan ke dalam gelas kimia yang berisi batang magnet.
- Untuk ini, 3,7 mL titanium (IV) isopropoksida ditambahkan, dan wadah segera ditutup dengan penutup untuk mencegah keluarnya uap. Campuran diaduk selama 30 menit.
- Asam asetat glasial ditambahkan dan dibiarkan terus diaduk selama 3 jam suhu yang diinginkan, (bandingkan dengan nitrat [ $\text{HNO}_3$ ], hidroklorik [ $\text{HCl}$ ], dan asetat [ $\text{CH}_3\text{COOH}$ ], dengan asam asetat ukuran kristal lebih besar dan fase anatase murni)

- Campuran dipanaskan pada suhu optimal, seperti 80°C.
- Campuran didinginkan.
- Partikel tersuspensi diendapkan dengan mengubah nilai pH suspensi dengan 10 mL larutan NaOH pekat.
- Partikel yang mengendap disaring dan dicuci hingga mencapai nilai pH 7.
- Campuran kering dalam oven pada suhu 100°C selama 12 jam.
- Bubuk tersebut digiling dan dihomogenisasi dalam mortar.

Selain metode yang digunakan dalam sintesis dan preparasi, beberapa parameter dan kondisi juga mempengaruhi bentuk, ukuran, dan morfologi bahan yang disiapkan (Dawson et al. 2010; Mozia 2010; Yana et al. 2010). Parameter tersebut meliputi :

- Bahan awal atau prekursor

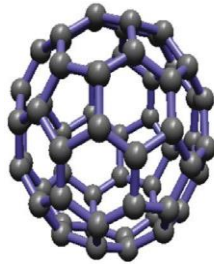
- Media persiapan, seperti jenis zat penstabil (contohnya alkohol)
- Kondisi kalsinasi, suhu, dan tekanan

Beberapa pendekatan telah dikembangkan untuk peningkatan lebih lanjut dalam aktivitas titania. Contoh dari pendekatan yang umum adalah:

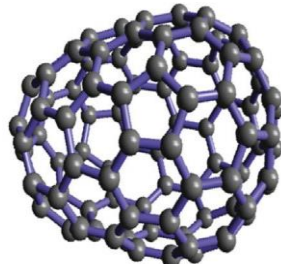
- Pendekatan doping — titania didoping dengan logam atau oksida logam, seperti serium, nitrogen, atau dikodop dengan perak metalik dan vanadium oksida (Ao et al. 2010; Wang et al. 2010 ; Yang, Ratinac et al. 2010b).
- Pendekatan hibridisasi — hibridisasi permukaan  $\text{TiO}_2$  partikel dengan berbagai substrat, seperti grafit, CNT, dan kain katun  $\text{C}_{60}$  molekul (Sadr & Montazer 2014; Zhang Y. et al. 2008 ; Zhang LW et al. 2010)
- Pendekatan fungsionalisasi — partikel nano titania difungsikan dengan bahan lain seperti bahan tekstil (Radetik 2013)

## 1.6 Bahan Berbasis Karbon

Karbon memainkan peran kunci dalam bidang interdisipliner yang berkembang dari sains skala nano dan nanoteknologi. Karbon membentuk berbagai struktur kristal dan tidak teratur karena dapat ada dalam tiga hibridisasi yang berbeda ( $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp^1$ ). *Buckyball* adalah istilah sehari-hari untuk buckminsterfullerene, yang merupakan molekul pertama yang ditemukan dalam keluarga fullerene. Struktur  $C_{60}$  (buckminsterfullerene) terdiri dari 20 cincin heksagonal dan 12 cincin pentagonal sebagai dasar dari struktur sangkar tertutup simetri ikosahedral dengan dua panjang ikatan. Setiap atom karbon terikat pada tiga atom lainnya dan merupakan  $sp^2$  hibridisasi. Dengan demikian, struktur menghasilkan delokalisasi elektron yang buruk dan berperilaku seperti alkena yang kekurangan elektron, mudah bereaksi dengan spesies kaya elektron.

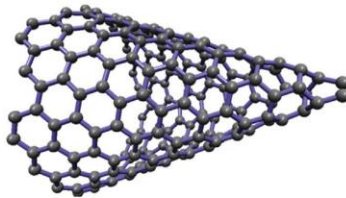


**Buckyball**

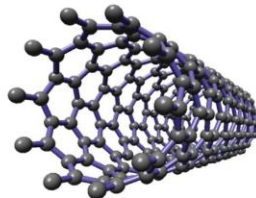


**Fullerene**

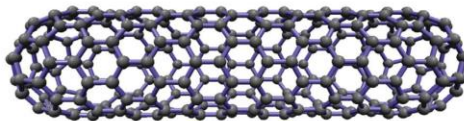
GAMBAR 1.12 Struktur molekul fullerene dan buckyball.



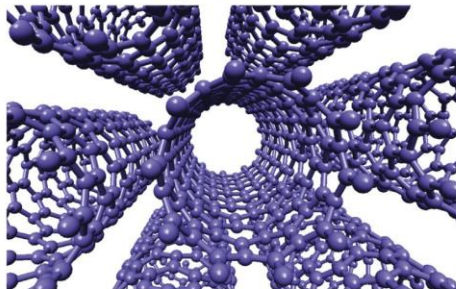
**Nanocone**



**Carbon nanotube**



**Capped carbon nanotube**



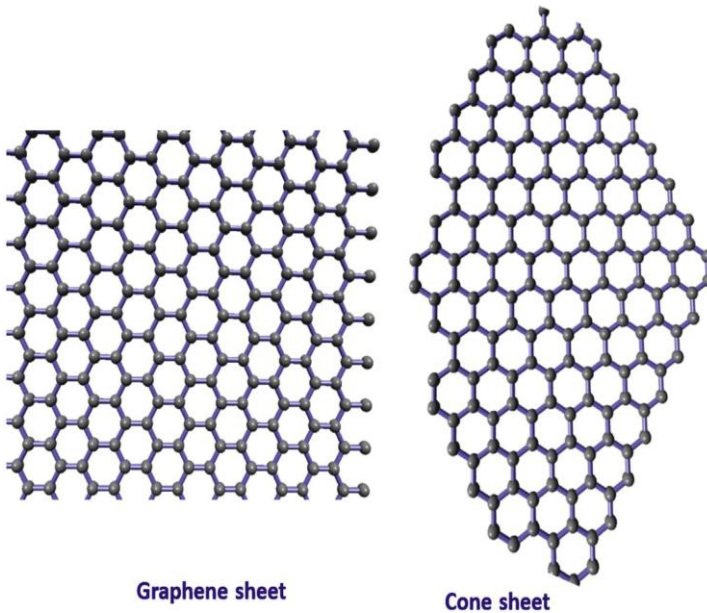
**Tube bundle**

GAMBAR 1.13 Struktur molekuler nanocone, karbon nanotube, capped carbon nanotube, dan tube bundle.

Berbagai struktur fullerene telah ditemukan, seperti C<sub>70</sub>, C<sub>76</sub>, dan C<sub>84</sub>. Secara umum, fullerene dapat terdiri dari dua jenis: bola dan silinder. Fullerene juga disebut a *buckyball*, karena menyerupai bola.

Fullerene silinder disebut karbon nanotube atau buckytube. Struktur molekul dari beberapa karbon, seperti fullerene, buckyballs, nanocones, CNTs, capped CNTs, tube bundle, graphene sheets, dan cone sheets, digambarkan dalam Gambar. 1.12, 1.13, 1.14 . Bentuk atau struktur ini digunakan sebagai substrat dalam persiapan bahan komposit. Oleh karena itu, bahan berbasis karbon adalah bahan yang terdiri karbon sebagai substrat dan nanopartikel logam atau nanopartikel oksida logam dimuat pada substrat.





GAMBAR 1.14 Struktur molekul lembaran graphene dan lembaran kerucut.

### 1.6.1 Persiapan Karbon Berstruktur Nano

Berbagai teknik telah dikembangkan untuk mempersiapkan bahan nano karbon dengan struktur berbeda, termasuk fullerene, buckyball, nanocone, CNT, capped CNT, tube bundle, graphene sheet, dan cone sheet (Iijima 1991; Li et al. 1996; Yudasaka et al. 1997). Itu *buckyball* adalah istilah sehari-hari yang

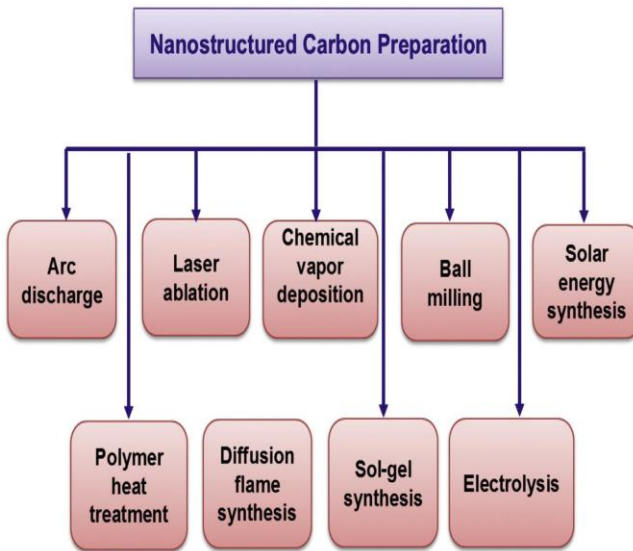
digunakan untuk buckminsterfullerene, molekul pertama yang ditemukan dalam keluarga alotrop karbon fullerene. Syarat fullerene digunakan untuk menunjukkan fullerene bola, yang juga disebut buckyballs karena menyerupai bola. Fullerene silinder disebut tabung nano karbon atau buckytubes.

Teknik-teknik ini tercantum dalam Gambar 1.15 . Teknik utama yang digunakan untuk memproduksi bahan karbon berstruktur nano adalah pelepasan busur, ablasi laser, dan deposisi uap kimia (CVD). Teknik yang secara komersial kurang berkembang dibandingkan dengan ketiganya melibatkan penggunaan api, matahari, atau elektrolisis dalam sintesisnya (Hsu et al. 1996; Laplaze et al. 1998; Yuan et al. 2001).

### **1.6.2 Teknik Pelepasan Busur**

Dalam teknik pelepasan busur (Gambar 1.16), dengan jarak kurang dari 1 mm antara elektroda grafit, arus searah dilewatkan melalui argon inert, di lingkungan bertekanan rendah.

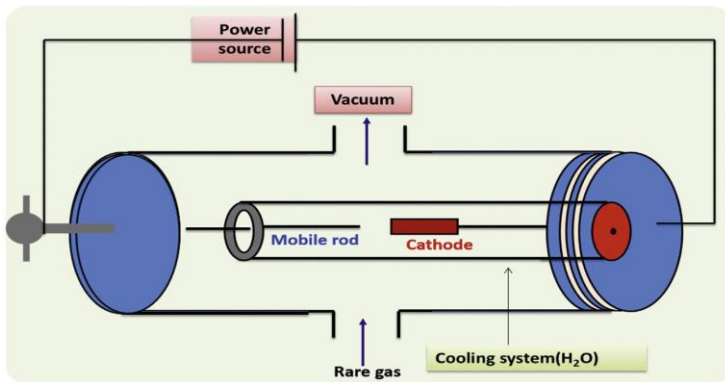
Anoda karbon menguap saat menghasilkan plasma bersuhu sangat tinggi, akibat penerapan arus; bahan karbon diendapkan bersama produk samping karbon lainnya di katoda (Journet dan Bernier 1998; Popov 2004).



GAMBAR 1.15 Teknik utama yang digunakan dalam persiapan karbon berstruktur nano.

Produksi multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) dengan diameter mulai dari 2 hingga 20 nm dan panjang skala mikrometer

dapat dicapai (Ebbesen & Ajayan 1992). Demikian pula, tabung nano karbon berdinding tunggal (SWCNT) dengan hasil lebih tinggi dari 70% dan dengan diameter mendekati 1,4 nm dapat dibuat (Journet et al. 1997).



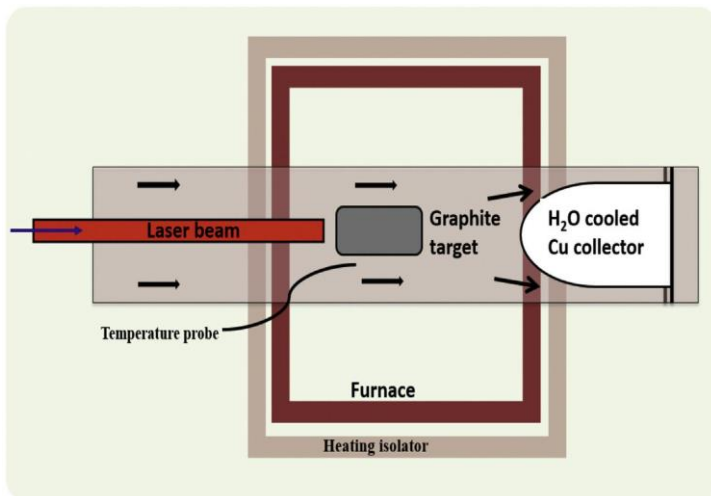
GAMBAR 1.16 Representasi skematis teknik pelepasan busur untuk sintesis karbon bahan nano.

### 1.6.3 Teknik Ablasi Laser

Dalam teknik ablasi laser, prinsipnya tidak jauh berbeda dengan pelepasan busur. Pemanasan dilakukan dalam tungku dengan bantuan sumber laser berdenyut di lingkungan

inert. Dalam teknik ini, uap karbon bersuhu tinggi dihasilkan dari permukaan grafit (Journet et al. 1997). Uap karbon diangkut oleh helium atau argon yang mengalir dan kemudian dikumpulkan pada pengumpul tembaga seperti yang diilustrasikan pada Gambar 1.17 .

Dua teknik pertama ini menghasilkan karbon bahan nano berkualitas tinggi dalam jumlah yang besar.



GAMBAR 1.17 Representasi skematis teknik ablasi laser untuk sintesis karbon.

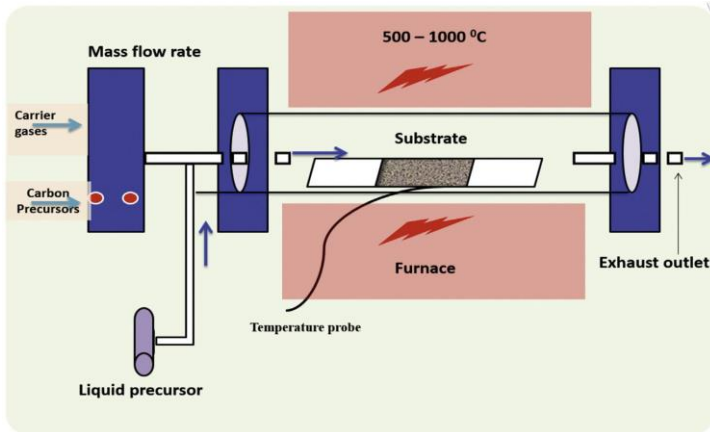
Namun, beberapa kekurangan telah diidentifikasi : ketergantungan pada penguapan permukaan grafitik suhu tinggi dari karbon tidak hemat biaya karena konsumsi energi yang tinggi, dan pengotor yang melekat memerlukan pemurnian lebih lanjut dari bahan nano karbon yang dihasilkan dengan metode tersebut (Popov 2004).

#### **1.6.4 Deposisi Uap Kimia**

Mengingat tantangan yang disajikan oleh dua teknik sebelumnya, deposisi uap kimia (CVD) (Gambar 4.18) adalah teknik yang paling umum digunakan. CVD memastikan kontrol pertumbuhan karbon yang lebih baik (misalnya, MWCNT), daripada ablasi laser atau pelepasan busur. Ini menjadikannya metode yang lebih layak (Dai 2002). Itu memanfaatkan hidrokarbon sebagai prekursor dengan adanya katalis logam pada suhu mulai dari 500 hingga 1000°C. Hidrokarbon terurai pada suhu yang relatif rendah ini dan dengan demikian

meningkatkan pertumbuhan CNT saat sistem mendingin.

Teknik ini lebih sederhana karena melibatkan suhu yang lebih rendah karena prekursor tidak padat, dan dengan demikian mengkonsumsi lebih sedikit energi (Journet dan Bernier 1998). Keuntungan penting dari CVD yang patut disebutkan adalah bahwa CVD ini sangat serbaguna. Hampir semua komponen utama yang terlibat dalam pertumbuhan dapat dialihkan : Katalis dan prekursor dapat berbentuk cair atau padat ; prekursor tertentu yang akan digunakan dapat diubah; dan kemungkinan ada penggabungan bahan lain, seperti nitrogen, suhu, dan tekanan reaksi. (Allen et al. 2009; Hart & Slocum 2006).



GAMBAR 1.18 Ilustrasi skematis deposisi uap karbon (CVD).

### 1.6.5 Persiapan dari Graphene Nanosheets

Graphene dapat dibuat dengan empat teknik (Anton et al. 2007; Emtsev et al. 2009; Lomeda et al. 2008; Reina et al. 2009) :

1. Sonikasi langsung pendekatan pita grafit atau scotch (dikenal sebagai pembelahan mekanis grafit)
2. Pertumbuhan SiC (epitaxial)
3. CVD substrat logam
4. Reduksi grafit oksida



Beberapa pendekatan lain yang dilaporkan adalah proses elektrokimia menggunakan elektroda grafit dan membuka bungkus CNT (Kosynkin et al. 2009; Liu et al. 2008). Pendekatan yang paling umum untuk persiapan skala besar adalah reduksi grafit oksida dengan mengoksidasi grafit dengan asam terlebih dahulu, kemudian mengubah oksida yang terbentuk menjadi grafena dengan reduksi. Proses reduksi dapat dilakukan secara termal, kimiawi, atau fotokatalitik (Lomeda et al. 2008; McAllister et al. 2007 ; Williams, Seger & Kamat 2008).

#### **1.6.6 Sifat-sifat Struktur Karbon Nano**

CNT terdiri dari lembaran grafit atau grafena, yang telah digulung menjadi bentuk silinder, menunjukkan lengkungan dinding samping khusus, dan memiliki  $\pi$ - struktur konjugatif dengan permukaan yang sangat hidrofobik. Ketika CNT memiliki satu shell graphitic, mereka dipanggil nanotube karbon berdinding tunggal (SWCNT). Mereka yang

memiliki beberapa cangkang grafit konsentris disebut nanotube karbon multiwalled (MWCNTs). Panjang CNT bisa dari puluhan nanometer hingga puluhan milimeter dengan diameter hingga 100 nm.

Nanotube memiliki luas permukaan spesifik yang besar, porositas tinggi, dan struktur berongga dan berlapis. CNTS memiliki susunan atom karbon heksagonal dalam lembaran grafit permukaan CNT dengan bidang yang tidak rata  $\pi$  orbital. Distorsi awan elektron yang disebabkan oleh kelengkungan menghasilkan hasil yang kaya  $\pi$ -konjugasi elektron di luar tabung, yang memungkinkan CNT untuk berinteraksi dengan molekul atau atom lain  $\pi$  -  $\pi$  interaksi elektronik dan hidrofobik.

Sifat unik ini, selain stabilitas mekanis dan termalnya, menjadikan CNT sebagai bahan penyerap yang menjanjikan (Hristovski et al. 2009; Hsu et al. 1996; Huang et al. 2012; Hummers & Offeman 1958). Adsorpsi pada CNT relatif lebih tinggi dibandingkan dengan bahan

yang banyak digunakan seperti karbon aktif karena sifat unik yang ditunjukkan oleh CNT (Gupta et al. 2013).

Secara geometris, CNT, terutama SWCNT, memiliki empat ruang berbeda yang bertindak sebagai tempat adsorpsi yang memungkinkan untuk pengikatan komponen asing (Ren et al. 2011).

1. **Situs internal.** Situs-situs ini ditemukan dalam struktur berlubang tabung dan hanya tersedia jika ujung tabung terbuka.
2. **Saluran pengantara.** Situs-situs ini mudah diakses untuk adsorbat spesies dan ditemukan di ruang interior bundel antara nanotube individu.
3. **Alur eksternal.** Alur hadir di pinggiran tabung nano bundel dan permukaan luar dari tabung nano terluar, dimana dua tabung paralel yang berdekatan bertemu.
4. **Situs permukaan terbuka atau permukaan luar.** Situs permukaan luar sangat dapat diakses untuk adsorbat

(adsorpsi permukaan eksternal) dan ditemukan pada permukaan melengkung dari tabung nano individu di luar bundel tabung nano.

MWCNT terdiri dari beberapa SWCNT. SWCNT 1-D, seperti lembaran graphene (diameter 0,4 hingga 2 nm) digulung untuk membentuk MWCNT (diameter 2 hingga 100 nm) (Baughman, Zakhidov & de Heer 2002 ; Yang et al. 2010a). Secara umum, MWCNT dapat memiliki beberapa morfologi permukaan, seperti tabung berlubang, cangkir bertumpuk, dan filamen karbon (Allen, Kichambare & Star 2008 ; Delgado, Herranz & Martin 2008 ; Iijima 1991; Kiselev et al. 1998). Klasifikasi kation SWCNT dapat dilakukan berdasarkan vektor kiral [ $ch = na_1 + ma_2 = (n, m)$ ] dimana  $n$  dan  $m$  adalah bilangan bulat yang sesuai dengan dua vektor graphene (Avouris 2002). Berikut adalah beberapa kelas :

- Zigzag ( $m = 0$ )
- Armchair ( $n = m$ )
- Kiral ( $n \neq m$ )

Kelas dan vektor tertentu memberikan informasi tentang properti elektronik. Misalnya, jika  $n = m$ , maka nanotube adalah logam. Jadi, semua kursi berlengan ( $n = m$ ) nanotube adalah logam. Jika ( $n - m$ ) memberikan kelipatan tiga, maka tabung nano adalah semikonduktor dengan celah pita yang sangat kecil.

Tergantung pada diameter SWCNT, yang memiliki proporsionalitas terbalik dengan celah pita, SWCNT adalah semikonduktor yang baik dan memiliki karakteristik logam. Biasanya, MWCNT juga memiliki karakteristik yang sama dengan SWCNT karena efek silinder pada silinder yang berdekatan sangat kecil (Baughman et al. 2002; Charlier 2002). Namun, kurangnya kontrol pasti dari kiralitas untuk masing-masing nanocylinders menghasilkan MWCNT dengan SWCNT dari kiralitas yang berbeda; sehingga sifat logam yang mirip dengan grafit (turbostratik) dapat diamati (Cao 2004).

Graphene adalah lapisan atom karbon monoatomik yaitu  $sp^2$  hibridisasi (Geim &

Novoselov 2007). Sifat kelistrikan dalam transpor balistik elektron dapat dilacak ke pola 2-D (Novoselov et al. 2004). Graphene juga memiliki rasio permukaan-luas-volume yang besar, mekanisme transfer elektron yang cepat, kekuatan tarik, dan karakter elastis yang menarik (Park & Ruoff 2009; Rao et al. 2009; Yang et al. 2010a). Karakteristik penumpukan dimungkinkan dengan graphene; lapisan dapat bervariasi dari satu hingga banyak (hingga 10 lapisan), dan bahan yang dihasilkan sama-sama menarik. Meskipun sangat ringan, graphene memiliki kekuatan mekanik yang luar biasa, seperti kekuatan yang melekat pada kekuatan tarik akhir sekitar 130 GPa. Graphene juga mengandung sifat elastis, mampu mempertahankan ukuran awalnya setelah regangan. Lembaran grafena (dengan ketebalan antara 2 dan 8 nm) memiliki konstanta pegas di wilayah 1 sampai 5 N/m dan modulus Young (berbeda dengan grafit 3-D) 0,5 TPa. Nilai-nilai superlatif ini didasarkan pada prospek teoritis menggunakan graphene yang tidak memiliki

cacat dan tidak mengandung ketidaksempurnaan.

