

**PEMBUATAN MEMBRAN KOMPOSIT SILIKA HIDROFOBİK
UNTUK PEMISAHAN MINYAK-AIR**

SKRIPSI

Ditujukan untuk memenuhi persyaratan
memperoleh gelar Sarjana Teknik



DAUD APRIWALUYO

NIM. 145061100111005

SURYA DIKI ANDRIANTO

NIM. 145061100111012

UNIVERSITAS BRAWIJAYA

FAKULTAS TEKNIK

MALANG

2018

Lembar ini sengaja dikosongkan

LEMBAR PENGESAHAN

PEMBUATAN MEMBRAN KOMPOSIT SILIKA HIDROFOBİK UNTUK PEMISAHAN MINYAK-AIR

SKRIPSI

Ditujukan untuk memenuhi persyaratan
memperoleh gelar Sarjana Teknik



DAUD APRIWALUYO
NIM.145061100111005

SURYA DIKI ANDRIANTO
NIM.145061100111012

Skripsi ini telah direvisi dan disetujui oleh dosen pembimbing
pada tanggal 17 Mei 2018

Menyetujui,
Dosen Pembimbing I

Ir. Bambang Poerwadi, MS
NIP.196001261986031001

Mengetahui,
Ketua Jurusan Teknik Kimia

Ir. Bambang Poerwadi, MS
NIP.196001261986031001

Lembar ini sengaja dikosongkan

PERNYATAAN ORISINALITAS NASKAH SKRIPSI

Saya menyatakan dengan sebenar-benarnya bahwa dalam proses penyusunan skripsi ini merupakan hasil karya dan pemikiran saya sendiri.

Apabila ternyata di dalam naskah skripsi ini dapat dibuktikan terdapat unsur-unsur plagiasi. Saya bersedia mendapatkan sanksi pembatalan skripsi dari Universitas Brawijaya, serta diproses sesuai dengan peraturan perundang-undangan yang berlaku (UU No. 20 Tahun 2003, pasal 25 ayat 2 dan pasal 70).

Malang, 9 Maret 2018

Mahasiswa

Daud Apriwaluyo

NIM.145061100111005

PERNYATAAN ORISINALITAS NASKAH SKRIPSI

Saya menyatakan dengan sebenar-benarnya bahwa dalam proses penyusunan skripsi ini merupakan hasil karya dan pemikiran saya sendiri.

Apabila ternyata di dalam naskah skripsi ini dapat dibuktikan terdapat unsur-unsur plagiasi. Saya bersedia mendapatkan sanksi pembatalan skripsi dari Universitas Brawijaya, serta diproses sesuai dengan peraturan perundang-undangan yang berlaku (UU No. 20 Tahun 2003, pasal 25 ayat 2 dan pasal 70).

Malang, 9 Maret 2018

Mahasiswa

Surya Diki Andrianto

NIM.145061100111012

Lembar ini sengaja dikosongkan

KATA PENGANTAR

Segala puji syukur kehadiran Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan karunia-Nya sehingga kami dapat menyelesaikan skripsi yang berjudul “Pembuatan Membran Komposit Silika Hidrofobik untuk Pemisahan Campuran Minyak-Air”. Skripsi ini kami ajukan sebagai syarat utama dalam memperoleh gelar sarjana teknik. Dalam penyusunan skripsi yang berbasis penelitian ini kami ingin mengucapkan terima kasih kepada:

1. Allah SWT karena atas rahmat dan karunia-Nya penulis dapat menyelesaikan skripsi ini dengan baik.
2. Ayah, ibu, kakak dan adik-adik kami tercinta serta segenap keluarga yang telah memberikan doa, dorongan moral maupun material, serta kasih sayang.
3. Ir.Bambang Poerwadi, M.S., selaku Ketua Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Brawijaya dan pembimbing utama kami.
4. Evi Sulviani Nengseh, A.Md, selaku laboran Laboratorium Operasi Teknik Kimia Jurusan Teknik Kimia Universitas Brawijaya
5. Serta seluruh civitas akademika Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Brawijaya dan seluruh rekan-rekan kami yang tidak dapat kami sebutkan satu persatu, namun telah membantu kami dalam menyelesaikan naskah skripsi ini.

Kami menyadari bahwa dalam skripsi ini dimungkinkan terdapat kesalahan sehingga, kami terbuka untuk segala bentuk kritik dan saran yang membangun. Kami memohon maaf apabila dalam penulisan skripsi, kami melakukan berbagai kesalahan baik tutur kata maupun perbuatan yang menyinggung pihak manapun. Semoga naskah skripsi ini dapat bermanfaat bagi banyak pihak di masa yang akan datang.

Malang, 9 Maret 2018

Daud Apriwaluyo dan Surya Diki Andrianto

DAFTAR ISI

KATA PENGANTAR	i
DAFTAR ISI	ii
DAFTAR TABEL	v
DAFTAR GAMBAR	vi
DAFTAR LAMPIRAN	viii
DAFTAR SIMBOL	ix
RINGKASAN	x
SUMMARY	xi
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1.Latar Belakang.....	1
1.2.Rumusan Masalah.....	3
1.3.Pembatasan Masalah.....	3
1.4.Tujuan Penelitian.....	3
1.5. Manfaat Penelitian.....	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1.Proses Pengolahan CPO (Crude Palm Oil).....	5
2.2.Membran.....	8
2.2.1.Klasifikasi Membran.....	9
2.2.2.Membran Komposit.....	12
2.2.2.1 <i>Waterglass</i>	14
2.2.2.2 <i>Surface modifying agent</i>	14
2.2.2.3 Mekansime reaksi pembentukan aerogel dari <i>waterglass</i>	15
2.2.2.4 Perubahan sifat hidrofilik pada aerogel.....	17
2.2.2.5 Pengeringan aerogel.....	18
2.2.2.6 Membran komposit silika hidrofobik.....	19
2.2.3 Fabrikasi Membran Komposit.....	20
2.2.3.1 Inversi fasa.....	20
2.2.3.2 <i>Interfacial polymerization</i>	20
2.2.3.3 <i>Chemical grafting</i>	21
2.2.3.4 <i>Spray coating</i>	21

2.2.3.5. <i>Dip coating</i>	22
2.3 Instrumentasi.....	23
2.3.2 Goniometer.....	26
2.3.3 <i>Scanning electron microscopy</i> (SEM)	27
2.4 Penelitian Sebelumnya.....	28
BAB III METODE PENELITIAN	31
3.1 Lokasi Penelitian	31
3.2 Variabel yang Diuji.....	31
3.3. Bahan dan Alat	31
3.4. Prosedur Penelitian	33
3.4.1. Pembuatan membran komposit silika hidrofobik	33
3.4.1.1. Persiapan penyangga.....	33
3.4.1.2. Pembentukan sol silika.....	33
3.4.1.3. Proses <i>dip coating</i>	34
3.4.1.4. Sililasi dan pengeringan	35
3.4.1.5. Skema penelitian	36
3.4.2. Karakterisasi membran komposit silika hidrofobik	36
3.4.2.1 Sifat hidrofobik pada membran.....	36
3.4.2.2 Uji fluks dan selektifitas membran komposit.....	37
3.4.2.3 Analisa mikrostruktur (SEM).....	38
3.4.3 Karakterisasi bahan dan produk	38
3.4.3.1 Pengujian kadar air (SNI, 01-2901-2006).....	38
3.4.3.2 Uji kandungan <i>free fatty acid</i> (FFA) minyak goreng sebelum dan sesudah separasi (SNI 01-2901-2006).....	40
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	42
4.1 Mekanisme Reaksi Pembentukan Membran Komposit Silika Hidrofobik. Error! Bookmark not defined.	
4.2 Pengaruh Jumlah Pengulangan <i>Dip Coating</i> Membran Komposit terhadap Kestabilan Sudut Kontak Air	43
4.3 Karakterisasi Membran Komposit Silika Hidrofobik.....	50
4.3.1 Fluks minyak goreng	50
4.3.2 Selektifitas membran komposit terhadap air dan FFA	52
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	59
5.1. Kesimpulan	59
5.2. Saran	59

DAFTAR PUSTAKA.....	60
LAMPIRAN	65

DAFTAR TABEL

No	Judul	Halaman
Tabel 2.1	Perbandingan komposisi cpo pada keluaran <i>screw press</i> , <i>settling tank</i> , sentrifugasi dan vakum evaporator.....	8
Tabel 2.2	Klasifikasi ukuran pori pada membran.....	10
Tabel 4.1	Tabulasi hasil uji kestabilan sudut kontak.....	43
Tabel 4.2	Persamaan grafik sudut kontak membran komposit silika hidrofobik.....	47
Tabel 4.3	Penambahan massa pada membran komposit setelah 10 hari.....	48
Tabel 4.4	Fluks membran komposit hidrofobik.....	51
Tabel 4.5	Perhitungan beda nyata terkecil f_{fa} pada umpan dan permeat membran.....	55
Tabel 4.6	Perbandingan selektifitas minyak pada membran komposit dan <i>settling tank</i>	57

DAFTAR GAMBAR

No	Judul	Halaman
Gambar 2.1	Diagram Alir Proses Produksi CPO	6
Gambar 2.2	Pola mekanisme transfer pada membran <i>porous</i> dan <i>non porous</i>	10
Gambar 2.3	Uji sudut kontak	11
Gambar 2. 4	Struktur kimia TEOS dan TriEOS.....	15
Gambar 2. 5	Reaksi Natrium silikat dan reagen asam	15
Gambar 2. 6	Mekanisme reaksi kondensasi	16
Gambar 2. 7	Modifikasi permukaan aerogel secara metoksilasi.....	17
Gambar 2. 8	Modifikasi permukaan dengan ko-prekursor	18
Gambar 2.9	Diagram skematik proses sililasi.....	18
Gambar 2.10	Metode <i>chemical grafting</i>	21
Gambar 2.11	Metode <i>spray coating</i>	22
Gambar 2. 12	Mekanisme reaksi pembentukan sol silika (a) reaksi netralisasi (b) reaksi hidrasi (c) reaksi polikondensasi	23
Gambar 2. 13	Skema struktur (a) kain katun (b) kain katun saat <i>dip coating</i> (c) kain katun saat <i>aging</i> (kondensasi) (d) kain katun saat sililasi dan (e) kain katun yang sudah tersililasi	26
Gambar 2. 14	Goniometer.....	27
Gambar 2. 15	Skema SEM (<i>Scanning electron microscopy</i>).....	28
Gambar 3.1	Skema peralatan	32
Gambar 3.2	Diagram alir persiapan penyangga kain katun	33
Gambar 3.3	Diagram alir pembuatan sol silika	34
Gambar 3.4	Diagram alir proses <i>dip coating</i>	34
Gambar 3.5	Diagram alir proses sililasi	35
Gambar 3.6	Skema penelitian.....	36

Gambar 3.7	Diagram alir pengujian sudut kontak pada goniometer	37
No	Judul	Halaman
Gambar 3.8	Diagram alir engujian fluks membran	37
Gambar 3.9	Diagram alir preparasi <i>beaker glass</i> pada uji kadar air.....	39
Gambar 3.10	Diagram alir pengujian kadar air	40
Gambar 3.11	Pengujian kadar FFA.....	41
Gambar 4. 1	Skema penambahan ketebalan matriks silika saat <i>pengulangan dip coating</i> dan <i>aging</i>	44
Gambar 4. 2	Skema disintegrasi matriks silika saat proses pengulangan <i>dip coating</i> dan <i>aging</i>	45
Gambar 4. 3	Grafik kestabilan sudut kontak membran komposit silika hidrofobik	46
Gambar 4.4	Mekanisme reaksi hidrolisis pada membran komposit silika hidrofobik	48
Gambar 4. 5	Fluks minyak goreng pada membran komposit silika hidrofobik	50
Gambar 4.6	Visualisasi perbedaan ukuran pori membran, air, Trigliserida, dan celah pada membran	52
Gambar 4. 7	Diagram pemisahan campuran minyak-air menggunakan modul membran ..	52
Gambar 4. 8	Hubungan komposisi air pada permeat dan umpan membran komposit.....	53
Gambar 4. 9	Hubungan persen rejeksi air terhadap komposisi minyak pada umpan.....	54
Gambar 4. 10	Komposisi <i>free fatty acid</i> w/w% pada umpan dan permeat	54
Gambar 4. 11	Hubungan antara persen rejeksi ffa terhadap variasi konsentrasi minyak pada umpan	56
Gambar 4. 12	SEM dengan perbesaran 5000 kali pada (a) kain katun (b) kain katun terlapisi aerogel (c) kain katun terlapisi aerogel yang telah terpakai untuk pemisahan	57

Daftar Lampiran

No	Judul	Halaman
Lampiran 1	Data uji sudut kontak membran pada hari 1-10.....	65
Lampiran 2	Data uji fluks minyak membran.....	69
Lampiran 3	Data uji penambahan massa membran komposit silika hidrofobik.....	71
Lampiran 4	Data uji kadar FFA pada umpan dan permeat.....	72
Lampiran 5	Data uji kadar air pada permeat.....	76
Lampiran 6	Data uji sudut kontak sebelum uji SEM.....	78

Daftar Simbol

Besaran	Satuan	Simbol
Fluks membran	L/cm ² menit	J
Luas membran	cm ²	A
Waktu	menit	t
Persen rejeksi	persen	R
Suhu	°C	T
Laju alir volumetrik	L/menit	V
Massa	kg	m
Persen berat	% w/w	-
Tinggi tetesan air	mm	H
Lebar tetesan air	mm	W
Sudut kontak	°	Θ
Rata-rata data	-	u
Standar deviasi	-	σ
Normalitas	N	N
Molaritas	M	M
Berat molekul	g/mol	BM
Beda nyata terkecil	-	BNT

RINGKASAN

Daud Apriwaluyo, Surya Diki Andrianto, Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Brawijaya, September 2017, *Pembuatan Membran Komposit Silika Hidrofobik untuk Pemisahan Minyak-Air*, Dosen Pembimbing: Bambang Poerwadi

Minyak kelapa sawit merupakan salah satu komoditas unggulan di Indonesia dengan nilai ekspor 22.892.387 ton pada tahun 2016. Proses pengolahan kelapa sawit meliputi *vibrating screen*, *settling tank*, sentrifugasi dan evaporasi vakum. *Settling tank* merupakan unit yang berfungsi untuk memisahkan campuran minyak dan air. *Settling tank* memiliki beberapa kekurangan seperti waktu retensi yang lama berkisar 1-1,5 jam dan membutuhkan energi yang besar untuk menjaga suhu *settling tank* berkisar 80-90⁰C. Kekurangan tersebut dapat menurunkan kualitas CPO.

Pemisahan campuran air dan minyak dapat dilakukan dengan membran hidrofobik. Salah satu jenis membran hidrofobik adalah membran komposit silika hidrofobik yang dapat dibuat dengan bahan kain katun sebagai penyangga dan silika aerogel hidrofobik sebagai *skin active*. Tetapi, kestabilan hidrofobitas lapisan silika aerogel hidrofobik dengan prekursor Natrium silika hanya mampu bertahan selama 3 hari.

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh jumlah pengulangan proses *dip coating* terhadap kestabilan hidrofobitas membran komposit silika hidrofobik yang dilapiskan pada kain katun dan mengetahui nilai fluks minyak, selektifitas terhadap air dan sudut kontak air dari membran komposit silika hidrofobik.

Penelitian ini dilakukan dengan melapiskan sol silika yang terbuat dari prekursor Natrium silika pada kain katun merk Toyobo dengan metode *dip coating*. Proses *dip coating* divariasikan 1-5 kali pengulangan. Proses sililasi dilakukan dengan menggunakan TEOS untuk mengubah membran dari hidrofilik menjadi hidrofobik. Analisa sudut kontak terhadap air dilakukan selama sepuluh hari untuk setiap membran. Membran yang optimum kemudian digunakan untuk memisahkan air dan minyak. Analisa fluks minyak, analisa selektivitas membran terhadap air dan pengujian SEM dilakukan untuk mengetahui karakteristik dan performa membran.

Didapatkan hasil bahwa membran yang dihasilkan dengan proses *dip coating* lima kali pengulangan memiliki kestabilan yang paling tinggi dengan nilai gradien penurunan sudut kontak terhadap air sebesar 1,637 °/hari, sedangkan membran yang dihasilkan dengan proses *dip coating* dua kali pengulangan memiliki sudut kontak terhadap air paling tinggi dengan nilai sudut kontak sebesar 141,62°. Membran yang dihasilkan dengan proses *dip coating* dua kali pengulangan memiliki nilai fluks minyak sebesar 1,579 ml/cm²menit dan selektifitas yang ditinjau dari persen rejeksi air sebesar 96,887% dengan konsentrasi umpan minyak-air 77,5%(w/w).

SUMMARY

Daud Apriwaluyo, Surya Diki Andrianto, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Brawijaya University, September 2017, *Preparation of Hydrophobic Silica Composite Membrane for Oil-Water Separation*, Academic Supervisor: Bambang Poerwadi

Palm oil is one of the leading commodities in Indonesia with export value of 22,892,387 tons in 2016. The processing of palm oil include vibrating screen, settling tank, centrifugation and vacuum evaporation. Settling tank is used to separate the mixture of oil and water. Settling tank has some defeciencies such as long retention times of 1 to 1.5 hours and require high energy to maintain temperature at 80 to 90⁰C. These defeciencies leads to decrease quality of CPO.

Separation of water and oil mixtures can be carried out by hydrophobic membranes. One type of hydrophobic membranes is hydrophobic silica composite membrane which can be prepared from cotton fabric as support and hydrophobic silica aerogel as skin active. However, the hydrophobic stability of the silica aerogel from Sodium silicate is only last for 3 days.

The purpose of this study is to determine the effect of dip coating repetition processes on the hydrophobic stability of cotton fabric coated with hydrophobic silica aerogel with measuring the water contact angel. And to know oil flux and selectivity to water.

This research is conducted by coating the cotton fabric Toyobo brand with silica sol by dip coating method. The dip coating process is varied 1-5 time of repetitions. The silylation process is carried out by using TEOS to convert the membrane from hydrophilic to hydrophobic. The contact angel analysis is done for 10 days for each membrane. The optimum membrane is then used to separate water and oil. Oil flux analysis and water selectivity analysis are done to evaluate performance of membrane. SEM analysis is done to evaluate the characteristics of membrane.

It is found that the membranes produced by the 5 repetition dip coating process has the highest hydrophobic stability with a gradient value of contact angle reduction of 1.637, whereas the membranes produced by 2 has the highest contact angle with a contact angle value of 141,62⁰. Membrane with a 2 repetition dip coating process has an oil flux value of 1.579 ml/cm²min and selectivity to water in terms of water rejection of 96,887% with a feed water-oil concentration of 77.5% (w / w).

BAB I

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Indonesia merupakan salah satu negara terbesar penghasil minyak kelapa sawit sehingga minyak kelapa sawit menjadi salah satu sektor unggulan di Indonesia. Produksi minyak kelapa sawit di Indonesia terus meningkat pada tahun 1970 hingga tahun 2016. Total produksi minyak kelapa sawit di Indonesia diproyeksikan mencapai 33.500.691 ton dan total ekspor minyak kelapa sawit Indonesia sebesar 22.892.387 ton pada tahun 2016 (Kementrian Pertanian, 2015).

Proses produksi kelapa sawit terdiri dari empat unit utama yaitu *vibrating screen*, *settling tank*, sentrifugasi dan evaporasi vakum. *Settling tank* berfungsi untuk memurnikan CPO dari pengotor berupa air. *Settling tank* memiliki beberapa kekurangan seperti kebutuhan energi yang tinggi untuk menjaga suhu tangki berkisar 80-90°C serta membutuhkan waktu yang lama berkisar 1,5 - 5 jam (bergantung pada dimensi *settling tank*) untuk memisahkan air dan CPO (Lai, Tan dan Akoh, 2012). Selain itu, *settling tank* juga membutuhkan karyawan yang lebih banyak dari unit lainnya (Nurulhuda, 2009). Menurut *Department of Industrial Work Thailand* (2006), proses pemanasan dan waktu retensi yang lama pada *settling tank* dapat menyebabkan penurunan kualitas CPO.

CPO merupakan senyawa nonpolar sedangkan air merupakan senyawa polar. Pemisahan senyawa nonpolar dan polar dapat dilakukan dengan membran hidrofobik. Membran hidrofobik memiliki permukaan yang bersifat nonpolar sehingga senyawa yang bersifat polar akan tertahan pada membran hidrofobik sedangkan senyawa yang bersifat nonpolar dapat melewati membran hidrofobik (Ismail dan Takeshi, 2016).

