

ABSTRAK

MEMBRAN HIBRIDA POLIVINILIDEN FLUORIDA/BENTONIT TERMODIFIKASI AMINOPROPILTRIMETOKSISILAN (PVDF/BNTAPS) UNTUK MIKROFILTRASI ZAT WARNA

Oleh

Edi Pramono

NIM: 30515001

(Program Studi Doktor Kimia)

Poliviniliden fluorida (PVDF) membran banyak digunakan untuk pengolahan air karena beberapa keunggulannya yaitu sifat mekanik, sifat termal dan ketahanan kimia, namun *fouling* di permukaan membran PVDF menjadi masalah utama yang sering dihadapi dalam aplikasinya. Berbagai modifikasi membran PVDF dilakukan untuk meningkatkan kinerja PVDF dan mereduksi *fouling*. Modifikasi dengan penambahan material anorganik hidrofilik sebagai pengisi membran banyak dilakukan karena mudah dibuat dan terbukti mampu meningkatkan sifat termal, mekanik dan kinerja membran. Lempung merupakan oksida hidrofilik yang cukup melimpah dan murah sehingga berpotensi sebagai pengisi dalam membran hibrida PVDF untuk aplikasi ultrafiltrasi. Penelitian sebelumnya melaporkan penggunaan lempung monmorilonit (MMT) termodifikasi polivinilpirolidon mampu meningkatkan kinerja membran terhadap *bovine* serum albumin (BSA), sementara itu penambahan lempung *cloisite* (CLS) dan palygorskite mampu meningkatkan ketahanan abrasi membran.

Jenis lempung lain yang cukup menjanjikan adalah bentonit (BNT). Bentonit merupakan lempung yang murah dan cukup melimpah di Indonesia. Penelitian tentang modifikasi membran ultrafiltrasi PVDF dengan penambahan lempung bentonit belum banyak diteliti. Pencampuran secara langsung lempung dengan polimer terkendala pada rendahnya daya campur yang disebabkan oleh perbedaan tegangan permukaan antara polimer dan lempung. Hal tersebut memicu terjadinya aglomerasi sehingga menghasilkan hibrida yang kurang homogen. Salah satu solusi untuk mengatasi hal tersebut adalah dengan reaksi penambahan gugus silane untuk menurunkan tegangan permukaan lempung sehingga akan makin mudah berinteraksi dengan polimer.

Penelitian ini bertujuan untuk mengkaji pengaruh penambahan lempung BNT dan BNT termodifikasi 3-aminopropiltrimetoksisilan (BNTAPS) terhadap sifat permukaan, termal, mekanik, dan kinerja ultrafiltrasi pada zat warna. Modifikasi kimia BNT dengan 3-aminopropiltrimetoksisilan (APS) dilakukan pada berbagai pelarut dalam kondisi lunak. Membran hibrida PVDF/BNT dan PVDF/BNTAPS dibuat dengan metode inversi fasa menggunakan *N,N*-dimetilasetamida (DMAc)

sebagai pelarut, polietilena glikol (PEG) sebagai porogen, dan air sebagai koagulan. Komposisi BNT divariasikan 1% sampai 5% b/b, sementara BNTAPS 0,25% sampai 1% b/b. Membran hibrida dikarakterisasi sifat permukaannya dengan ATR-FTIR (*Attenuated Total Reflection Fourier-transform infrared spectroscopy*), komposisi permukaan dengan XPS (*X-ray photoelectron spectroscopy*), sifat termal dengan DSC (*Differential scanning calorimetry*) dan TGA (*Thermogravimetric analysis*), sifat mekanik dengan uji tarik, morfologi dengan SEM (*scanning electron microscope*), topografi dengan AFM (*atomic force microscope*), dan permeabilitas – selektivitas membran dengan fluks dan rejeksi terhadap zat warna.

Hasil penelitian menunjukkan BNTAPS berhasil disintesis dengan media pendispersi air. Data spektroskopi FTIR mengindikasikan adanya aminosilan terikat pada BNT yang ditunjukkan dengan adanya puncak baru pada 1566 cm^{-1} dan 1499 cm^{-1} . Analisis XRD dan TGA memperlihatkan bahwa gugus silan teradsorpsi, dan terikat pada permukaan maupun daerah basal BNT. Pemakaian media pendispersi dengan tegangan permukaan tinggi menghasilkan total aminosilan terikat lebih tinggi karena mampu memfasilitasi interaksi APS tidak hanya di permukaan BNT, namun juga di basal spasing BNT.