## **1.7 Contoh Modifikasi Karbon**

### **1.7.1 *Fungsionalisasi Karbon Nano***

Aktivasi atau fungsionalisasi karbon berstruktur nano, seperti CNT, dapat dicapai dengan beberapa metode. Misalnya, perlakuan oksidasi dapat digunakan untuk memasukkan gugus fungsi kimiawi, seperti gugus yang mengandung oksigen — karboksilat, hidroksil, dan sebagainya. Ini dapat dilakukan dengan menggunakan agen pengoksidasi, seperti asam nitrat, asam sulfat, campuran asam sulfat dan asam nitrat, kalium permanganat, asam sulfat dengan adanya kalium permanganat, hidrogen peroksida dengan adanya asam nitrat, hidrogen peroksida, ozon, atmosfer berbasis oksigen oleh plasma yang digabungkan secara induktif, atau dengan energi gelombang mikro dan air (Wang et al. 2010).

Pengobatan dengan agen pengoksidasi yang berbeda mungkin memperkenalkan kelompok fungsional yang berbeda pada permukaan CNT, termasuk gugus fungsi beroksigenasi alkohol, karboksilat, aldehida, keton, dan esterik. Lihat Gambar 1.19, yang menunjukkan bahwa gugus hidroksil (b) di tepi tabung nano bisa menjadi karakter fenolik. Oksigen dapat diganti dengan atom karbon tepi dalam tipe xanthene atau eter (d). Kelompok karboksil (a) mungkin memberi anhidrida karboksilat (e) jika mereka berdekatan. Selain itu, gugus karbonil mungkin mengembun menjadi gugus lakton (f) atau bentuk laktol (g) jika mereka berada di dekat gugus hidroksil atau gugus karboksil. Keberadaan gugus karbonil dapat diisolasi (c) atau diatur dalam struktur seperti kuinon (h). Kelompok (a, b, e, f, dan g) memiliki karakter asam lemah. Keasaman o-CNTs dapat ditentukan dengan metode titrasi asam-basa atau titrasi Boehm.

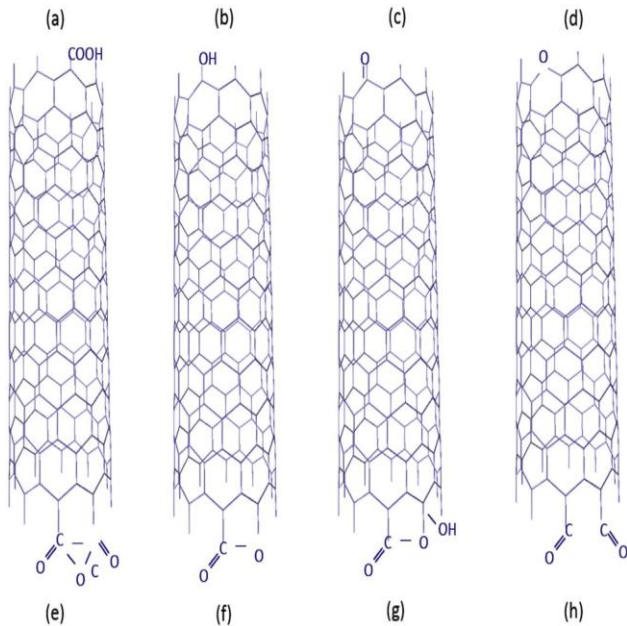
Metode pengolahan asam-basa adalah cara yang baik untuk menghilangkan kotoran berkarbon atau membersihkan permukaan



logam sementara perlakuan termal menyebabkan karbon grafit dan fullerene pendek menjadi pirolisis. Pengolahan asam pada nanotube tergantung pada jenis asam dan kondisi eksperimental pengobatan. Nanotube yang diolah dengan asam nonoksidasi, seperti asam klorida, mungkin memiliki sejumlah kecil nanosheet grafit yang mengandung fungsi oksigen. Oksidasi dengan asam nitrat di bawah refluks meningkatkan populasi dan pembentukan cacat pada nanotube karena pemendekan panjang. Kemurnian nanotube tergantung pada waktu pemaparan dari pengolahan asam. Ketika tabung terkena asam untuk waktu yang singkat, hanya logam yang larut, tetapi lebih lama.

Waktu eksposur, tabung kimiawi akan memotong fungsionalisasi dan memperkenalkan situs cacat baru di tabungnano. Perlakuan asam ringan lebih disukai menyerang tutup ujung dengan oksidasi minimal atau tanpa dinding samping. Perlakuan asam keras menyebabkan oksidasi di ujung dan di dinding samping tabungnano. Hal ini karena tutup ujung

tabung nano lebih reaktif dibandingkan dengan dinding samping karena fullerene hemispherical yang sangat melengkung seperti struktur tutup ujung. Selama reaksi, oksidan asam menyerang situs cacat aktif yang ada dan situs sempurna di dinding samping nanotube dan merusaknya untuk menginduksi situs cacat tambahan. Permukaan dengan berbagai cacat mampu menunjukkan reaktivitas permukaan yang relatif tinggi terhadap adsorpsi dan aktivasi adsorbat. Pengenalan cacat dalam jaringan karbon adalah cara yang menarik untuk menyesuaikan sifat intrinsiknya dan untuk membuat bahan nano potensial baru. Dari sudut pandang eksperimental, cukup sulit untuk mempelajari proses adsorpsi secara akurat di situs cacat permukaan padat.



Gambar 1.19 Struktur yang mungkin dari gugus yang mengandung oksigen pada permukaan tabung nano karbon.

Gugus karboksil (a); hidroksil (b); gugus karbonil (c); xanthene- atau tipe-eter (d); anhidrida karboksilat (e); dan gugus karbonil bisa memadat menjadi gugus lakton (f) atau membentuk laktol (g); struktur seperti kuinon (h).

Aktivasi nanotube tidak hanya penting untuk aktivasi bahan karbon tetapi juga diperlukan dalam sintesis nanokomposit berbasis karbon. Misalnya, sintesis nanotube karbon / oksida logam (CNT / MO) membutuhkan permukaan nanotube untuk memiliki kelompok fungsional terutama alkohol dan karboksilat yang dapat memfasilitasi pengikatan partikel nano ke dalam nanotube. Jika dibandingkan dengan metode lain, pengolahan nanotube dengan asam nitrat atau campuran asam sulfat dan asam nitrat dapat diharapkan terutama untuk mencangkokkan gugus fungsi karboksilat dan alkohol ke permukaan tabung nano. Perlu juga disebutkan bahwa kandungan gugus karboksilat dan alkoholik meningkat dengan bertambahnya waktu oksidasi.

### *1.7.2 Sintesis Lembaran Nano Grafena dari Grafit*

Grafena dapat dibuat dari grafit alam dengan metode Hummer yang dimodifikasi (Hummers & Offeman 1958). Singkatnya, 1g

grafit alam dicampur dengan 6g kalium permanganat. Campuran tersebut ditambahkan ke dalam campuran 135 mL: 15 mL asam sulfat dan fosfat pekat dalam penangas es untuk menjaga suhu di bawah 5°C. Bak mandi kemudian dibuang dan campuran yang dihasilkan diaduk selama 30 menit pada suhu sekitar 50°C. Hampir 200 mL air deionisasi ditambahkan ke dalam campuran, menyebabkan peningkatan suhu hingga sekitar 80°C. Setelah 12 jam, campuran didinginkan hingga suhu kamar. Campuran tersebut kemudian dituangkan ke dalam campuran 200 mL es dan 1 mL bak nitrogen hidrogen peroksida 30%. 30% hidrogen peroksida ditambahkan dengan tetes, sampai warna campuran berubah menjadi kuning cemerlang. Saat campuran masih hangat, padatan dicuci dan disentrifugasi dengan HCl (untuk menghilangkan ion logam), kemudian dicuci dengan akuades (untuk menghilangkan asam) dan ethanol secara berurutan. Padatan yang tersisa disaring di atas membran polytetrafluorethylene (PTFE) (0,45mm ukuran pori) menghasilkan kue filter kuning-coklat.

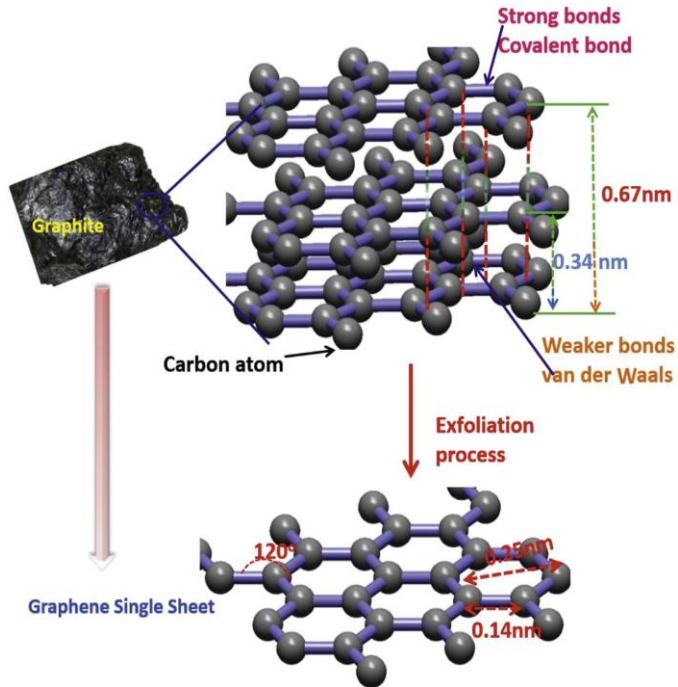
Saringan yang dihasilkan dari graphene beroksigen, yang bersifat hidrofilik, dikeringkan. Gambar 4.20 menggambarkan pengelupasan grafit menjadi nanosheet grafena.

## **1.8 Struktur Bawah**

Struktur memang menentukan sifat. Alotrop yang berbeda berdimensi rendah dapat dibentuk dari karbon, seperti graphene, CNT, dan C<sub>60</sub>. Keunggulan properti yang dipamerkan oleh CNT jika dibandingkan dengan bahan nano 1-D lainnya dapat ditelusuri ke struktur stereogenik khususnya. Banyak perhatian telah diarahkan ke CNT selama dua dekade terakhir karena sifat mekanik, termal, dan listrik unik yang mereka tunjukkan, bersama dengan aplikasi utama lainnya di banyak bidang sains dan teknologi (De Volder et al., 2013 ; McEuen, Fuhrer & Park 2002 ; Terrones 2003; Zhang et al. 2013).

Selama bertahun-tahun, karbon telah digunakan sebagai pendukung katalis yang digunakan untuk berbagai aplikasi dalam

industri kimia karena sifat permukaannya yang menarik. Orientasi lapisan graphene dapat bervariasi sehubungan dengan sumbu karbon nanofibers (CNF), memberikan morfologi berbeda yang membuat pori-pori berbeda untuk partikel nano katalis. Kertas karbon substrat dengan jaringan serat 3-D sesuai dalam sel bahan bakar dengan komposit silikoncarbon yang disimpan di samping jaringan serat pada elektroda. Karbon hitam dan biasanya, asetilen hitam, telah diselidiki secara mendalam secara elektrokimia (Kinoshita & Bett, 1973) dan memperoleh aplikasi di banyak bidang, termasuk katalisis, penyimpanan energi, dan teknologi sel bahan bakar (Zhang Q. et al. 2010 ). Interaksi yang efektif (spesies aktif reduksi oksidasi) disebabkan oleh luas permukaan karbon yang besar (ukuran partikel 1-50 nm, tersedia secara komersial).



GAMBAR 1.20 Diagram yang menampilkan pengelupasan grafit menjadi nanosheet grafena.

Meskipun karbon hitam tidak didefinisikan dengan baik secara struktural seperti CNT, bahan graphene, atau nano-onions, aktivitasnya dalam nanosensor berbasis karbon, nanokomposit polimer (penginderaan bentuk selektif), sel bahan bakar, dan penyimpanan energi sangat baik (Blanco-López et al. 2004; Iijima 1991 ; Loo, Bonanni & Pumera 2013 ;



Molina-Ontoria et al. 2013 ; Novoselov et al. 2004). Pemilihan substrat karbon nano yang benar sangat penting dalam elektrokatalisis dan sel bahan bakar, dan efeknya telah ditinjau secara kritis (Dribinskii, Tarasevich & Kazarinov 1989). Komposit bahan nano platinum-karbon telah menemukan aplikasi dalam sel bahan bakar yang dikarakterisasi oleh CO<sub>2</sub> pengurangan (Perathoner et al. 2007).

### **1.9 Struktur dengan Nanometals**

Karbon memiliki struktur teratur yang memberikan porositas yang baik bagi kerangka kerjanya. CNT dihiasi dengan partikel nano logam telah dilaporkan (Planeix et al. 2000). Namun, penggunaannya dapat dibatasi oleh kelarutannya yang buruk, sehingga nanokomposit logam yang difungsikan terbatas dan CNT dapat dicapai (Ebbesen et al. 1996). Tetapi peningkatan perkembangan kimia CNT memungkinkan persiapan bahan hibrid (logam dan CNT) dengan kinerja yang ditingkatkan (Ding, Tang & Star 2012 ; Li et al. 2011). Bahan

hybrid ini dapat berfungsi sebagai sensor kimia karena daya konduktif (listrik) yang tinggi dan sifat kimianya yang selektif. Sifat penting lainnya yang mereka miliki adalah luas permukaan yang cukup besar yang memberi mereka situs katalis yang baik dalam katalisis reaksi (Ding et al. 2012). Bahan nano berdimensi rendah kini dapat digunakan untuk aplikasi elektronik, sensor kimia, adsorpsi, dan lain sebagainya (Geim2009). Dalam perencanaan yang sama, partikel nano logam yang didukung graphene juga bekerja dengan baik ( Bai & Shen, 2012; Huang et al. 2012 ).

Interaksi logam-karbon memainkan peran penting dalam pertumbuhan katalitik CNT dan graphene melalui CVD, serta dalam mengendalikan struktur alotrop karbon ini dan, akibatnya, telah diselidiki secara intensif untuk menjelaskan mekanisme katalitik (Cheng & Guo, 2002; Ding et al. 2008; Edwards & Coleman 2013; Jourdain & Bichara 2013; Li et al. 2010 ; Mattevi, Kim & Chhowalla 2011 ; Seah, Chai & Mohamed 2014). Fe dan Cu adalah dua sistem logam yang menunjukkan interaksi berbeda dengan karbon

(Naidich 1981). Dengan orbit 3-D yang terisi sebagian, Fe menunjukkan afinitas tinggi terhadap karbon. Karbon memiliki kelarutan terbatas dalam Fe pada suhu tinggi (0,022% berat karbon dalam  $\alpha$ -Fe pada 727°C dan 2,14% karbon menurut beratnya  $\gamma$ -Fe di 1147°C) dan membentuk besi karbida metastabil ( $\text{Fe}_3\text{C}$ , 6.67% karbon menurut beratnya) dengan Fe (Jourdain & Bichara 2013; Mattevi et al. 2011).

Karena interaksinya yang kuat dengan karbon, Fe menjadi salah satu katalis pertama dan paling intensif digunakan untuk pertumbuhan CVD TPA. Sebaliknya, dengan orbit-d yang terisi penuh, Cu menunjukkan afinitas yang rendah terhadap karbon. Kelarutan karbon di Cu jauh lebih rendah daripada di Fe (~ 0,008% karbon dalam Cu menurut beratnya pada 1085°C), dan tidak ada pembentukan karbida (Jourdain & Bichara 2013; Mattevi et al. 2011). Karena interaksi Cu-C yang lemah, Cu pernah dianggap tidak sesuai untuk pertumbuhan CVD CNT (Deck & Vecchio 2006). Namun, gagasan ini tidak menghentikan eksplorasi penggunaan Cu sebagai katalis.

Bahkan telah dibuktikan bahwa Cu dapat mengkatalis pertumbuhan SWCNTs (Yoshida et al. 2009; Zhou et al. 2006) dan, selanjutnya, ini adalah katalis yang lebih baik untuk mengembangkan sistem SWCNT menggunakan kuarsa dan silikon sebagai substrat (Cui et al. 2010; Li et al. 2010). Dalam hal pertumbuhan CVD yang dikatalisis logam dari graphene, interaksi yang berbeda dengan karbon antara Fe dan Cu berbeda menghasilkan pembentukan beberapa lapisan graphene pada foil Fe (Xue et al. 2011) dan graphene monolayer pada foil Cu (Li et al. 2009). Dengan pembentukan metana, hidrogenasi karbon membalikkan reaksi pertumbuhan CVD CNT dan graphene, menggunakan metana sebagai sumber karbon. Telah dibuktikan bahwa Fe adalah katalis aktif dalam memproduksi metana dan dalam saluran etsa dalam grafit. Meskipun studi awal menunjukkan bahwa Cu tidak aktif dalam mengkatalisis hidrogenasi grafit, Cu kemudian ditemukan aktif dalam saluran etsa katalitik dalam grafit (Baker 1995; Baker & Chludzinski 1981).

Logam seri transisi adalah pilihan yang baik untuk menumbuhkan graphene atau CNT. Sistem logam-karbon dapat dibangun dengan melakukan penumbuhan dan penyambungan dalam satu langkah dengan logam yang sama. Namun, tantangan yang mendesak di sini adalah pembentukan lapisan oksida pada paparan partikel nano logam ke udara, karena ia menodai dan membentuk lapisan oksida. Pembentukan lapisan oksida sebagian besar disebabkan oleh rasio luas permukaan terhadap volume yang besar, yang berarti proses oksidasi yang lebih tinggi. Namun, proses oksidasi pada permukaan logam dapat dicegah dengan prosedur (Geim 2009). Penggunaan SEM menunjukkan bahwa porositas karbon sangat penting untuk sifat adsorptifnya. Gambar 4.21 menunjukkan gambar SEM dari struktur karbon yang berbeda, seperti karbon aktif (AC), CNT, dan graphene.

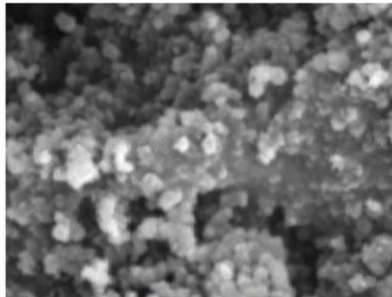
## **1.10 Struktur dengan Oksida Logam**

Permukaan kimia yang baik, struktur yang stabil, dan luas permukaan yang sangat besar adalah faktor-faktor yang memungkinkan sifat templating permukaan halus dari dukungan grafit (karbon nanosfer [CNS], CNT, dan grafena) dan dekorasi mereka dengan nanopartikel logam (Iwamoto & Grimblot, 1997). Komposit yang terbentuk menunjukkan peningkatan atau bahkan aktivitas sinergis dalam aplikasinya (Salem & Hamid 1997). Permukaan kimia komposit, bagaimanapun, tidak sepenuhnya ditetapkan dan masih terbuka untuk studi lebih lanjut.

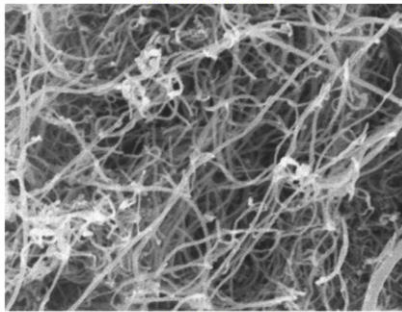
Komposit bahan nano karbon yang dibuat dengan mendekorasi karbon (grafena, SSP, dan CNT) dengan logam transisi (oksida atau garam) mendapat perhatian besar. Nanopartikel logam yang didukung karbon, misalnya, kobalt, besi, atau partikel nano berbasis nikel, telah dipastikan aktif secara katalitik untuk reaksi reduksi oksigen; hal ini disebabkan oleh sifat logam transisi —partikel nano oksida (Stephanie

et al. 2010). Konfirmasi dari aktivitas besar ini ditunjukkan pada aktivitas kobalt porfirin yang lebih rendah ketika diadsorpsi pada karbon yang tidak dimodifikasi. Terkadang aktivitas sinergis diamati (Salem & Hamid 1997).

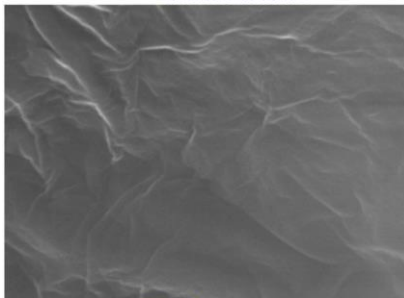
Dalam penyelidikan potensi bahan karbon aktif, telah ditemukan sebagai adsorben yang efektif untuk berbagai aplikasi. Bahan ini dapat dibuat dengan mengaktifkan karbon yang dibuat dari kokas minyak bumi dengan KOH. Agen pengoksidasi, seperti  $\text{HNO}_3$  dan  $\text{H}_2\text{O}_2$ , juga digunakan untuk lebih meningkatkan daya serap karbon aktif yang tersedia secara komersial, yaitu kemudian dipanaskan. Oksidator ini membantu pelepasan CO (600-800°C) di permukaan karbon, yang dengan demikian meningkatkan daya absorpsi.



**Activated carbon**



**Carbon nanotube**



**Graphene**

GAMBAR 1.21 Pemindaian gambar mikroskop elektron (SEM) karbon berstruktur nano karbon aktif, nanotube karbon, dan graphene.



## **1.11 Karakterisasi Bahan Nano**

Karakterisasi bahan nano dapat dilakukan dengan menggunakan teknik yang berbeda, termasuk difraksi sinar-X (XRD), mikroskop elektron pemindai emisi lapangan (FESEM), mikroskop elektron transmisi resolusi tinggi (HRTEM), spektroskopi sinar-X dispersif energi (EDX), Spektroskopi fotoelektron sinar-X (XPS), dan spektroskopi inframerah transformasi Fourier (FTIR), untuk menjelaskan morfologi komposit, fasa kristal, dan ukuran rata-rata. Morfologi komposit dapat dikarakterisasi dengan scanning electron microscope (SEM), atomic-force microscopy (AFM), dan transmission electron microscopy (TEM). Adanya gugus fungsi pada permukaan tabungnano dapat dilakukan dengan FTIR, spektroskopi Raman, XPS, dan EDX. Stabilitas termal dapat dipelajari dengan thermogravimeter (TGA). Luas permukaan, porositas, ukuran pori dan distribusi pori dapat

dievaluasi dengan penganalisis fisisorpsi dan kemisorpsi. Analisis suhu terprogram desorpsi (TPD) menentukan jumlah, jenis dan kekuatan situs aktif yang tersedia di permukaan bahan nano dengan mengukur jumlah gas yang diserap pada berbagai suhu. Jika terdapat beberapa bahan aktif, gas tersebut akan terdesorpsi pada suhu yang berbeda. Reduksi terprogram suhu (TPR) menentukan jumlah spesies logam yang dapat direduksi yang ada dalam material nano dan suhu di mana reduksi terjadi. Ini dapat dilakukan dengan mengukur jumlah gas analisis (seperti hidrogen) yang bereaksi dengan katalis pada temperatur yang berbeda. Oksidasi terprogram suhu (TPO) memberikan sejauh mana bahan nano dapat teroksidasi kembali.

Analisis suhu terprogram desorpsi (TPD) menentukan jumlah, jenis dan kekuatan situs aktif yang tersedia di permukaan nanomaterial dengan mengukur jumlah gas yang diserap pada berbagai suhu. Jika terdapat beberapa bahan aktif, gas tersebut akan terdesorpsi pada suhu yang berbeda. Reduksi terprogram suhu (TPR) menentukan jumlah spesies logam yang dapat

direduksi yang ada dalam bahan nano dan suhu di mana reduksi terjadi. Ini dapat dilakukan dengan mengukur jumlah gas analisis (seperti hidrogen) yang bereaksi dengan katalis pada temperatur yang berbeda. Oksidasi terprogram suhu (TPO) memberikan sejauh mana bahan nano dapat teroksidasi kembali. Analisis suhu terprogram desorpsi (TPD) menentukan jumlah, jenis dan kekuatan situs aktif yang tersedia di permukaan bahan nano dengan mengukur jumlah gas yang diserap pada berbagai suhu. Jika terdapat beberapa bahan aktif, gas tersebut akan terdesorpsi pada suhu yang berbeda. Reduksi program suhu (TPR) menentukan jumlah spesies logam yang dapat direduksi yang ada dalam bahan nano.