Wang dkk (2016) telah berhasil memodifikasi kertas saring menjadi membran superhidrofobik berbasis silika untuk diaplikasikan pada proses pemisahan campuran solar-air dan bensin-air. Efisiensi pemisahan solar-air sebesar 97% dan efisiensi bensin-air sebesar 89%. Tetapi, kertas saring memiliki *burst strength* yang rendah

berkisar 0,3-0,7 psi sehingga kertas saring mudah mengalami kerusakan ketika menerima tekanan yang besar akibat laju alir yang tinggi (Chimica, 2017).

Kain katun berpotensi untuk menggantikan kertas saring karena memiliki bahan dasar selulosa. Permukaan material berbahan dasar selulosa dapat dengan mudah untuk dimodifikasi menjadi superhidrofobik (Wang dkk., 2016). Menurut Zhang dkk (2013) kain katun memiliki sifat fleksibel, *biodegradable*, harga yang murah, densitas yang rendah dan sifat mekanis yang baik.

Widiamara dan Gunawan (2017) telah berhasil membuat lapisan silika aerogel hidrofobik dengan bahan baku Natrium silikat dan TEOS yang dilapiskan dengan metode *dip coating* pada kaca. Uji sudut kontak dilakukan untuk menguji hidrofobisitas lapisan tersebut sehingga didapatkan nilai sudut kontak tertinggi sebesar $145,21^{\circ}$. Tetapi, stabilitas hidrofobisitas lapisan tersebut hanya mampu bertahan selama tiga hari dan pada hari keempat lapisan tersebut menjadi lapisan hidrofilik dengan sudut kontak sebesar $80,04^{\circ}$. Menurut Yang dkk (2010) dengan memperbanyak jumlah pengulangan proses *dip coating* berpotensi untuk menaikkan kestabilan hidrofobik silika aerogel. Diharapkan membran komposit silika hidrofobik yang dibuat dengan pengulangan *dip coating* mampu mensubstitusi penggunaan *settling tank* dalam pemisahan CPO dan air.

Membran yang efektif untuk memisahkan suatu senyawa dari campurannya haruslah memiliki fluks yang tinggi dan bersifat selektif (Nidal dan Ismail, 2015). Fluks membran merupakan parameter kuantitatif yang menunjukkan kemampuan membran untuk menghasilkan *output* (permeat) tiap interval waktu tertentu per satuan luas membran. Sedangkan selektifitas merupakan kecenderungan suatu membran untuk menghambat perpindahan massa suatu senyawa spesifik namun melewatkan senyawa kimia yang lain (Geancoplis, 2003).

Berdasarkan latar belakang yang telah dipaparkan, peningkatan stabilitas hidrofobisitas membran dapat dilakukan dengan memperbanyak pengulangan proses *dip coating* pada fabrikasi membran komposit silika hidrofobik.

1.2. Rumusan Masalah

Rumusan masalah penelitian ini antara lain,

1. Bagaimana pengaruh jumlah pengulangan proses *dip coating* terhadap kestabilan hidrofobisitas membran komposit silika hidrofobik yang dilapiskan pada kain katun?
2. Bagaimana karakteristik dan performa membran komposit silika hidrofobik yang meliputi nilai fluks, selektifitas serta perubahan struktur permukaan sebelum dan sesudah pemisahan minyak-air?

1.3. Pembatasan Masalah

Batasan masalah penelitian ini antara lain,

1. Membran yang digunakan terbuat dari silika aerogel yang dibuat dengan prekursor Natrium silikat *pro analyst grade* dengan rasio SiO:NaO = 3,02.
2. Asam asetat dengan konsentrasi 1 M digunakan sebagai pereaksi asam.
3. Ammonium hidroksida dengan konsentrasi 0,35 M digunakan sebagai katalis basa yang mempercepat pembentukan sol silika.
4. Metanol dengan *grade pro analyst* digunakan sebagai pembentuk alkogel dari gel.
5. *Modification agent* yang digunakan untuk proses sililasi adalah TEOS (*Tetraethoxysilane*) dengan pelarut n-Heksana. Rasio TEOS : n-Heksana sebesar 1 : 2.
6. *Support* atau penyangga yang digunakan adalah kain katun merk Toyobo.
7. Seluruh proses dilakukan dengan tekanan atmosferik.
8. Proses sililasi dilakukan selama 12 jam dengan suhu ruang.
9. Proses filtrasi menggunakan peralatan dengan dimensi 5 cm × 5 cm × 10 cm.
10. Minyak goreng dengan merk *Sunco* digunakan sebagai pengganti CPO.

1.4. Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian ini antara lain,

Mengetahui pengaruh jumlah pengulangan proses *dip coating* terhadap kestabilan hidrofobisitas membran komposit silika hidrofobik yang dilapiskan pada kain katun.

1. Mengetahui nilai fluks, selektifitas dan sudut kontak dari membran komposit silika hidrofobik.

1.5. Manfaat Penelitian

Penelitian ini menghasilkan membran silika hidrofobik. Membran silika hidrofobik pada penelitian ini berpotensi dimanfaatkan untuk memisahkan air dari CPO sehingga dapat menggantikan proses *settling tank* pada industri minyak kelapa sawit.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Proses Pengolahan CPO (*Crude Palm Oil*)

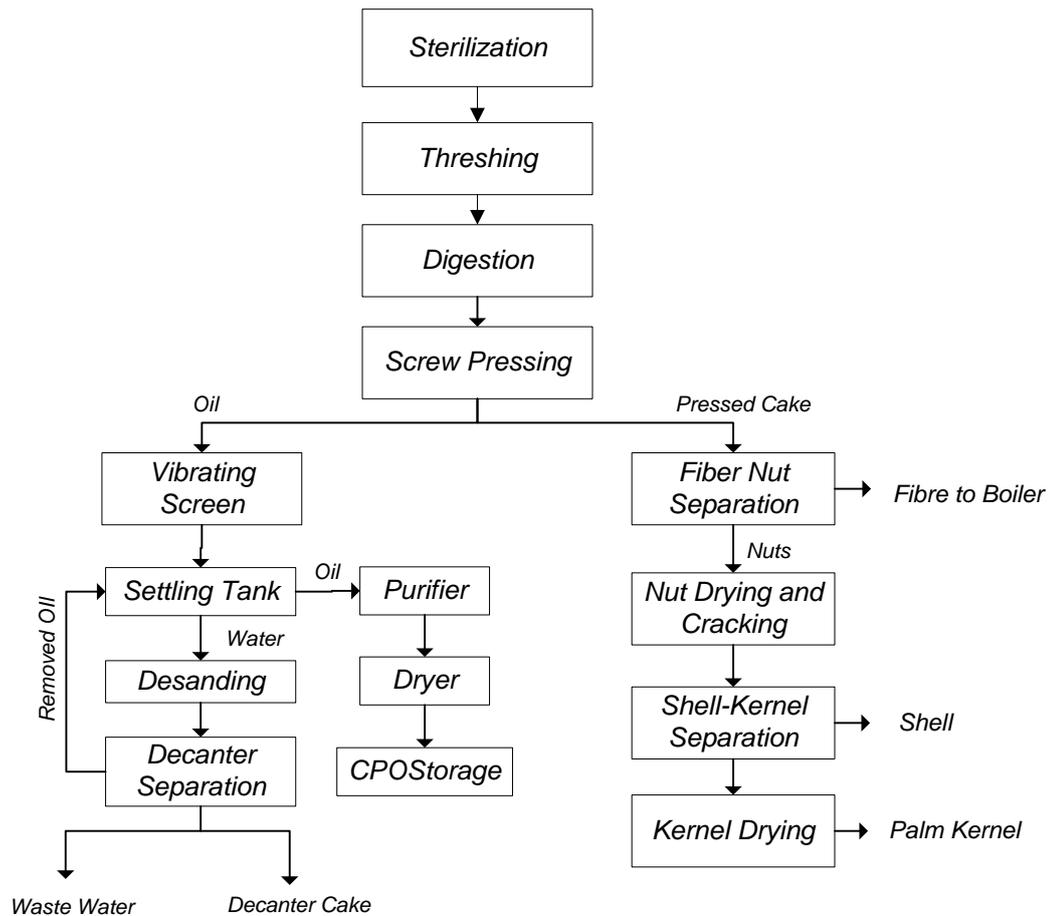
CPO atau minyak kelapa sawit merupakan produk hasil dari pengolahan buah kelapa sawit bagian mesokarp. CPO memiliki kandungan Trigliserida kurang lebih sebesar 93%, digliserida sebesar 4,5%, dan monogliserida sebesar 0,9%. Secara umum pengotor dalam CPO adalah *gum* dan asam lemak bebas. *Gum* pada CPO terdiri dari Fosfolipid dan Glikolipid sedangkan asam lemak bebas pada CPO pada umumnya terdiri dari 40-45% Asam palmitat dan 39-45% Asam oleat (Herman dan Khairat, 2004). Secara umum kebanyakan proses produksi CPO dijelaskan pada bagan 2.1 dengan tahapan sebagai berikut

1. Pengumpulan tandan buah segar kelapa sawit

Pengumpulan tandan buah segar kelapa sawit dilakukan sesegera mungkin ketika tandan buah segar kelapa sawit sudah siap dipanen. Kualitas tandan buah segar kelapa sawit yang dikumpulkan sangat mempengaruhi kualitas CPO yang akan dihasilkan. Pabrik tidak bisa meningkatkan kualitas CPO ketika tandan buah segar kelapa sawit yang diperoleh bermutu rendah. Tetapi, pabrik dapat mencegah terjadinya penurunan kualitas tandan buah segar kelapa sawit dengan beberapa pencegahan (Nurulhuda, 2009). Untuk mencegah penurunan kualitas tandan buah segar kelapa sawit akibat proses enzimatik alami maka tandan buah segar kelapa sawit harus segera diolah kurang dari 72 jam. (*Department of Industrial Work Thailand, 2006*).

2. Sterilisasi

Proses sterilisasi bertujuan untuk menonaktifkan enzim Lipolitik. Enzim Lipolitik perlu dinonaktifkan dikarenakan enzim ini dapat menyebabkan reaksi hidrolisis CPO sehingga kualitas CPO menjadi kurang baik. Proses sterilisasi dapat dilakukan dengan menggunakan air panas ataupun dapat menggunakan *steam* dengan suhu berkisar 120 – 140°C dan tekanan sebesar 40 psi. Selain itu, sterilisasi juga membuat daging buah kelapa sawit menjadi lebih lunak sehingga dapat mempermudah proses berikutnya.



Gambar 2.1 Diagram Alir Proses Produksi CPO

Sumber: *Department of Industrial Work Thailand (2006)*

3. Pengupasan tandan kelapa sawit (*threshing*)

Tahap ini bertujuan untuk memisahkan tandan kelapa sawit dari buah kelapa sawit dengan cara pengupasan secara mekanis menggunakan *rotary drum*.

4. *Digestion*

Proses ini bertujuan untuk mengeluarkan minyak kelapa sawit dari serat-serat buah kelapa sawit. Proses ini menggunakan *steam* dengan suhu berkisar 80 – 90°C. Proses ini akan memecahkan bantalan sel pada buah kelapa sawit sehingga minyak dapat dengan mudah keluar.

5. Ekstraksi minyak (*screw press*)

Proses ekstraksi CPO menggunakan *screw press*. CPO mentah akan keluar dari *screw press*, CPO ini masih mengandung air, padatan dan pengotor terlarut yang harus dihilangkan. Pengotor berupa padatan biasanya dipisahkan dengan menggunakan

filtrasi sedangkan air akan diolah dengan cara sentrifugasi atau *settling* (Nurulhuda, 2009).

6. Pemurnian CPO

Pemurnian CPO dibagi menjadi empat unit secara umum, yaitu

a. *Vibrating screen*

Pada tahap ini bertujuan untuk memisahkan padatan kasar yang ada pada CPO setelah proses *screw press*. Padatan kasar dapat berupa kotoran, fiber dan bagian dari perikarp.

b. *Settling tank*

Pada umumnya proses ini bertujuan untuk memisahkan minyak dari pengotornya berupa air dan padatan yang halus. CPO yang berasal dari *vibrating screen* terlebih dahulu harus dipanaskan dengan *steam* atau koil pemanas untuk mencegah air dan minyak membentuk emulsi. Efisiensi pada *settling tank* sebesar 50%.

c. Sentrifugasi

Sentrifugasi bertujuan untuk memurnikan CPO lebih lanjut dari padatan tak terlarut. Sentrifugator pada umumnya dilengkapi dengan peralatan pembuangan *cake* dan sistem pembersihan.

d. Vakum evaporator

Setelah proses sentrifugasi kandungan air dalam CPO masih terlalu tinggi untuk memenuhi standar pasar. Pada vakum evaporator air akan dipisahkan dari CPO sehingga CPO dapat memenuhi standar pasar (*Department of Industrial Work Thailand, 2006*).

Berikut perbandingan komposisi CPO pada *output screw press*, *settling tank*, sentrifugasi dan vakum evaporator

Tabel 2. 1 Perbandingan komposisi cpo pada output *screw press*, *settling tank*, sentrifugasi dan vakum evaporator

Nama unit	Minyak (%Vol)	Air (%Vol)	Padatan (%Vol)	Referensi
<i>Screw press</i>	64%	24%	12%	Nurulhuda, 2009
<i>Vibrating screen</i>	73%	27%		-
<i>Settling tank</i>	90%	10%		<i>Departmen of Industrial Works Thailand, 2006</i>
Sentrifugasi dan vakum evaporator	>99%	0.5%		SNI 02-2901-2006

2.2. Membran

Membran merupakan lapisan padatan berpori dan selektif yang digunakan untuk menghambat perpindahan massa suatu senyawa kimia tertentu yang terlarut dalam suatu larutan (Lyonaise, 2000). Separasi memanfaatkan membran dapat terjadi karena adanya kombinasi *driving force* baik fisik maupun kimia. Polimer dan keramik merupakan salah satu contoh bahan yang dapat digunakan sebagai membran. Menurut Lyonaise (2000), pemisahan memanfaatkan membran memiliki keuntungan antara lain,

1. Kondisi operasi yang rendah meliputi suhu dan tekanan operasi jika dibandingkan proses pemisahan fisika lainnya seperti destilasi.
2. Proses separasi dapat dilakukan tanpa penambahan bahan kimia.
3. Separasi dilakukan tanpa adanya akumulasi produk pada membran dan tidak melibatkan proses regenerasi resin seperti halnya kolom penukar ion.

Nidal dan Ismail pada tahun 2015 mengungkapkan bahwa membran yang efektif untuk memisahkan suatu senyawa dari campurannya haruslah memiliki karakteristik sebagai berikut,

1. Stabilitas mekanik yang tinggi.
2. Stabilitas termal yang tinggi.
3. Fluks membran yang tinggi.
4. Bersifat selektif.

Fluks membran merupakan parameter kuantitatif yang menunjukkan kemampuan membran untuk menghasilkan *output* (permeat) tiap interval waktu tertentu per satuan luas membran. Selektifitas merupakan kecenderungan suatu membran untuk menghambat perpindahan massa suatu senyawa spesifik namun melewatkan senyawa kimia yang lain. Membran yang selektif terhadap suatu senyawa tertentu diindikasikan dengan nilai persen rejeksi yang tinggi. Persen rejeksi merupakan parameter untuk menyatakan perbedaan konsentrasi senyawa spesifik pada umpan dan permeat membran. Secara kuantitatif, persen rejeksi dinyatakan sebagai berikut (Geancoplis, 2003).

$$R(\%) = \left(1 - \frac{c_p}{c_f}\right) \times 100 \quad (\text{Geancoplis, 2003})$$

C_p = Konsentrasi senyawa pada permeat, C_f = Konsentrasi senyawa pada umpan, R = Persen rejeksi.

Selektifitas membran dipengaruhi oleh 2 faktor yaitu perbedaan ukuran pori membran dan polaritas. Perbedaan ukuran pori menentukan mekanisme perpindahan massa pada membran (Drioli dkk., 2017). Mekanisme transfer massa melewati membran divisualisasikan pada gambar 2.2

2.2.1. Klasifikasi membran

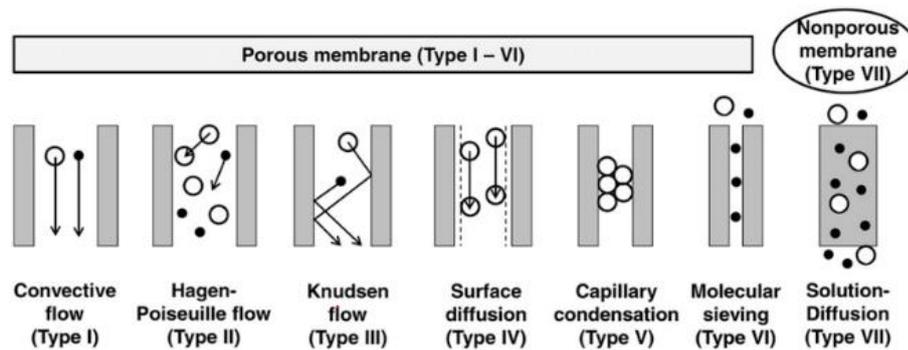
a. Berdasarkan *driving force*

Berdasarkan *driving force*, secara komersil proses separasi membran dibedakan menjadi 3 yaitu pemisahan berdasarkan tekanan, gradien konsentrasi dan perbedaan potensial listrik (Singh, 2015).

- Tekanan
Reverse osmosis (RO), nanofiltrasi, ultrafiltrasi, mikrofiltrasi dan pervaporasi gas.
- Gradien Konsentrasi
Dialisis dan Ekstraksi Membran.
- Perbedaan Potensial Listrik
Elektrodialisis, Elektrodeionisasi.

b. Berdasarkan distribusi pori

Berdasarkan distribusi porinya membran dibagi menjadi 2 yaitu membran berpori (*porous*) dan tidak berpori (*non-porous*). Pada membran *non-porous* senyawa dilewatkan pada membran berdasarkan perbedaan difusivitas senyawa pada membran tersebut, sedangkan pada membran *porous* mekanisme transfer massa didasari pada perbedaan ukuran partikel. Pola transfer massa pada membran berpori merupakan kombinasi dari mekanisme *convective flow* (tipe 1) hingga *molecular sieving* (tipe VI) pada gambar 2.2 (Drioli dkk., 2017).



Gambar 2.2 Pola mekanisme transfer pada membran *porous* dan *non porous*

Sumber: Drioli dkk., 2017

Perbedaan ukuran pori pada membran *porous* menentukan ukuran partikel yang dapat dilewatkan sebagai permeat membran. Tabel 2.2 merupakan klasifikasi IUPAC membran berdasarkan ukuran pori yang mendasari proses separasi memanfaatkan membran secara komersil.