Pembuatan membran hibrida dengan inversi fasa pada konsentrasi BNT 1% sampai 5% b/b menghasilkan membran padat yang berwarna coklat pudar. Data ATR-FTIR mengindikasikan PVDF yang terbentuk terdiri atas fasa α dan fasa β PVDF yang ditunjukkan dengan adanya puncak pada 763 cm^{-1} dan 840 cm^{-1} . Peningkatan konsentrasi BNT meningkatkan hidrofilitas membran yang ditunjukkan dengan peningkatan total fraksi β membran dan penurunan sudut kontak terhadap air. Penambahan BNT meningkatkan fraksi β dari 43% menjadi 48%. Penambahan BNT menurunkan porositas membran dan fluks air, namun meningkatkan selektivitas membran terhadap dekstran T-500. Selektivitas membran hibrida terhadap metilen biru diperoleh nilai di atas 90% dan meningkat dengan bertambahnya konsentrasi BNT. Sementara itu filtrasi *Reactive Yellow145* diperoleh rejeksi di atas 90% hanya pada penambahan BNT 1% b/b. Sifat mekanik membran menunjukkan peningkatan pada penambahan BNT sampai 3% dan menurun pada 5% b/b.

Membran hibrida PVDF/BNTAPS dengan variasi konsentrasi 0,25% - 1%b/b menghasilkan membran yang homogen. Keberadaan BNTAPS pada permukaan membran terindikasi dari data XPS dengan adanya puncak inti Si2p pada daerah 102-105 eV. Data XPS juga mengkonfirmasi polimer penyusun utama PVDF yaitu dengan diperolehnya puncak C1s pada 208 – 292 eV dengan pola yang khas untuk PVDF. Data EDAX menunjukkan adanya puncak baru yang mengindikasikan adanya atom Al dan Si pada membran hibrida. Data ATR-FTIR menunjukkan polimer PVDF yang terbentuk berstruktur campuran fasa α dan fasa β . Peningkatan konsentrasi BNTAPS menurunkan fasa β PVDF yaitu dari 45% menjadi 44% untuk BNTAPS 1% b/b. Penambahan BNTAPS menurunkan ketahanan termal membran dimana konsentrasi BNTAPS yang tinggi menurunkan titik awal degradasi. Berdasarkan data modulus Young, penambahan BNTAPS 0,5% dan 1% b/b meningkatkan sifat mekanik membran. Data sudut kontak

menunjukkan permukaan membran makin hidrofilik dengan penambahan BNTAPS. Permeabilitas air menunjukkan peningkatan pada konsentrasi BNTAPS cukup rendah, namun menurun pada konsentrasi tinggi, dan hal ini didukung pula oleh nilai porositas membran yang semakin mengecil dengan meningkatnya konsentrasi BNTAPS. Kinerja membran terhadap zat warna menunjukkan rejeksi di atas 90% pada metilen biru (MB), sementara zat warna anionik *Acid yellow 17* (AY17) antara 60% - 80%. Pengaruh pH terhadap rejeksi MB menunjukkan peningkatan dengan makin tinggi pH larutan umpan, yaitu mencapai rejeksi 99% pada pH 7 dan 9. Rejeksi AY17 pada berbagai pH menunjukkan sedikit peningkatan, namun nilai yang diperoleh masih lebih rendah dibandingkan PVDF murni. Data perolehan kembali fluks air menunjukkan penambahan BNTAPS juga memberikan ketahanan *fouling* yang lebih baik dibandingkan membran PVDF. Analisis morfologi menginformasikan membran yang dihasilkan berstruktur asimetri yang tersusun atas pori menyerupai *sponge* dan pori menyerupai jari. Penambahan BNTAPS menurunkan rasio panjang pori berstruktur menyerupai jari dan mengakibatkan pada peningkatan selektivitas membran. Berdasarkan sifat fisik, permeabilitas dan selektivitas terhadap zat warna, membran hibrida PVDF/BNT dan PVDF/BNTAPS berpotensi untuk aplikasi pemurnian zat warna. Komposisi optimum diperoleh pada penambahan BNT 1% b/b dan BNTAPS 0,5% b/b.

Kata kunci: Bentonit aminopropiltrimetoksisilan, membran hibrida, mikrofiltrasi, PVDF, pemurnian zat warna.

ABSTRACT

POLY(VINYLDENE FLUORIDE)/BENTONITE AMINOPROPYLTRIMETHOXYSILANE (PVDF/BNTAPS) HYBRID MEMBRANE FOR DYES MICROFILTRATION

By

Edi Pramono

NIM: 30515001

(Doctoral Program in Chemistry)

Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membrane had been widely used in water treatment due to excellent properties such as high mechanical, thermal stability and chemical resistance. Surface fouling of PVDF membrane is the main problem on the application. Some modification had been carried out to improve membrane performance and to reduce fouling on membrane surface. Modifications with addition of hydrophilic inorganic materials are widely conducted because it is easy to prepare and improved its mechanical and thermal stability, and membrane performance. Clay is abundant, inexpensive hydrophilic material and has great potential as additive for PVDF ultrafiltration and microfiltration membrane. Previous research reported the utilization of monmorillonite (MMT) grafted with polyvinyl pyrrolidone could improve membrane selectivity toward bovine serum albumin (BSA), while the addition of cloisite 15A (CLS) and palygorskit increased the abrasion resistance.