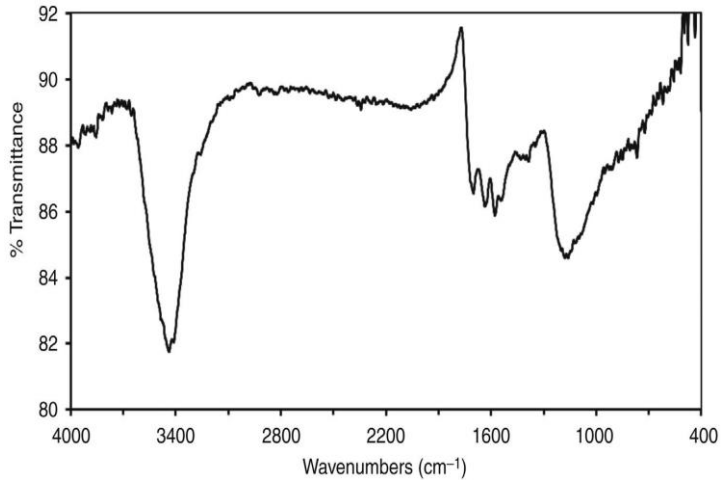
#### *1.11.1 Karakterisasi Morfologi*

Morfologi dan struktur CNT dicirikan oleh TEM dan FESEM. Kotoran dan cacat, seperti bahan berkarbon, lapisan karbon amorf, dan partikel katalis diamati sebagai titik hitam di dalam tubuh tabung nano atau di

permukaannya. TEM memberikan resolusi yang cukup untuk distribusi panjang dan diameter tabung nano dan bukaan ujung tabung nano. TEM dan SEM dapat memungkinkan pengamatan kerusakan pada permukaan CNT setelah perlakuan kimia terjadi dan dapat menunjukkan adanya bahan yang berbeda di sekitar tabung nano, jika ada. Pengukuran EDX digunakan untuk representasi kuantitatif dari komponen dalam sampel CNT. Setelah proses oksidasi CNT, diharapkan EDX memantulkan lebih banyak oksigen pada sampel CNT sebagai hasil pencangkakan gugus fungsi baru yang mengandung oksigen.

### *1.11.2 Karakterisasi Struktural*

FTIR digunakan untuk menganalisis ikatan kimia dan jenis gugus fungsi yang dicangkakkan ke nanotube. Penerapan FTIR dalam studi kimia permukaan nanotube dapat memberikan sarana langsung untuk mengamati interaksi yang terjadi di permukaan selama adsorpsi dan untuk menentukan struktur



GAMBAR 1.22 Spektrum spektroskopi infra merah transformasi Fourier (FTIR) dari tabung nano karbon berlapis banyak (MWCNTs) difungsikan dengan gugus yang mengandung oksigen (o-MWCNTs).

spesies yang teradsorpsi. Spektrum FTIR dari MWCNT yang difungsikan dengan gugus yang mengandung oksigen (o-MWCNT) menunjukkan berbagai pita karakteristik. Contoh spektra FTIR dari o-MWCNT ditunjukkan di Gambar 1.22 . Spektrum

menunjukkan puncak karakteristik pada  $1582\text{ cm}^{-1}$  yang dapat diberikan ke ikatan  $C = C$  di MWCNT. Band sekitar  $1160\text{ cm}^{-1}$ , ditugaskan ke obligasi CC. Karakteristik puncak karbonil pada  $1638\text{ cm}^{-1}$  ditugaskan ke gugus karbonil dari kuinin atau struktur cincin. Spektrum tersebut juga menunjukkan puncak karakteristik karboksilat pada  $1710\text{ cm}^{-1}$ .

### **1.12 Sintesis Nanotube Karbon Multiwalled Komposit Nano Alumina Dengan Metode Basah**

MWCNT-alumina komposit nano merupakan komposit yang terdiri dari MWCNT yang dimodifikasi dengan partikel nano alumina, yang dihubungkan ke permukaan tabung nano dengan membuat gugus yang mengandung oksigen pada permukaan tabung nano.

#### **Metode 1**

Metode 1 menjelaskan prosedur persiapan khas dari komposit nano MWCNT – alumina (Saleh & Gupta 2012b) dan dapat diatasi dalam langkah-langkah berikut :

- MWCNT pertama kali difungsikan dengan gugus yang mengandung oksigen sebagai dibahas sebelumnya untuk mendapatkan o-MWCNT.
- Kemudian, 1 g dari o-MWCNT didispersikan ke dalam air deionisasi dengan sonikasi dan diaduk secara magnetis untuk mendapatkan dispersi yang seragam.
- Kemudian 2,5 g aluminium nitrat dilarutkan dengan benar dalam air deionisasi dan larutan ditambahkan dalam tetes ke dalam o-MWCNT yang terdispersi.
- Kemudian larutan amonia 5% ditambahkan ke dalam suspensi dengan

pengadukan yang kuat sampai nilai pH mencapai kira-kira 9.

- Setelah itu, campuran diaduk selama 6 jam.
- Suspensi disaring dan dicuci dengan air suling beberapa kali. Suspensi dikeringkan pada suhu  $110^{\circ}\text{C}$ , dilanjutkan dengan pengolahan hidrotermal selama 3 jam.
- Komposit nano yang dihasilkan dapat dikarakterisasi dengan TEM, XRD, FTIR, dan spektroskopi ultraviolet-visible (UV-Vis). Komposisi unsur dari bahan nanodianalisis dengan EDX.

## **Metode 2**

Dalam metode 2, sekitar 5,0 g dari o-MWCNT didispersikan menjadi deionisasi air. Kemudian, 8,9 g  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  ditambahkan, dan campuran diaduk secara elektromagnetik selama 2 jam. Kemudian larutan tersebut diuapkan pada suhu  $100^{\circ}\text{C}$  hingga menyerupai spons bahan



diproduksi. Akhirnya, sampel kering dipanaskan dalam perahu kuarsa pada suhu 500°C selama 2 jam dalam tungku tabung dalam atmosfer nitrogen. Rasio MW-CNT terhadap alumina didasarkan pada berat total CNT dan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Shuguang et al. 2002).

### **Metode 3**

Dalam metode 3, MWCNT dapat dimodifikasi dengan polivinil alkohol untuk menghasilkan lebih banyak gugus fungsi pada lapisan grafit permukaan MWCNT (Yang, Deng & Hu 2009). Prosedurnya dapat diringkas sebagai berikut :

- 1.0 g MWCNT yang dimurnikan pertama didispersikan dalam 100 mL larutan berair polivinil alkohol (2,5% berat) selama 6 jam.
- Suspensi disaring, dicuci dengan air suling beberapa kali untuk menghilangkan sisa polivinil alkohol, dan dikeringkan pada 60 ° C dalam vakum selama sekitar 12 jam.
- Kemudian 0,5 g MWCNT yang dimodifikasi didispersikan ke dalam

larutan 100 mL aluminium nitrat (berat 10%) dengan perlakuan ultrasonik.

- Larutan amonia dengan konsentrasi 2,5% berat ditambahkan tetes demi tetes ke dalam suspensi dengan pengadukan kuat hingga nilai pH mencapai 9,5.
- Campuran diaduk selama 1 jam.
- Produk hitam yang tidak larut disaring, dicuci dengan air suling, dan dikeringkan pada suhu 60°C dalam ruang hampa selama 12 jam.
- Akhirnya, produk yang diendapkan dipanaskan dalam atmosfer nitrogen dari suhu kamar hingga 500°C selama 2 jam untuk mendapatkan komposit nano.

### **1.13 Sintesis Komposit Graphene Nanosheet - Alumina dengan Spark Plasma Sintering**

Dalam contoh ini, graphene yang dibuat dengan metode yang dibahas sebelumnya dalam bab ini didispersi dalam air dan etanol. Langkah-langkah berikut (Wang et al. 2011)

dapat digunakan untuk menyiapkan komposit graphene nanosheet – alumina :

- Pertama, 20 g bubuk alumina, ukuran rata-rata 70 nm, ditambahkan ke dalam 100 mL air dan ultrasonikasi selama 30 menit.
- Kemudian 1000 mL suspensi graphene (0,5 mg/mL) ditambahkan ke dalam suspensi alumina dengan pengadukan mekanis.
- Hydrazine monohydrate digunakan untuk reduksi pada 60°C selama 24 jam. Kemudian serbuk yang dihasilkan dipress panas dalam ruang hampa dengan percikan plasma sintering pada suhu 1300°C dengan laju pemanasan 100°C / menit, di bawah tekanan 50 MPa dalam atmosfer argon selama 3 menit, untuk mendapatkan 2% berat grafena- komposit alumina.

### **1.14 Sintesis Grafena Dihiasi Nanopartikel Perak**

Dalam contoh ini, graphene yang disiapkan dengan metode yang dibahas sebelumnya dalam bab ini dapat digunakan. Untuk persiapan graphene berhias perak, langkah-langkah berikut (Shao et al. 2015) dapat diikuti :

- Suspensi graphene yang homogen (2 mg/mL) didispersikan ke dalam sekitar 20 mL air deionisasi dan diolah dengan ultrasonikasi pada kekuatan supersonik 500 W selama 5 menit di bawah penangas air es.
- Jumlah perak nitrat yang diinginkan (rasio dapat dihitung untuk prekursor, yaitu grafena dan perak nitrat) ditambahkan ke dalam suspensi graphene dan dipanaskan hingga 80°C.
- Kemudian 1 mM glukosa dan 4% pati dalam 10 mL suspensi graphene encer lainnya dipanaskan hingga 80°C.

Campuran terakhir harus ditambahkan secara perlahan ke dalam campuran sebelumnya dengan pengadukan yang kuat dan disimpan pada 80°C selama 4 jam untuk reduksi sempurna.

- Warna campuran reaksi berubah dari coklat tua menjadi abu-abu dan akhirnya hijau tua.
- Komposit nano GO-Ag hasil sintesis dapat disentrifugasi pada 10.000 rpm selama 10 menit dan berulang kali dicuci tiga kali menggunakan air deionisasi dan dikeringkan pada 70°C selama 12 jam untuk mendapatkan komposit nano.

Untuk pembuatan graphene-silver, graphene dapat dimodifikasi dengan berbagai reagen, seperti polyoxyethylene bis (amine) (PEG) (Chen et al. 2015). Langkah-langkah berikut dapat diikuti sebagai panduan untuk modifikasi graphene oleh PEG :

- Graphene oxide didistribusikan dalam air ultra murni untuk mendapatkan larutan 1 mg/mL.

- Untuk mendapatkan larutan terdispersi yang stabil, larutan grafena oksida 50 mL disonikasi (KQ218, 60W) dalam penangas air.
- Kemudian 50 mg PEG ditambahkan ke larutan terdispersi.
- Untuk penggantian amina primer untuk menghasilkan ikatan amida, 100 mg 1-etil-3-(3-dimetilaminaopropil) karbodiimida hidroklorida digunakan sebagai zat pengaktif karboksil.
- Kemudian 200 mg N-hidroksisuksinimida ditambahkan ke larutan terdispersi graphene sebagai reagen pengaktif.
- Nilai pH campuran kemudian disesuaikan menjadi 5 hingga 6.
- Campuran diaduk 12 jam pada 25°C; larutan akhir disentrifugasi pada sekitar 6000 rpm.
- Supernatan dibuang, dan bahan G-PEG yang terkumpul dikeringkan-beku selama 12 jam dalam freeze dryer.

Untuk pembuatan graphene-PEG-perak, perak nitrat direduksi oleh natrium sitrat atau natrium borohidrida dengan adanya suspensi G-PEG. Langkah-langkah berikut dapat diikuti :

- G-PEG dilarutkan dalam akuades sampai 1 mg / mL.
- Saat pencampuran, 10 mg perak nitrat ditambahkan.
- Larutan reaksi dipanaskan hingga titik didih.
- Sekitar 10 mg natrium sitrat ditambahkan ke campuran reaksi dan direbus di bawah refluks selama 1 jam.
- Campuran tersebut didinginkan hingga suhu kamar untuk mendapatkan G-PEG - Ag.

### **1.15 Bahan Nano Untuk Pengobatan Air**

Adsorpsi polutan dari larutan air ke berbagai jenis adsorben, seperti karbon aktif, produk sampingan pertanian, mineral, polimer,

dan oksida logam, telah banyak diteliti oleh para ilmuwan. Sorben yang efisien dengan kapasitas tinggi dan kecepatan adsorpsi yang cepat harus memiliki dua karakteristik utama: (1) gugus fungsi dan (2) luas permukaan yang besar. Kemajuan dalam nanoteknologi menawarkan peluang lompatan untuk meningkatkan sistem pasokan air generasi mendatang. Partikel nano dan komposit nano memiliki potensi besar dalam memajukan pengolahan air dan air limbah untuk meningkatkan efisiensi dan menambah pasokan air melalui penggunaan sumber air non-konvensional yang aman. Proses yang sangat efisien, modular, dan multifungsi yang dimungkinkan oleh nanoteknologi diprediksi akan menghasilkan air yang berkinerja tinggi dan terjangkau, dan operasi pengolahan air limbah kurang bergantung pada infrastruktur besar. Pengolahan air limbah dan air berkemampuan nanoteknologi diharapkan dapat mengatasi tantangan yang dihadapi oleh teknologi pengolahan yang ada dan memberikan kemampuan pengolahan baru yang memungkinkan pemanfaatan ekonomi dari



sumber air non-konvensional untuk memperluas pasokan air.

Nanomaterial terlibat dalam berbagai aplikasi terhadap pengolahan air, termasuk adsorpsi, proses membran, degradasi fotokatalitik polutan, desinfeksi dan pengendalian mikroba, dan penginderaan dan pemantauan polutan. Pada bagian berikut, kita akan membahas keterlibatan nanomaterial dalam aplikasi berbasis proses adsorpsi dan membran.

### **1.16 Bahan Nano dalam Adsorpsi**

Adsorpsi adalah proses dimana zat padat disebut adsorben, digunakan untuk menghilangkan zat terlarut — zat terlarut, disebut adsorbat — Dari air. Ini adalah proses perpindahan massa adsorbat yang ada dalam fasa fluida ke permukaan berpori dari fasa padat melalui tarikan antarmolekul yang membentuk film adsorbat pada permukaan adsorben. Karena fraksi atom yang besar di permukaan dan energi permukaan bahan nano ekstra, atom

permukaannya lebih reaktif dan dapat menarik lebih banyak adsorbat. Bahan nano menunjukkan jumlah atom yang sangat besar dengan morfologi variabel dengan kemampuan untuk berfungsi sebagai adsorben untuk spesi kimia dalam reduksi energi bebas sistem. Bahan nano menawarkan peningkatan signifikan dalam efisiensi adsorpsi, kapasitas adsorpsi yang lebih tinggi, dan kinetika yang lebih cepat karena :

- Luas permukaan spesifik yang sangat tinggi (efek skala nano dikaitkan dengan perubahan struktur permukaan yang menciptakan situs adsorpsi baru)
- Situs penyerapan terkait dan sejumlah besar lokasi reaksi permukaan, seperti sudut, tepi, dan kekosongan (misalnya, sebagai ukuran partikel nanomagnetit menurun dari 300 menjadi 11 nm, kapasitas adsorpsi arsen meningkat lebih dari 100 kali [ Yean et al. 2005])
- Jarak difusi intrapartikel yang pendek

- Ukuran pori yang merdu dan sifat kimiawi permukaan

Bahan nano sebagai adsorben dapat diklasifikasikan untuk kesederhanaan nanoadsorbents berbasis tometal, nanoadsorbents berbasis karbon, dan nanoadsorbents polimerik.

### **1.17 Nanoadsorbents Berbasis Logam Dan Logam Oksida**

Beberapa logam, oksida logam, dan nanopartikel magnetik dapat digunakan sebagai adsorben untuk logam berat dan penghilang polutan organik dalam pengolahan air. Contohnya adalah alumina, silika, oksida besi, dan titania, yang merupakan adsorben dan radionuklida berbiaya rendah yang efektif. Adsorpsi dikendalikan oleh kompleksasi antara logam terlarut dan oksigen dalam oksida logam (Koeppenkastrop & Decarlo 1993). Ini termasuk (1) adsorpsi cepat ion logam pada permukaan luar, diikuti oleh (2) difusi intrapartikel pembatas laju di sepanjang dinding mikropori (Trivedi dan Axe, 2000).

Metal okside bahan nano menjanjikan untuk menghilangkan berbagai berat logam, seperti arsenik, timbal, merkuri, tembaga, kadmium, kromium, nikel, dan telah ditunjukkan potensi besar untuk mengalahkan adsorben komersial (Sharma et al. 2009). Misalnya, partikel nano magnetit dan titania telah menunjukkan kinerja adsorpsi arsenik yang lebih unggul dari karbon aktif (Deliyanni dkk. 2003; Mayo et al. 2007).

Partikel nano oksida logam dapat digunakan untuk meningkatkan efisiensi karbon aktif. Dengan demikian, partikel nano oksida logam dapat diresapi ke kerangka karbon aktif atau bahan berpori lainnya untuk menghilangkan logam berat secara bersamaan, seperti arsen dan kontaminan organik, untuk aplikasi, seperti tempat penggunaan (Hristovski et al. 2009). Kristal nano oksida logam dapat dikompresi menjadi pelet berpori tanpa mengorbankan luas permukaannya secara signifikan ketika tekanan sedang diterapkan (Lucas et al. 2001).

### **1.18 Bahan Nano Karbon sebagai Adsorben**

Bahan nano berbasis karbon telah diusulkan sebagai dasar untuk mengembangkan teknologi baru untuk proses membran yang ditingkatkan dengan bahan nano, adsorben, dan permukaan tahan biofilm. CNT telah menunjukkan efisiensi yang lebih tinggi dengan kinetika yang lebih cepat daripada karbon aktif dalam adsorpsi logam berat dan polutan organik dari perairan. Gugus fungsi permukaan seperti karboksil, hidroksil, dan fenol, nanotube adalah situs adsorpsi utama untuk ion logam, terutama melalui tarikan elektrostatik dan ikatan kimia (Rao, Lu & Su 2007). Hasilnya, oksidasi permukaan dapat secara signifikan meningkatkan kapasitas adsorpsi dari tabung nano.

CNTs mengandung sejumlah besar mikropori yang tidak dapat diakses oleh molekul organik besar, seperti banyak antibiotik, hidrokarbon, dan obat-obatan (Ji et al. 2009; Pan & Xing 2008). Oleh karena itu, CNTs memiliki

kapasitas adsorpsi yang jauh lebih tinggi untuk beberapa molekul organik yang besar karena pori-porinya yang lebih besar dalam bundel dan tempat penyerapan yang lebih mudah diakses.

Grafena dan oksida grafit, yang diproduksi dengan pengelupasan grafit dengan asam kuat dan pengoksidasi, berpotensi menjadi adsorben berbiaya rendah dengan sifat yang menjanjikan seperti (1) luas permukaan spesifik yang tinggi, (2) situs adsorpsi yang dapat dinilai, (3) lokasi permukaan kontaminan yang beragam interaksi, dan (4) kimia permukaan merdu. Impregnasi adsorben komersial dengan graphene juga dapat menjadi cara untuk meningkatkan kapasitas adsorpsi. Misalnya, butiran pasir yang dilapisi dengan oksida grafit efisien dalam menghilangkan ion merkuri dan molekul pewarna besar seperti Rhodamin B (Gao et al. 2011).

Adsorpsi senyawa organik, seperti pewarna ke CNTs dan komposit berbasis CNTs, telah mendapat perhatian besar untuk aplikasi lingkungan dari CNTs dalam pengolahan air.

Kapasitas adsorpsi polutan organik bergantung pada lima hal berikut.

1. Sifat alami dan fisik karbon berstruktur nano merupakan konsekuensi.
2. Jenis proses aktivasi penting. Kapasitas adsorpsi CNTs dapat meningkat setelah fungsionalisasi atau perawatan dengan asam atau zat pengoksidasi. Fungsionalisasi permukaan CNTs meningkatkan dispersinya dalam larutan air dan mengurangi pembentukan agregat. CNTs yang difungsionalisasi bersifat hidrofilik, menghasilkan afinitas yang tinggi untuk adsorpsi spesies ionik dari larutan berair karena adanya gugus fungsi yang mengandung oksigen di permukaan. Misalnya, CNTs teroksidasi digunakan untuk menghilangkan tiga pewarna azo — merah Kongo langsung, HE4BD hijau reaktif, dan pewarna MR kuning keemasan (Mishra, Arockiadoss & Ramaprabhu 2010). MWCNT murni dimurnikan dengan oksidasi udara diikuti

dengan perlakuan asam untuk menghilangkan karbon amorf dan kotoran katalitik. MWCNT yang dimurnikan selanjutnya difungsikan untuk membuatnya menjadi hidrofilik dengan mengaduk MWCNT dalam asam nitrat pekat (16 M) selama 2 jam. Kapasitas adsorpsi maksimum 148, 152, dan 141 mg/g diperoleh untuk pewarna merah Kongo langsung, hijau reaktif HE4BD, dan pewarna MR kuning keemasan.

3. Kemungkinan terjadinya efek pengayakan molekuler (pengaruh diameter dan volume pori rata-rata). Sebagai contoh, SWCNT menunjukkan kapasitas adsorpsi yang lebih tinggi untuk biru reaktif 4 daripada MWCNT karena luas permukaan spesifik dan volume pori total SWCNT adalah 114% dan 92% lebih tinggi daripada MWCNT. SWCNT tidak memiliki beberapa struktur lapisan atom seperti MWCNT, yang membutuhkan lebih banyak energi untuk difusi adsorbat dan



dengan demikian, menyebabkan laju adsorpsi lebih lambat (MacHado et al. 2012).

4. Sifat adsorbat juga memainkan peran penting dalam adsorpsi. Hal ini menunjukkan bahwa proses adsorpsi mengikuti kinetika (orde satu semu, orde dua semu), endotermik atau eksotermik, dan spontan atau nonspontan melalui proses fisisorpsi atau proses kemisorpsi. Sifat adsorbat memainkan peran kunci dalam menentukan jenis interaksi, seperti elektrostatis, hidrofobik, efek dan interaksi  $\pi - \pi$ .
5. Kondisi eksperimental, seperti waktu kontak, dosis, suhu, nilai pH, dan konsentrasi awal polutan di perairan, semuanya berperan.

### **1.19 Nanoadsorbents Polimer**

Partikel nano yang digabungkan dengan polimer digunakan sebagai adsorben untuk

menghilangkan polutan, logam berat beracun, dan senyawa organik dari air dan air limbah. Aplikasi bahan nano karbon grafit, seperti CNT dan graphene oxide, dalam teknologi pengolahan air telah meningkat dalam beberapa tahun terakhir karena sifatnya yang menjanjikan. Namun, pemisahan bahan nano karbon dari larutan air sangat sulit karena ukurannya yang lebih kecil dan sifat agregasi yang tinggi. Salah satu cara untuk mengatasi masalah tersebut adalah dengan membuat komposit bahan nano karbon dengan polimer. Bahan tersebut bertindak sebagai matriks stabil untuk CNTs.