Tabel 2. 2 Klasifikasi ukuran pori pada membran

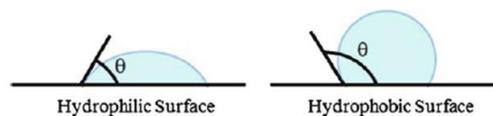
Proses separasi	Ukuran pori, μm	Berat molekul, Da	Partikel
<i>Reverse osmosis</i>	0,0001	100	Ionik
Nanofiltrasi	0,0001-0,001	100-1000	Molekular
Ultrafiltrasi	0,001-0,1	10^3 - 10^5	Molekular-Makromolekul
Mikrofiltrasi	0,1-10	10^5 - 5×10^5	Makromolekul
Pervaproasi	< 1 nm	-	Molekul gas
Separasi gas	< 1 nm	-	Molekul gas

Keterangan 1 Da= $1,66 \times 10^{-24}$ g

Sumber (Drioli dkk., 2017)

c. Berdasarkan polaritas membran

Polaritas membran terhadap salah satu senyawa tertentu merupakan salah satu faktor yang menentukan selektifitas pada membran. Senyawa yang memiliki ukuran lebih kecil dari pori membran tetapi memiliki polaritas yang berbeda terhadap polaritas permukaan membran maka senyawa tersebut tetap akan tertahan pada permukaan membran. Berdasarkan polaritasnya membran dibagi menjadi 2 jenis yaitu membran hidrofobik dan hidrofilik. Membran hidrofilik memiliki permukaan yang polar dan memiliki afinitas yang tinggi terhadap senyawa polar seperti air. Membran hidrofobik melewati senyawa yang bersifat nonpolar dan menolak senyawa yang bersifat polar. Hidrofobisitas dari membran secara kuantitatif dapat diketahui dengan cara uji sudut kontak. Uji sudut kontak dilakukan dengan mengukur rasio ketinggian tetesan air dan lebar tetesan permukaan air dengan menggunakan goniometer. Uji sudut kontak diukur menggunakan menggunakan persamaan berikut (Aegerter dkk, 2011).



$$\theta = 2 \times \tan^{-1}\left(\frac{2H}{W}\right)$$

Gambar 2.3 Uji sudut kontak

Sumber: Aegerter dkk (2011)

Membran dapat dikategorikan sebagai membran hidrofobik dari nilai sudut kontak terhadap air yang melebihi 90° . Ketika nilai sudut kontak air melebihi 150° membran dikategorikan sebagai membran superhidrofobik (Carre dkk, 2009). Sifat hidrofobik pada membran dapat ditingkatkan dengan mengontakkan membran pada senyawa nonpolar yang memiliki gugus alkil silikat sehingga terjadi substitusi gugus hidroksil. Proses perubahan sifat membran menjadi hidrofobik dapat dilakukan melalui reaksi pergantian gugus dengan perendaman membran pada senyawa alkil silikat sehingga terjadi reaksi substitusi gugus hidroksil oleh gugus alkil (Ismail dan Takeshi, 2016).

d. Berdasarkan homogenitas struktur dan pori

Berdasarkan homogenitas struktur dan pori membran diklasifikasikan menjadi 2 jenis yaitu simetrik dan asimetrik. Membran simetrik merupakan membran dengan struktur dan pori seragam. Membran ini umumnya difabrikasi menggunakan bahan sejenis melalui teknik inversi fasa. Membran asimetrik merupakan membran dengan struktur permukaan dan pori yang tidak seragam. Membran asimetrik yang difabrikasi dari paduan bahan yang berbeda disebut sebagai membran komposit (Scott dan Hughes, 2012).

2.2.2. Membran komposit

Membran komposit merupakan membran yang difabrikasi dari campuran bahan berbeda sehingga dihasilkan membran dengan karakteristik tertentu (Scott dan Hughes, 2012). Membran komposit terdiri dari 2 lapisan utama yaitu penyangga dan *skin active*. Pembuatan membran komposit melalui deposisi bahan *skin active* pada permukaan penyangga berpori. Proses deposisi *skin active* pada penyangga membran komposit dapat dilakukan dengan berbagai metode komersial seperti inversi fasa, *interfacial polymerization*, *chemical grafting*, *spray coating* dan *dip coating* (Nidal dan Ismail, 2015). Metode-metode tersebut akan dijelaskan lebih rinci pada subbab selanjutnya.

Material yang banyak digunakan sebagai penyangga membran meliputi polimer dan keramik. Polisulfon (PS), Polivinilflorida (PVDF) dan Polietersulfon (PES) merupakan penyangga polimer sedangkan, penyangga keramik terdiri dari campuran Aluminium dioksida (Al_2O_3) dan Silikon dioksida (SiO_2). Merujuk pernyataan dari Drioli dkk. (2017), penyangga harus bersifat stabil secara termis, kuat, berpori, ekonomis dan dapat didaur ulang. Material polimer cenderung terdegradasi pada suhu operasi yang tinggi sehingga kurang sesuai untuk separasi pada suhu tinggi (Wanqin, 2018). Penggunaan material keramik sebagai penyangga dianggap lebih sesuai jika dibandingkan dengan polimer karena memiliki sifat mekanik dan kestabilan termis yang tinggi namun, proses daur ulang penyangga keramik menjadi kendala pada lingkungan (Wanqin, 2018). Ditinjau dari kekurangan pada sifat fisiknya material keramik memiliki densitas yang tinggi dibandingkan dengan material lain. Material penyangga berbasis selulosa banyak diteliti karena mudah didapat, stabil pada suhu tinggi, ringan dan ramah lingkungan (Wang dkk., 2016). Kertas saring dan kain katun

merupakan contoh material yang tersusun atas selulosa. Kain katun lebih potensial digunakan karena tidak mudah terdegradasi oleh molekul air dibandingkan dengan kertas saring.

Lapisan *skin active* berfungsi sebagai zona aktif untuk menyeleksi transfer massa suatu senyawa berdasarkan ukuran partikel dan sifat kimia membran. Berdasarkan polaritasnya *skin active* membran komposit dibedakan menjadi 2 yaitu hidrofobik dan hidrofilik. Afinitas membran komposit terhadap senyawa polar seperti air dapat diturunkan dengan menggunakan bahan *skin active* hidrofobik. Bahan *skin active* umumnya berupa polimer dan silika aerogel dimana reaksi pembentukan kedua bahan dilakukan pada media penyangga. Contoh polimer yang telah diteliti sebagai *skin active* untuk separasi minyak-air adalah Poliamida, Polianilin dan Poliuretan namun penggunaan bahan tersebut tidak ekonomis dan mudah terdegradasi (Xue dkk, 2013). Aerogel merupakan material yang akhir-akhir ini banyak diteliti karena memiliki nilai konduktivitas termal yang tergolong rendah dengan kisaran 0,01 W/mK sehingga bersifat stabil secara termis. Karakteristik lain dari aerogel meliputi porositas yang tinggi, transparan, ringan dan luas permukaan spesifik yang tinggi ($1000\text{m}^2/\text{g}$) (Aegerter dkk., 2011). Hidrofobisitas pada aerogel dapat diaplikasikan dalam pembuatan pelapis anti korosi pada baja dan komposit membran, sementara sifat transparan pada aerogel dapat dimanfaatkan pada pelapisan kaca, fiber optik dan lensa (Aegerter dkk., 2011)

Sintesis aerogel berbasis silika melewati proses perubahan fasa dari prekursor silika terdispersi (sol) membentuk padatan (gel), sehingga proses pembuatan aerogel dikenal sebagai metode sol-gel. Metode sol-gel mengubah prekursor silikat menjadi matriks siloksan (ikatan Si-O-Si) melalui kombinasi reaksi hidrolisis dan polikondensasi. Gel yang didapat pada akhir reaksi polikondensasi disebut sebagai hidrogel yang bersifat hidrofilik dan rapuh karena terisi oleh molekul-molekul air (Yang dkk., 2010). Afinitas yang tinggi terhadap air dapat mendestabilisasi gel sehingga perlu dilakukan proses pergantian gugus dan pengeringan. Proses pengeringan dilakukan untuk mensubstitusi molekul air pada pori-pori aerogel dengan udara selain disamping memperbesar luas pori pada aerogel. Pada akhir pengeringan, gel masih memiliki sifat hidrofobik karena adanya ikatan antara gugus hidroksil pada matriks siloksan sehingga dilakukan proses modifikasi gugus fungsi.

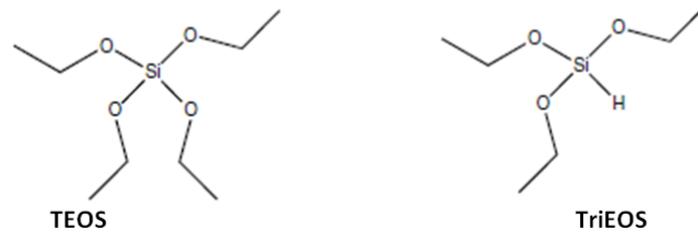
Prekursor silikat yang banyak digunakan adalah alkoksilana seperti *Tetraethoxysilane* (TEOS), *Triethoxysilane* (TriEOS) dan *Methyltrimethoxysilane* (MTMS). Natrium silikat atau yang dikenal sebagai *waterglass* merupakan prekursor non alkoksilana yang banyak digunakan karena memiliki harga yang ekonomis. Berbeda dengan prekursor berbasis alkoksilana, *waterglass* belum memiliki gugus nonpolar sehingga memiliki kelarutan yang tinggi pada air (Aegerter dkk.,2011).

2.2.2.1 Waterglass

Natrium silikat, Na_2SiO_3 atau yang dikenal sebagai *waterglass* merupakan senyawa inorganik polar yang dihasilkan dari reaksi antara Natrium hidroksida dan pasir kuarsa pada suhu 1200°C serta tekanan 5 bar (Aegerter dkk., 2011). *Waterglass* memiliki kelarutan yang tinggi pada air. Larutan jenuh *waterglass* memiliki pH sebesar 12,5 (Aegerter dkk.,2011). *Waterglass* lebih banyak digunakan sebagai prekursor karena tidak mudah terbakar jika dibandingkan prekursor silikat lainnya seperti TEOS, TriEOS dan (MTMS). Bahan ini memiliki kestabilan yang tinggi sehingga menguntungkan jika disimpan pada jangka waktu yang lama. Dalam skala industri, *waterglass* lebih ekonomis daripada prekursor lain (Aegerter dkk.,2011). Aerogel berbahan dasar *waterglass* bersifat hidrofilik. Sifat hidrofilik dari aerogel dapat dimodifikasi menjadi hidrofobik secara kimiawi menggunakan *surface modifying agent*.

2.2.2.2 Surface modifying agent

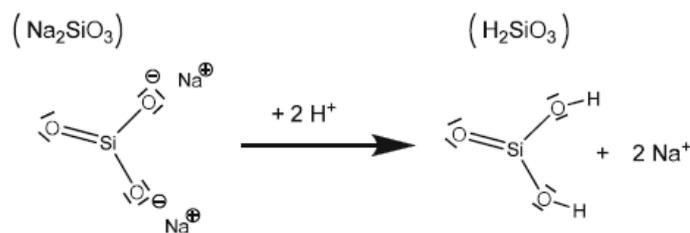
Surface modifying agent merupakan senyawa yang berupa alkoxi siloksan (Si-O- CH_3). *Surface modifying agent* berfungsi untuk mensubstitusi gugus hidroksil pada permukaan aerogel dengan gugus alkil. Contoh reagen yang banyak digunakan sebagai agen sililasi adalah *Trimethylmethoxysilane* (TMMS), *Trimethylchloroxilane* (TMCS) dan *Hexamethyldisilazan* (HMDZ). Semakin banyak gugus alkil yang terikat pada atom pusat silikon maka kecenderungan keberhasilan reaksi pergantian gugus hidroksil menjadi gugus alkil akan meningkat (Aegerter dkk., 2011). Terdapat beberapa prekursor silikat yang memiliki banyak gugus alkil yaitu *Triethoxysilane* (TriEOS) dan *Tetraethoxysilane* (TEOS). Aerogel yang dihasilkan dari kedua prekursor tersebut cenderung memiliki hidrofobitas yang tinggi (Aegerter dkk., 2011). Struktur kimia dari TriEOS dan TEOS ditunjukkan pada gambar berikut



Gambar 2. 4 Struktur kimia TEOS dan TriEOS

2.2.2.3 Mekanisme reaksi pembentukan aerogel dari *waterglass*

Sintesis aerogel terjadi melalui 2 mekanisme reaksi utama yaitu netralisasi dan kondensasi. Pembuatan aerogel hidrofobik terbagi menjadi 3 bagian penting yaitu; pembentukan sol, modifikasi gugus dan pengeringan (Aegerter dkk., 2011). Sol merupakan koloid stabil yang terdiri dari padatan yang terdispersi pada larutan (Aegerter dkk., 2011). Pembentukan sol bertujuan untuk membentuk matriks silika. Reaksi netralisasi digunakan untuk mensubstitusi Na^+ pada *waterglass* sesuai pada gambar 2.5. Penambahan reagen asam menyebabkan proses pelepasan ion Na^+ sehingga terbentuk Asam silikat yang diindikasikan dengan penurunan pH. Namun perlu diperhatikan bahwa tidak semua Natrium silikat terkonversi menjadi Asam silikat. Pertukaran kation pada Asam silikat sangat penting agar matriks silikat terbentuk melalui reaksi kondensasi.

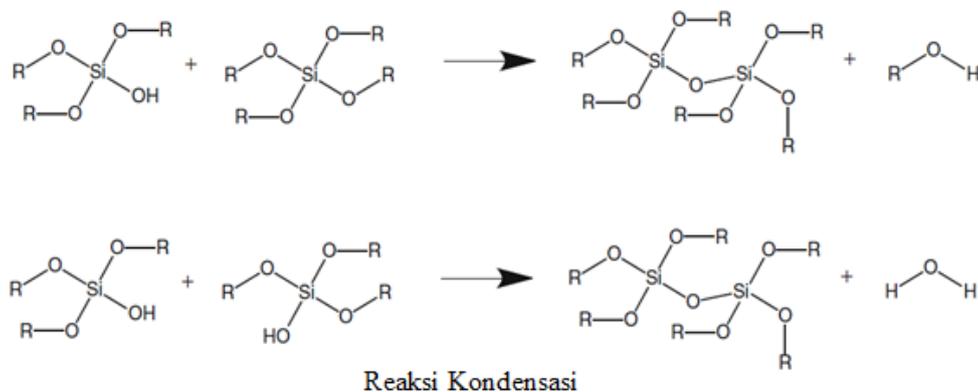


Gambar 2. 5 Reaksi Natrium silikat dan reagen asam

Sumber: Aegerter dkk. (2011)

Asam silikat yang terbentuk diharapkan mengalami reaksi polikondensasi membentuk ikatan siloksan (-Si-O-Si-). Keberhasilan reaksi polikondensasi dipengaruhi oleh nilai pH. Perbedaan nilai pH menentukan perbedaan konsentrasi Asam silikat dan Natrium silikat. Adanya perbedaan konsentrasi tersebut menentukan pola interaksi elektrostatik antar senyawa. Pada pH diatas 10 reaksi polikondensasi

sulit untuk berjalan karena senyawa Natrium silikat dominan. Pada kondisi tersebut, reaksi polikondensasi kebanyakan terjadi antara Natrium silikat. Ikatan Si-O⁻ pada Natrium silikat menyebabkan adanya gaya tolak menolak saat proses polikondensasi. Karena besarnya gaya tolak menolak, Natrium silikat yang mengalami polikondensasi cenderung terlarut kembali. Laju reaksi polikondensasi juga bernilai rendah pada pH dibawah 4. Pada pH dibawah 4, Asam silikat merupakan spesies dominan. Reaksi polikondensasi antar Asam silikat hanya membentuk dimer. Pada akhir reaksi, pembentukan dimer hanya akan menghasilkan koloid (Aegerter dkk., 2011). Pada pH 4 rendahnya kandungan gugus Si-O⁻ yang bersifat nukleofilik dibanding gugus silanol pada Asam silikat menghambat proses polikondensasi. Reaksi polikondensasi yang menghasilkan gel hanya terjadi ketika konsentrasi Asam silikat dan Natrium silikat tidak terlalu jauh. Berdasarkan berbagai literatur reaksi polikondensasi yang menghasilkan aerogel terjadi pada pH 5-8 (Aegerter dkk., 2011). Laju reaksi polikondensasi dikatalisis oleh senyawa basa lemah seperti Ammonium hidroksida. Penambahan katalis basa juga berperan sebagai pengatur pH. Persamaan reaksi polikondensasi dapat dilihat pada gambar 2.6



Gambar 2. 6 Mekanisme reaksi kondensasi

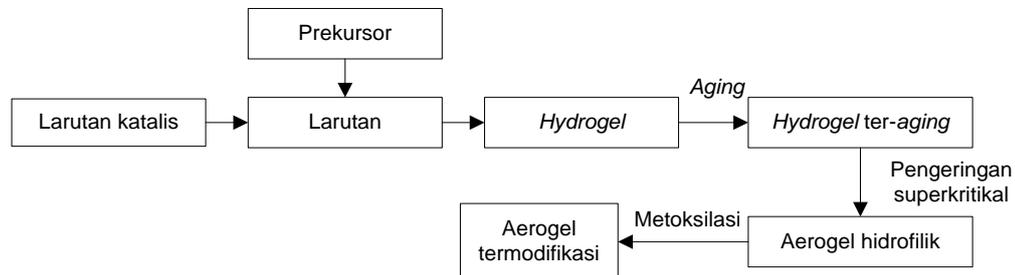
Sumber: Aegerter dkk. (2011)

Ketika proses kondensasi telah tercapai akan terbentuk gel padatan berwarna putih pekat. Proses pembentukan gel dimaksimalkan dengan cara pendiaman (*aging*) untuk memaksimalkan reaksi kondensasi. Tahapan pergantian pelarut (*solvent exchange*) dengan Metanol dilakukan untuk mempercepat difusi air keluar dari matriks aerogel dan menurunkan tegangan permukaan (Wang dkk., 2016).

2.2.2.4 Pengubahan sifat hidrofilik menjadi hidrofobik pada aerogel

Matriks siloksan (ikatan $-Si-O-Si-$) pada aerogel setelah proses polikondensasi pada dasarnya telah bersifat nonpolar. Namun pada akhir reaksi masih terdapat gugus hidroksil yang tidak mengalami kondensasi. Gugus hidroksil ($Si-OH$) tersebut menyebabkan permukaan aerogel bersifat polar sehingga mampu mengadsorpsi molekul air. Polaritas aerogel dapat diubah dengan 3 cara yaitu metoksilasi, penambahan ko-prekursor dan sililasi (Aegerter dkk., 2011). Perbedaan mendasar dari ketiga metode ialah pada perbedaan waktu pengeringan dan proses modifikasi gugus aerogel.

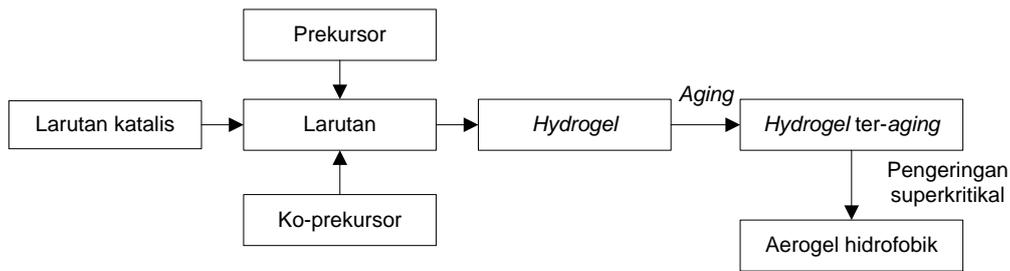
Pada metoksilasi, gel dikontakkan dengan uap metanol setelah proses pembentukan gel sehingga terjadi alkilasi dimana gugus $Si-OH$ berubah menjadi gugus $Si-O-CH_3$. Kontak uap Metanol dan aerogel terjadi pada reaktor khusus pada suhu $220-240^{\circ}C$ selama 10 jam untuk memaksimalkan proses pergantian gugus (Aegerter dkk., 2011). Metode ini banyak ditinggalkan karena faktor kendala kemudahan operasi dan keamanan. Gambar 2.7 merupakan diagram skematik produksi aerogel hidrofobik menggunakan proses metoksilasi.



Gambar 2. 7 Modifikasi permukaan aerogel secara metoksilasi

Sumber: Aegerter dkk. (2011)

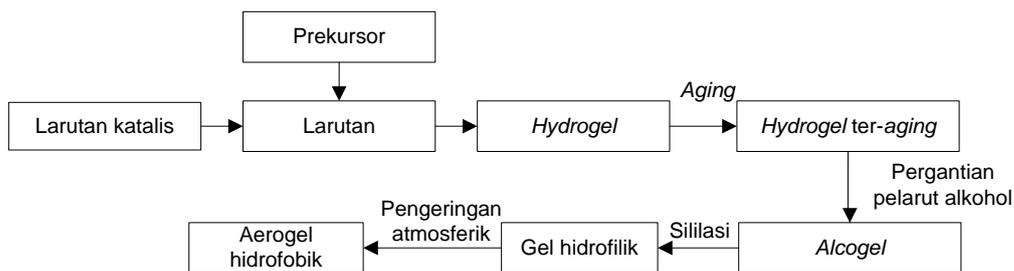
Teknik modifikasi memanfaatkan ko-prekursor bekerja dengan menambahkan prekursor yang telah mengandung gugus nonpolar yang terikat pada atom silikon seperti HMDS dan TMCS. Penambahan ko-prekursor ini dimulai sejak tahapan pembuatan sol. Laju pembentukan sol akan berlangsung lebih lama jika dibandingkan prosedur tanpa penambah ko-prekursor. Hal ini disebabkan menurunnya gugus aktif tempat terjadinya reaksi hidrolisis dan kondensasi (Aegerter dkk., 2011). Berikut merupakan diagram skematik pada teknik penambahan ko-prekursor.