Another type of clay that is promising as inorganic filler on PVDF membranes is bentonite (BNT). Bentonite is cheap and abundantly found in Indonesia. However, the addition of BNT as inorganic filler in PVDF ultrafiltration membranes has not been investigated yet. Direct mixing of clays and polymer often produces low miscibility solution that due to large difference of surface tension of polymer and clays. This phenomenon tends to form agglomeration and produces low homogeneity of composite membranes. One of the alternatives to solve this problem is to add silane groups to decrease clays surface tension; therefore it will more be easily to interact with polymers.

This research aims to study the effects of BNT and 3-aminopropyltrimethoxysilane (APS) modified BNT (BNTAPS) as additive of PVDF membranes on surface properties, thermal and mechanical stability, and ultrafiltration performance of dyes solution. Chemical modification of BNT with APS was carried out in various solvent at room temperature. The PVDF/BNT and PVDF/BNTAPS hybrid membranes were prepared by phase inversion using N,N-dimethylacetamide (DMAc) as solvent, polyethylene glycol (PEG) as pore agent, and water as the coagulation medium. BNT concentration was varied from 1% to 5% w/w, while BNTAPS 0.25% to 1% w/w. The composite membranes were characterized by

surface properties using Attenuated Total Reflection Fourier-transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) and water contact angle, surface composition with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), thermal properties with Differential scanning calorimetry (DSC) and Thermogravimetric analysis (TGA), mechanical properties with tensile strength analysis, membrane morphology with scanning electron microscope (SEM), membrane topography with atomic force microscope (AFM), and permeability – selectivity toward dyes solution.

BNTAPS was successfully synthesized using water as dispersion media. The FTIR spectra revealed the presence of peaks at 1566 cm^{-1} and 1499 cm^{-1} which indicated the vibration of aminosilane. The XRD and TGA analysis proved that the APS was adsorbed and chemically bounded on the surface and d-spacing of BNT. The utilization of water as dispersion media produced high yield of total silane bounded on BNT because the solvent facilitated the interaction of APS both on the BNT surface and in the basal spacing of BNT.

The addition of BNT with various concentration about 1% to 5% w/w produced solid flats membranes with light brown color. The ATR-FTIR data showed that the PVDF polymers consisted of α and β phase structures revealed by the presence of peaks at the wavenumbers of 763 cm^{-1} and 840 cm^{-1} , respectively. The BNT addition increased β fraction and reduced water contact angle. The membrane β fraction increased from 43% to 48%. The Increasing BNT concentration decreased the membranes porosity and water permeability; however it increased the membrane selectivity toward Dextran T-500. The rejection of hybrid membranes towards methylene blue (MB) was above 90% and increased with increasing of BNT concentration. Meanwhile, the Reactive Yellow145 was rejected above 90% by membrane with 1% w/w BNT. Mechanical properties of hybrid membranes elevated up to addition of 3% BNT but reduced afterwards.

The PVDF/BNTAPS with 0.25% to 1% w/w were well prepared and produced homogeneous membranes. The presence of BNTAPS on the membrane surface was indicated by XPS data in the Si2p core peak at 102-105 eV. The typically pattern of PVDF as membrane component was also confirmed by XPS data at C1s peak at 208 - 292 eV. EDAX data revealed new peak of Al and Si elements for hybrid membranes. The α and β phase of PVDF polymorph were revealed by ATR-FTIR data. Increasing concentration of BNTAPS reduced PVDF β fraction namely 45% for pristine PVDF to 44% for BNTAPS 1% w/w. The addition of BNTAPS decreased the thermal stability of hybrid membrane where increasing BNT concentration reduced the initiation of degradation temperature. Young modulus showed that the addition of 0.5% and 1% w/w of BNTAPS increased the mechanical strength. Water contact angle data exhibited that BNTAPS could raise hydrophilicity of membrane surface. The water permeability was improved by the addition of low BNTAPS concentration, however it was declined at higher BNTAPS concentration; these results was also supported by membranes porosity data which showed that the porosity was reduced with the increase of BNTAPS concentration. The rejection towards MB (methylene blue) dyes solution achieved above 90% and increased with increasing of BNTAPS concentration, while the rejection towards anionic Acid Yellow 17 (AY17) dye was between 60% - 80%.

The dye filtration was influenced by the pH of feed solution. The rejection percentage increases up to 99% at pH 7 and 9 for all membranes. The rejection of AY17 slightly increased with the increase of pH solution, and the %R values were still lower than PVDF pristine membrane. Flux recovery ratio data informed that the addition of BNTAPS produced better fouling resistance than PVDF pristine membrane toward dyes. Morphology data resulted asymmetric membranes with sponge-like pores and finger-like pores. The addition of BNTAPS reduced the length ratio of finger like pores that caused higher membrane selectivity. So, based on surface properties, mechanical properties, and membrane performance data, it can be concluded that PVDF/BNT and PVDF/BNTAPS hybrid membranes have the potent to be applied in the dye purification. The optimum composition for hybrid membranes was 1% w/w of BNT and 0.5% w/w of BNTAPS.

Keywords: bentonite aminopropyltrimetoxysilane, dyes purification, hybrid membranes, PVDF, microfiltration.