Contohnya adalah nanokomposit CNT-kitosan sebagai adsorben. Kitosan merupakan salah satu adsorben terbaik untuk menghilangkan zat warna karena memiliki beberapa gugus fungsi, biokompatibilitas, dan kemampuan terurai secara hayati. Namun, kekuatan mekaniknya yang rendah membatasi aplikasi komersialnya. Impregnasi manik-manik hidrogel kitosan dengan CNTs menghasilkan kekuatan mekanik yang meningkat secara signifikan. CNTs

membantu meningkatkan kekuatan mekanik kitosan, menggabungkan kitosan mengurangi biaya CNTs untuk adsorpsi, dan komposit yang dihasilkan memecahkan masalah pemisahan CNT dari media berair. Impregnasi 0,05 wt% cetyltrimethylammonium bromide meningkatkan kapasitas adsorpsi maksimum manik-manik kitosan. Perbedaan kecil dalam kapasitas adsorpsi maksimum manik-manik kitosan-CNT (450,4 mg/g) dan manik-manik kitosan-cetyltrimethylammonium bromide (433.12mg/g) menunjukkan bahwa molekul cetyltrimethylammonium bromide memainkan peran penting dalam meningkatkan kinerja adsorpsi kedua jenis manik-manik. Namun, kapasitas adsorpsi maksimum yang lebih tinggi dari manik-manik kitosan-CNT dibandingkan manik-manik kitosan-cetyltrimethylammonium bromide menunjukkan bahwa CNT dalam manik-manik tersebut adalah agen adsorpsi polutan penyebab. Karya ini menunjukkan bahwa surfaktan memainkan peran penting dalam

menghilangkan zat warna ( Deng et al. 2012; Gupta et al. 2013).

Contoh lain adalah penggunaan CNT-selulosa sebagai adsorben. Penghilangan biru metilen ke manik-manik CNT-selulosa jenis tentakel welan gum yang dicangkokkan telah diselidiki ( Deng et al. 2012 ). Adsorpsi maksimum zat warna biru metilen diamati pada pH 5 dan 150 menit. Studi isoterm adsorpsi menunjukkan adsorpsi lapisan tunggal pada konsentrasi yang lebih tinggi dan adsorpsi multilayer pada konsentrasi yang lebih rendah. Kapasitas adsorpsi kesetimbangan ke adsorben ditentukan menjadi 302,1 mg/g pada pH 6 dari model Sips. Kinetika orde satu semu memberikan hasil pas terbaik dibandingkan dengan orde dua semu. Dari hasil penelitian, terbukti bahwa gugus karboksilat pada adsorben berperan penting dalam penghilangan zat warna biru metilen yang terionisasi menjadi  $-COO^-$  pada pH yang lebih tinggi dan berikatan dengan biru metilen melalui gaya elektrostatik.

CNTs telah digunakan sebagai pengisi yang menjanjikan untuk persiapan komposit nano berbasis CNTs karena sifat adsorpsi, mekanik, listrik, dan termalnya yang sangat baik. Komposit berbasis CNTs diharapkan menjadi adsorben yang sangat baik karena CNTs tidak hanya menyediakan situs aktif tambahan, tetapi juga luas permukaan yang lebih besar, yang pada gilirannya menjadikannya sebagai penyerap yang lebih baik daripada bahan induknya. Selain itu, bahan komposit nano, yang terdiri dari molekul polimer dan mineral alami atau berlapis, seperti lempung, dapat digunakan untuk menghilangkan organik dan logam berat.

Sebaliknya, dendrimer, yang merupakan adsorben khusus, mampu menghilangkan bahan organik dan logam berat. Cangkang interiornya dapat bersifat hidrofobik untuk penyerapan senyawa organik sedangkan cabang luarnya dapat disesuaikan (diakhiri hidrosil atau amina) untuk adsorpsi logam berat beracun. Adsorpsi dapat didasarkan pada kompleksasi, interaksi elektrostatis, efek hidrofobik, dan

ikatan hidrogen (Crooks et al. 2001). Sistem ultrafiltrasi dendrimer dirancang untuk memulihkan ion logam dari larutan encer (Diallo et al. 2005).

### Bahan Nano dalam Proses Membran

Penggabungan bahan nano fungsional ke dalam membran menawarkan peluang yang menjanjikan untuk meningkatkan kinerja membran, termasuk :

- Resistensi pelanggaran
- Permeabilitas dan kualitas permeate
- Stabilitas mekanis dan termal
- Pembersihan sendiri melalui fungsi bahan yang menargetkan degradasi kontaminan (misalnya, partikel nano oksida logam, seperti titania, memiliki sifat katalitik, seperti oksidasi kimiawi, yang dapat mengurangi pengotoran membran dan menyediakan fungsi oksidatif bawaan)

Kualitas permeate harus ditingkatkan karena:

- Dekomposisi senyawa organik pada permukaan membran katalitik melalui oksidasi kimiawi oleh partikel nano, seperti titania dan tungsten oksida.
- Inaktivasi bakteri dan virus dengan memasukkan bahan antibakteri, seperti partikel nano perak, bahan nano berbasis perak-karbon, dan perak-fullerene, ke dalam matriks polimer membran (Chae et al. 2009 ; Verweji, Schillo & Li 2007). Penggabungan partikel perak nano dianggap sebagai solusi dalam mengurangi efek destruktif yang disebabkan oleh pertumbuhan bakteri di sumber air, karena bahan nano perak tidak bersifat alergi dan tidak beracun bagi jaringan hidup mamalia serta ramah lingkungan. Efek antibakteri dari partikel nano perak tahan lama dan cara pelepasannya dapat dikontrol dengan baik dibandingkan dengan ion perak.

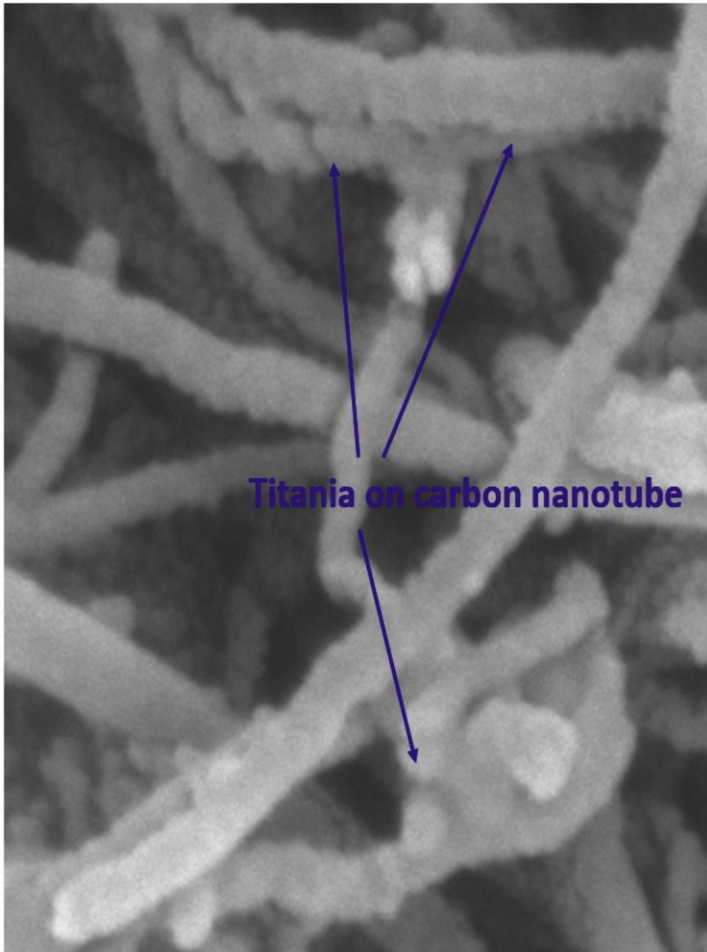
Ketersediaan berbagai jenis partikel nano dan peningkatan pengetahuan tentang integrasi partikel dalam struktur membran telah membuka wawasan baru dalam pengembangan membran fungsional untuk mengontrol fouling membran. Strategi baru menggunakan berbagai partikel nano telah dieksplorasi untuk pembuatan bahan membran dengan kinerja yang meningkat secara signifikan. Untuk membran polimerik, partikel nano digunakan sebagai aditif dalam prosedur sintesis atau dihasilkan secara *in situ*. Di antara partikel nano, berikut ini yang disorot sebagai contoh :

- Partikel nano Titania telah menarik minat yang besar karena hidrofilisitas super dan perilaku fotokatalitik yang luar biasa dengan mekanisme yang mapan (Saleh & Gupta 2012c; Zhang et al. 2012). Seperti yang digambarkan dalam Gambar 4.23 , SEM menunjukkan node titania di CNTs. Mekanisme fotodegradasi oleh CNTs yang dibebani titania ditunjukkan pada Gambar 4.24 . Partikel nano titania yang

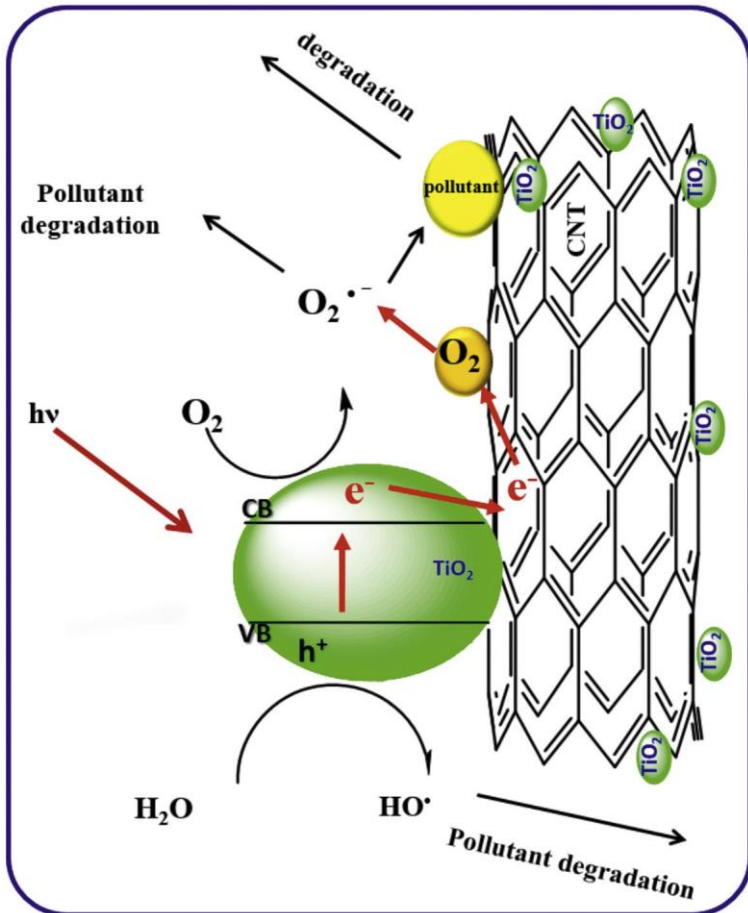


tertanam (1) meningkatkan hidrofilitas komposit nano untuk meningkatkan fluks dan (2) meningkatkan kemampuan membunuh bakteri dan mengurangi masalah pengotoran.

- Oksida logam anorganik stabil lainnya adalah partikel nano alumina itu umumnya tidak mahal, tidak beracun, dan tahan terhadap bahan pembersih kimia (Maximous et al. 2010).



GAMBAR 1.23 Gambar pemindaian mikroskop elektron (SEM) yang menunjukkan node titania pada tabung nano karbon.



GAMBAR 1.24 Mekanisme proses fotodegradasi oleh nanotube karbon yang memuat titania.

- Ukuran nano zinc oxide partikel nano berpotensi digunakan sebagai nanofiller alternatif dalam pembuatan membran

untuk sekaligus melakukan aktivitas katalitik dan kemampuan bakterisida sekaligus meningkatkan hidrofilisitas matriks (Goh dkk. 2015; Hong & He 2012).

- Kelas zeolit, seperti NaA, telah dikenal sebagai bahan anorganik yang paling hidrofilik, dan umumnya stabil dalam berbagai pelarut berair dan organik, sehingga tidak dapat dicuci dan larut dengan mudah. Tanah liat aluminosilikat yang terjadi secara alami, seperti tabung nano halloysite dan montomorillonit, telah mendapatkan perhatian khusus karena dapat ditemukan secara melimpah di banyak tempat. biaya lebih murah daripada bahan nano lainnya (Anadao dkk. 2010; Ghaemi et al. 2011). Penerapan partikel nano tanah liat dan nanotube dalam fabrikasi membran komposit nano filtrasi air menunjukkan bahwa bahan ini dapat menawarkan kemungkinan lain sebagai nanofiller peningkat kinerja pada membran polimerik untuk membawa

perubahan signifikan pada morfologi membran serta sifat termal, mekanik, dan hidrofilik (Mierzwa et al. 2013).

Penggunaan bahan nano dalam pembuatan membran dengan fouling rendah memungkinkan kontrol tingkat tinggi atas karakteristik membran. Fouling dapat sangat bergantung pada aspek fisikokimia partikel nano, seperti ukuran partikel, hidrofilitas, dan muatan permukaan. Kinerja membran yang ditingkatkan partikel nano berbeda dengan (1) kimia larutan dalam air sumber dan (2) dengan kondisi pelapisan yang diterapkan, seperti suhu sintering dan jumlah lapisan pelapis.

## **Kesimpulan**

Sifat kimia dan fisik yang unik dari bahan nano membuatnya sangat cocok untuk berbagai aplikasi, termasuk teknologi pemisahan dan membran serta pemurnian air. Berbagai jenis partikel nano, seperti logam, oksida logam, struktur karbon (graphene, nanotubes, dan nanosphere), dan nanokomposit telah digunakan dalam pengolahan air dan pemisahan gas, dan bahan nano ini memainkan peran berbeda dalam sistem yang berbeda. Berbagai cara sintesis digunakan untuk menyiapkan bahan nano. Berbagai upaya telah dilakukan untuk mengembangkan membran fouling rendah atau fungsional menggunakan berbagai partikel nano. Namun, penelitian lebih lanjut masih diperlukan untuk lebih memahami desain dan pengoperasian membran berbasis partikel nano.

## **Daftar Pustaka**

**Allen**, B.L., Kichambare, P.D., Star, A., 2008. Synthesis, characterization, and manipulation of nitrogen-doped carbon nanotube cups. *ACS Nano* 2, 1914–1920.

**Allen**, B.L., Shade, C.M., Yingling, A.M., Petoud, S., Star, A., 2009. Graphitic nanocapsules *Adv. Mater* 21, 4692–4695.

**Anadao**, P., Sato, L.F., Wiebeck, H., Diaz, F.R.V., 2010. Montmorillonite as a component of nanocomposite membranes. *Appl. Clay Sci* 48, 127–132.

**Anton**, N.S., Mehdi, M.Y., Romaneh, J., Ouseph, P.J., Cohn, R.W., Sumanasekera, G.U., 2007. Electrostatic deposition of graphene. *Nanotechnology* 18, 13530–13534.

**Ao, Y., Xu, J., Zhang, S., Fud, D., 2010.** A one-pot method to prepare N-doped titania hollow spheres with high photocatalytic activity under visible light. *Appl. Surf. Sci.* 256, 2754–2758.

**Avouris, P., 2002.** Molecular electronics with carbon nanotubes. *Acc. Chem. Res* 35, 1026–1034.

**Bagheri, S., Ramimoghadam, D., Yousefi, A.T., Abd-Hamid, A., 2015.** Synthesis, characterization and electrocatalytic activity of silver doped-titanium dioxide nanoparticles. *Int. J. Electrochem. Sci* 10, 3088–3097.

**Bai, S., Shen, X., 2012.** Graphene-inorganic nanocomposites. *R. Soc. Chem. Adv* 2, 64–98.

**Baker, R.T.K., 1995.** A review of in-situ electron microscopy studies of metal/metal oxide graphite interactions. *J. Adhes* 52 (1–4), 13–40.



**Baker**, R.T.K., Chludzinski, J.J., 1981. Catalytic gasification of graphite by chromium and copper in oxygen, steam and hydrogen. *Carbon* 19 (2), 75–82.

**Baughman**, R.H., Zakhidov, A.A., de Heer, W.A., 2002. Carbon nanotubes—the route towards applications. *Science* 297 (5582), 787–792.

**Blanco-López**, M.C., Gutiérrez-Fernández, C., Lobo-Castañón, M.J., Miranda-Ordieres, A.J., Tuñón-Blanco, P., 2004. Electrochemical sensing with electrodes modified with molecularly imprinted polymer films. *Anal. Bioanal. Chem* 378 (8), 1922–1928.

**Cao**, G., 2004. Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties and applications. Imperial College Press, United Kingdom.

**Carp**, O., Huisman, C.L., Reller, A., 2004. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog. Solid State Chem* 32, 33–117.

**Chae**, S., Wang, S., Hendren, Z.D., Wiesner, M.R., Watanabe, Y., Gunsch, C.K., 2009. Effects of fullerene nanoparticles on *Escherichia coli* K-12 respiratory activity in aqueous suspension and potential use for membrane biofouling control. *J. Membr. Sci* 329, 68–74.

**Charlier**, J.C., 2002. Defects in carbon nanotubes. *Acc. Chem. Res* 35, 1063–1069.

**Chen**, J., Wang, H., Wei, X., Zhu, L., 2012. Characterization, properties and catalytic application of TiO<sub>2</sub> nanotubes prepared by ultrasonic-assisted sol-hydrothermal method. *Mater. Res. Bull* 47, 3747–3752.

**Chen, X.,** Huang, X., Zheng, C., Liu, Y., Xu, T., Liu, J., 2015. Preparation of different sized nanosilver loaded on functionalized graphene oxide with highly effective antibacterial properties. *J. Mater. Chem. B.* 3, 7020–7029.

**Cheng, G.,** Guo, T., 2002. Surface segregation in Ni/Co bimetallic nanoparticles produced in single-walled carbon nanotube synthesis. *J. Phys. Chem., B* 106 (23), 5833–5839.

**Crooks, R.M.,** Zhao, M.Q., Sun, L., Chechik, V., Yeung, L.K., 2001. Dendrimer-encapsulated metal nanoparticles: synthesis, characterization, and applications to catalysis. *Acc. Chem. Res* 34 (3), 181–190.

**Cui, R.L.,** Zhang, Y., Wang, J.Y., Zhou, W.W., Li, Y., 2010. Comparison between copper and iron as catalyst for chemical vapor deposition of horizontally aligned ultralong single-walled

carbon nanotubes on silicon substrates. *J. Phys. Chem* 114 (37), 15547–15552.

**Dai, H.**, 2002. Carbon nanotubes: opportunities and challenges. *Surf. Sci* 500, 218–241.

**Dang, T.M.D., Le, T.T., Fribourg-Blanc, E., Dang, M.C.**, 2012. Influence of surfactant on the preparation of silver nanoparticles by polyol method. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* 3 (3), 035004.

**Dawson, G., Chen, W., Zhang, T., Dawson, G., Chen, W., Zhang, T., Chen, Z., Cheng, X.**, 2010. A study on the effect of starting material phase on the production of trititanate nanotubes. *Solid State Sci.* 12, 2170–2176.

**Deck, C.P., Vecchio, K.**, 2006. Prediction of carbon nanotube growth success by the analysis of carbon-catalyst binary phase diagrams. *Carbon* 44 (2), 267–275.

**Delgado**, J.L., Herranz, M.A., Martin, N., 2008. The nano-forms of carbon. *J. Mater. Chem* 18, 1417-1426.

**Deliyanni**, E.A., Bakoyannakis, D.N., Zouboulis, A.I., Matis, K.A., 2003. Sorption of As(V) ions by akaganeite-type nanocrystals. *Chemosphere* 50 (1), 155-163.

**Deng**, C., Liu, J., Zhou, W., Zhang, Y.K., Du, K.F., Zhao, Z.M., 2012. Fabrication of spherical cellulose/carbon tubes hybrid adsorbent anchored with welan gum polysaccharide and its potential in adsorbing methylene blue. *Chem. Eng. J*, 200-202, 452-458.

**De Volder**, M.F.L., Tawfick, S.H., Baughman, R.H., Hart, A.J., 2013. Carbon nanotubes: present and future commercial applications. *Science* 339 (6119), 535-539.

**Diallo**, M.S., Christie, S., Swaminathan, P., Johnson, J.H., Goddard, W.A., 2005. Dendrimer enhanced ultrafiltration. 1. Recovery of Cu(II) from aqueous solutions using PAMAM dendrimers with ethylenediamine core and terminal NH<sub>2</sub> groups. *Environ. Sci. Technol* 39 (5), 1366–1377.

**Ding**, F., Larsson, P., Larsson, J.A., Ahuja, R., Duan, H.M., Rosen, A., 2008. The importance of strong carbon-metal adhesion for catalytic nucleation of single-walled carbon nanotubes. *Nano Lett* 8 (2), 63–68.

**Ding**, M., Tang, Y., Star, A., 2012. Understanding interfaces in metal-graphitic hybrid nanostructures. *J. Phys. Chem. Lett* 4, 147–160.

**Dribinskii**, A.V., Tarasevich, M.R., Kazarinov, V.E., 1989. Electrocatalysis on carbon materials. *Mater. Chem. Phys* 22, 377–400.

**Ebbesen**, T.W., Ajayan, P.M., 1992. Large scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature* 358, 220–222.

**Ebbesen**, T.W., Hiura, H., Bisher, M.E., Treacy, M.M.J., Shreeve-Keyer, J.L., Haushalter, R.C., 1996. Decoration of carbon nano tubes. *Adv. Mater* 8, 155–157.

**Edwards**, R.S., Coleman, K.S., 2013. Graphene film growth on polycrystalline metals. *Acc. Chem. Res* 46 (1), 23–30.

**Emtsev**, K.V., Bostwick, A., Horn, K., Jobst, J., Kellogg, G.L., Ley, L., McChesney, J.L., Ohta, T., Reshanov, S.A., Rohrl, J., Rotenberg, E., Schmid, A.K., Waldmann, D., Weber, H.B., Seyller, T., 2009. Towards wafersize graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nat. Mater* 8 (3), 203–207.

**Gao**, W., Majumder, M., Alemany, L.B., Narayanan, T.N., Ibarra, M.A., Pradhan, B.K., Ajayan, P.M., 2011. Engineered graphite oxide materials for application in water purification. *ACS Appl. Mater. Interf* 3 (6), 1821–1826.

**Geim**, A.K., 2009. Graphene: status and prospects. *Science* 324, 1530–1534.

**Geim**, A.K., Novoselov, K.S., 2007. The rise of graphene. *Nat. Mater* 6, 183–191.

**Ghaemi**, N., Madaeni, S.S., Alizadeh, A., Rajabi, H., Daraei, P., 2011. Preparation, characterization and performance of polyethersulfone / organically modified montmorillonite nanocomposite membranes in removal of pesticides. *J. Membr. Sci* 382, 135–147.

**Goh**, P.S., Ng, B.C., Lau, W.J., Ismail, A.F., 2015. Inorganic nanomaterials in polymeric



ultrafiltration membranes for water treatment. *Sep. Purif. Rev* 44 (3), 216–249.

**Gupta**, V.K., Kumar, R., Nayak, A., Saleh, T.A., Barakat, M.A., 2013. Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: a review. *Adv. Colloid Interface Sci*, 193–194, 24–34.

**Hart**, A.J., Slocum, A.H., 2006. Rapid growth and flow-mediated nucleation of millimeter-scale aligned carbon nanotube structures from a thin-film catalyst. *J. Phys. Chem. B* 110, 8250–8257.

**Hong**, J., He, Y., 2012. Effects of nano sized zinc oxide on the performance of PVDF microfiltration membranes. *Desalination* 302, 71–79.

**Hristovski**, K.D., Westerhoff, P.K., Moller, T., Sylvester, P., 2009. Effect of synthesis conditions

on nano-iron (hydr)oxide impregnated granulated activated carbon. Chem. Eng. J 146 (2), 237–243.

**Hsu**, W.K., Terrones, M., Hare, J.P., Terrones, H., Kroto, H.W., Walton, D.R.M., 1996. Electrochemical formation of carbon nanostructures. Chem. Phys. Lett 262, 161–166.