Gambar 2. 8 Modifikasi permukaan dengan ko-prekursor

Sumber: Aegerter dkk. (2011)

Sililasi merupakan teknik modifikasi sebelum pengeringan gel dilakukan. Proses ini melibatkan pergantian pelarut setelah gel terbentuk diikuti dengan perendaman pada larutan *surface modification agent* (Aegerter dkk., 2011). Secara struktur proses sililasi menyebabkan permukaan aerogel lebih elastis dengan pori yang seragam dan berpotensi dikeringkan pada tekanan dan suhu ruang. Gambar 2.9 menunjukkan berikut diagram skematik proses sililasi.



Gambar 2.9 Diagram skematik proses sililasi

Sumber: Aegerter dkk. (2011)

2.2.2.5 Pengerinan aerogel

Pengerinan ditujukan untuk mengeliminasi air dan senyawa cair lainnya pada aerogel dengan harapan bahwa bentuk aerogel stabil. Terdapat 3 metode pengeringan yang telah ditemukan yaitu pengeringan superkritikal, pembekuan dan pengeringan suhu ruang (*Ambient pressure drying*). Pengeringan suhu kritis dilakukan dengan mengalirkan gas Karbon dioksida dalam kondisi superkritikal. Sementara pengeringan menggunakan pembekuan bekerja pada prinsip sublimasi pelarut dimana gel akan didinginkan hingga di bawah titik beku air. Kemudian terjadi perpindahan fase dari padatan menjadi gas. Pengeringan dengan metode *ambient pressure drying* (APD)

dilakukan pada tekanan atmosferik, prosedur ini sering dipilih karena dapat memanfaatkan alat yang sederhana dan prosedurnya relatif aman dan mudah. Metode APD membutuhkan tahapan pergantian pelarut selain air untuk meminimalisir tegangan pada struktur aerogel (Aegerter dkk., 2011)

2.2.2.6 Membran komposit silika hidrofobik

Minyak merupakan komponen dominan pada keluaran *vibrating screen* dengan komposisi sebesar 73%. Fluks pada membran akan maksimal apabila menggunakan membran yang permeabel terhadap minyak. Xu dkk. pada tahun 2010 telah memfabrikasi membran komposit silika aerogel hidrofobik dan dihasilkan ukuran pori rata-rata sebesar 0,13-0,14 μm . Dengan rentang ukuran tersebut, pemisahan campuran minyak dan air tergolong separasi secara mikrofiltrasi (Drioli dkk., 2017).

Sifat hidrofobik pada aerogel menjadi sangat penting karena dapat mempengaruhi efisiensi pemisahan campuran minyak-air. Keberhasilan reaksi pergantian gugus hidroksil menjadi gugus alkil mempengaruhi besarnya nilai sudut kontak dan kestabilan hidrofobitas membran. Reaksi menggunakan *surface modification agent* dengan rasio gugus alkil terhadap silika yang tinggi ($-\text{nCH}_3/\text{Si}$) cenderung meningkatkan nilai sudut kontak membran. Sebaliknya ketika menggunakan *surface modification agent* dengan rasio gugus alkil terhadap silika yang rendah reaksi pergantian gugus hidroksil tidak maksimal sehingga ikatan hidroksil dapat berikatan dengan molekul air di udara. Molekul air pada udara dapat mensubstitusi gugus alkil sehingga dapat menyebabkan penurunan sudut kontak pada membran komposit silika hidrofobik (Rao dkk., 2006)

Kain katun banyak digunakan sebagai material penyangga membran komposit silika hidrofobik karena memiliki konduktivitas termal rendah, ramah lingkungan, tidak mudah terdegradasi dan ketersediaannya yang melimpah jika dibandingkan dengan bahan lain seperti *mesh* dan kertas saring (Park dkk., 2015). Rendahnya nilai konduktivitas termal pada kain katun tidak akan menghasilkan *thermal gradient shock* terhadap *skin active* membran. *Thermal gradient shock* akan terjadi ketika *mesh* digunakan sebagai penyangga membran karena *mesh* memiliki konduktivitas termal yang tinggi. Kain katun merupakan material ramah lingkungan karena sebagian besar terdiri dari material Lignoselulosa seperti Selulosa dan Hemiselulosa dengan

komposisi berturut-turut sebesar 93 w/w% dan 2.6 w/w%. Pektin dan komponen ekstraktif merupakan senyawa yang dapat terkandung dalam kain katun dalam jumlah yang kecil (Roberts, 2007). Material Lignoselulosa memiliki afinitas yang rendah terhadap air sehingga tidak mudah mengalami degradasi pada jangka waktu yang lama (Liu dkk., 2010). Pada kertas saring degradasi membran dapat terjadi karena kertas saring memiliki afinitas yang tinggi terhadap air. Selain itu, penggunaan kain katun sebagai penyangga membran mampu meningkatkan adhesivitas material *skin active* pada permukaan kain katun. Hal ini dikarenakan kain katun terdiri dari lapisan serat-serat fiber berpori sehingga pada proses pelapisan *skin active*, material *skin active* mampu berdifusi dan mengisi pori-pori kain katun (Liu dkk., 2010).

2.2.3 Pembuatan membran komposit

Terdapat beberapa teknik untuk membuat membran komposit komersil antara lain inversi fasa, *interfacial polymerization*, *chemical grafting*, *spray coating* dan *dip coating* (Nidal dan Ismail, 2015)

2.2.3.1 Inversi fasa

Inversi fasa melibatkan pelarutan monomer penyusun *skin active* membran pada pelarut diikuti dengan penambahan reagen *non solvent* yang memiliki polaritas yang berbeda dengan pelarut. Hasil pencampuran ini membentuk 2 fase yang berbeda. Pencampuran dilakukan pada wadah berdimensi. Ketika reaksi polimerisasi telah sempurna, kelarutan pelarut akan menurun sedangkan afinitas polimer terhadap reagen *non solvent* meningkat. Sehingga terjadi difusi reagen *non solvent* kedalam polimer. Pada akhir reaksi terbentuklah pori-pori pada membran. Terbentuknya pori-pori tersebut disebabkan oleh pengaruh difusi pelarut (Lyonnaise, 2010)

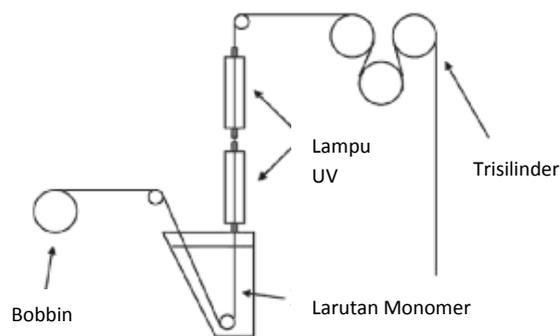
2.2.3.2 *Interfacial polymerization*

Interfacial polymerization merupakan teknik dimana bahan penyangga membran direndam pada larutan yang berisi 2 monomer reaktif secara bergantian untuk membentuk lapisan *skin active*. Polimer membran yang terbentuk terdiri dari 2 monomer yang berbeda. Membran komposit poliamida adalah contoh membran yang dibuat dengan metode ini menggunakan monomer Trimesoil klorida dan *Piperazine* (Nidal dan Ismail, 2015). Masalah utama metode ini adalah resistensi terhadap

senyawa kimia pada jangka waktu yang lama karena monomer yang digunakan cenderung bersifat reaktif terhadap air dan klorin. Pencucian pelarut berlebih pada akhir reaksi polimerisasi menjadi kendala utama dalam pembuatan ini karena melibatkan penggunaan *nitrogen purging* (Nidal dan Ismail, 2015).

2.2.3.3. *Chemical grafting*

Metode pembuatan membran komposit dengan mengagregasi *skin active* yang berupa polimer pada permukaan penyangga. Penggunaan radiasi ultraviolet digunakan untuk menginisiasi reaksi polimerisasi bahan *skin active* pada penyangga. Melalui reaksi polimerisasi, material *skin active* akan melekat pada penyangga. Secara komersial *chemical grafting* banyak digunakan untuk membuat membran hidrofilik yang memiliki afinitas tinggi terhadap air. *Polyethylene glycol* (PEG) dan TiO_2 seringkali ditambahkan pada monomer untuk meningkatkan kekuatan mekanik membran. Penambahan reagen tersebut membuat membran tahan terhadap *fouling* (Nidal dan Ismail, 2015). Gambar dibawah menunjukkan skema produksi komposit membran secara *chemical grafting*

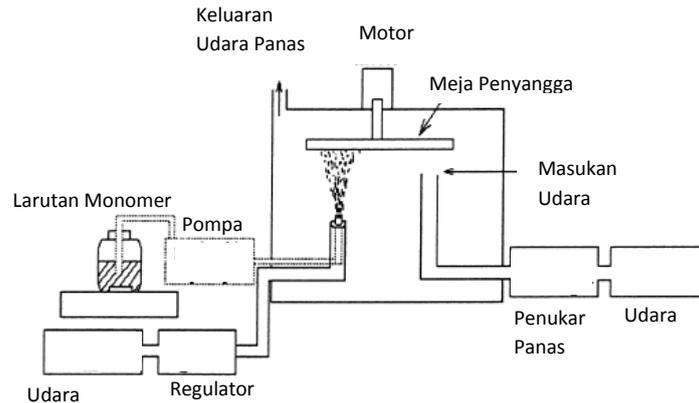


Gambar 2.10 Metode *chemical grafting*

Sumber: Nidal dan Ismail (2015)

2.2.3.4. *Spray coating*

Spray coating merupakan teknik pembuatan membran dengan penyemprotan aerosol monomer pembentuk *skin active*. Penyangga akan diputar dengan kecepatan putar tertentu untuk meratakan deposit *skin active*. Teknik *spraying* dilakukan pada rentang suhu 70-90°C untuk memaksimalkan proses pengeringan *skin active*. Berikut merupakan gambar peralatan *spray coating* (Nidal dan Ismail, 2015).



Gambar 2.11 Metode *spray coating*

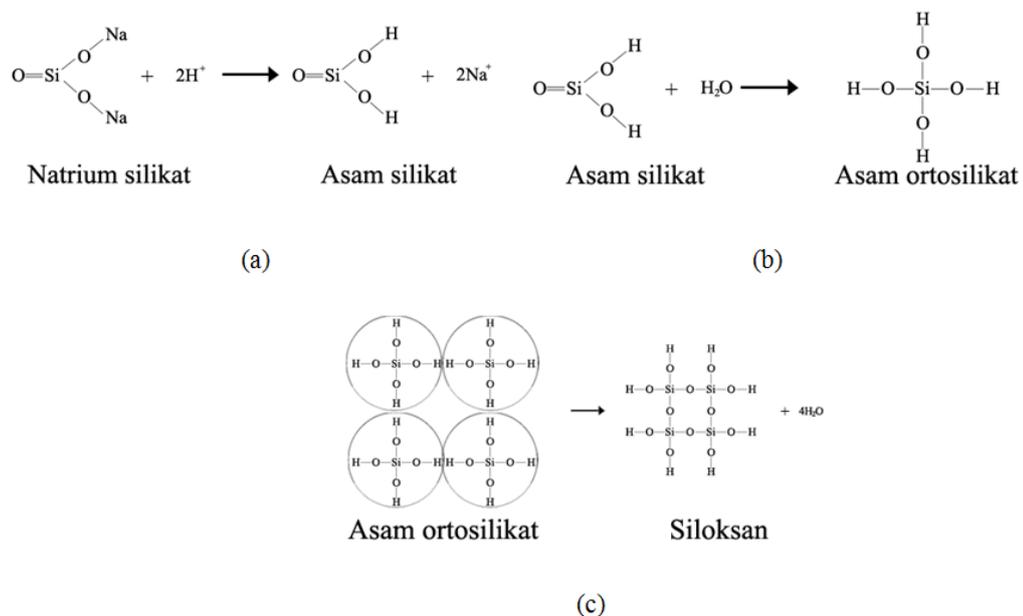
Sumber: Nidal dan Ismail (2015)

2.2.3.5. *Dip coating*

Dip coating merupakan cara untuk mendeposit sol silika pada media penyangga tertentu dengan memanfaatkan perendaman dan penarikan secara vertikal pada laju tertentu. Dibandingkan dengan proses pembuatan membran komposit lainnya teknik *dip coating* tidak memerlukan peralatan yang kompleks sehingga lebih ekonomis (Brinker dkk., 1990). Metode *dip coating* telah banyak dilakukan khususnya pada pembuatan membran komposit silika hidrofobik. Dimana penyangga akan *didip coating* pada saat silika berada pada fase sol, lapisan aerogel akan terbentuk pada seluruh permukaan media penyangga setelah proses pengeringan. Semakin lambat kecepatan *dip coating* maka ketebalan lapisan aerogel pada penyangga akan semakin meningkat. Ditinjau secara teknis, keunggulan proses pelapisan aerogel secara *dip coating* adalah dapat membentuk mikropori dan ketebalan yang seragam jika dibandingkan dengan metode pelapisan lain (Brinker dkk., 1990). Yang dkk pada tahun 2010 telah melakukan pembuatan membran komposit aerogel pada *mesh* sebagai penyangga. Pengulangan *dip coating* pada sol silika sebanyak 4 kali menghasilkan struktur aerogel yang seragam dengan stabilitas tinggi.

2.3 Mekanisme Reaksi Pembentukan Membran Komposit Silika Hidrofobik

Pembuatan membran komposit silika hidrofobik dilakukan dengan proses sol-gel. Proses sol-gel dimulai dengan melarutkan Natrium silikat dalam akuades dan direaksikan dengan Asam asetat melalui reaksi yang ditampilkan pada gambar 2.12. Natrium silikat akan bereaksi dengan Asam asetat membentuk Asam silikat sesuai dengan reaksi yang ditampilkan pada gambar 2.12a. Asam silikat akan bereaksi dengan air membentuk Asam ortosilikat sesuai dengan reaksi yang ditampilkan gambar 2.12b. Kemudian Asam ortosilikat akan bereaksi dengan Asam ortosilikat lainnya melalui reaksi polikondensasi membentuk siloksan sesuai dengan reaksi yang ditampilkan pada 2.12c. Molekul-molekul siloksan kemudian akan terdispersi dalam akuades sehingga membentuk sol silika.



Gambar 2. 12 Mekanisme reaksi pembentukan sol silika (a) reaksi netralisasi (b) reaksi hidrasi (c) reaksi polikondensasi

Sumber: Aegerter dkk. (2011)

Reaksi yang ditunjukkan pada gambar 2.12 dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti konsentrasi Natrium silikat pada cairan sol dan pH cairan sol. Pada rentang molar rasio $\text{H}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{SO}_4$ sebesar 83,3:1 sampai 333,33:1, semakin tinggi konsentrasi Natrium silikat akan menurunkan kinetika reaksi polikondensasi sehingga waktu pembentukan gel akan semakin lama, tetapi semakin tinggi konsentrasi Natrium silikat akan menguatkan struktur matriks yang terbentuk (Aegerter dkk., 2011). Pada penelitian ini Natrium silikat yang digunakan sebesar 2% (v/v) atau setara dengan

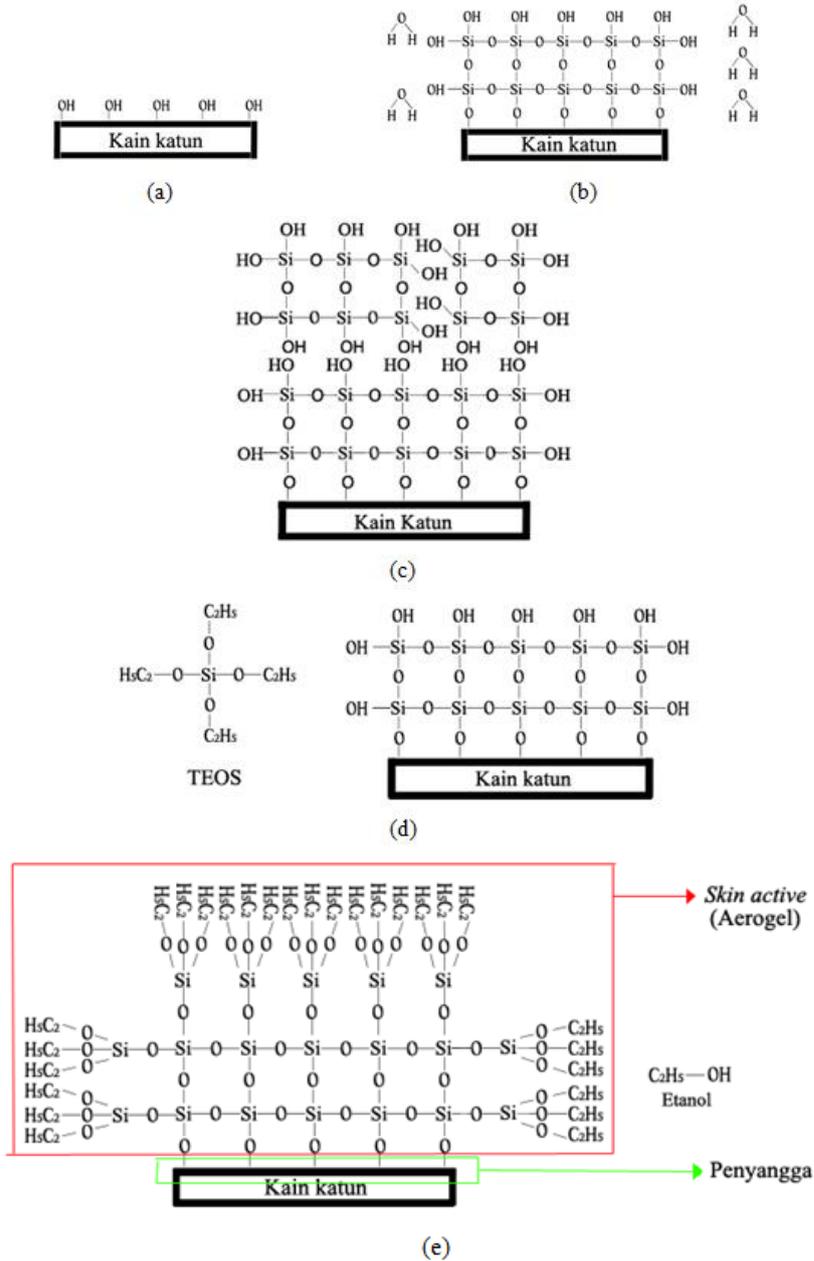
rasio molar $\text{H}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{SO}_4$ sebesar 286,179:1. Digunakan konsentrasi Natrium silikat sebesar 2% (v/v) dikarenakan proses pembentukan gel yang relatif cepat dan dapat membentuk matriks yang relatif kuat sesuai dengan penelitian Liu dkk., (2010). Besarnya pH juga mempengaruhi kinetika reaksi polikondensasi. Penambahan asam pada Natrium silikat atau penambahan basa pada Asam silikat akan meningkatkan kinetika reaksi polikondensasi. Nilai pH optimum untuk meningkatkan kinetika reaksi polikondensasi berkisar 5-8. Pada pH dibawah 4 maka akan semakin banyak molekul Asam silikat yang terbentuk sehingga akan terbentuk molekul dimer sedangkan pada pH diatas 10 reaksi polikondensasi akan berlangsung lebih lama dan cenderung tidak terjadi reaksi polikondensasi (Aegerter dkk., 2011). Pada penelitian ini, pertama diturunkan pH larutan Natrium silikat dari pH 13 menjadi pH 4 dengan ditambahkan Asam asetat. Penambahan Asam asetat digunakan untuk mengatur reaksi 2.12a dan 2.12b. Amonium hidroksida kemudian ditambahkan untuk meningkatkan pH menjadi 6. Amonium hidroksida akan bertindak sebagai katalis untuk mempercepat reaksi 2.12c (Aegerter dkk., 2011).

Sol silika kemudian dilapiskan pada kain katun dengan metode *dip coating*. Pada penelitian ini proses *dip coating* divariasikan sebesar 1,2,3,4 dan 5 kali pengulangan. Proses *aging* dilakukan selama 1 jam setelah setiap kali pengulangan *dip coating*. Pengulangan *dip coating* dimaksudkan untuk memperoleh ketebalan yang sesuai (Yang dkk., 2010). Kain katun tersusun atas selulosa sehingga mempunyai gugus hidroksil dipermukaan benang penyusun kain katun seperti yang ditampilkan pada gambar 2.13a. Molekul-molekul siloksan akan terikat dengan gaya antar molekul melalui ikatan hidrogen pada saat proses *dip coating* seperti yang ditampilkan pada gambar 2.13b. Gugus hidroksil kain katun dan gugus hidroksil molekul siloksan akan mengalami reaksi polikondensasi seperti yang ditampilkan gambar 2.13c pada proses *aging*.

Reaksi pada gambar 2.13b menjadi 2.13c dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti waktu dan suhu *aging*. Pada rentang 0,5 sampai 2 jam semakin lama waktu *aging* maka akan semakin banyak gugus hidroksil yang akan mengalami reaksi polikondensasi akan tetapi semakin lama waktu *aging* pada rentang 1 sampai 4 jam akan menambah densitas aerogel (Aegerter dkk., 2011). Penambahan densitas tidak diinginkan dalam proses pembuatan aerogel dikarenakan dapat menurunkan porositas dan luas permukaan aerogel. Pada penelitian ini dilakukan waktu *aging* selama 1 jam

setiap pengulangan *dip coating* untuk mempercepat reaksi kondensasi dan memperoleh densitas aerogel yang rendah. Suhu *aging* juga mempengaruhi reaksi pada gambar 2.13b menjadi 2.13c. Menurut Scherer (1999) semakin tinggi suhu *aging* akan mempercepat reaksi polikondensasi tetapi menurut Smitha dkk (2006) suhu *aging* diatas 50°C akan menjadikan aerogel memiliki densitas yang tinggi. Pada penelitian ini proses *aging* dilakukan pada suhu 50°C untuk mempercepat reaksi polikondensasi dan memperoleh densitas yang rendah.

Permukaan membran masih bersifat hidrofilik setelah proses *aging* dikarenakan mengandung gugus hidroksil. Perlu dilakukan perubahan sifat membran dari hidrofilik menjadi hidrofobik untuk digunakan sebagai membran yang akan memisahkan campuran minyak-air. Sifat hidrofobik membran dipengaruhi oleh permukaan membran yang kasar dan banyaknya gugus alkil yang melekat pada permukaan membran (Yang dkk., 2010). Proses sililasi dapat digunakan untuk mengubah gugus hidroksil menjadi gugus alkil seperti yang ditampilkan pada gambar 2.13d. Proses sililasi menggunakan *surface modification agent* yang digunakan untuk menggantikan gugus hidroksil pada permukaan membran sehingga akan dihasilkan membran dengan permukaan bergugus alkil yang bersifat hidrofobik seperti yang ditunjukkan gambar 2.13e (Vince dkk., 2006). Reaksi sililasi yang terjadi pada gambar 2.13d menjadi 2.13e dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti konsentrasi *surface modification agent* dan jenis *surface modification agent*. Menurut Hedge dkk. (2007), semakin besar konsentrasi *surface modification agent* akan meningkatkan hidrofobisitas aerogel yang ditinjau dari sudut kontak air yang terbentuk. Jenis *surface modification agent* yang memiliki banyak gugus alkil yang terikat pada atom pusat silikon cenderung memiliki kemampuan lebih baik untuk melangsungkan reaksi sililasi (Aegerter dkk., 2011). Pada penelitian ini digunakan *surface modification agent* berupa TEOS (*Tetraethoxysilan*) dikarenakan TEOS memiliki empat gugus alkil yang terikat pada atom silikon yang dapat membantu meningkatkan sudut kontak air aerogel.



Gambar 2. 13 Skema struktur (a) kain katun (b) kain katun saat dip coating (c) kain katun saat aging (kondensasi) (d) kain katun saat sililasi dan (e) kain katun yang sudah tersililasi

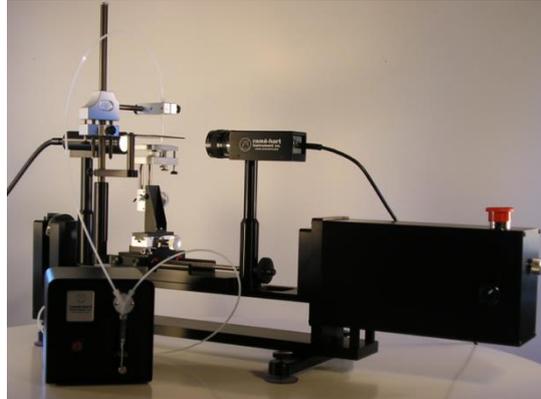
Sumber: Song dkk. (2016)

2.4 Instrumentasi

2.4.2 Goniometer

Goniometer merupakan alat yang digunakan untuk mengukur sudut kontak berdasarkan gambar tetesan cairan. Gambar tetesan air dapat diambil dari kamera pada

goniometer dan divisualisaikan sebagai *grayscale*. Perbandingan ketinggian dan lebar tetesan air yang berkontak dengan permukaan membran akan digunakan untuk menghitung nilai sudut kontak (IITM, 2017). Berikut merupakan gambar dari alat goniometer.

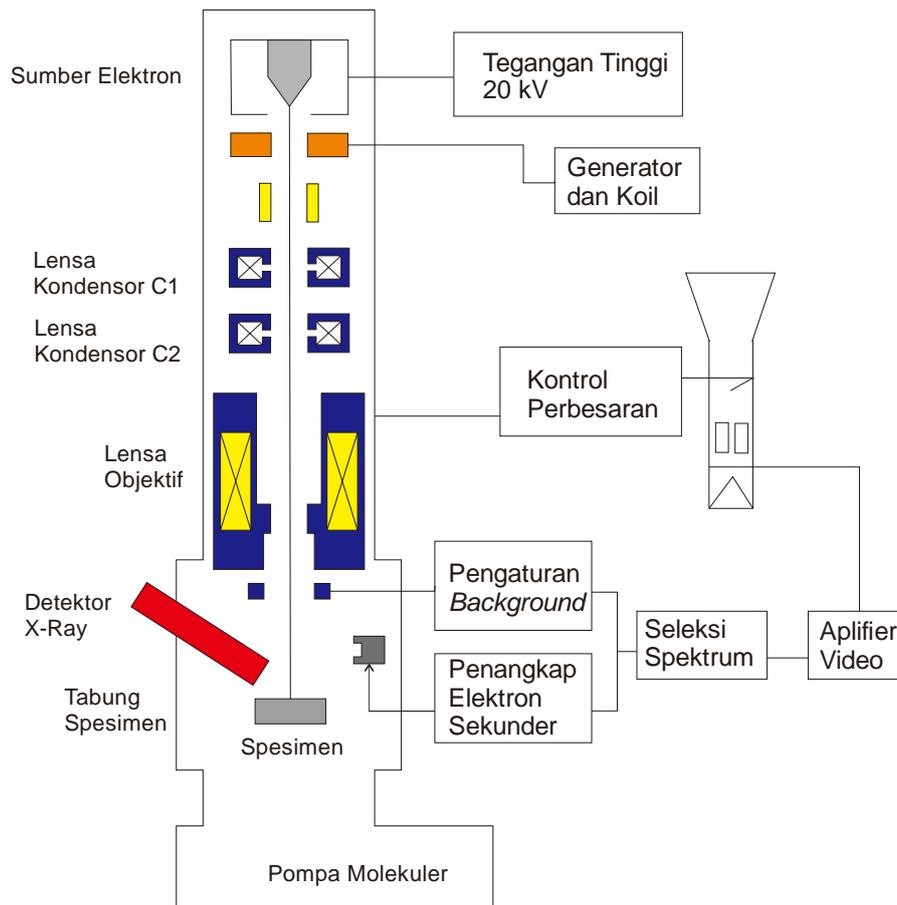


Gambar 2. 14 Goniometer

Sumber: IITM (2017)

2.4.3 Scanning electron microscopy (SEM)

SEM (*Scanning electro microscopy*) merupakan instrumen untuk memvisualisasikan struktur permukaan dari benda. Skema SEM ditunjukkan oleh gambar 2.15. SEM terdiri dari beberapa komponen seperti tiga pasang lensa elektromagnetik, dua pasang *scan coil*, perangkat stigmator, sumber elektron dan *imaging detector*. Tiga pasang lensa elektromagnetik digunakan untuk memfokuskan berkas elektron menjadi sebuah titik kecil. Dua pasang *scan coil* digunakan untuk *scan* frekuensi variabel pada permukaan sampel. Perangkat stigmator digunakan untuk mengoreksi kesalahan fisika pada lensa-lensa elektromagnetik berupa astigmatismus. Sumber elektron berfungsi untuk menyuplai berkas elektron teoritis yang memiliki energi tunggal (monokromatik). Pada umumnya sumber elektron berupa filamen dari bahan kawat tungsten atau berupa jarum dari paduan *Lantanum hexaboride LaB6* atau *Cerium hexaboride CeB6*. *Imaging detector* berfungsi mengubah sinyal elektron menjadi gambar (Sujatno dkk, 2015).



Gambar 2. 15 Skema SEM (*Scanning electron microscopy*)

Sumber: Sujatno dkk (2015)

2.5 Penelitian Sebelumnya

Komposit aerogel merupakan bahan yang dibuat dengan cara pelapisan material silika pada media tertentu. *Waterglass* merupakan prekursor silika yang ekonomis dan banyak digunakan karena faktor ekonomis. Salah satu parameter sifat hidrofobik pada aerogel adalah nilai sudut kontak. *Ambient pressure drying* (APD) merupakan teknik pengeringan dalam tekanan atmosferik. Teknik ini banyak diaplikasikan pada fabrikasi aerogel karena faktor keamanan.

Berikut merupakan beberapa rujukan literatur dalam fabrikasi aerogel hidrofobik dan komposit menggunakan pengeringan APD. Rao dkk. pada tahun 2006 telah melakukan sintesis aerogel hidrofobik menggunakan Natrium silikat. Aerogel disililasi dengan berbagai senyawa alkil silikat. Senyawa alkil silikat dengan perbandingan gugus alkil:silika sebesar 1:3 seperti HMDZ, TMCS dan TMMS menghasilkan sudut

kontak diatas 120° . Sililasi menggunakan HMDZ menghasilkan sudut kontak terbesar yaitu 165° . Waktu yang dibutuhkan untuk pembuatan aerogel hidrofobik pada penelitian ini adalah 5 hari. (Rao dkk., 2006)

Yang dkk pada tahun 2010 mensintesis komposit aerogel yang dilapiskan pada *mesh stainless steel* untuk pemisahan campuran minyak-air dari prekursor TEOS dengan penambahan ko-prekursor MTES. Peneliti mempelajari pengaruh rasio prekursor, ko-prekursor dan katalis terhadap hidrofobisitas dan kestabilan sudut kontak. Pembuatan komposit aerogel tanpa melalui proses sililasi. Sudut kontak maksimum sebesar 157°C dihasilkan dengan prosedur pengulangan *dip coating* sebanyak 4 kali. Adapun perbandingan konsentrasi yang menghasilkan nilai optimum adalah MTES:TEOS: NH_4OH : H_2O :EtOH sebesar 0,16 M:0,24 M :1,04 M:4 M :13,9 M. Dengan total waktu pembuatan material komposit selama 5 hari dihasilkan kestabilan sudut kontak selama 9 hari (Yang dkk., 2010).

Setyawan dkk. pada tahun 2010 melakukan pembuatan aerogel komposit dengan media kaca dengan metode *dip coating*. Natrium silikat digunakan sebagai prekursor sedangkan TMCS digunakan sebagai agen sililasi. Konsentrasi Natrium silikat sebanyak 4-7% tidak menunjukkan pengaruh signifikan terhadap perubahan sudut kontak. Konsentrasi TMCS optimum sebesar 9.7M menghasilkan sudut kontak diatas 90° pada waktu dan suhu sililasi berturut-turut sebesar 7 jam dan suhu 25°C . Dengan konsentrasi TMCS yang sama dihasilkan sudut kontak maksimum sebesar 142° dengan waktu dan suhu sililasi berturut-turut sebesar 9 jam dan 50°C . Total waktu yang dibutuhkan untuk pembuatan komposit ini adalah 24 jam.

Liu dkk pada tahun 2010 mensintesis komposit silika aerogel hidrofobik pada kain katun dengan menggunakan teknik *dip coating*. *Waterglass* digunakan sebagai prekursor. Proses pembentukan gel dilakukan dengan menggunakan Asam sitrat sebagai katalis. HDTMS digunakan sebagai *surface modifying agent*. Total waktu pembuatan yang dibutuhkan adalah 3 hari sedangkan sudut kontak terbaik yang dihasilkan adalah 140° .

Wang dkk pada tahun 2016 telah berhasil membuat kertas saring hidrofobik dengan menggunakan *skin active* berupa aerogel dari prekursor *Octadecyltriklorosilane* dan *Metiltriklorosilane*. Proses pelapisan *skin active* dilakukan pada suhu ruang. Pembuatan *skin active* dilakukan pada kertas saring Whatman dengan perbedaan ukuran pori 6,11 dan 22 μm . Sudut kontak terbesar yang dihasilkan

adalah 153° . Peneliti juga telah melakukan percobaan separasi minyak-air secara *gravity flow* dan efisiensi separasi minyak terhadap air mencapai 80%.

Julio dan Widiyama pada tahun 2017 berhasil mensintesis silika aerogel hidrofobik pada penyangga kaca dengan sudut kontak terbesar sebesar 145° . *Waterglass* dan TEOS berturut-turut digunakan sebagai prekursor silika dan *surface modifying agent*. Peneliti menyimpulkan bahwa waktu optimum untuk proses sililasi adalah selama 12 jam. Selain itu, variasi suhu sililasi pada rentang 30°C - 50°C tidak berpengaruh secara signifikan. Pada penelitian ini, hidrofobisitas material komposit bertahan selama 3 hari.

Berdasarkan studi literatur, belum pernah dilakukan studi pembuatan komposit membran silika hidrofobik dengan prekursor Natrium silikat yang digunakan untuk memisahkan campuran minyak dan air.

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1 Lokasi Penelitian

Proses pembuatan, pengujian selektivitas, pemisahan minyak-air dan pengujian fluks membran komposit silika hidrofobik dilakukan di Laboratorium Operasi Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Brawijaya. Pengujian hidrofobitas menggunakan uji sudut kontak dilakukan di Laboratorium Instrumentasi Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Brawijaya. Pengujian SEM dilakukan di Laboratorium Jurusan Teknik Mesin Universitas Brawijaya.

3.2 Variabel yang Diuji

Penelitian ini menggunakan variabel sebagai berikut,

1. Variabel tetap

Konsentrasi prekursor *waterglass*, *surface modifying agent* (TEOS), suhu sililasi, media penyangga dan proses pemisahan campuran minyak-air.

2. Variabel bebas

Pembuatan membran komposit	:	Banyaknya pengulangan proses <i>dip coating</i> pada media
Uji pemisahan minyak-air	:	Konsentrasi umpan campuran minyak-air

3. Variabel terikat

Sudut kontak, kestabilan sudut kontak, selektifitas pemisahan minyak terhadap air, fluks membran dan perubahan mikrostruktur permukaan kain sebelum dan sesudah *dip coating* serta sesudah proses pemisahan minyak-air.

3.3. Bahan dan alat

Bahan sampel yang digunakan antara lain,

1. Kain katun 100% merk *Toyobo*

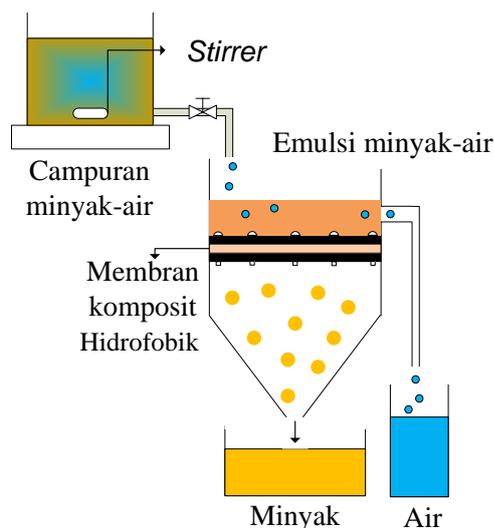
- Minyak goreng merk *Sunco* sebagai pengganti CPO

Bahan pereaksi yang digunakan antara lain,

- | | |
|---|-------------------------|
| 1. Natrium silikat
(<i>waterglass</i>) | 6. Asam asetat glasial |
| 2. <i>Tetraethoksilane</i>
(TEOS) | 7. Ammonia 32% |
| 3. Aseton teknis 96% | 8. Akuades |
| 4. Metanol teknis 96% | 9. Kain katun |
| 5. Metanol PA | 10. n-Heksana PA |
| | 11. Indikator universal |

Alat yang digunakan antara lain,

- Alat utama : Modul separasi membran (Gambar 3.1)
Sistem Operasi : *Cross Flow*
Spesifikasi
(a) Bahan : Akrilik (c) Panjang : 4 cm
(b) Lebar : 4 cm (d) Tinggi : 10 cm
- Alat Gelas : *Petridish*, *beaker glass*, labu ukur, gelas ukur, pipet volum, pipet ukur, wadah kaca terisolasi
- Alat Pendukung: *aluminum foil* dan *metal clip*
- Instrumen : *Scanning electron microscopy* (SEM) dan Goniometer



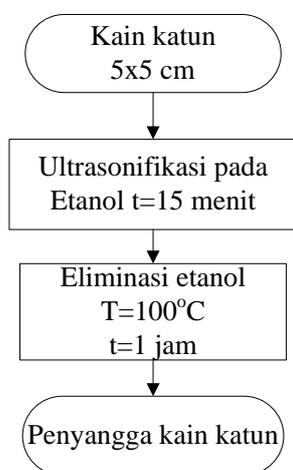
Gambar 3.1 Skema peralatan

3.4. Prosedur Penelitian

3.4.1. Pembuatan membran komposit silika hidrofobik

3.4.1.1. Persiapan penyangga

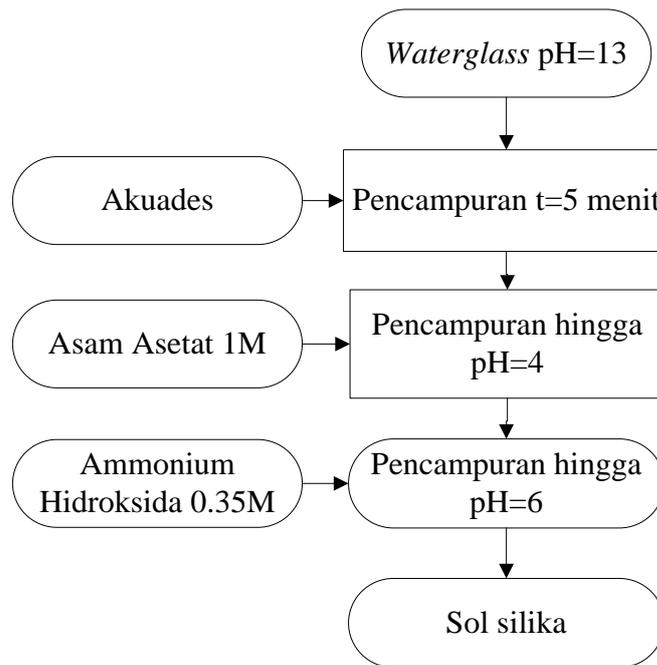
Kain katun 100% merk *Toyobo* dengan dimensi 5x5 cm dibersihkan dengan Etanol menggunakan ultrasonifikasi selama 15 menit. Eliminasi etanol dilakukan menggunakan oven dengan suhu 100°C selama 1 jam. Gelombang ultrasonik digunakan untuk mempercepat pelarutan pengotor maupun *impurities* oleh etanol (Song, 2016). Pengotor pada kain katun adalah debu maupun kotoran yang dapat tertempel saat fabrikasi sementara zat pewarna, lignin dan *wax* merupakan *impurities* (Nawab,2016). Gambar 3.2 merupakan diagram alir proses preparasi kain.



Gambar 3.2 Diagram alir persiapan penyangga kain katun

3.4.1.2. Pembentukan sol silika

Waterglass dilarutkan pada akuades hingga didapatkan larutan *waterglass* dengan konsentrasi 2% diikuti dengan pengadukan selama 5 menit. Penambahan Asam asetat dengan konsentrasi 1 M dilakukan hingga pH larutan menurun dari pH 13 menjadi pH 4 (Aegerter dkk., 2011). Kemudian pH larutan dinaikkan hingga 6 dengan penambahan larutan Amonium hidroksida sebesar 0,35 M dengan menggunakan buret. Pengukuran pH dilakukan dengan menggunakan indikator universal.