**Huang**, X., Qi, X., Boey, F., Zhang, H., 2012. Graphene-based composites. Chem. Soc. Rev 41 (2), 666–686.

**Hummers**, W., Offeman, R., 1958. Preparation of graphitic oxide. J. Am. Chem. Soc 80, 1339.

**Iijima**, S., 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature 354, 56–58.

**Ito**, A., Sato, T., Goto, T., 2014. Transparent anatase and rutile TiO<sub>2</sub> films grown by laser

chemical vapor deposition. *Thin Solid Films* 551, 37-41.

**Iwamoto, R.**, Grimblot, J., 1997. Acidity and hydrogenation properties of Mo-P-alumina catalysts prepared by a sol-gel method. *J. Catal* 172, 252.

**Ji, L.L.**, Chen, W., Duan, L., Zhu, D.Q., 2009. Mechanisms for strong adsorption of tetracycline to carbon nanotubes: a comparative study using activated carbon and graphite as adsorbents. *Environ. Sci. Technol* 43 (7), 2322-2327.

**Jourdain, V.**, Bichara, C., 2013. Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition. *Carbon* 58, 2-39.

**Journet, C., Bernier, P., 1998.** Production of carbon nanotubes. *J. Appl. Phys. A* 67, 1–9

**Journet, C., Maser, W.K., Bernier, P., Loiseau, A., de La Chapelle, M.L., Lefrant, S., Deniard, P., Lee, R., Fischer, J.E., 1997.** Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature* 388 (6644), 756–758.

**Kappe, O.C., 2004.** Controlled microwave heating in modern organic synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed* 43, 6250–6284.

**Kinoshita, K., Bett, J.A.S., 1973.** Potentiodynamic analysis of surface oxides on carbon blacks *Carbon* 11, 403–411.

**Kiselev, N.A., Sloan, J., Zakharov, D.N., Kukovitskii, E.F., Hutchison, J.L., Hammer, J., Kotosonov, A.S., 1998.** Carbon nanotubes from polyethylene precursors: structure and

structural changes as revealed by HREM. Carbon 36, 1149–1157.

**Koepfenkastrof**, D., Decarlo, E.H., 1993. Uptake of rare-earth elements from solution by metaloxides. Environ. Sci. Technol 27 (9), 1796–1802.

**Korbekandi**, H., Irvani, S., 2012. Silver nanoparticles. In: Hashim, A.A. (Ed.), The Delivery of Nanoparticles. InTech, Rijeka, Croatia, pp. 205–552.

**Kosynkin**, D.V., Higginbotham, A.L., Sinitskii, A., Lomeda, J.R., Dimiev, A., Price, B.K., Tour, J.M., 2009. Mechanically assisted exfoliation and functionalization of thermally converted graphene sheets. Nature 458, 872–876.

**Krishnan**, D., Raidongia, R., Shao, J., Huang, J., 2014. Graphene oxide assisted hydrothermal carbonization of carbon hydrates. ACS Nano 8, 449–457.

**Laplaze, D., Bernier, P., Maser, W.K., Flamant, G., Guillard, T., Loiseau, A., 1998.** Carbon nanotubes: the solar approach. *Carbon* 36, 685–688.

**Leyva-Porras, C., Toxqui-Teran, A., Vega-Becerra, O., Miki-Yoshida, M., Rojas-Villalobos, M., García-Guaderrama, M., Aguilar-Martínez, J.A., 2015.** Low-temperature synthesis and characterization of anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles by an acid assisted sol-gel method. *J. Alloys Compd* 647, 627–636.

**Li, H., Cao, L., Liu, W., Su, G., Dong, B., 2012.** Synthesis and investigation of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays prepared by anodization and their photocatalytic activity. *Ceram. Int* 38, 5791–5797.

**Li, W.Z., Xie, S.S., Qian, L.X., Chang, B.H., Zou, B.S., Zhou, W.Y., Zhao, R.A., Wang, G., 1996.**

Large scale synthesis of aligned carbon nanotubes. *Science* 274, 1701–1703.

**Li, X., Qin, Y., Picraux, S.T., Guo, Z.-X., 2011.** Noncovalent assembly of carbon nanotube-inorganic hybrids. *J. Mater. Chem* 21, 7527–7547.

**Li, Y., Cui, R.L., Ding, L., Liu, Y., Zhou, W.W., Zhang, Y., 2010.** How catalysts affect the growth of single-walled carbon nanotubes on substrates. *Adv. Mater* 22 (13), 1508–1515.

**Liu, N., Luo, F., Wu, H., Liu, Y., Zhang, C., Chen, J., 2008.** One-step ionic-liquid-assisted electrochemical synthesis of ionic-liquid-functionalized graphene sheets directly from graphite. *Adv. Func. Mater* 18, 1518–1525.

**Lomeda, J.R., Doyle, C.D., Kosynkin, D.V., Hwang, W.F., Tour, J.M., 2008.** Diazonium functionalization of surfactant-wrapped chemically converted graphene sheets. *J. Am. Chem. Soc* 130, 16201–16206.

**Loo**, A.H., Bonanni, A., Pumera, M., 2013. Biorecognition on graphene: physical, covalent, and affinity immobilization methods exhibiting dramatic differences. *Asian J. Chem* 8 (1), 198–203.

**Lucas**, E., Decker, S., Khaleel, A., Seitz, A., Fultz, S., Ponce, A., Li, W.F., Carnes, C., Klabunde, K.J., 2001. Nanocrystalline metal oxides as unique chemical reagents/sorbents. *Chem. A Eur. J* 7 (12), 2505–2510.

**MacHado**, F.M., Bergmann, C.P., Lima, E.C., Royer, B., De Souza, F.E., Jauris, I.M., Calvete, T., Fagan, S.B., 2012. Adsorption of reactive blue 4 dye from water solutions by carbon nanotubes: experiment and theory. *Phys. Chem. Chem. Phys* 14 (31), 11139–11153.

**Mattevi**, C., Kim, H., Chhowalla, M., 2011. A review of chemical vapour deposition of



grapheme on copper. *J. Mater. Chem* 21 (10), 3324-3334.

**Maximous**, N., Nakhla, G., Wan, W., Wong, K., 2010. Optimization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PES membranes for wastewater filtration. *Sep. Purif. Technol* 73, 294-301.

**Mayo**, J.T., Yavuz, C., Yean, S., Cong, L., Shipley, H., Yu, W., Falkner, J., Kan, A., Tomson, M., Colvin, V.L., 2007. The effect of nanocrystalline magnetite size on arsenic removal. *Sci. Tech. Adv. Mater* 8 (1-2), 71-75.

**McAllister**, M.J., Li, J.-L., Adamson, D.H., Schniepp, H.C., Abdala, A.A., Liu, J., Herrera-Alonso, M., Milius, D.L., Car, R., Prudhomme, R.K., Aksay, I.A., 2007. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chem. Mater* 19, 4396-4404.

**McEuen**, P.L., Fuhrer, M.S., Park, H.K., 2002. Single-walled carbon nanotube electronics IEEE Trans. Nanotech 1 (1), 78–85.

**Mierzwa**, J.C., Arieta, V., Verlage, M., Carvalho, J., Vecitis, C.D., 2013. Effect of clay nanoparticles on the structure and performance of polyethersulfone ultrafiltration membrane. Desalination 314, 147–158.

**Mishra**, A.K., Arockiadoss, T., Ramaprabhu, S., 2010. Study of removal of azo dye by functionalized multiwalled carbon nanotubes. Chem. Eng. J. 162 (3), 1026–1034.

**Mital**, G.S., Manoj, T., 2011. A review of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. Chin. Sci. Bull 56 (16), 1639–1657.

Molina-Ontoria, A., Chaur, M.N., Plonska-Brzezinska, M.E., Echegoyen, L., 2013. Preparation and characterization of soluble carbon nano-onions by covalent

functionalization, employing a Na-K alloy. Chem. Commun 49, 2406–2408.

**Moza**, S., 2010. Application of temperature modified titanate nanotubes for removal of an azo dye from water in a hybrid photocatalysis-MD process. Catal. Today 156, 198–207.

**Naidich**, J.V., 1981. The wettability of solids by liquid metals. Prog. Surf. Membr. Sci 14, 353–484.

**Nasibulin**, A.G., Pikhitsa, P.V., Jiang, H., Brown, D.P., Krashennnikov, A.V., Anisimov, A.S., Queipo, P., Moisala, A., Gonzalez, D., Lientschnig, G., Hassanien, A., Shandakov, S.D., Lolli, G., Resasco, D.E., Choi, M., Tománek, D., Kauppinen, E.I., 2007. A novel hybrid carbon material. Nat. Nanotechnol. 2, 156.

**Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, Firsov, I.V., A.A., 2004.** Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science* 306 (5696), 666–669.

**Pan, B., Xing, B.S., 2008.** Adsorption mechanisms of organic chemicals on carbon nanotubes. *Environ. Sci. Technol* 42 (24), 9005–9013.

**Park, S., Ruoff, R.S., 2009.** Chemical methods for the production of graphenes. *Nat. Nanotechnol* 4, 217–224.

**Perathoner, S., Gangeri, M., Lanzafame, P., Centi, G., 2007.** Nanostructured electrocatalytic Pt-carbon materials for fuel cells and CO<sub>2</sub> conversion. *Kinet. Catal* 48 (6), 877–883.

**Planeix**, J.M., Coustel, N., Coq, B., Brotons, V., Kumbhar, P.S., Dutartre, R., Geneste, P., 2000.

**Pokropivny**, V.V., Skorokhod, V.V., 2007. Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science. Mater. Sci. Eng., C. 27 (2007), 990–993.

**Popov**, V.N., 2004. Carbon nanotubes: properties and applications. Mater. Sci. Eng., R. 43, 61–102.

**Pradhan**, S.K., Reucroft, P.J., Yang, F., Dozier, A., 2003. Growth of TiO<sub>2</sub> nanorods by metalorganic chemical vapor deposition. J Cryst. Growth 256, 83–88.

**Radetic**, M., 2013. Functionalization of textile materials with TiO<sub>2</sub> nanoparticles. J.

Photochem. Photobiol., C: Photochem. Rev 16, 62-76.

**Rao**, C.N.R., Sood, A.K., Subrahmanyam, K.S., Govindaraj, A., 2009. Graphene: the new two-dimensional nanomaterial. *Angew. Chem. Int. Ed* 48 (42), 7752-7777.

**Rao**, G.P., Lu, C., Su, F., 2007. Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: a review. *Sep. Purif. Technol* 58 (1), 224-231.

**Reina**, A., Jia, X., Ho, J., Nezich, D., Son, H., Bulovic, V., Dresselhaus, M.S., Kong, J., 2009. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano Lett* 9 (1), 30-35.

**Ren**, X., Chen, C., Nagatsu, M., Wang, X., 2011. Carbon nanotubes as adsorbents in

environmental pollution management: a review. Chem. Eng. J 170, 395–410.

**Roquerol**, F.J., Roquerol, K.S., Sing, W., Llewellyn, P., Maurin, G., 2014. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, second ed. Methodology and Applications Elsevier, London. Sadr, F.A., Montazer, A., 2014. In situ sonosynthesis of nano TiO<sub>2</sub> on cotton fabric. Ultrason. Sonochem 21, 681–691.

**Saleh**, T.A., Gupta, V.K., 2011. Functionalization of tungsten oxide into MWCNT and its application for sunlight-induced degradation of rhodamine B. J. Colloid Interface Sci 362 (2), 337–344.

**Saleh**, T.A., Gupta, V.K., 2012a. Characterization of the bonding interaction between alumina and nanotube in MWCNT/alumina composite. Curr. Nanosci 8 (5), 739–743.

**Saleh**, T.A., Gupta, V.K., 2012b. Photo-catalyzed degradation of hazardous dye methyl orange by use of a composite catalyst consisting of multiwalled carbon nanotubes and titanium dioxide. *J. Colloid Interface Sci* 371 (1), 101–106.

**Saleh**, T.A., Gupta, V.K., 2012c. Synthesis and characterization of alumina nano-particles polyamide membrane with enhanced flux rejection performance. *Sep. Purif. Technol* 89 (22), 245–251.

**Salem**, A.B.S.H., Hamid, H.S., 1997. Removal of sulfur compounds from naphtha solutions using solid adsorbents. *Chem. Eng. Technol* 20, 342–347.

**Sarkar**, A., Kapoor, S., Mukherjee, T., 2005. Preparation, characterization, and surface modification of silver nanoparticles in formamide. *J. Phys. Chem* 109, 7698–7704.



**Seah**, C.M., Chai, S.P., Mohamed, A.R., 2014. Mechanisms of graphene growth by chemical vapour deposition on transition metals. *Carbon* 70, 1–21.

**Senapati**, S., 2005. Biosynthesis and immobilization of nanoparticles and their applications. Savitribai Phule Pune University, India.

**Shao**, W., Liu, X., Min, H., Dong, G., Feng, Q., Zuo, S., 2015. Preparation, characterization, and antibacterial activity of silver nanoparticle-decorated graphene oxide nanocomposite. *ACS Appl. Mater. Interf* 7, 6966–6973.

**Sharma**, Y.C., Srivastava, V., Singh, V.K., Kaul, S.N., Weng, C.H., 2009. Nano-adsorbents for the removal of metallic pollutants from water and wastewater. *Environ. Technol* 30 (6), 583–609.

**Shuguang**, W., Yanhui, L., Dan, Z., Cailu, X., Zhaokun, L., Ji, L., Dehai, W., 2002. Preparation of alumina supported on carbon nanotubes and its application in fluoride adsorption from an aqueous solution. *Chin. Sci. Bull.* 47 (9), 722–724.

**Stephanie**, N.S., Goubert, R., Xiuling, Z., Andrzej, W., 2010. Synthesis and characterization of carbon-supported transition metal oxide nanoparticles-cobalt porphyrin as catalysts for electroreduction of oxygen in acids. *Electrochem. Commun* 12, 1457–1461.

**Terrones**, M., 2003. Science and technology of twenty-five century: synthesis, properties and applications. *Annu. Rev. Mater. Res* 33, 419.

**Tran**, Q.H., Nguyen, V.Q., Le, A.T., 2013. Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol* 4 (3), 033001.

**Trivedi**, P., Axe, L., 2000. Modeling Cd and Zn sorption to hydrous metal oxides. *Environ. Sci. Technol* 34 (11), 2215–2223.

**Verweji**, H., Schillo, M.C., Li, J., 2007. Fast mass transport through carbon nanotube membranes. *Small* 12, 1996–2004.

**Wang**, C., Ao, Y., Wang, P., Hou, J., Qian, J., Zhang, S., 2010. Preparation, characterization, photocatalytic properties of titania hollow sphere doped with cerium. *J. Hazard. Mater* 178, 517–521.

**Wang**, K., Wang, Y., Fan, Z., Yan, J., Wei, T., 2011. Preparation of graphene nanosheet/alumina composites by spark plasma sintering. *Mater. Res. Bull* 46, 315–318.

**Williams**, G., Seger, B., Kamat, P.V., 2008. TiO<sub>2</sub>-graphene nanocomposites. UV-assisted

photocatalytic reduction of graphene oxide. *ACS Nano* 2, 1487–1491.

**Xue, Y.Z.**, Wu, B., Guo, Y.L., Huang, L.P., Jiang, L., Chen, J.Y., 2011. Synthesis of large-area, fewlayer graphene on iron foil by chemical vapor deposition. *Nano. Res* 4 (12), 1208–1214.

**Yana, J.**, Fenga, S., Lua, H., Wang, J., Zheng, J., Zhao, J., Li, L., Zhu, Z., 2010. Alcohol induced liquid-phase synthesis of rutile titania nanotubes. *Mater. Sci. Eng. B* 172, 114–120.

**Yang, Q.**, Deng, Y., Hu, W., 2009. Preparation of alumina/carbon nanotubes composites by chemical precipitation. *Ceram. Int* 35, 1305–1310.

**Yang, X.**, Ma, F., Li, K., Guo, Y., Hu, J., Li, W., Huo, M., Guo, Y., 2010a. Mixed phase titania nanocomposite codoped with metallic silver and

vanadium oxide: New efficient photocatalyst for dye degradation. *J. Hazard Mater.* 175, 429–438.

**Yang**, W., Ratinac, K.R., Ringer, S.P., Thordarson, P., Gooding, J.J., Braet, F., 2010b. Carbon nanomaterials in biosensors: should you use nanotubes or graphene? *Angew. Chem. Int. Ed* 49, 2114–2138.

**Yean**, S., Cong, L., Yavuz, C.T., Mayo, J.T., Yu, W.W., Kan, A.T., Colvin, V.L., Tomson, M.B., 2005. Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate. *J. Mater. Res* 20 (12), 3255–3264.

**Yoshida**, H., Shimizu, T., Uchiyama, T., Kohno, H., Homma, Y., Takeda, S., 2009. Atomic-scale analysis on the role of molybdenum in iron-catalyzed carbon nanotube growth. *Nano Lett* 9 (11), 3810–3815.

**Yu, Z., Tetard, L., Zhai, L., Thomas, J., 2015.** Supercapacitor electrode materials: nanostructures from 0 to 3 dimensions. *Energy Environ. Sci* 8, 702–730.

**Yuan, L., Saito, K., Hu, W., Chen, Z., 2001.** Ethylene flame synthesis of well-aligned multi-walled carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett* 346, 23–28.

**Yudasaka, M., Komatsu, T., Ichihashi, T., Iijima, S., 1997.** Single wall carbon nanotube formation by laser ablation using double-targets of carbon and metal. *Chem. Phys. Lett* 278, 102–106.

**Wang, Y., Zhang, C., Bi, S., Luo, G., 2010.** Preparation of ZnO nanoparticles using the direct precipitation method in a membrane dispersion micro-structured reactor. *Powder Technol* 202, 130–136.

**Zhang**, L.W., Fu, H.B., Zhu, Y.F., 2008. Efficient TiO<sub>2</sub> photocatalysts from surface hybridization of TiO<sub>2</sub> particles with graphite-like carbon. *Adv. Funct. Mater* 18, 2180–2189.

**Zhang**, L.W., Wang, Y., Xu, T., Zhu, S., Zhu, Y., 2010. Surface hybridization effect of C<sub>60</sub> molecules on TiO<sub>2</sub> and enhancement of the photocatalytic activity. *J. Mol. Catal. A* 331, 7–14.

**Zhang**, Q., Huang, J.Q., Qian, W.Z., Zhang, Y.Y., Wei, F., 2013. The road for nanomaterials industry: a review of carbon nanotube production, post-treatment, and bulk applications for composites and energy storage. *Small* 9 (8), 1237–1265.

**Zhang**, Q., Yu, Z. Du, P., Su, C., 2010. Carbon nanomaterials used as conductive additives in lithium ion batteries. *Rec. Patents Nanotechnol.* 4 (2), 100-110.

**Zhang, X., Wang, Y., You, Y., Meng, H., Zhang, J., Xu, X., 2012.** Preparation, performance and adsorption activity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles entrapped PVDF hybrid membranes. *Appl. Surf. Sci* 263, 660–665.

**Zhang, Y., Peng, H., Huang, W., Zhou, Y., Yan, D., 2008.** Facile preparation and characterization of highly antimicrobial colloid Ag or Au nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci* 325, 371–376.

**Zhou, W.W., Han, Z.Y., Wang, J.Y., Zhang, Y., Jin, Z., Sun, X., 2006.** Copper catalyzing growth of single-walled carbon nanotubes on substrates. *Nano Lett* 6 (12), 2987–2990.



## **BAB 2**

# **Sintesis Bahan Nano Membran Polymer dengan Metode Polimerisasi**

### **2.1 Pengantar**

Membran didefinisikan sebagai lembaran tipis, film, atau lapisan, yang berfungsi sebagai penghalang selektif antara dua fase. Membran, seperti yang telah dibahas pada bab sebelumnya, dapat dibuat dari polimer atau bahan anorganik (keramik, karbon, atau logam) (Ulbricht 2006). Membran yang paling sering dipertimbangkan untuk pengolahan air adalah polimer dan keramik. Bahan yang umum digunakan untuk membran keramik antara lain alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), titania ( $\text{TiO}_2$ ), zirkonia ( $\text{ZrO}_2$ ), silika ( $\text{SiO}_2$ ), atau kombinasinya, untuk mencapai mode dan kinerja filtrasi yang diinginkan (Li, 2007) dan yang dapat melakukan mikrofiltrasi (MF) dan ultrafiltrasi (UF). Membran keramik menunjukkan kinerja yang lebih baik daripada

membran polimer dalam aplikasi yang membutuhkan stabilitas fisik, kimia, dan termal yang unggul (Weber et al. 2003). Umumnya, membran keramik lebih mahal daripada membrane polimerik dan rapuh serta sulit diproduksi (Funk & Lloyd 2008). Membran polimer berbiaya lebih rendah, fleksibel, dan banyak digunakan dalam industri air. Mereka biasanya datang dalam format lembaran datar atau serat berlubang, dengan serat berongga menjadi format membran paling populer untuk aplikasi pengolahan air (Lai et al. 2014).

Meskipun membran polimer berhasil dalam pengolahan air, saat ini bahan polimer konvensional memiliki keterbatasan karena merupakan kontributor utama pengotoran membran, termasuk masalah seperti deposisi partikulat, pengotoran organik, pengotoran anorganik, dan biofouling, atau memerlukan daya tahan fisik yang lebih tinggi (Lai et al. 2011; Strathmann et al. 2011). Mengatasi masalah ini sangat penting untuk pertumbuhan teknologi membran dan aplikasinya. Bahan nano menggabungkan polimer untuk membentuk

membran yang menggabungkan ketahanan fisik partikel nano dengan biaya rendah konten polimer. Ini dianggap sebagai bahan yang menjanjikan dalam meningkatkan kinerja antifouling membran bertekanan rendah dan meningkatkan daya tahan fisik.

Baru-baru ini, pretreatment (untuk menghilangkan partikel, lumpur, koloid, dan mikroorganisme sebelum air diolah dengan reverse osmosis) dengan MF dan UF tekanan rendah membran menjadi lebih populer. Filtrasi oleh MF dan UF menghilangkan spektrum partikel yang lebih luas daripada koagulasi dan filtrasi konvensional dengan kualitas air yang lebih baik kemudian mengurangi frekuensi pengotoran dan pembersihan membran.

MF dan UF memiliki keunggulan, yaitu :

- Memiliki ukuran tapak pabrik yang lebih kecil, yang mengurangi investasi modal.
- Menggunakan lebih sedikit bahan kimia dibandingkan dengan koagulasi dan flokulasi di depan penyaringan media ganda

- Kelayakan teknis dan ekonomi (Busch et al. 2010; Knops et al. 2007; Voutchkov 2008)

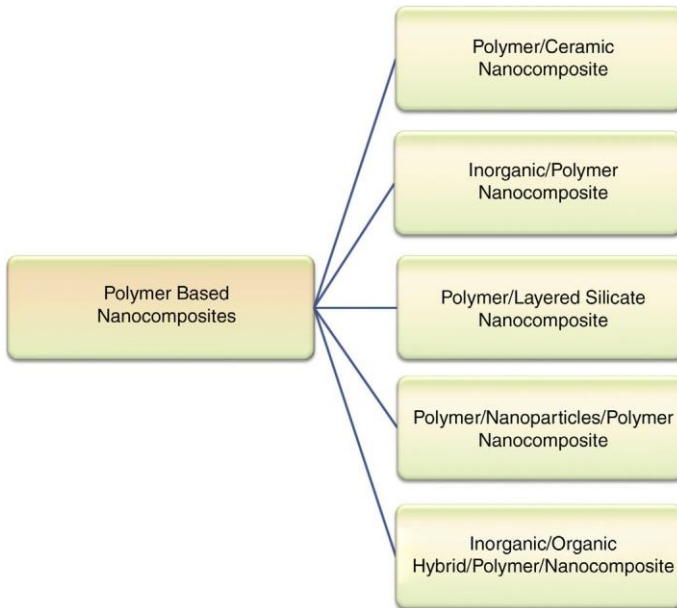
Namun terdapat beberapa faktor yang menghambat aplikasinya, seperti umur pendek membrane MF dan UF saat mengolah air laut, dibandingkan dengan air limbah dan air permukaan. Umur membran MF dan UF menjadi lebih pendek karena (1) partikel keras yang dapat menyebabkan partikel abrasif dan (2) kerusakan serat, yang merupakan masalah ketahanan membran lainnya, karena hal ini menyebabkan hilangnya integritas membran. Kerusakan serat dapat dikaitkan dengan tekanan membran dan ketegangan akibat kondisi pengoperasian, termasuk pencucian balik atau gerakan berlebihan karena gelembung yang kuat (Guo et al. 2010). Oleh karena itu, untuk mengurangi kerusakan serat, perlu dilakukan perbaikan sifat mekanik, termasuk kekuatan tarik dan kekakuan bahan membran. Membran komposit nano terdiri dari bahan nano dan

polimer, yang dapat meningkatkan kinerja fisik dan mencapai masa pakai layanan yang lebih baik hanya melalui membran polimer. Komposit nano polimer dapat didefinisikan sebagai kombinasi matriks polimer dan inklusi yang memiliki setidaknya satu dimensi (yaitu, panjang, lebar, atau ketebalan) dalam kisaran ukuran meter nano. Gambar 5.1 menyajikan beberapa contoh dari berbagai jenis partikel nano polimer komposit nano.