Gambar 3.3 Diagram alir pembuatan sol silika

3.4.1.3. Proses *dip coating*

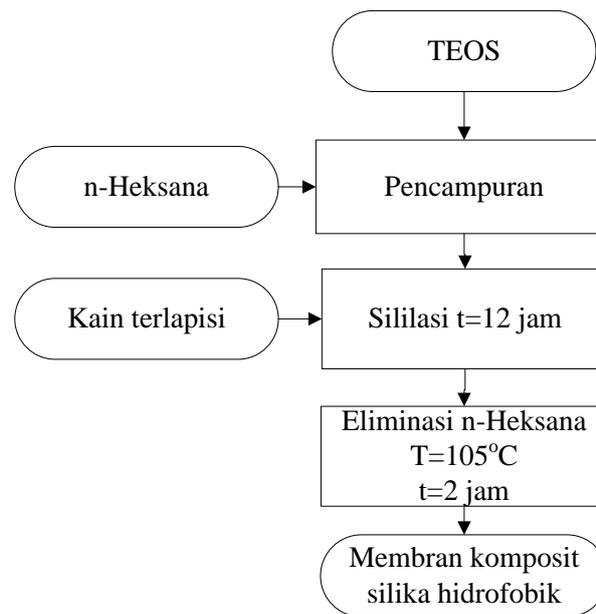
Dip coating kain katun pada sol aerogel dengan kecepatan 8,5 cm/ menit. Kemudian dilakukan proses *aging* dalam oven pada suhu 50°C selama 1 jam. Selanjutnya perendaman kain pada larutan Metanol PA dilakukan selama 1 jam (Setyawan dkk., 2010). Proses *dip coating* diulangi dengan jumlah pengulangan pelapisan sebanyak 2,3,4 dan 5 kali.



Gambar 3.4 Diagram alir dan gambar proses *dip coating*

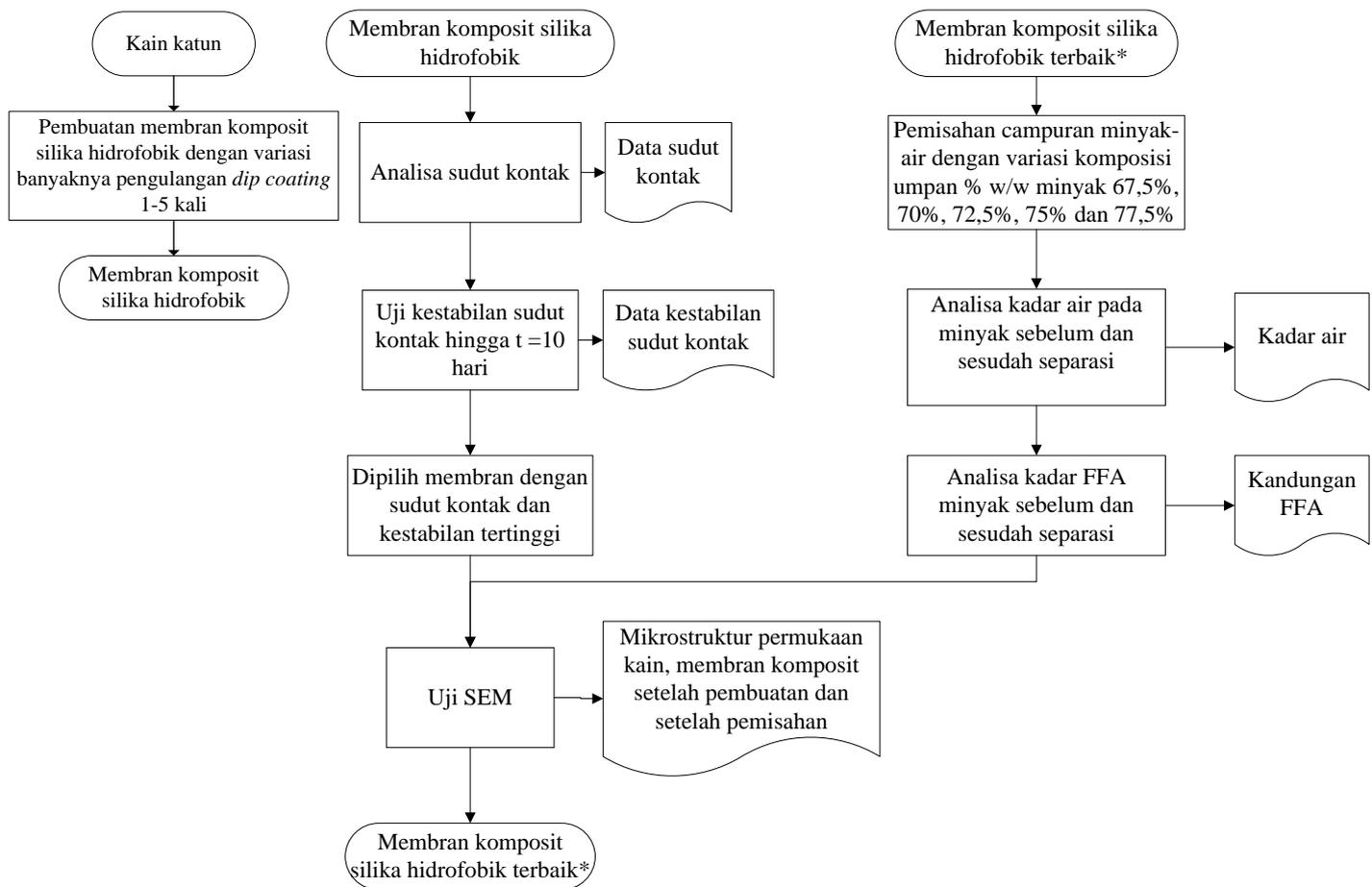
3.4.1.4. Sililasi dan pengeringan

Sililasi adalah proses perubahan sifat membran dari hidrofilik menjadi hidrofobik melalui reaksi pergantian gugus hidroksil menjadi gugus alkil. Larutan *surface modifying agent* dibuat dengan cara pencampuran *Tetraethoxsilane* (TEOS) dengan n-heksana dengan perbandingan 1:2. Proses sililasi dilakukan dengan perendaman kain dalam campuran larutan TEOS dan n-Heksana selama 12 jam dalam wadah kedap udara untuk menjaga kestabilan suhu. Eliminasi n-Heksana dilakukan dengan suhu 105°C pada oven selama 2 jam.



Gambar 3.5 Diagram alir proses sililasi

3.4.1.5. Skema Penelitian



Gambar 3.6 Skema penelitian

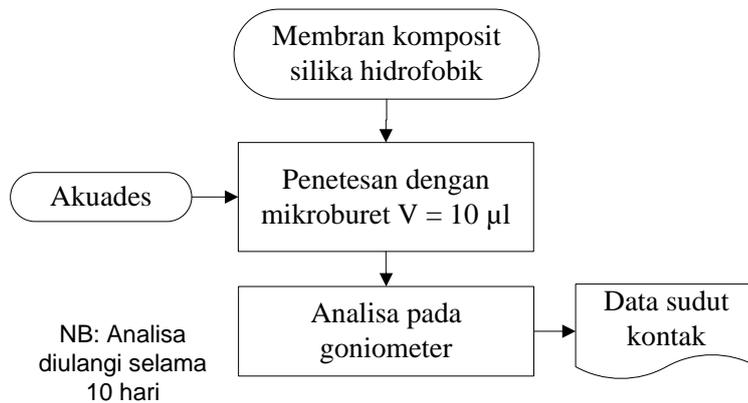
*NB: Membran komposit silika hidrofobik dengan nilai sudut kontak dan kestabilan maksimal digunakan untuk pemisahan campuran minyak-air pada modul membran berdimensi 5cm x 5 cm x 10 cm.

3.4.2. Karakterisasi membran komposit silika hidrofobik

3.4.2.1 Sifat hidrofobik pada membran

Pengukuran hidrofobisitas pada membran dilakukan dengan mengukur sudut kontak. Uji sudut kontak dilakukan dengan peneteskan air pada permukaan membran sebanyak 10 μ L menggunakan mikropipet (Chakraborty,2016). *Goniometer* digunakan untuk mengambil gambar tetesan air tersebut. Rasio dimensi ketinggian dan lebar tetesan air digunakan untuk menentukan nilai sudut kontak berdasarkan persamaan matematis pada gambar 2.3. Pengujian kestabilan sudut kontak dari membran komposit dilakukan selama 10 hari. Diharapkan membran komposit yang digunakan

untuk pemisahan minyak dan air memiliki hidrofobisitas dan kestabilan sudut kontak yang tinggi.



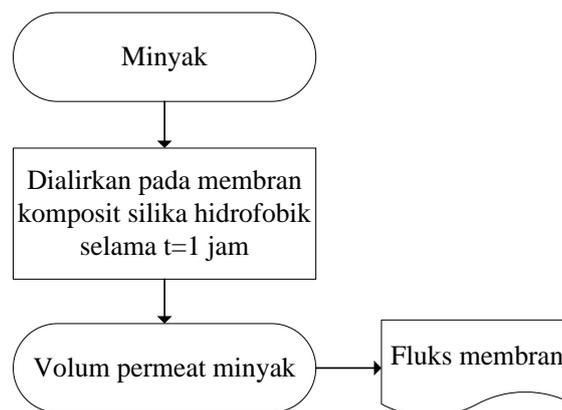
Gambar 3.7 Diagram alir pengujian sudut kontak pada goniometer

3.4.2.2 Pengujian fluks dan selektifitas membran komposit silika hidrofobik

Evaluasi terhadap nilai fluks minyak pada membran dilakukan dengan mengalirkan minyak goreng murni pada modul membran. Volume permeat diukur tiap interval 2 menit dengan total waktu uji selama 60 menit. Fluks membran dapat dihitung dengan persamaan dibawah ini. Diagram alir pengujian fluks minyak pada membran ditunjukkan pada gambar 3.7

$$J = \frac{V}{A \times t} \quad (2) \quad (\text{Geancoplis, 2003})$$

J= Fluks membran (L/cm²s), A= Luas membran (cm²), t= Waktu operasi



NB= Prosedur dilakukan selama 1 jam, tiap interval 2 menit dilakukan pengukuran terhadap volum permeat

Gambar 3.8 Diagram alir pengujian fluks membran

Campuran minyak goreng air dengan variasi perbandingan volum minyak goreng dalam air sebesar 67,5%, 70%, 72,5%, 75% dan 77,5% w/w dialirkan pada modul membran memanfaatkan gravitasi. Variasi perbandingan konsentrasi minyak dan air tersebut dipilih karena pada rentang tersebut merupakan konsentrasi minyak pada keluaran *vibrating screen* dalam proses pemurnian CPO.

Kandungan air pada umpan dan permeat pada akhir percobaan akan dianalisis sesuai prosedur Standar Nasional Indonesia (SNI) nomor 01-2901-2006. Data kandungan air akan digunakan untuk menghitung persen rejeksi membran terhadap air dengan persamaan berikut

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_f} \quad (3) \text{ (Geancoplis, 2003)}$$

C_p = Kadar air pada permeat (%w/w), C_f = Kadar air pada umpan (%w/w)

3.4.2.3 Analisa mikrostruktur (SEM)

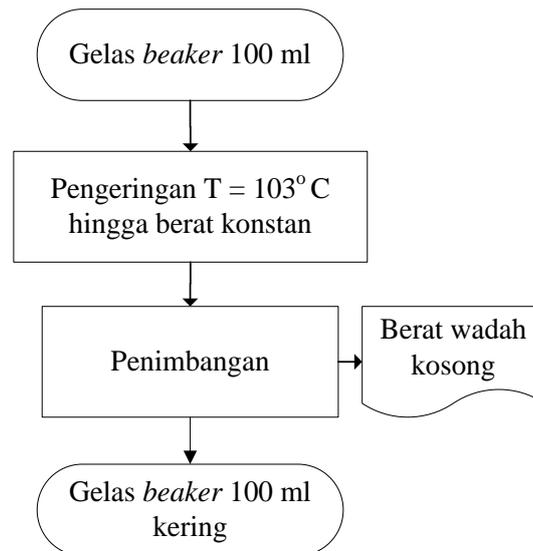
Perubahan terhadap permukaan mikrostruktur kain katun sebelum pembuatan membran komposit, sesudah fabrikasi membran komposit dan sesudah uji separasi minyak-air dianalisis dengan menggunakan *Scanning electron microscopy* (SEM) dengan merk *Phenom G2 Pro*

3.4.3 Karakterisasi bahan dan produk

3.4.3.1 Pengujian kadar air (SNI, 01-2901-2006)

Persiapan *beaker glass*

Beaker glass 100 ml dikeringkan dengan menggunakan oven pada suhu 103°C hingga didapat berat konstan untuk mengetahui berat kosong *beaker glass* 100 ml.



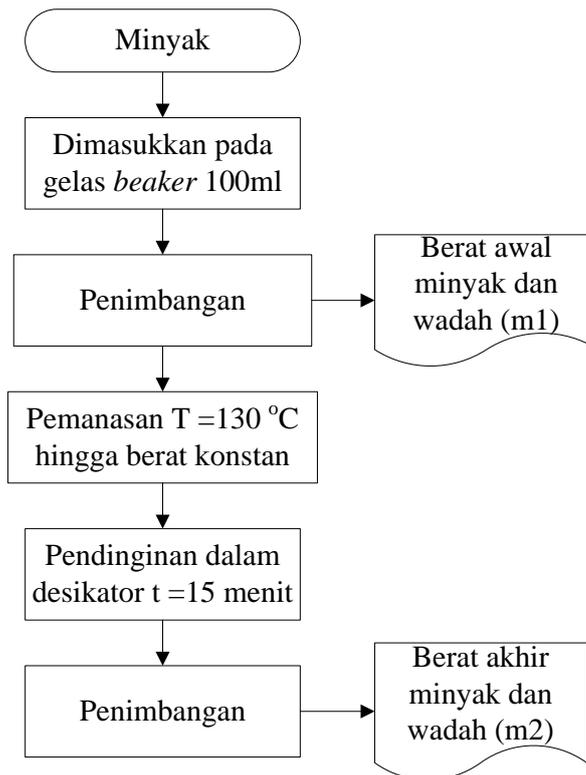
Gambar 3. 9 Diagram alir preparasi *beaker glass* pada uji kadar air

Proses analisis

5-10 g sampel minyak dimasukkan pada *beaker glass* 100 ml. *Beaker glass* dan minyak kemudian ditimbang. *Beaker glass* dan minyak dipanaskan pada suhu 130°C dalam oven, diharapkan berat konstan akan didapat. *Beaker glass* dan minyak didiamkan pada desikator selama 15 menit. Dilakukan penimbangan untuk mengetahui berat akhir minyak goreng dan *beaker glass*. Prosedur diulangi hingga selisih perubahan berat akhir minyak dan *beaker glass* tidak melebihi 0,02%. Kadar air dihitung dengan persamaan berikut.

$$\% = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \quad (\text{SNI, 2006})$$

Diagram alir proses pengujian kadar air ditampilkan pada gambar 3.9



Gambar 3. 10 Diagram alir pengujian kadar air

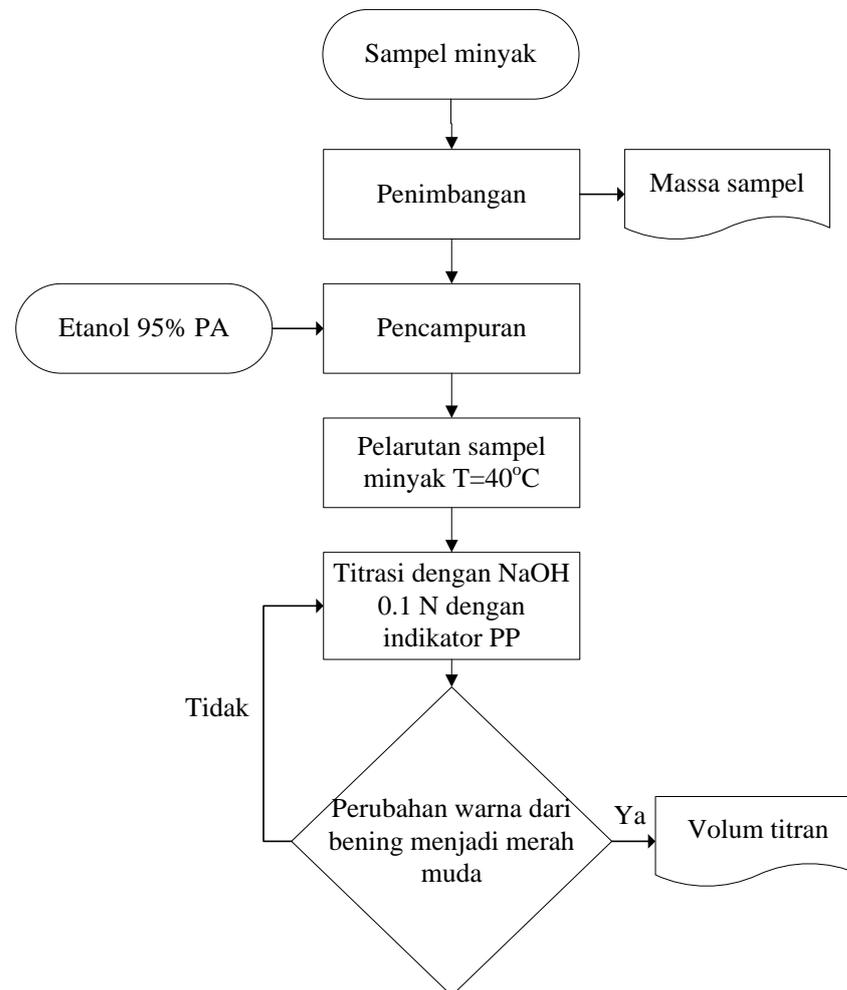
3.4.3.2 Uji kandungan *free fatty acid* (FFA) minyak goreng sebelum dan sesudah separasi (SNI 01-2901-2006)

Analisis kandungan FFA dinyatakan dalam fraksi berat dimana berat molekul FFA dinyatakan sebagai Asam palmitat sebesar 256 g/mol. Prosedur analisis menggunakan prinsip titrimetrik dengan larutan NaOH 0,1 N sebagai larutan titran

Sampel minyak ditimbang kemudian 50 ml pelarut Etanol 95% ditambahkan kedalam larutan uji. Sampel dipanaskan hingga suhu 40°C untuk melarutkan minyak dan etanol. Ditambahkan 1-2 tetes larutan indikator Fenolftalein. Sampel dititrasi dengan NaOH 0,1N hingga terjadi perubahan warna dari bening hingga merah muda. Kemudian kadar FFA dihitung berdasarkan persamaan berikut

$$\% FFA = 25,6 \times N \times \frac{V}{m}$$

Dengan N= Normalitas larutan titar, V= volum larutan titran yang digunakan (ml), m= Berat contoh uji (g) dan 25,6 merupakan konstanta untuk menghitung kadar asam lemak bebas sebagai Asam palmitat. Uji kadar FFA dilakukan sebelum dan sesudah proses separasi. Dengan gambar sebagai berikut.



Gambar 3. 11 Pengujian kadar FFA

Halaman ini sengaja dikosongkan

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

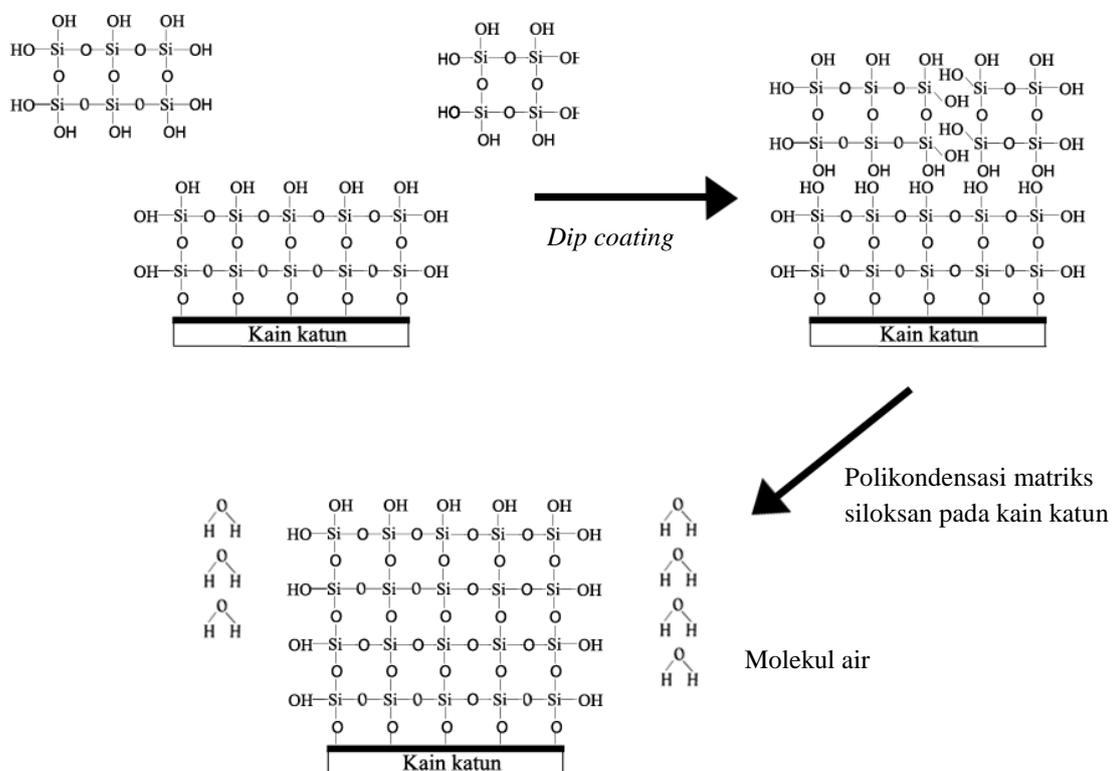
4.1. Pengaruh Jumlah Pengulangan *Dip Coating* Membran Komposit terhadap Kestabilan Sudut Kontak Air

Pada penelitian ini, pengaruh pengulangan *dip coating* terhadap kestabilan nilai sudut kontak dievaluasi. Permukaan dikategorikan sebagai hidrofobik ketika memiliki sudut kontak air di atas 90° (Aegerter dkk, 2011). Salah satu penyebab meningkatnya nilai sudut kontak air adalah dominasi gugus alkil yang bersifat nonpolar. Interaksi antar molekul pada gugus fungsi nonpolar adalah interaksi *van der waals* (Aegerter dkk, 2011). Air merupakan molekul polar, dengan ikatan hidrogen sebagai ikatan antar molekul yang dominan. Air akan tertolak ketika berkontak dengan permukaan yang bersifat hidrofobik karena memiliki polaritas dan gaya antarmolekul yang berbeda. Faktor lain yang mempengaruhi hidrofobitas adalah kekasaran permukaan (Yang dkk., 2010). Kekasaran permukaan mempengaruhi kestabilan hidrofobitas, walaupun suatu permukaan cenderung hidrofilik namun memiliki struktur permukaan yang kasar maka permukaan tersebut dapat memiliki sudut kontak air di atas 90° dan sudut kontak yang terbentuk cenderung stabil. Membran komposit yang dibuat dengan variasi banyaknya pengulangan *dip coating* sebanyak 1-5 kali diamati kestabilannya dengan mengukur sudut kontak air menggunakan *goniometer* selama 10 hari. Data hasil uji kestabilan sudut kontak ditampilkan pada tabel 4.1.

Tabel 4. 1 Tabulasi hasil uji kestabilan sudut kontak

Hari ke-	Jumlah pengulangan <i>dip coating</i>				
	1	2	3	4	5
0	135,54	140,61	128,40	129,35	121,54
1	131,22	137,59	128,25	123,25	121,54
2	125,18	132,95	122,80	122,12	118,49
3	119,70	131,91	119,12	117,44	114,80
4	116,14	129,61	118,16	117,33	114,77
5	119,41	123,30	117,65	117,30	114,71
6	119,39	118,73	117,65	117,30	107,19
7	118,97	115,07	116,88	115,53	106,78
8	116,14	113,90	109,09	112,61	106,32
9	114,41	113,44	106,92	112,24	105,96

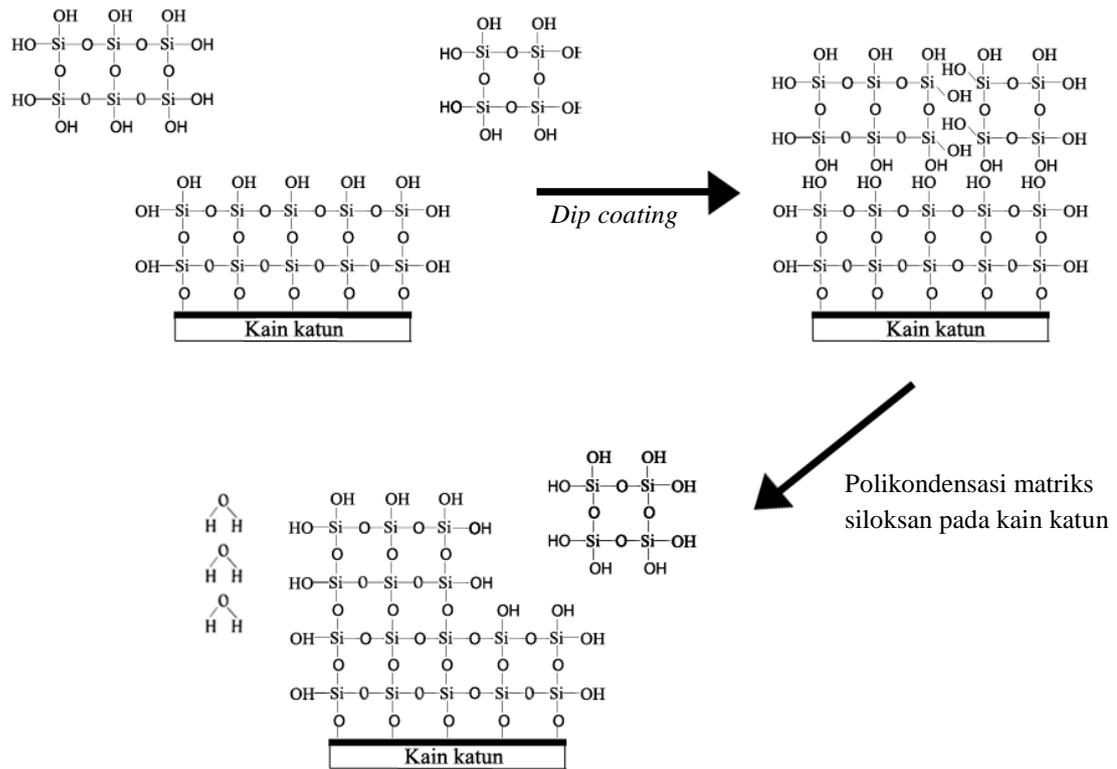
Berdasarkan tabel 4.1 sudut kontak semua membran komposit pada hari ke-0 yang dihasilkan dengan pengulangan *dip coating* sebanyak 1-5 bersifat hidrofobik dengan nilai sudut kontak diatas 120° . Hal ini menunjukkan bahwa proses sililasi menggunakan *Tetraethoxysilane* (TEOS) mampu meningkatkan hidrofobisitas aerogel yang merupakan *skin active* dari membran komposit. Larutan TEOS merupakan senyawa yang memiliki gugus alkil silikat berjumlah 4 sehingga mampu mensubtitusi gugus hidroksil pada aerogel secara maksimal. Penggunaan TEOS sebagai pembawa gugus alkil silikat sesuai dengan kesimpulan penelitian dari Rao dkk. pada tahun 2006, dimana semakin tinggi rasio gugus alkil silikat pada suatu senyawa maka kemampuan untuk mensubtitusi gugus hidroksil pada matriks silika akan semakin meningkat.



Gambar 4. 1 Skema penambahan ketebalan matriks silika saat pengulangan *dip coating* dan *aging*

Yang dkk. (2010) menyatakan bahwa pengulangan *dip coating* mampu mempertebal lapisan aerogel. Mekanisme penambahan lapisan aerogel pada kain katun ditampilkan pada gambar 4.1. Berdasarkan tabel 4.1 membran komposit yang dihasilkan dari pengulangan *dip coating* sebanyak 2 kali menghasilkan nilai sudut kontak tertinggi sebesar 140.61° . Hal ini dikarenakan pada pengulangan *dip coating* sebanyak 2 kali diasumsikan telah mencapai waktu *aging* yang memadai dibandingkan pengulangan *dip coating* sebanyak 1 kali. Waktu *aging* yang memadai menyebabkan

reaksi polikondensasi berlangsung sempurna. Ditinjau secara kimiawi, ketika reaksi polikondensasi berjalan sempurna, semakin banyak matriks siloksan yang terbentuk. Hal ini menghasilkan struktur permukaan *skin active* yang rata dan tidak mudah mengalami disintegrasi (Aegerter dkk, 2011). Terbentuknya matriks siloksan diikuti dengan meningkatnya gugus hidroksil. Meningkatnya gugus hidroksil pada matriks siloksan memperbanyak terbentuknya gugus alkil saat proses sililasi, sehingga *skin active* aerogel akan bersifat hidrofobik.

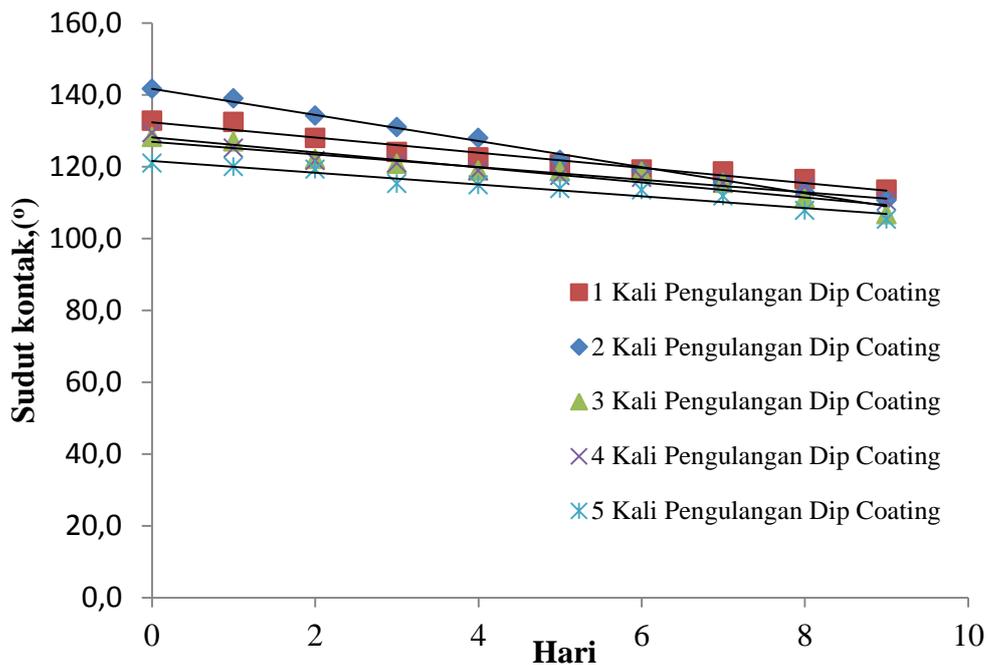


Gambar 4. 2 Skema disintegrasi matriks silika saat proses pengulangan *dip coating* dan *aging*

Aging merupakan tahap untuk mempercepat reaksi polikondensasi, sehingga matriks siloksan yang terbentuk lebih kuat. Menurut Zhang dan Zhao (2013) lapisan aerogel yang memiliki ketebalan yang semakin meningkat memerlukan waktu *aging* yang semakin lama karena terdapat rentang waktu spesifik untuk setiap ketebalan. Dalam penelitian ini, waktu *aging* yang digunakan adalah 1 jam untuk setiap lapisan untuk memaksimalkan reaksi polikondensasi. Hal ini didasari oleh penelitian oleh Rao dkk. (2006) yang menyatakan bahwa *aging yang* dilakukan selama 1 jam pada temperatur 50° C akan menghasilkan aerogel dengan densitas terendah sebesar 0.08 gr/ml. Densitas yang semakin rendah memperbesar porositas aerogel. Aerogel dengan porositas yang tinggi merupakan salah satu parameter utama sebagai *skin active*

membran komposit. Tabel 4.1 menunjukkan bahwa sudut kontak membran yang dihasilkan pada tiga hingga lima kali pengulangan *dip coating* secara berurutan semakin menurun. Waktu *aging* pada membran dengan tiga hingga lima kali pengulangan *dip coating* dimungkinkan belum mencapai waktu yang memadai.

Gambar 4.2 mengilustrasikan pengaruh waktu *aging* yang belum memadai terhadap kemudahan disitegrasi matriks siloksan. Hal ini dimungkinkan karena molekul Asam ortosilikat tidak mengalami reaksi polikondensasi secara sempurna. Molekul Asam ortosilikat yang tidak terkondensasi sempurna diyakini menyebabkan penurunan gugus hidroksil pada matriks silika. Penurunan gugus hidroksil mengakibatkan rendahnya konversi gugus hidroksil menjadi gugus alkil pada tahapan sililasi. Hal tersebut menyebabkan membran yang dibuat dengan tiga hingga lima kali pengulangan *dip coating*, memiliki sudut kontak yang rendah dibandingkan membran dengan pengulangan *dip coating* sebanyak satu dan dua kali pada hari ke-0.

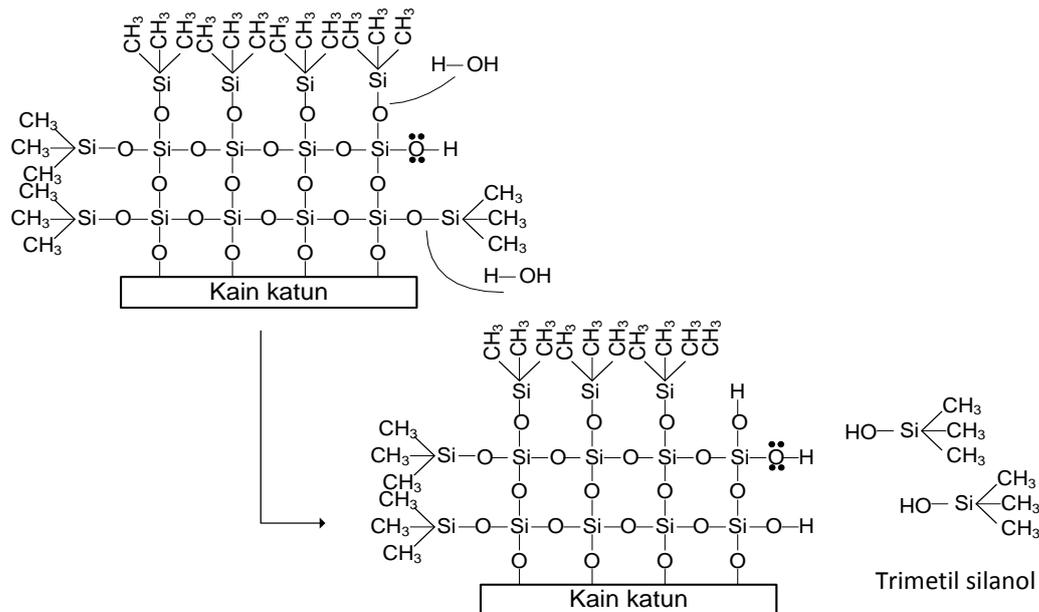


Gambar 4. 3 Grafik kestabilan sudut kontak membran komposit silika hidrofobik

Tabel 4. 2 Persamaan grafik kestabilan sudut kontak membran komposit silika hidrofobik

Pengulangan <i>Dip Coating</i>	Persamaan Garis Lurus	R ²
1	$y = -2,1721x + 134.88$	0,961
2	$y = -3,6222x + 145.28$	0,992
3	$y = -2,0906x + 130.25$	0,932
4	$y = -1,7568x + 128.71$	0,945
5	$y = -1,6375x + 123.24$	0,948

Gambar 4.3 menunjukkan grafik kestabilan sudut kontak membran komposit silika hidrofobik yang diukur selama sepuluh hari pada temperatur ruang dan tekanan atmosferik. Membran komposit yang dibuat dengan satu hingga lima kali pengulangan *dip coating*, mengalami penurunan sudut kontak. Penurunan sudut kontak membran mengindikasikan terjadinya penurunan hidrofobisitas membran. Penurunan hidrofobisitas membran disebabkan hidrolisis oleh molekul air yang terkandung pada udara (Wagh dkk., 2015). Mekanisme reaksi hidrolisis yang terjadi pada permukaan kain katun oleh molekul air dalam udara ditampilkan pada gambar 4.4. Air dapat menghidrolisis gugus alkil karena teradsorpsi oleh gugus hidroksil yang belum sempurna terkonversi saat proses sililasi. (Aegerter dkk., 2011). Pengaruh adsorpsi air dan hidrolisis gugus alkil dibuktikan dengan adanya penambahan massa membran pada tabel 4.3. Ditinjau dari tabel 4.3 terdapat penambahan massa membran komposit silika hidrofobik yang ditimbang pada hari nol dan hari kesembilan. Fenomena ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Swergerter dkk. (1992) yang menyimpan aerogel pada kondisi ruang selama 40 hari dan didapatkan penambahan massa karena teradsorbsinya air oleh aerogel. Berdasarkan analisis FT-IR oleh Swergerter dkk. (1992), gugus alkil pada aerogel setelah 40 hari mengalami penurunan sedangkan gugus hidroksil mengalami peningkatan.



Gambar 4.4 Mekanisme reaksi hidrolisis pada membran komposit silika hidrofobik

Tabel 4.3 Penambahan massa pada membran komposit setelah 10 hari

Pengulangan <i>dip coating</i>	Persen penambahan massa membran komposit, %
1	3,31
2	4,65
3	7,26
4	7,04
5	10,08

Tabel 4.2 menunjukkan bahwa pada umumnya semakin banyak pengulangan *dip coating* maka semakin besar kestabilan hidrofobitas membran komposit silika hidrofobik. Membran yang dibuat dengan dua kali pengulangan *dip coating* memiliki kestabilan yang paling rendah namun memiliki sudut kontak awal yang paling tinggi pada hari ke-0. Pernyataan ini didasari pada tabel 4.2 dimana gradien grafik pada pengulangan *dip coating* sebanyak 2 kali memiliki nilai penurunan gradien terbesar.

Menurut Yang dkk. (2010) terdapat 2 faktor utama yang mempengaruhi hidrofobitas silika aerogel antara lain, adanya gugus alkil yang bersifat nonpolar pada permukaan silika aerogel dan struktur permukaan aerogel yang kasar. Membran yang dihasilkan dengan satu dan dua kali pengulangan *dip coating* diasumsikan memiliki permukaan yang lebih rata dikarenakan telah mencapai waktu *aging* yang memadai. Waktu *aging* yang memadai menyempurnakan pembentukan matriks

siloksan melalui reaksi polikondensasi (Aegerter dkk,2011). Ditinjau secara kimiawi, reaksi polikondensasi diindikasikan dengan meningkatnya pembentukan gugus hidroksil. Pada tahapan sililasi, lebih banyak gugus alkil yang mampu mensubstitusi gugus hidroksil ketika gugus hidroksil bertambah. Membran komposit dengan pengulangan *dip coating* sebanyak satu hingga dua kali didominasi oleh gugus alkil sehingga kemungkinan hidrolisis oleh molekul air meningkat. Hal tersebut menjelaskan bahwa membran yang dihasilkan dengan satu dan dua kali pengulangan *dip coating* memiliki kestabilan yang rendah.

Ditinjau dari gambar 4.5 grafik penurunan sudut kontak membran yang dibuat dengan pengulangan *dip coating* sebanyak 2 kali menunjukkan penurunan yang signifikan. Hal ini ditunjukkan dari persinggungan grafik penurunan sudut kontak pada hari keenam. Penurunan yang signifikan tersebut disebabkan karena hidrofobisitas membran pada hari ke-0 hingga hari ke-6 lebih dipengaruhi oleh gugus alkil yang bersifat nonpolar jika dibandingkan dengan kekasaran. Membran dengan 2 kali pengulangan didominasi oleh gugus alkil sehingga lebih mudah terhidrolisis oleh molekul air pada udara.