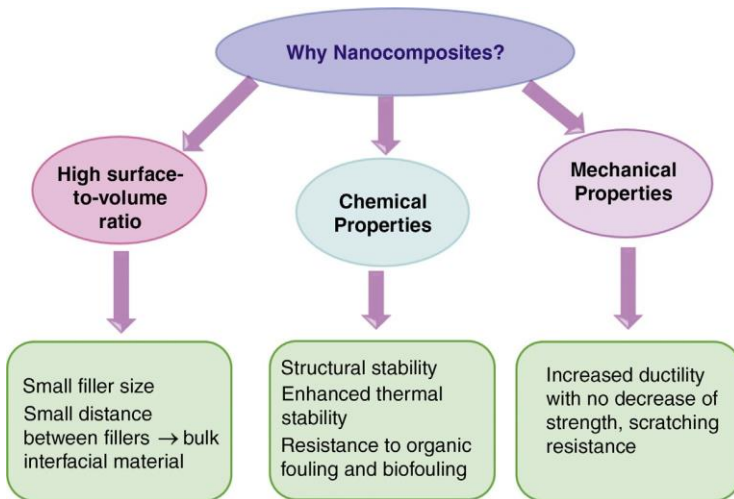
## **2.2 Strategi Formasi**

Membran yang dibuat dengan mencampurkan polimer dan partikel nano (komposit nano polimer) membuka jalur untuk komposit fleksibel yang menunjukkan sifat kimia dan mekanik yang menguntungkan, seperti terlihat pada Gambar 5.2 . Strategi yang berbeda dapat diidentifikasi untuk sintesis membran polimer yang tergabung dalam partikel nano (Rahimpour et al. 2009; Richards et al. 2012 ). Empat kategori utama tersebut adalah:

1. Polimerisasi in situ dengan adanya partikel nano anorganik yang terbentuk secara ex situ
2. Pengendapan komponen anorganik secara in situ pada atau dalam struktur polimer



GAMBAR 2.1 Contoh berbagai jenis komposit nano polimer partikel nano



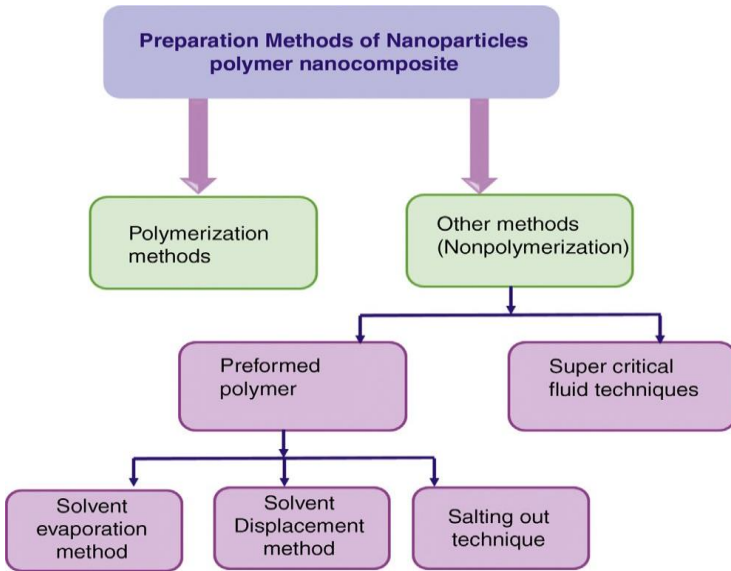
GAMBAR 2.2 Beberapa keunggulan utama komposit nano polimer.

3. Pembentukan komponen ex situ dan perlekatan atau integrasi berikutnya, baik dengan ikatan kovalen maupun nonkovalen
4. Strategi di mana komponen polimer dan anorganik secara bersamaan dibentuk secara in situ.

## **2.3 Polimerisasi In Situ (In Position)**

Ada berbagai metode untuk sintesis partikel nano yang menggunakan membran polimer. Secara umum, metode ini dapat diklasifikasikan menjadi dua kategori: metode berbasis polimerisasi atau metode berbasis mekanis lainnya. Gambar 5.3 menggambarkan skema klasifikasi umum metode penyusunan partikel nano polimer komposit nano. Dalam bab ini, metode berbasis polimerisasi dibahas; Bab 6 mencakup metode lain. Berbagai pendekatan telah dipertimbangkan untuk pembuatan komposit nano dengan polimerisasi in situ, tergantung pada sifat partikel nano dan monomer yang akan dipolimerisasi. Komposit nano dapat didefinisikan sebagai material atau kombinasi dari dua atau lebih material berbeda yang memiliki interfase yang dapat dikenali di antara mereka. Ini terdiri dari fase kontinu dan fase terputus-putus. Fase kontinu disebut matriks dan fase terputus-putus disebut bala bantuan, yang lebih kuat dari fase kontinu (Madaeni et al. 2011).





GAMBAR 2.3 Skema klasifikasi umum metode pembuatan partikel nano polimer komposit nano.

Polimerisasi in situ adalah salah satu rute penting dalam pembuatan komposit nano polimer. Ini melibatkan dispersi partikel nano dalam liquid monomer atau prekursor dengan berat molekul relatif rendah, serta dalam larutannya, menghasilkan pembentukan campuran homogen; inisiator ditambahkan dan kemudian diekspos ke sumber panas yang sesuai, cahaya, dan sebagainya.

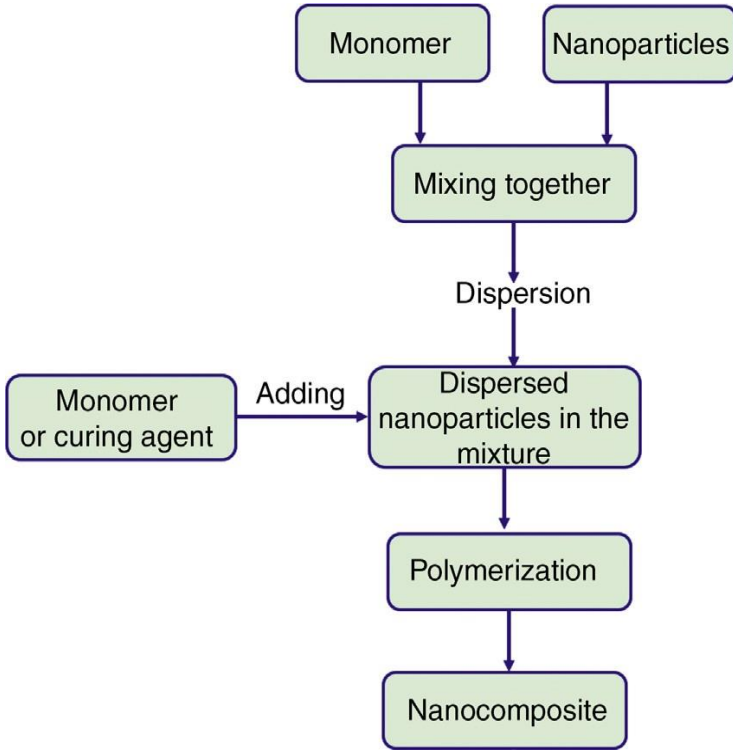
Hasil polimerisasi dalam pembentukan komposit nano. Polimer yang disintesis demikian disebut termoset. Komposit nano poliamida yang disintesis pertama kali dilaporkan oleh sekelompok peneliti Toyota, yang melahirkan proses polimerisasi in situ untuk menghasilkan komposit nano. Sejak itu, berbagai bentuk dan desain polimer telah disintesis secara in situ dengan adanya filler. Mereka menggabungkan montmorillonite dengan panjang rantai asam amino yang berbeda dalam kaprolaktam, yang berfungsi sebagai bahan awal. Seluruh proses melibatkan pembengkakan bahan silikat berlapis dalam monomer atau starter.

Langkah selanjutnya melibatkan polimerisasi monomer. Struktur yang dihasilkan benar-benar terkelupas atau tersela, karena monomer terdapat di sisi depan dan belakang lapisan pengisi. Untuk polimerisasi yang efektif, perlu untuk mengontrol mekanisme, laju reaksi, dan kondisi yang terlibat selama keseluruhan proses (Doménech-Carbo & AuraCastro 1999; Mittal 2011). Contohnya adalah pembuatan

komposit nano polietilen dengan polimerisasi in situ, menggunakan montmorilonit yang dimodifikasi alami dan organik sebagai pengisi, dengan persentase tanah liat yang berbeda (masing-masing dengan berat 1% dan 5% untuk berat standar) (Paul & Robeson 2008). Polimerisasi dapat diproses baik di dalam rongga cetakan atau dalam situasi in situ lainnya. Termoset biasanya dihubungkan silang secara kovalen, yang tidak memungkinkannya untuk membentuk kembali. Mereka dapat digunakan kembali dengan membuat granulasi terlebih dahulu dan kemudian menggunakannya sebagai pengisi. Nylon-6 pertama kali digunakan untuk mengembangkan komposit nano dengan polimerisasi in situ monomer kaprolaktam. Polimer epoksi, fenolik, bismaleimida, dan sianat, sebagai termoset, digunakan untuk pembuatan komposit nano. Untuk mendorong proses ikatan silang, pengawetan bahan polimer ini biasanya membutuhkan penggunaan pengeras atau katalis. Dalam hal ini, epoxies dan cross-linker, seperti amina, anhidrida, dan asam Lewis, diterapkan. Kerugian penggunaan

bahan pengawet adalah bahwa mereka memodifikasi sifat fisik dan mempengaruhi fungsionalitas komposit nano. Gambar 5.4 menyajikan representasi skematis dari berbagai langkah pemrosesan partikel nano polimer komposit nano dengan polimerisasi. Tiga langkah umum tersebut yaitu :

1. Partikel nano terdispersi dalam monomer cair atau prekursor dengan berat molekul yang relatif rendah, serta dalam larutannya.
2. Ketika campuran homogen terbentuk, inisiator ditambahkan, dan diekspos ke sumber panas yang sesuai, cahaya, dan sebagainya.



GAMBAR 2.4 Representasi skematis dari langkah-langkah yang berbeda dari pemrosesan partikel nano-polimer komposit nano dengan polimerisasi.

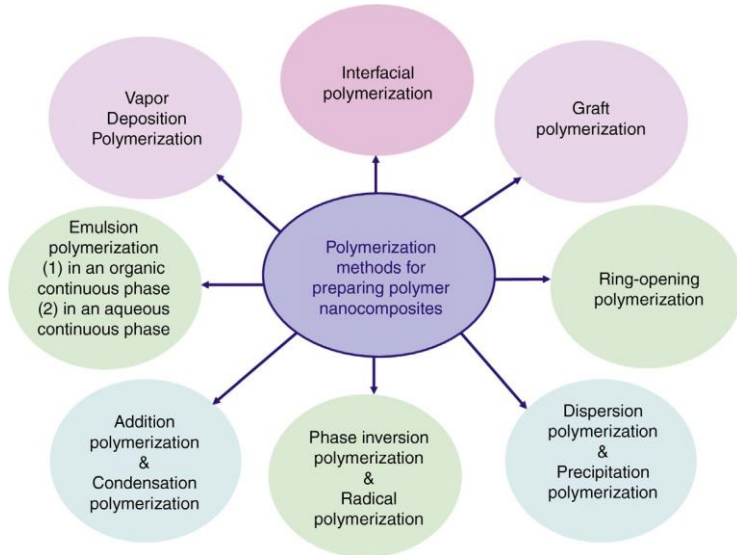
3. Polimerisasi yang dilakukan secara in situ menghasilkan komposit nano. Polimerisasi dapat diproses baik di dalam rongga cetakan atau dalam situasi in situ lainnya.

Contoh dari jenis polimerisasi ini termasuk, menggunakan Nylon-6 untuk mengembangkan komposit nano dengan polimerisasi in situ kaprolaktamonomer dan menerapkan polimer epoksi, fenolik, bismaleimida, dan sianat sebagai termoset untuk membuat komposit nano. Untuk mendorong proses ikatan silang, pengawetan bahan polimer ini biasanya membutuhkan penggunaan pengeras atau katalis. Dalam hal ini, epoxies dan cross-linker, seperti amina, anhidrida, dan asam Lewis, diterapkan. Kerugian dari menggunakan bahan pengawet adalah bahwa mereka memodifikasi sifat fisik dan mempengaruhi fungsionalitas komposit nano.

## **2.4 Klasifikasi Metode Berbasis Polimerisasi**

Ada beberapa metode berbasis polimerisasi untuk sintesis membran polimer yang digabungkan dengan bahan nano. Gambar 5.5 menggambarkan diagram skematik metode polimerisasi utama yang digunakan untuk persiapan membran yang terdiri dari komposit

nano polimer partikel nano. Bagian berikut akan membahas tipe utama dan menawarkan beberapa contoh.



GAMBAR 2.5 Skema metode polimerisasi utama yang digunakan untuk pembuatan membran yang terdiri dari partikel nano polimer komposit nano.

## 2.5 Polimerisasi Dispersi

Monomer dilarutkan dalam media berair, yang bertindak sebagai pengendapan polimer yang akan dibentuk. Nukleasi secara langsung diinduksi dalam larutan monomer berair. Untuk

produksi polimer yang tergabung dalam partikel nano, monomer metil metakrilat yang larut dalam air dilarutkan dalam media berair dan dipolimerisasi oleh  $\gamma$ -irradiasi atau inisiasi kimiawi (amonium atau kalium peroksidisulfat) dan dikombinasikan dengan pemanasan hingga suhu tinggi (di atas  $65^{\circ}\text{C}$ ). Dalam kasus inisiasi kimiawi, media berair sebelumnya harus dibilas dengan nitrogen selama 1 jam untuk menghilangkan kandungan oksigennya, yang dapat menghambat polimerisasi dengan mengganggu radikal yang dimulai. Oligomer (polimer primer) terbentuk dan, di atas berat molekul tertentu, mengendap dalam bentuk partikel primer. Akhirnya, nanosfer diperoleh dengan pertumbuhan atau fusi partikel primer dalam fasa air. Penghapusan deterjen sangat penting, karena mereka menghasilkan partikel nano yang dapat terurai dan biokompatibel, meskipun dengan kecepatan yang sangat lambat. Teknik ini dapat digunakan untuk tujuan vaksinasi. Inisiasi dengan iradiasi dapat berguna untuk produksi nanosfer melalui polimerisasi dengan adanya bahan antigenik



pada suhu kamar, sehingga mencegah kerusakannya. Contoh bahan antigenik yang digunakan untuk menghasilkan nanopartikel adalah antigen influenza yang berbeda.

### **Contoh**

Poliakrilamida dan polimetil metakrilat dibuat dengan cara berikut :

- Monomer akrilat atau metil metakrilat dilarutkan dalam fase berair.
- Polimerisasi dilakukan oleh  $\gamma$ -iradiasi atau inisiasi kimia yang dikombinasikan dengan pemanasan hingga suhu di atas  $65^{\circ}\text{C}$ .
- Partikel nano ditambahkan.
- Oligomer yang terbentuk kemudian menjadi agregat dan, di atas berat molekul tertentu, mengendap dalam bentuk polimer yang berhubungan dengan partikel nano.

## **2.6 Polimerisasi Antarmuka**

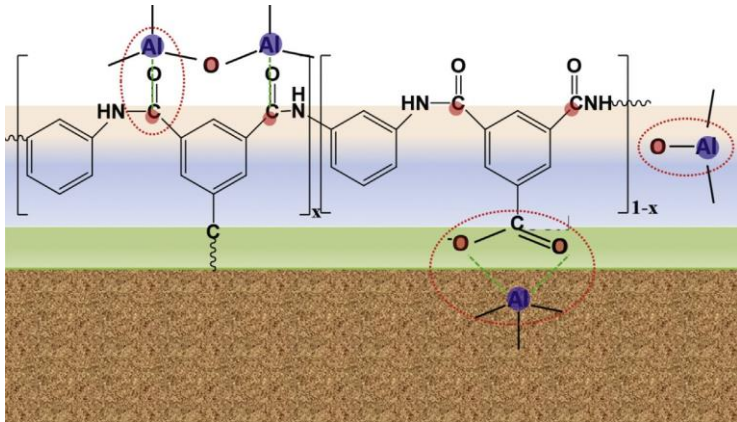
Polimerisasi antar muka adalah salah satu rute penting dalam pembuatan komposit nano polimer. Ini melibatkan dispersi partikel nano dalam monomer cair atau prekursor dengan berat molekul yang relatif rendah, serta dalam larutannya, menghasilkan pembentukan campuran yang homogen; sebuah inisiator ditambahkan dan itu terkena sumber panas dan cahaya yang sesuai (Jeong et al. 2007). Secara sederhana, polimerisasi antar muka dilakukan dengan cara merendam membran substrat dalam larutan air diikuti dengan larutan organik yang tidak bercampur dengan larutan air pertama. Urutannya dapat dibalik untuk substrat hidrofobik tersebut. Itu karena substrat hidrofobik dapat dikontakkan dengan monomer asil klorin fase organik, yang mengarah ke tingkat film poliamida ikatan silang yang lebih tinggi. Pada bagian berikut, kita akan membahas beberapa contoh.

## 2.7 Sintesis Alumina Partikel Nano-Incorporated Polyamide

Dalam sintesis membran polimer yang tergabung dengan alumina, tiga langkah berikut dapat digunakan.

**Langkah 1. Pembuatan partikel nano alumina.** Partikel nano dari alumina dibuat dengan melarutkan aluminium nitrat dan asam sitrat ke dalam air deionisasi. Konsentrasi aluminium nitrat dan asam sitrat dioptimalkan menjadi, misalnya 0,5M. Larutan diaduk terus menerus selama 8 jam pada suhu 80°C, sampai berubah menjadi larutan kekuningan, kemudian dipanaskan dengan cepat hingga 100°C dan diaduk terus. Temperatur sistem dinaikkan hingga 200°C dan dipertahankan di sana selama 3 jam sampai diperoleh prekursor polimer sitrat yang halus. Setelah pengeringan, dilakukan proses kalsinasi pada suhu 800°C selama 3 jam untuk mendapatkan partikel nano (Saleh & Gupta 2012a).

**Langkah 2. Persiapan membran komposit nano.** Sebuah tipikal membran dibuat dengan mula-mula merendam pendukung polisulfon dalam larutan 2%(w/v) m-fenilenadamina, dalam air selama 120 detik.



GAMBAR 1.6 Sebuah struktur yang diwakili dari membran komposit nano yang tergabung dalam partikel nano alumina.

Kemudian direndam selama 40 sampai 60 detik ke dalam larutan 0,1% (w/v) trimesoil klorida dalam n-heksana, di mana partikel nano alumina terdispersi (Saleh & Gupta 2012b).

**Langkah 3. Proses curing.** Membran yang diperoleh dikeringkan pada suhu sekitar 80°C selama 5 menit dan kemudian dicuci bersih.

Struktur membran yang disiapkan diwakili Gambar 5.6 .

Prosedur serupa atau dimodifikasi dapat digunakan untuk sintesis membran komposit nano silika poliamida (Jadav & Singh 2009), membran komposit nano film tipis zeolit-poliamida (Lind et al. 2009), dan film tipis poliamida membran filtrasi nano yang mengandung  $\text{TiO}_2$  partikel nano (Lee et al. 2008). Alumina, titania, zirkonia, dan partikel nano lainnya dapat disematkan pada poli-membran vinilidena fluorida (Bottino, Capannelli & Comite 2000 ; Sotto et al. 2011 ; Wang, Li & Shih 2011 ; Yan, Li & Xiang 2005).

## **2.8 Sintesis Polydopamine-Coated Polysulfone yang Tergabung dengan Graphene**

Metode lain digunakan untuk menyiapkan membran polimer yang dimodifikasi grafena. Hu and Mi (2013) dilaporkan pada metode lapis demi lapis untuk mengendapkan lembaran nano graphene oxide

(GO), yang dihubungkan silang oleh 1,3,5-benzenetricarbonyl trichloride pada dukungan polisulfon berlapis polidopamin. Metode ini dapat dilakukan dengan tujuh langkah berikut :

1. Membran polisulfon berpori sebagai penyangga basa dilapisi dengan larutan dopamin, yang terdiri dari 2 g/L dopamin dan 10 mM buffer Tris pada pH 8,5.
2. Dopamin dipolimerisasi untuk membentuk polidopamin pada penyangga polisulfon.
3. Penyangga berlapis polidopamin dikeringkan dalam oven pada suhu 65°C dan kemudian direndam dalam 0,15% berat larutan 1,3,5-benzenetrikarbonil triklorida (TMC) yang dilarutkan dalam Isopar selama 15 menit. Penopang dibilas dengan Isopar untuk menghilangkan TMC yang berlebihan.
4. Direndam dalam larutan GO (2.8 wt%, dilarutkan dalam Isopar).

5. Sonikasi digunakan untuk memecah agregat GO yang mungkin terbentuk karena hidrofilisitasnya yang tinggi.
6. Membran dibilas dengan Isopar untuk menghilangkan GO yang berlebihan, dan kemudian secara bergantian dicelupkan ke dalam larutan TMC dan GO untuk sejumlah siklus yang ditentukan untuk membuat jumlah lapisan TMC dan GO tambahan yang diinginkan.
7. Membran GO direbus dalam pemanas air 95°C selama 2 jam untuk menghilangkan sisa Isopar.

## **2.9 Polimerisasi Presipitasi**

Polimerisasi presipitasi terjadi melalui inisiasi radikal monomer dan cross-linker dalam sistem homogen, diikuti oleh propagasi melalui mekanisme penambahan rantai, yang menghasilkan presipitasi jaringan polimer dalam pelarut yang buruk. Ini menghasilkan pembentukan polimer yang dihasilkan dengan

tidak adanya stabilizer atau surfaktan (Downey et al. 1999; Zhang & Yang 2014). Polimerisasi presipitasi terdiri dari dua tahap:

1. Nukleasi dimulai dengan agregasi oligomer terlarut untuk membentuk mikrogel yang membengkak, yang kemudian membusuk dan runtuh untuk membentuk inti.
2. Pertumbuhan partikel selama polimerisasi presipitasi divinylbenzene dalam asetonitril terjadi melalui cara polimerisasi presipitasi entropik, di mana monomer terlarut dan spesies oligomerik ditangkap dari larutan melalui reaksi dengan gugus vinil residu pada permukaan mikrosfer polidivinilbenzena karena sifat steriknya halangan jaringan polidivinilbenzena.

Partikel polimer distabilkan oleh efek autosterik lapisan gel permukaan transien, di bawah keadaan bengkak, selama pertumbuhan mikrosfer polidivinilbenzena.



Partikel nano silika dapat dengan mudah dibuat dengan hidrolisis silikat organik melalui proses sol-gel (Liu et al. 2011). Pembentukan polimer-silika dapat digunakan untuk mencegah koagulasi. Monodisperse 3- (metakriloksi) propil trimetoksisilane silika nanosfer termodifikasi dibuat dari hidrolisis siloksan tetraetil ortosilikat melalui metode sol-gel yang memiliki hidroksil aktif kelompok dengan lapisan trimethoxysilane berturut-turut untuk memasukkan kelompok vinil reaktif di permukaan. Monodisperse silica-polydivinylbenzene dan silica-poly (ethylene glycol dimethacrylate) core-shell hybrid mikrosfer disiapkan oleh polimerisasi presipitasi distilasi divinylbenzenein dan ethylene glycol dimethacrylate dengan adanya nanosfer silika termetoksisilan yang dimodifikasi trimetoksisilane sebagai templat, di mana cangkang polimer dilapisi di atas permukaan benih anorganik melalui mekanisme pertumbuhan penangkap vinil. Dengan demikian, permukaan kutub nanosfer silika anorganik dengan gugus hidroksil reaktif telah berhasil ditransfer ke cangkang

polidivinilbenzena nonpolar dan poli (etilen glikol dimetakrilat) polar lemah dengan hidrofilisitas (Liu et al. 2007).

## **2.10 Polimerisasi Emulsi**

Bergantung pada sifat fase kontinu dalam emulsi, yaitu apakah fase kontinu berair (emulsi minyak / air) atau organik (emulsi air / minyak), dalam kedua kasus monomer diemulsi dalam fase nonsolvent dengan adanya molekul surfaktan, yang mengarah pada pembentukan monomer-swollenmicelles dan tetesan monomer yang distabilkan. Reaksi polimerisasi terjadi dengan adanya bahan kimia atau pemrakarsa fisik. Energi yang disediakan oleh inisiator menciptakan monomer reaktif bebas dalam fase kontinu yang kemudian bertabrakan dengan monomer tidak reaktif di sekitarnya dan memulai reaksi berantai polimerisasi. Reaksi umumnya berhenti setelah konsumsi monomer atau inisiator tercapai. Mekanisme pembentukan partikel polimer selama polimerisasi emulsifikasi adalah dengan

polimerisasi misel, di mana misel monomer bengkak bertindak sebagai tempat nukleasi dan polimerisasi. Misel yang membengkak menunjukkan ukuran dalam kisaran nanometer dan dengan demikian memiliki luas permukaan yang jauh lebih besar dibandingkan dengan tetesan monomer. Setelah dihasilkan dalam fase kontinu, monomer reaktif bebas kemungkinan besar akan memulai reaksi di dalam misel.

Karena molekul monomer sedikit larut dalam fase sekitarnya, mereka mencapai misel dengan difusi dari tetesan monomer melalui fase kontinu, sehingga memungkinkan polimerisasi diikuti di dalam misel. Oleh karena itu, dalam hal ini, tetesan monomer pada dasarnya bertindak sebagai reservoir monomer. Partikel nano dapat dikaitkan selama polimerisasi.

Langkah-langkahnya adalah sebagai berikut:

- Monomer dilarutkan dalam fase air, yang mengandung inisiator, yang merupakan surfaktan.
- Solusinya sangat gelisah.

- Bentuk emulsi.
- Bentuk polimer yang tergabung dalam partikel nano.
- Inisiator menghasilkan radikal atau ion, tergantung pada jenisnya inisiator, dan radikal atau ion ini nukleasi unit monomer dan memulai proses polimerisasi.

## **2.11 Polimerisasi Kondensasi**

Polimerisasi kondensasi adalah metode yang digunakan untuk menyiapkan polimer yang unit berulangnya disatukan oleh unit fungsional seperti ester (-OCO-), amida (-NHCO-), uretana (-CONH), sulfida (-SO<sub>2</sub>-), dan keterkaitan lainnya. Penambahan sendiri dari beberapa monomer bifungsional satu sama lain dilakukan tempat yang menyertai penghapusan molekul sederhana seperti H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, dan HCl.

Misalnya, Terylene diperoleh dengan mengkondensasi asam tereftalat [HOOC-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOH] dengan etilen glikol [HO-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-OH],

dan nilon dibuat dengan kondensasi asam adipat  $[\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}]$  dengan heksametilen diamina  $[\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2]$ .

## 2.12 Penambahan Polimerisasi

Polimer adisi adalah yang terbentuk dari monomer tanpa kehilangan molekul kecil, artinya ada pembukaan ikatan. Polimer adisi utama adalah yang dibentuk oleh polimerisasi monomer yang mengandung ikatan rangkap karbon-karbon; monomer seperti itu disebut monomer vinil atau etilena tersubstitusi. Penambahan sendiri dari beberapa monomer bifungsional satu sama lain terjadi melalui reaksi berantai tanpa menghilangkan molekul sederhana. Polimerisasi adisi dimulai oleh zat yang disebut inisiator, misalnya, katalis Zeigler-Natta, kalium persulfat, dan dibenzoil sulfat.

Mekanisme polimerisasi adisi — mekanisme reaksi radikal bebas dari reaksi berantai — melibatkan tiga tahap:

1. Inisiasi

2. Perbanyak
3. Penghentian

Banyak bahan polimer yang memiliki struktur seperti rantai yang mirip dengan polietilen sudah dikenal. Polimer yang dibentuk dengan menghubungkan langsung unit monomer, tanpa kehilangan atau keuntungan material, disebut polimer tambahan atau polimer pertumbuhan rantai.

- Monomer mengandung C 5 Ikatan C.
- Ikatan rangkap terbuka untuk (link) ikatan ke molekul monomer berikutnya.
- Sebuah rantai terbentuk ketika unit dasar yang sama diulang terus menerus.
- Polimer modern juga dikembangkan, berdasarkan alkuna, R-CC-R'.

Nanofillers (anorganik) yang paling umum yang dapat dimasukkan ke dalam polimer fase organik adalah:

- Tanah liat
- Nanotube karbon (Kalra et al. 2003)

- Karbon hitam
- Silika berasap
- Fibril berbasis selulosa sebagai nanofiller organik

### **2.13 Polimerisasi Pembalikan Fase**

Metode inversi fase adalah salah satu metode terbaik yang digunakan untuk sintesis membran polimerik dan multifungsi yang digunakan dalam proses osmosis balik dan filtrasi nano. Ini juga digunakan dalam sintesis polimer organik dan produksi film untuk melindungi keramik. Ada banyak proses yang terlibat dalam inversi fase, yang meliputi proses kering, proses termal, proses basah, dan proses yang dibantu polimer. Metode berbasis polimer melibatkan konversi polimer dari bentuk cair menjadi bentuk padat, dan memberikan morfologi yang baik dari polimer dan permeabilitasnya. Ada empat tahap yang terlibat dalam polimerisasi inversi fase. Yang pertama adalah larutan polimer yang mengandung

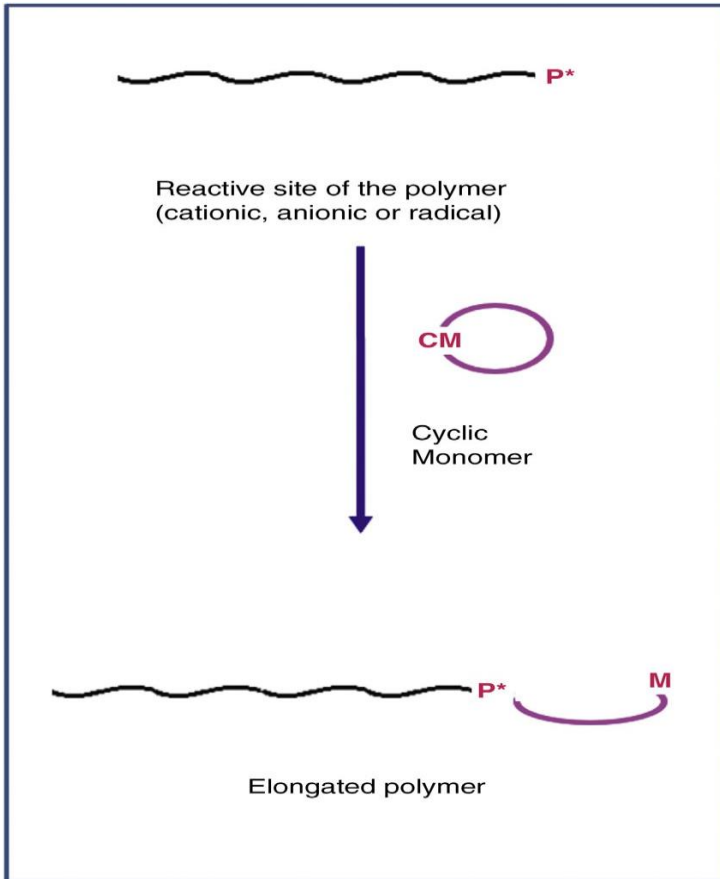
pelarut dan nonsolvent dalam satu fasa. Yang kedua adalah solusi heterogen, yang terdiri dari dua fase cair campuran yang diperoleh dengan meningkatkan konsentrasi nonsolvent. Yang ketiga, salah satu dari dua larutan cair yang mengandung polimer dan partikel nano konsentrasi tinggi akan mengeras untuk membentuk gel matriks padat. Keempat, terjadi pencampuran gel dengan larutan cair lainnya. Teknik emulsifikasi inversi fase dapat digunakan untuk mensintesis dispersi komposit nano ditularkan melalui air di mana partikel nano seperti silika dienkapsulasi dengan resin epoksi (Agarwal 2010 ; Alexandre & Dubois 2000 ; Doménech-Carbo & Aura-Castro 1999; Kamigaito 1991).

## **2.14 Polimerisasi Pembukaan Cincin**

Polimerisasi pembukaan cincin adalah aspek luas dalam kimia polimer yang melibatkan polimerisasi pertumbuhan rantai, di mana ujung ekor polimer bertindak sebagai situs reaktif di mana monomer siklik lainnya dapat mengikat



dengan membuka sistem cincin mereka untuk pemanjangan polimer yang efektif. Ujung ekor polimer tempat reaksi berlangsung dapat berupa kationik, anionik, atau radikal, seperti yang terlihat pada Gambar 5.7 . Struktur monomer siklik yang dapat digunakan untuk polimerisasi pembukaan cincin termasuk alkana, alkena, dan senyawa yang mengandung heteroatom dari kelompok yang berbeda, misalnya, keluarga belerang (polisulfur, sulfida, dll.), Keluarga nitrogen (amina, amida, imida , dll.), keluarga oksigen (asetal, eter, ester, dll.), dan keluarga silikon (silathes, siloxanes, silan, dan karbosilan). Ini adalah metode yang paling banyak digunakan dalam sintesis biopolimer dalam jumlah besar di bidang polimerisasi pembukaan cincin radikal.



GAMBAR 1.7 Mengilustrasikan prinsip dasar dalam polimerisasi bukaan cincin.

untuk sintesis polimer vinil yang dapat terurai secara hayati, poliester yang difungsikan, dan polimer terdegradasi yang dirancang khusus, biasanya dari polietilen konvensional,

polipropilen, poliester, polikarbonat, polieterimida, dan nilon (Agarwal 2010).

### **2.15 Polimerisasi Cangkok**

Polimer cangkok adalah kopolimer tersegmentasi dengan tulang punggung linier dari satu komposit dan cabang komposit lain yang didistribusikan secara acak. Kopolimer cangkok adalah kopolimer bercabang, di mana komponen rantai samping secara struktural berbeda dari rantai utama. Kopolimer cangkok mengandung rantai samping dalam jumlah yang lebih besar yang mampu memiliki konfigurasi seperti cacing, dimensi molekul yang kompak, dan efek ujung rantai yang penting karena strukturnya yang terbatas dan pas (Feng et al. 2011; Tang et al. 2007).

Berbagai pendekatan dapat digunakan untuk mensintesis kopolimer cangkok. Ini termasuk polimerisasi radikal transfer atom, polimerisasi metatesis pembukaan cincin, polimerisasi anionik dan kationik, polimerisasi hidup radikal bebas, polimerisasi yang diinduksi

radiasi, polimerisasi metatesis olefin pembukaan cincin, reaksi polikondensasi, dan polimerisasi yang diinduksi iniferter (Eisenbach & Heinemann 1995; Grutke et al. 1994; Hadjichristidis et al. 2014; Hegazy et al. 1993).

Kopolimer cangkok pada partikel nano adalah jenis khusus kopolimer bercabang, di mana rantai sampingnya secara struktural berbeda dari rantai utama (LeeSeung et al. 2012). Polimer bercabang menguntungkan dalam hal itu

- Melalui modifikasi kimiawi pada kelompok sisi atau ujung, mereka dapat memberikan fungsionalitas unik yang tidak dapat diwujudkan oleh komposit dari dua atau tiga bahan yang berbeda.
- Ikatan kimiawi antara dua komponen dapat mengimbangi satu atau lebih sifat kekurangan dari komponen tunggal.
- Pengenalan rantai cangkok ke permukaan sederhana dan dapat dikontrol.

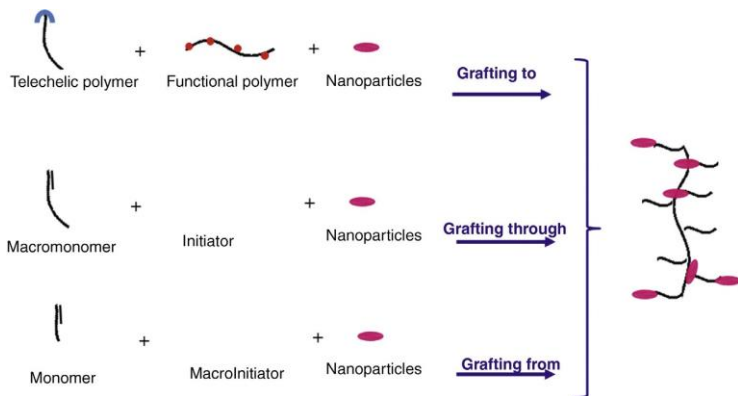
- Rantai cangkok dipasang secara kovalen ke permukaan, yang memberikan stabilitas jangka panjang dan menghindari delaminasi atau pencucian rantai cangkok, seperti pada rantai polimer yang dilapisi secara fisik.

Ada kasus khusus di mana rantai utama dan rantai samping terdiri dari homopolimer yang berbeda, termasuk

- Kopolimer sikat diblock atau cangkok ganda
- Kopolimer triblock
- Polimer arsitektur
- Polimer sisir biasa
- Kopolimer cangkok tunggal atau sikat bintang
- Polimer cangkok tunggal asimetris
- Polimer cangkok seperti kawat berduri
- Polimer lipan
- Kuas makromolekul linier

- Kuas blok kopolimer
- Kopolimer sikat gradient
- Kopolimer sikat berulir heterograft
- Penggabungan fungsi khusus situs

Modifikasi permukaan membran polimerik partikel nano dengan polimerisasi cangkok adalah teknik yang telah menunjukkan keserbagunaannya dalam berbagai aplikasi (Kochkodan 2012; Ulbricht 2006; Zhao & Brittain 2000).



GAMBAR 2.8 Metode pencangkokan untuk modifikasi permukaan membran polimerik partikel nano.

Pencangkakan dilakukan dengan tiga metode (Gambar 2.8):

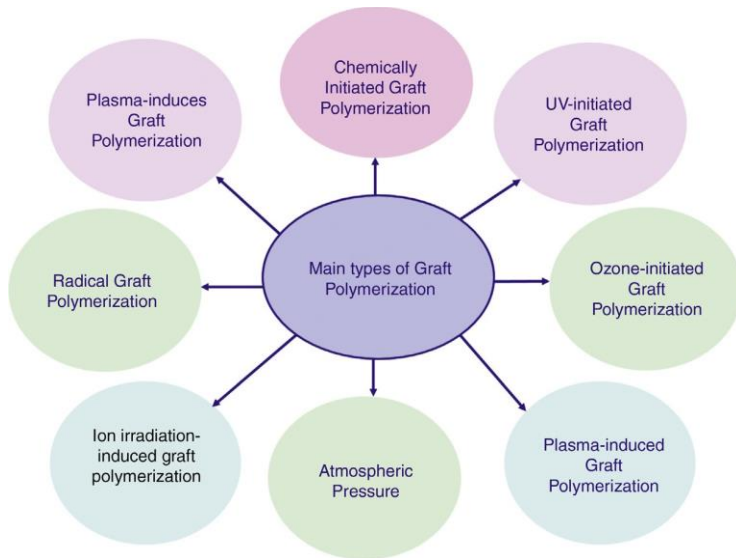
1. Mencangkok ke reaksi membutuhkan kopling telefunksional individu prekursor rantai samping ke polimer tulang punggung dengan fungsi pelengkap terdistribusi. Pencangkakan polimer menggunakan polimer dengan rantai yang memiliki gugus reaktif di ujung atau pada rantai samping yang dirangkai secara kovalen dengan permukaan membran. Keunggulan metode ini adalah struktur polimer yang akan digunakan untuk modifikasi permukaan dapat dikontrol dengan baik melalui sintesis dan juga dikarakterisasi secara detail. Namun, rantai polimer tidak dapat berdifusi melalui rantai yang sebelumnya terikat ke permukaan situs reaktif karena hambatan sterik, sehingga kepadatan pencangkakan yang tinggi tidak dapat dicapai.

2. Pencangkokan dari Proses melibatkan persiapan prekursor ke tulang punggung polimer dengan unit monomer yang mengandung fungsionalitas yang pada akhirnya mampu memulai polimerisasi monomer kedua. Polimerisasi cangkok adalah proses di mana monomer dipolimerisasi menggunakan situs aktif (inisiasi) di permukaan membran, dan propagasi terjadi hingga penghentian rantai.
3. Mencangkok terdiri dari polimerisasi makromonomer.

Polimerisasi cangkok permukaan telah digunakan untuk memodifikasi permukaan membran polisulfon, menggunakan berbagai metode aktivasi permukaan termasuk inisiator kimia, iradiasi ultraviolet (UV), perawatan plasma, perawatan andozone (Bhattacharya & Misra 2004 ; Coessens, Pintauer & Matyjaszewski 2001 ; Koehler, Ulbricht & Belfort 2000 ; Lewis et al. 2007, 2008 ; Ulbricht & Belfort 1996; Yang & Lin 2002). Gambar 2.9 merangkum metode



aktivasi permukaan untuk polimerisasi cangkok membran.



GAMBAR 2.9 Metode aktivasi permukaan untuk polimerisasi cangkok membran.

Dengan polimerisasi cangkok yang dimulai secara kimiawi, pencangkokan dapat dilanjutkan melalui polimerisasi cangkok radikal bebas atau polimerisasi cangkok hidup (Xu, Huang, & Wan 2009). Dalam polimerisasi cangkok radikal bebas, baik inisiator redoks atau inisiator radikal bebas (yaitu, senyawa azo,

peroksida) digunakan dalam fase larutan, dan radikal bebas dihasilkan dari inisiator dan dipindahkan ke permukaan substrat untuk memulai polimerisasi cangkok.

Polimerisasi cangkok yang dimulai dengan UV digunakan untuk mengaktifkan permukaan membran untuk pencangkokan polimer hidrofilik selanjutnya. Permukaan membran polisulfon diaktifkan baik dengan atau tanpa inisiator foto.

Polimerisasi cangkok yang dimulai oleh ozon dapat memasukkan gugus peroksida ke permukaan polimer; gugus peroksida ini dapat menguraikan dan memulai polimerisasi cangkok pada paparan larutan monomer (Xu et al. 2003; Gatenholm, Ashida, & Hoffman 1997). Peroksida dapat diuraikan baik dengan dekomposisi termal atau dengan reaksi redoks untuk memulai polimerisasi cangkok pada suhu yang lebih ringan.

Polimerisasi cangkok yang diinduksi plasma digunakan untuk mengaktifkan permukaan dan monomer, baik dalam fase cair

maupun uap dan dicangkokkan secara berurutan ke situs inisiasi melalui polimerisasi radikal bebas (Lewis et al. 2007). Ini dilanjutkan melalui langkah-langkah berikut :

- Radikal bebas dihasilkan pada membran dasar dengan perlakuan plasma permukaan.
- Paparan radikal terhadap udara sekitarnya (oksigen) menciptakan gugus peroksida di permukaan (-O-O atau -O-O-H).
- Polimerisasi cangkok monomer dimulai oleh radikal permukaan yang dihasilkan dari dekomposisi termal ikatan peroksida (O-O). Densitas okulasi dapat dikontrol oleh parameter pengolahan plasma, seperti waktu pengolahan plasma, daya frekuensi radio, dan kondisi polimerisasi (Lewis et al. 2007).

Polimerisasi cangkok yang diinduksi oleh plasma tekanan atmosfer dioperasikan di udara terbuka, sehingga dapat ditingkatkan untuk pemrosesan bahan pada substrat yang relatif besar. Sumber plasma atmosfer termasuk (1)

busur transfer plasma, (2) pelepasan korona, (3) pelepasan penghalang dielektrik, dan (4) pancaran plasma (Schutze 1998).

Dalam polimerisasi cangkok yang diinduksi iradiasi ion, polimerisasi dimulai oleh proses iradiasi ion. Contohnya adalah jaringan anorganik yang terdiri dari keramik atau silika amorf. Silikon oksida memainkan peran utama karena polarisabilitasnya yang rendah serta sifat termal dan mekaniknya yang superior. Selain itu, mikrospora merdu dapat dibuat untuk mengurangi konstanta dielektrik melalui pengendalian mikrostruktur dalam kondisi khusus. Lapisan tipis mikro zeolite menawarkan stabilitas termal yang baik tanpa keruntuhan pori atau penyusutan searah dan kekuatan mekanik antar partikel. Mereka dapat disiapkan melalui dua metode :

1. Metode spin-on, di mana dispersi partikel zeolit kecil disiapkan dan dibuang ke permukaan. Porositas berasal dari porositas antar partikel dalam partikel nano zeolit dan porositas intrapartikel,

berkat pengemasan partikel nano dekat-bola dalam format film tipis.

2. Pertumbuhan *in situ*, yang merupakan metode sederhana. Contohnya adalah film lapisan tunggal zeolit berorientasi mikropatterned sintesis yang dibuat oleh (Li et al. 2003) :
  - a. Tambahkan tetraetil ortosilikat ke dalam larutan tetrapropylammonium hidroksida dan air sambil diaduk.
  - b. Umur larutan selama 4 jam sambil diaduk pada suhu kamar.
  - c. Muat 20g larutan sintesis ke dalam autoklaf Parr berlapis Teflon 45mL tempat wafer silikon berpola emas ditempatkan secara vertikal di bagian bawah.
  - d. Mengkristal pada 165°C selama 2 jam.
  - e. Pulihkan sampel dan cuci bersih dengan air deionisasi dan keringkan di N<sub>2</sub> aliran (Li et al. 2003).

## **2.16 Nanokomposit Grafena**

Nanokomposit yang terdiri dari graphene dan polimer sangat diminati karena karakteristik graphene yang menarik berikut :

- Luas permukaan spesifik yang tinggi
- Sifat kimiawi yang unik dan kemudahan fungsi okulasi pada permukaannya
- Modulus elastisitas tinggi
- Kekuatan fraktur tinggi
- Ketegangan kegagalan tinggi
- Konduktivitas termal yang tinggi
- Mobilitas elektron tinggi

Namun, terdapat beberapa tantangan yang menghambat aplikasi graphene di sektor industri, misalnya, menghasilkan kuantitas skala besar dan kualitas tinggi lembaran graphene murni yang terisolasi dan dispersi graphene

yang seragam dalam polimer, dan ikatan graphene dengan matriks polimer.

## **2.17 Sintesis Poliamida Terinkorporasi Grafena**

Sintesis poliamida yang tergabung grafena dapat dicapai dengan langkah-langkah yang diuraikan dalam dua sub bagian berikut.

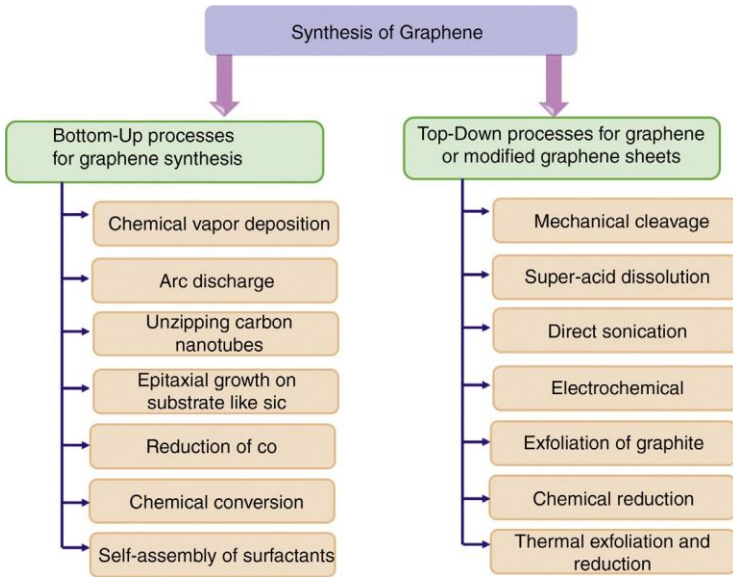
### **Langkah 1: Sintesis Nanosheets Graphene**

Pembuatan graphene umumnya dapat dilakukan dengan pendekatan top-down atau bottom-up. Gambar 5.10 menggambarkan skema metode utama yang digunakan untuk produksi graphene dan GO. Metode top-down meliputi pembelahan mekanis, pelarutan super-asam, sonikasi langsung, pengelupasan elektrokimia grafit, reduksi kimiawi, dan pengelupasan dan reduksi termal. Metode bottom-up meliputi deposisi uap kimia, pelepasan busur, pelepasan tabung nano karbon, pertumbuhan epitaxial

pada substrat seperti SiC, reduksi karbonmonoksida (CO), konversi kimia, dan perakitan sendiri surfaktan.

Metode bottom-up menghasilkan lembaran graphene ukuran besar dengan lebih sedikit cacat dibandingkan dengan metode top-down. Metode top-up menghasilkan graphene atau GO dalam jumlah besar dibandingkan dengan metode bottom-up, yang menghasilkan jumlah yang sangat terbatas. Oleh karena itu, metode top-up lebih menjanjikan untuk produksi skala besar, dan dengan demikian, aplikasi. Metode dimulai dengan prekursor graphene yang dimodifikasi secara kimia, terutama grafit oksida, diikuti oleh





GAMBAR 2.10 Skema metode utama yang digunakan untuk produksi graphene dan graphene oxides.

reduksi kimiawi atau termal, lebih cocok untuk produksi penguat skala besar untuk komposit polimer (Kim et al. 2010).

Metode yang paling menjanjikan untuk produksi graphene skala besar didasarkan pada pengelupasan dan pengurangan GO, yang dapat disiapkan dengan metode Staudenmaier atau Hummers. Dalam metode ini, grafit dioksidasi oleh oxi-zat dizing, seperti kalium permanganat,  $\text{KMnO}_4$ , potasium klorat,  $\text{KClO}_3$ , dan natrium

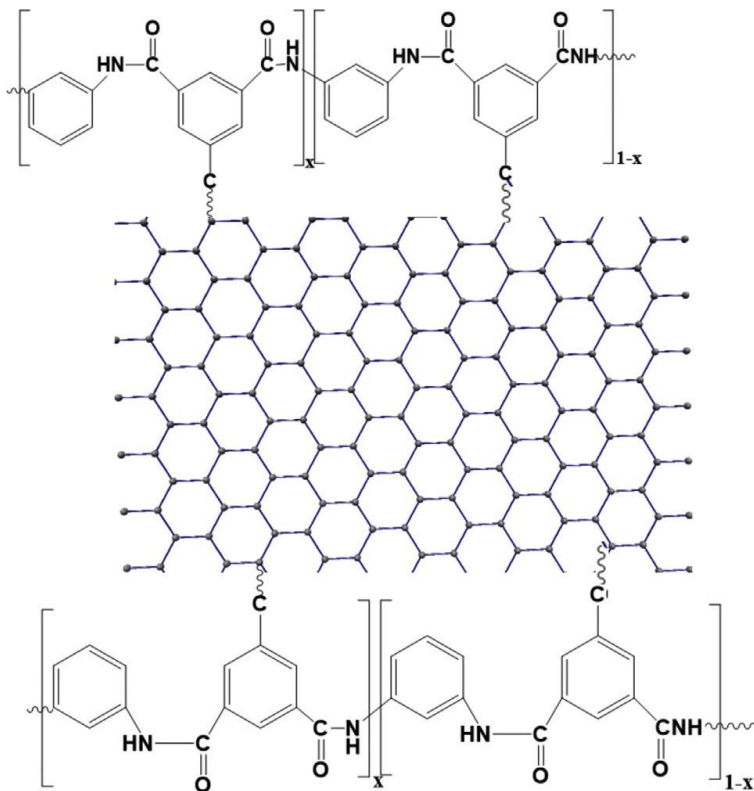
nitrit,  $\text{NaNO}_2$ , di hadapan asam nitrat atau campurannya dengan asam sulfat. Eksfoliasi GO menghasilkan modifikasi kimiawi graphene menyediakan berbagai cara untuk produksi skala besar nanosheets graphene difungsikan. Meskipun GO dapat dengan mudah terdispersi dalam air dan dalam pelarut organik setelah modifikasi kimiawi, GO tidak stabil secara termal.

Oleh karena itu, disarankan untuk melakukan pengurangan sebagian GO untuk memulihkan stabilitas termal (Dreyer et al. 2010). Rute paling menjanjikan untuk persiapan graphene untuk komposit nano polimer dimulai dengan GO. Namun, faktor-faktor seperti sifat, ukuran rata-rata, dan ketebalan lembaran graphene yang dihasilkan dengan metode top-down yang berbeda harus dipertimbangkan.

## **Langkah 2: Sintesis Poliamida Terinkorporasi Grafena**

Suatu membran tipikal dibuat dengan awalnya merendam pendukung polisulfon dalam larutan

2% (w/v) m-fenilenadiamina dalam air selama 120 detik. Kemudian, itu direndam selama 40 sampai 60 detik ke dalam larutan 0,1% (w/v) trimesoil klorida dalamn-heksana, di mana graphene terdispersi.



GAMBAR 2.11 Sebuah struktur yang diwakili dari membrane komposit nano tergabung pada graphene.

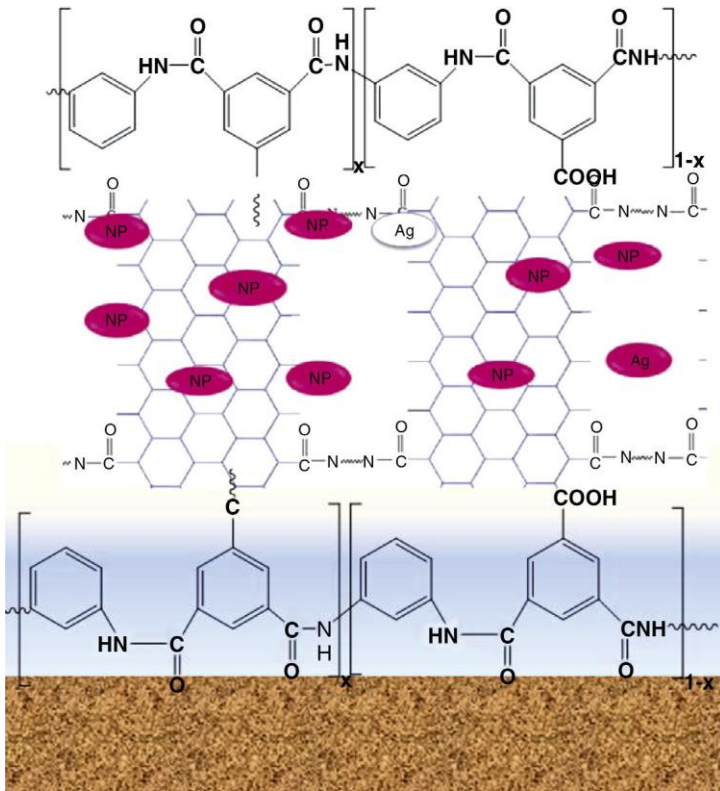
Membran yang diperoleh dikeringkan pada suhu sekitar 80°C selama 5 menit dan kemudian dicuci bersih. Struktur membran komposit nano tergabung pada graphene yang disiapkan diwakili dalam Gambar 5.11 . Proses yang sama dapat diterapkan untuk persiapan membran yang dimasukkan partikel nano bermuatan graphene. Gambar 5.12 menggambarkan struktur yang diwakili dari membran komposit nano partikel nano-dihiasi graphene-dimasukkan.

### **2.18 Metode untuk Partikel Polimer Komposit Nano Magnetik dengan Fungsi**

Pembuatan komposit nano polimer magnet sangat menarik karena kombinasi dari beberapa karakteristik, termasuk:

- Sifat magnet yang sangat baik yang membantu memisahkan material dari media dengan menggunakan batang magnet

- Stabilitas dan kemampuan kerja, misalnya, dalam lingkungan yang keras kondisi
- Biokompatibilitas yang baik



GAMBAR 1.12 Sebuah struktur yang diwakili dari membran komposit nano partikel nano-dihiasi graphene-dimasukkan.

Nanokomposit polimer magnetik dapat disintesis dengan beberapa metode, seperti:

- Sintesis melalui proses kopresipitasi dengan adanya oksida besi partikel nano ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetit). Sebagai contoh, sintesis komposit nano polivinilbenzil klorida magnetit dengan emulsi mini polimerisasi, yang termasuk gugus (-Cl) sebagai gugus pergi. Proses ini mencakup dua langkah: langkah pembentukan partikel nano magnetik dan langkah stabilisasi partikel nano magnetik, misalnya, dengan lapisan oleate.
- Sintesis dengan polimerisasi kondensasi dari magnetit polimer bilayered dengan lapisan magnetit polivinilbenzil klorida dengan lapisan hidrofilik polietilen glikol, 3-amino-1-propanol, heksametilenadamina, atau butil-1, 4-diamina. Kelompok yang pergi adalah grup (-OH) dan (-NH<sub>2</sub>) kelompok.
- Partikel nano inti magnet polimer dua lapis dapat dibuat dengan melapisi inti

magnetis komposit cangkang polimer hidrofobik lapisan hidrofilik butil-1, 4-diamina, heksametilenadamina, atau 3-amino-1-propanol dengan polikondensasi. Metode preparasi ini mengarah ke magnetit berlapis asam oleat dan cangkang polimer dengan lapisan ganda (-OH atau -NH<sub>2</sub>) kelompok sebagai kelompok fungsional.

- Partikel nano inti magnet poliamida dapat dibuat dengan polimerisasi antarmuka. Proses ini membutuhkan partikel nano besi, m-phenylenediamine, trimesoyl chloride, dan n-hexane. Dua larutan dari dua monomer dibuat, misalnya larutan 2% (w/v) m-fenilenadamina dalam air dan 0,1% (w/v) trimesoil klorida dalam n-heksana. Partikel nano oksida besi didispersikan dalam larutan trimesoil klorida. Larutan ini ditambahkan secara perlahan ke dalam larutan monomer lainnya, diikuti dengan proses penuaan dan pengawetan.

## **Kesimpulan**

Bab ini memberikan gambaran umum tentang perkembangan state-of-the-art dalam strategi berbasis polimerisasi yang digunakan dalam persiapan membran polimer partikel nano. Ini termasuk polimerisasi in situ dengan adanya partikel nano yang terbentuk ex situ, dan pembentukan komponen secara ex situ dan perlekatan atau integrasi berikutnya. Dalam strategi lain, baik polimer dan partikel nano secara bersamaan dibentuk di situ. Metode utama polimerisasi meliputi polimerisasi dispersi, polimerisasi antarmuka, polimerisasi presipitasi, polimerisasi emulsi, polimerisasi kondensasi, polimerisasi adisi, polimerisasi inversi fasa, polimerisasi pembukaan cincin, dan polimerisasi cangkok. Metode lain, seperti polimerisasi oksidatif, memerlukan penyelidikan lebih lanjut.



## Daftar Pustaka

Agarwal, S., 2010. Chemistry, chances and limitations of the radical ring-opening polymerization of cyclic ketene acetals for the synthesis of degradable polyesters. *Polymer Chem* 1 (7), 953–964.

Alexandre, M., Dubois, P., 2000. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater. Sci. Eng R* 28 (1–2), 1–63.

Bhattacharya, A., Misra, B.N., 2004. Grafting: a versatile means to modify polymers—Techniques, factors and applications. *Prog. Polymer Sci* 29 (8), 767–814.

Bottino, A., Capannelli, G., Comite, A., 2000. Preparation and characterization of novel porous PVDFe ZrO<sub>2</sub> composite membranes. *Desalination* 14, 35–40.

Busch, M., Chu, R., Rosenberg, S., 2010. Novel trends in dual membrane systems for seawater desalination: minimum primary pretreatment and low environmental impact treatment schemes. *IDA J. Desalin. Water Reuse* 2, 56–71.

Coessens, V., Pintauer, T., Matyjaszewski, K., 2001. Functional polymers by atom transfer radical polymerization. *Prog. Polymer Sci* 26 (3), 337–377.

Doménech-Carbo, M.T., Aura-Castro, E., 1999. Evaluation of the phase inversion process as an application method for synthetic polymers in conservation work. *Stud. Conserv* 44 (1), 19–28.

Downey, J.S., Frank, R.S., Li, W.H., Stöver, H.D.H., 1999. Growth mechanism of poly (divinylbenzene) microspheres in precipitation polymerization. *Macromolecules* 32, 2838–2844.

Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W., Ruoff, R.S., 2010. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev* 39, 228–240.

Eisenbach, C.D., Heinemann, T., 1995. Synthesis and characterization of graft copolymers with molecularly uniform urethane-based side chains with special structural elements. *Macromolecules* 28 (14), 4815–4821, doi:10.1021/ma00118a006.

Feng, C., Li, Y., Yang, D., Hu, J., Zhang, X., Huang, X., 2011. Well-defined graft copolymers: from controlled synthesis to multipurpose applications. *Chem. Soc. Rev* 40 (3), 1282–1295, doi:10.1039/b921358a.

Funk, C.V., Lloyd, D.R., 2008. Zeolite-filled microporous mixed matrix (ZeoTIPS) membranes: prediction of gas separation performance. *J. Membr. Sci* 313, 224–231.

Gatenholm, P., Ashida, T., Hoffman, A.S., 1997. Hybrid biomaterials prepared by ozone-induced polymerization. I. Ozonation of microporous polypropylene. *J. Polym. Sci. Part A* 35 (8), 1461–1467.

Grutke, S., Hurley, J.H., Risse, W., 1994. Poly(phenylene oxide) macromonomers for graft copolymer synthesis via ring-opening olefin metathesis polymerization. *Macromol. Chem. Phys* 195 (8), 2875–2885, doi:10.1002/macp.1994.021950817.

Guo, H., Wyart, Y., Perot, J., Nauleau, F., Moulin, P., 2010. Low-pressure membrane integrity tests for drinking water treatment: a review. *Water Res* 44, 41–57.

Hadjichristidis, N., Pispas, S., Iatrou, H., Lohse, D.J., 2014. *Graft Copolymers*. Wiley, New York.

Hegazy, E.A., Dessouki, A.M., El-Sawy, N.M., Abd El-Ghaffar, M.A., 1993. Radiation-induced

graft polymerization of acrylic acid onto fluorinated polymers. II. Graft copolymer–metal complexes obtained by radiation grafting onto poly(tetrafluoroethylene-ethylene) copolymer. *J. Polymer Sci. A, Polymer Chem* 31 (2), 527–533, doi:10.1002/pola.1993.080310225.

Hu, M., Mi, B., 2013. Enabling graphene oxide nanosheets as water separation membranes. *Environ. Sci. Technol* 47 (8), 3715–3723, doi:10.1021/es400571g.

Jadav, G.L., Singh, P.S., 2009. Synthesis of novel silica polyamide nanocomposite membrane with enhanced properties. *J. Membr. Sci* 328, 257–267.

Jeong, B.H., Hoek, E.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.

Kalra, A., Garde, S., Hummer, G., 2003. Osmotic water transport through carbon nanotube membranes. *Proc. Natl. Acad. Sci* 100, 10175–10180.

Kamigaito, O., 1991. What can be improved by nanometer composites? *J. Japan Soc. Pow. Metallurg* 38 (3), 315–321.

Kim, H., Abdala, A.A., Macosko, C.W., 2010. Graphene / polymer nanocomposites. *Macromolecules* 43, 6515 – 6530, doi:10.1021/ma100572e.

Knops, F., van Hoof, S., Futselaar, H., Broens, L., 2007. Economic evaluation of a new ultrafiltration membrane for pretreatment of seawater reverse osmosis. *Desalination* 203, 300–306.

Kochkodan, V., 2012. Reduction of membrane fouling by polymer surface modification. Membrane Modification. CRC Press, pp. 41-76.

Koehler, J.A., Ulbricht, M., Belfort, G., 2000. Intermolecular forces between a protein and a hydrophilic modified polysulfone film with relevance to filtration. Langmuir 16 (26), 10419-10427.

Lai, C.Y., Groth, A., Gray, S., Duke, M., 2011. Investigation of the dispersion of nanoclays into PVDF for enhancement of physical membrane properties. Desalin. Water Treat 34, 251-256.

Lai, C.Y., Groth, A., Gray, S., Duke, M., 2014. Nanocomposites for improved physical durability of porous PVDF membranes. Membranes 4 (1), 55-78, doi:10.3390/membranes4010055.

Lee, S.H.S., Im, J., Kim, J.H., Kim, H.J., Kim, J.P., Min, B.R., 2008. Polyamide thin-film nanofiltration membranes containing TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Desalination* 219, 48–56.

Lee-Seung, H., Lee-Albert, S., Baek, K.Y., Sang, S., 2012. Low dielectric materials for microelectronics. In: Silaghi, M.A. (Ed.), *Dielectric Material Book*. InTech, <http://www.intechopen.com/books/dielectric-material>.

Lewis, G.T., Nowling, G.R., Hicks, R., Cohen, Y., 2007. Inorganic surface nanostructuring by atmospheric pressure plasma-induced graft polymerization. *Langmuir* 23 (21), 10756–10764.

Lewis, G.T., 2008. *Surface Nano-structuring of Materials by Atmospheric Pressure Plasma-induced Graft Polymerization*. University of California, Los Angeles.



Li, K., 2007. Ceramic Membranes for Separation and Reaction. Wiley, Chichester, U.K, p. 306.

Li, S., Demmelmaier, C., Itkis, M., Liu, Z., Haddon, R.C., Yan, Y., 2003. Micropatterned oriented zeolite monolayer films by direct in situ crystallization. Chem. Mater 15, 2687–2689.

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

Liu, B., Zhang, W., Yang, F.K., Feng, H.L., Yang, X.L., 2011. A facile method for synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-polymer microspheres and their application as magnetic support for loading metal nanoparticles. J. Phys. Chem. C 115, 15875–17884.

Liu, G.Y., Zhang, H., Yang, X.L., Wang, Y.M., 2007. Facile synthesis of monodisperse silica/polymer hybrid microspheres and hollow polymer microspheres. *Polymer* 48, 5896–5904.

Madaeni, S.S., Zinadini, S., Vatanpour, V., 2011. A new approach to improve antifouling property of PVDF membrane using in situ polymerization of PAA functionalized TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *J. Membr. Sci* 380, 155–162.

Mittal, V., 2011. In-situ synthesis of polymer nanocomposites. Wiley, New York.

Paul, D., Robeson, L., 2008. Polymer nanotechnology: nanocomposites. *Polymer* 49 (15), 3187–3204.

Rahimpour, A., et al., 2009. Preparation and characterization of modified nano-porous PVDF membrane with high antifouling property using

UV photo-grafting. *Appl. Surf. Sci* 255 (16), 7455–7461.

Richards, H.L., Baker, P.G., Iwuoha, E., 2012. Metal nanoparticle modified polysulfone membranes for use in wastewater treatment: a critical review. *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Technol* 2, 183–193.

Saleh, T.A., Gupta, V.K., 2012a. Characterization of the bonding interaction between alumina and nanotube in MWCNT/alumina composite. *Curr. Nanosci* 8 (5), 739–743.

Saleh, T.A., Gupta, V.K., 2012b. Synthesis and characterization of alumina nano-particles polyamide membrane with enhanced flux rejection performance. *Sep. Purif. Technol* 89 (22), 245–251.

Schutze, A., 1998. The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources. *Plasma Sci., IEEE Trans* 26 (6), 1685–1694.

Sotto, A., Boromand, A., Zhang, R., Luis, P., Arsuaga, J.M., Kim, J., Van der Bruggen, B., 2011. Effect of nanoparticle aggregation at low concentrations of TiO<sub>2</sub> on the hydrophilicity, morphology, and fouling resistance of PES–TiO<sub>2</sub> membranes. *J. Coll. Interf. Sci* 363, 540–550.

Strathmann, H., Giorno, L., Drioli, E., 2011. *An Introduction to Membrane Science and Technology*. Wiley, Rome.

Tang, X., Gao, L., Fan, X., Zhou, Q., 2007. Controlled grafting of ethyl cellulose with azobenzenecontaining polymethacrylates via atom transfer radical polymerization. *J. Polymer Sci. A, Polymer Chem* 45 (9), 1653–1660, doi:10.1002/pola.21932.

Ulbricht, M., 2006. Advanced functional polymer membranes. *Polymer* 47, 2217–2262.

Ulbricht, M., Belfort, G., 1996. Surface modification of ultrafiltration membranes by low temperature plasma. 2. Graft polymerization onto polyacrylonitrile and polysulfone. *J. Membr. Sci* 111 (2), 193–215.

Voutchkov, N., 2008. Pretreatment Technologies for Membrane Seawater Desalination. Australian Water Association, St. Leonards, Australia.

Wang, X.-O., Li, X.-Y., Shih, K., 2011. In situ embedding and growth of anhydrous and hydrated aluminum oxide particles on polyvinylidene fluoride (PVDF) membranes. *J. Membr. Sci* 2011 (368), 134–143.

Weber, R., Chmiel, H., Mavrov, V., 2003. Characteristics and application of new ceramic nanofiltration membranes. *Desalination* 157, 113–125.

Xu, J., Yuan, Y., Shan, B., Shen, J., Lin, S., 2003. Ozone-induced grafting phosphorylcholine polymer onto silicone film grafting 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine onto silicone film to improve hemocompatibility. *Coll. Surf. B* 30 (3), 215–223.

Xu, Z., Huang, X., Wan, L., 2009. Surface engineering of polymer membranes. In: *Advanced topics in science and technology in China*. Zhejiang University Press; Springer, Hangzhou; Berlin; New York, p. xi, 333.

Yan, L., Li, Y.S., Xiang, C.B., 2005. Preparation of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) ultra-filtration membrane modified by nano-sized alumina

(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and its antifouling research. *Polymer* 46, 7701–7706.

Yang, M.C., Lin, W.C., 2002. The grafting of chitosan oligomer to polysulfone membrane via ozonetreatment and its effect on anti-bacterial activity. *J. Polymer Res. -Taiwan* 9 (2), 135–140.

Zhang, D., Yang, X., 2014. Precipitation Polymerization. *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, doi:10.1007/978-3-642-36199-9\_282-1.

Zhao, B., Brittain, W.J., 2000. Polymer brushes: surface-immobilized macromolecules. *Prog. Polymer Sci* 25 (5), 677–710.

# 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 Nasioanal.  
Pernah bekerja sebagai Research  
Assistant di Center of Sustainable  
Energy and Resources  
Management pada tahun 2016.



ISBN 978-623-7376-92-7