Gambar 4.3 dan tabel 4.2 menunjukkan bahwa membran komposit yang dibuat dengan tiga hingga lima kali pengulangan *dip coating* menghasilkan kestabilan yang lebih tinggi dibandingkan dengan pengulangan *dip coating* sebanyak satu dan dua kali *dip coating*. Berdasarkan penjelasan sebelumnya, hidrofobisitas tidak hanya disebabkan oleh jumlah gugus alkil yang terbentuk melainkan kekasaran permukaan. Membran yang dibuat dengan tiga, empat dan lima kali pengulangan *dip coating* memiliki permukaan yang lebih kasar dikarenakan waktu *aging* yang belum memadai. Proses *aging* yang belum memadai menyebabkan matriks silika aerogel mudah untuk mengalami disintegrasi sehingga permukaan silika aerogel menjadi lebih kasar (Aegerter dkk., 2011). Permukaan yang kasar menyebabkan membran yang dihasilkan dengan tiga, empat dan lima kali pengulangan *dip coating* memiliki kestabilan yang tinggi walaupun memiliki kemampuan adsorpsi air yang tinggi sesuai tabel 4.2. Fenomena ini sesuai dengan pernyataan Thakur, dkk (2017), yang mengungkapkan bahwa silika aerogel dengan struktur permukaan yang kasar cenderung mengadsorpsi air karena pengaruh kondensasi pada pipa kapiler (*cappilary condensation*). Permukaan yang kasar memiliki luas permukaan yang lebih luas dibandingkan dengan permukaan yang rata. Meningkatnya luas permukaan aerogel memperbesar

kemungkinan adsorpsi air pada pori aerogel karena pengaruh adhesi. Adhesi molekul air sepanjang pori aerogel menyebabkan perbedaan tekanan uap air didalam dan diluar pori. Perbedaan tekanan uap air akan menyebabkan kondensasi. Kondensasi akan terus terjadi hingga tekanan uap air pada pori sama dengan tekanan uap air diluar pori (Dabrowski,2001).

Membran yang dihasilkan dengan dua kali pengulangan *dip coating* dipilih menjadi membran yang optimum dikarenakan memiliki hidrofobisitas yang paling tinggi ditinjau dari sudut kontak yang terukur pada hari kenol hingga hari kesembilan.

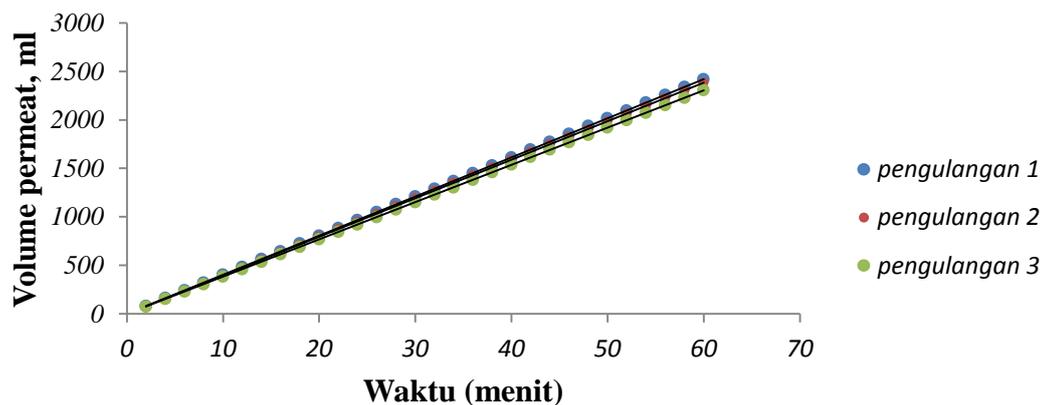
4.2 Karakterisasi Membran Komposit Silika Hidrofobik

4.2.1 Fluks minyak goreng

Fluks merupakan parameter kuantitatif membran yang menyatakan banyaknya laju alir volumetrik membran per satuan luas membran, secara matematis fluks dinyatakan sebagai

$$V = JAt \quad (\text{Geancoplis,2004})$$

Dimana, J= Fluks membran, V= Volum permeat, A= Luas membran, t= Waktu operasi. Nilai fluks minyak goreng ditentukan dengan mengalirkan minyak goreng murni ke dalam modul membran dengan luas 25cm^2 pada tekanan atmosferik selama 1 jam.



Gambar 4. 5 Fluks minyak goreng pada membran komposit silika hidrofobik

Gambar 4.5 merupakan grafik yang menunjukkan hubungan antara volum permeat minyak goreng murni terhadap waktu. Nilai fluks membran didapat dari hasil

pembagian gradien grafik dengan luas membran yang nilainya ditabulasi pada tabel berikut.

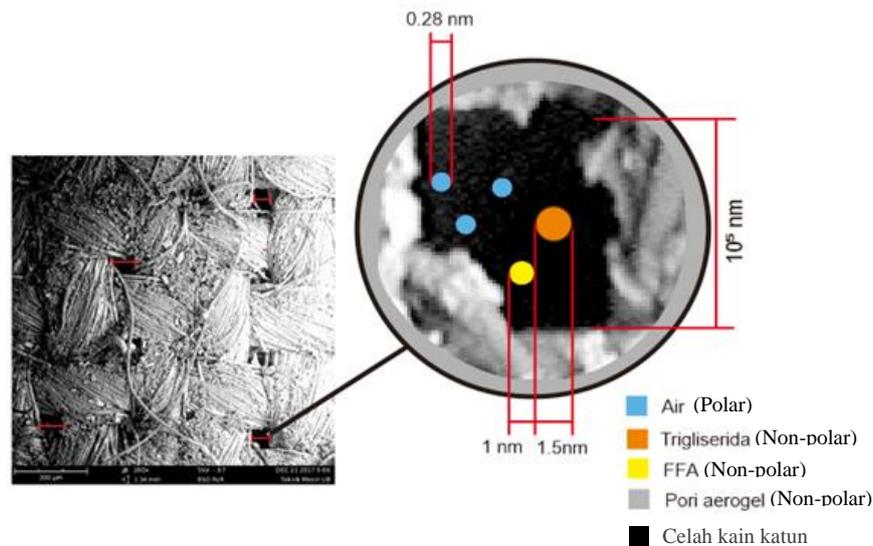
Tabel 4. 4 Fluks membran komposit hidrofobik

Pengulangan	Persamaan	Gradien, ml/menit	Fluks, ml/(cm ² menit)	Rata-rata	% <i>error</i>
1	$y = 40,317x$	40,317	1.613	1,579±0.032	4.000
2	$y = 39,706x$	39,706	1.588		
3	$y = 38,422x$	38,422	1.537		

$$\%error = \left(\frac{2xSD}{R}\right) \times 100\% \text{ (Yudhi dan Pramono, 2010)}$$

$$SD = \text{Deviasi standar}, R = \text{Rata - rata}$$

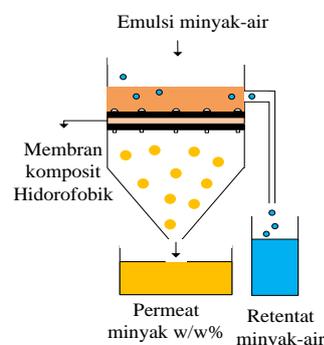
Dari hasil percobaan 1 hingga 3 pada gambar 4.5 dapat diamati bahwa ketiga grafik cenderung berimpit satu sama lain. Hal ini diperkuat dari perbedaan nilai gradien grafik yang tidak signifikan pada tabel 4.4. Modul membran yang digunakan pada setiap percobaan memiliki luas sebesar 25cm² sehingga dari hasil pembagian gradien grafik 1 hingga 3 menghasilkan nilai fluks membran yang konstan. Nilai fluks yang bernilai konstan disebabkan karena perbedaan ukuran partikel senyawa penyusun minyak goreng dan polaritas. Senyawa penyusun terbesar dalam minyak goreng memiliki ukuran partikel yang jauh lebih kecil dibandingkan pori membran. Trigliserida merupakan senyawa penyusun terbesar dalam minyak goreng dengan rata-rata ukuran partikel sebesar 0.0015 µm (Matsuura dan Ismail, 2016). Trigliserida merupakan molekul nonpolar rantai panjang yang dibentuk dari reaksi esterifikasi asam lemak dan Gliserol (Matsuura dan Ismail, 2016). Ditinjau secara kimiawi Trigliserida memiliki polaritas yang sama dengan membran komposit sehingga mampu melewati membran sebagai permeat. Merujuk penelitian yang dilakukan oleh Liu dkk. (2010) membran komposit hidrofobik yang dibuat dengan bahan dan prosedur yang sama menghasilkan ukuran pori membran komposit berada pada rentang 0.1-0.12µm. Kemungkinan Trigliserida dalam minyak goreng untuk menutup pori membran dan menyebabkan perubahan fluks sangat kecil dikarenakan umpan memiliki polaritas yang sama dengan membran dan ukuran molekul yang jauh lebih kecil. Ilustrasi perbandingan ukuran Trigliserida dan pori membran ditunjukkan pada gambar 4.6.



Gambar 4.6 Visualisasi perbedaan ukuran pori membran, air, Triglicerida, dan celah pada membran

4.2.2 Selektifitas membran komposit terhadap air dan FFA

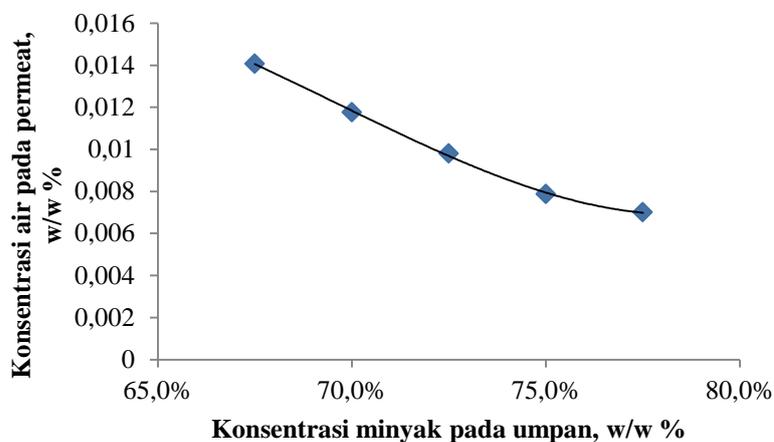
Membran komposit silika hidrofobik yang dihasilkan dengan 2 kali pengulangan *dip coating* digunakan untuk memisahkan campuran minyak dan air. Proses pemisahan dilakukan dengan variasi komposisi minyak sebesar 67,5%; 70%; 72,5%; 75%; dan 77,5% w/w dan sisanya air. Pemisahan campuran minyak dan air menggunakan modul membran komposit dilakukan pada tekanan atmosferik. Diagram skematik proses pemisahan campuran minyak goreng dan air ditunjukkan pada gambar 4.7. Selektifitas membran merupakan kemampuan membran untuk menyeleksi suatu komponen dan menolak komponen lainnya. Selektifitas dalam sistem pemisahan cair-cair dapat dinyatakan sebagai persen rejeksi. Persen rejeksi terhadap air dan *free fatty acid* (FFA) dalam penelitian ini diamati dari komposisi air dan FFA pada umpan dan permeat minyak.



Gambar 4. 7 Diagram pemisahan campuran minyak-air menggunakan modul membran

Gambar 4.8 menunjukkan hubungan antara komposisi air pada permeat dengan komposisi minyak pada umpan. Ditinjau dari gambar 4.8 terjadi penurunan signifikan terhadap persen berat air pada permeat jika dibandingkan dengan persen berat air pada umpan. Air yang bersifat polar tertahan pada membran komposit silika hidrofobik yang bersifat nonpolar. Molekul air dan gugus alkil pada permukaan membran akan saling tolak-menolak akibat adanya gaya van der Waals dikarenakan perbedaan kepolaran.

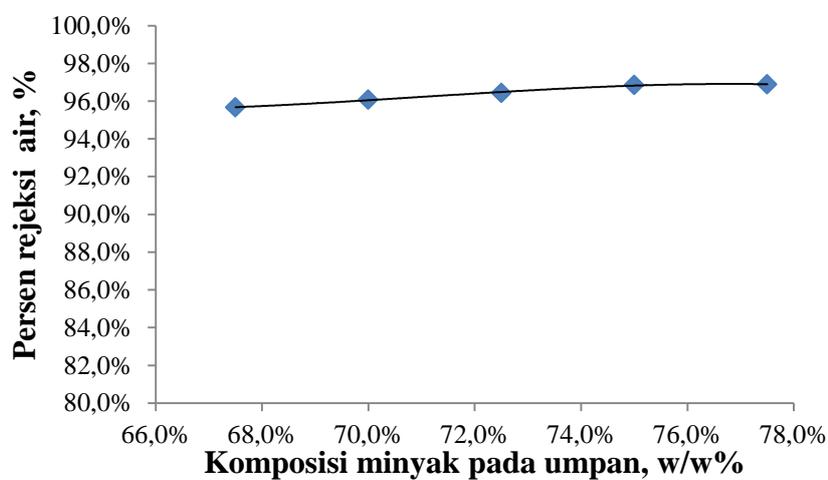
Gambar 4.8 juga menunjukkan bahwa masih terdapat molekul air pada permeat pada dengan rentang nilai 0,7 % w/w hingga 1,41 % w/w. Hal tersebut menunjukkan bahwa terdapat molekul air yang dapat melewati membran. Molekul air dapat melewati membran karena memiliki ukuran yang lebih kecil dibanding celah-celah kain yang digunakan sebagai penyangga membran. Molekul air memiliki ukuran 2,8 Å atau setara 0,28 nm (Naim, 2009) sedangkan kain katun yang dipakai memiliki ukuran celah terbesar sebesar 100 µm atau setara 10⁵ nm ditinjau dari analisa SEM pada gambar 4.6. Terdapat sebagian kecil molekul air yang dapat melewati membran karena molekul air memiliki ukuran yang lebih kecil daripada ukuran celah membran yang tidak tertutupi oleh *skin active* yang bersifat hidrofobik.



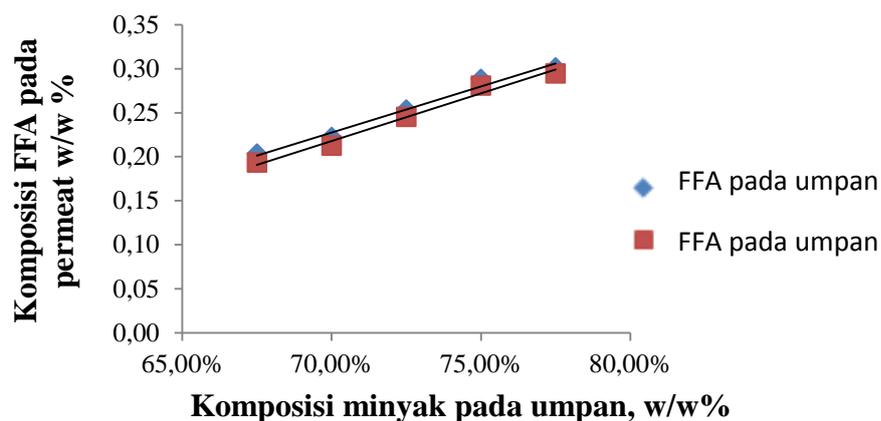
Gambar 4. 8 Hubungan komposisi air pada permeat dan umpan membran komposit

Gambar 4.8 menunjukkan bahwa semakin kecil komposisi minyak atau semakin besar komposisi air pada umpan maka semakin besar komposisi air pada permeat. Hal tersebut selaras dengan gambar 4.9 bahwa semakin kecil komposisi minyak maka

persen rejeksi yang dihasilkan semakin kecil. Molekul air akan cenderung lebih banyak melewati celah-celah membran ketika komposisi air pada campuran minyak air semakin tinggi. Molekul air akan cenderung lebih sedikit melewati celah-celah membran ketika komposisi air pada campuran minyak air semakin rendah. Ditinjau dari gambar 4.8 ketika komposisi minyak pada umpan melebihi 75 w/w% maka komposisi air pada permeat bernilai konstan sebesar 0,7 w/w%. Hal tersebut menunjukkan bahwa komposisi tersebut merupakan kapasitas maksimal membran dalam memisahkan air dan minyak.



Gambar 4. 9 Hubungan persen rejeksi air terhadap komposisi minyak pada umpan



Gambar 4. 10 Komposisi *free fatty acid* w/w% pada umpan dan permeat

Gambar 4.10 menunjukkan hubungan antara kadar *free fatty acid* (FFA) dalam umpan dan permeat membran terhadap perbedaan komposisi minyak goreng pada umpan. Kadar FFA tertinggi dan terendah pada umpan berturut-turut bernilai 0,301% w/w dan 0,203 % w/w. Nilai FFA lebih rendah pada umpan dengan kandungan air yang tinggi karena, penambahan air mampu mengencerkan kandungan FFA dalam campuran minyak-air. Berdasarkan gambar 4.10, nilai FFA pada umpan campuran minyak-air tidak mengalami perubahan signifikan jika dibandingkan dengan permeat membran komposit hidrofobik. Nilai penurunan FFA yang tidak signifikan dibuktikan dari analisis beda nyata terkecil (BNT) dan perhitungan persen rejeksi.

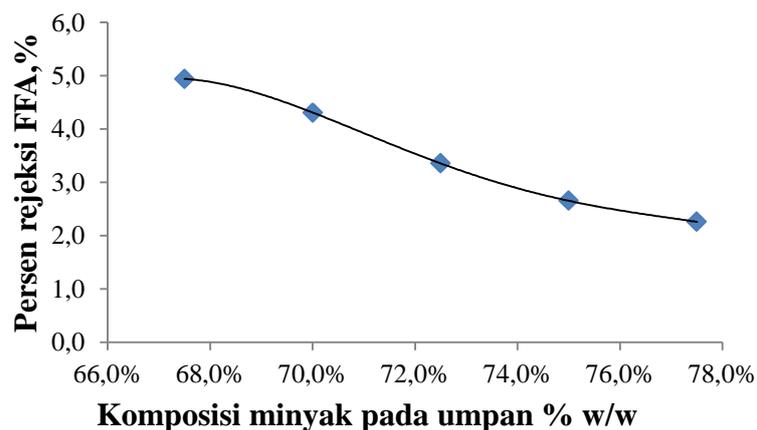
Tabel 4.5 Perhitungan beda nyata terkecil FFA pada umpan dan permeat membran

Komposisi minyak % w/w	FFA umpan, % w/w	FFA permeat % w/w	Beda nyata	Beda nyata terkecil
67,5	0,203	0,193	0,010	
70,0	0,222	0,212	0,010	
72,5	0,253	0,245	0,009	0,0156
75,0	0,288	0,281	0,008	
77,5	0,301	0,294	0,007	

Berdasarkan tabel 4.5 nilai beda nyata FFA antara umpan dan permeat bernilai lebih rendah dari pada nilai BNT sehingga secara statistik dapat disimpulkan bahwa persen pengurangan FFA umpan dan permeat pada setiap variabel konsentrasi tidak signifikan. Gambar 4.11 menunjukkan hubungan antara persen rejeksi terhadap variasi konsentrasi minyak pada umpan. Berdasarkan gambar 4.11 nilai persen rejeksi FFA tergolong rendah karena hanya menghasilkan nilai maksimal sebesar 4,94%. Rendahnya persen rejeksi terhadap FFA disebabkan oleh 2 hal yaitu, ukuran partikel FFA yang lebih kecil dari pori membran dan polaritas yang sama dengan *skin active* membran. FFA memiliki ukuran partikel sebesar 0,001 μ m (300 Da) sementara ukuran partikel Triglicerida berkisar 0,0015 μ m (800 Da) (Ismail dan Takeshi, 2016). Berdasarkan karakteristik ukuran pori oleh Liu dkk. (2010), *skin active* aerogel pada membran komposit hidrofobik yang dibuat dengan bahan dan metode yang sama memiliki rentang pori sebesar 0,1-0,12 μ m. Perbedaan ukuran antara FFA dan ukuran pori membran ditampilkan pada gambar 4.6. Membran yang memiliki ukuran pori

pada rentang 0,1-0,12 μ m tergolong sebagai membran mikrofiltrasi. Penggunaan membran yang tergolong sebagai mikrofiltrasi tidak sesuai untuk pemisahan FFA. Hasil yang percobaan serupa juga didapatkan oleh Majid dkk. pada tahun 2000, dimana penyisihan FFA dari CPO menggunakan membran mikrofiltrasi *Polivinildene Floride* (PVDF) dengan ukuran 0,037 μ m hanya menghasilkan persen rejeksi dibawah 7%. Ditinjau secara kimiawi, walaupun molekul FFA terdiri dari gugus asam karboksilat yang bersifat polar. FFA bersifat nonpolar karena terdiri dari rantai hidrokarbon yang panjang. Asam palmitat (C₁₆H₃₂O₂) merupakan asam lemak yang dominan pada produk turunan CPO dengan kandungan sebesar 41,3% dari nilai FFA total (Majid dkk., 2000). Kelarutan asam palmitat pada air hanya bernilai 0,04mg/l pada suhu 25°C (Pubchem, 2017). Persamaan polaritas antara molekul FFA dan permukaan membran komposit menyebabkan molekul FFA dapat melewati membran komposit dengan mudah.

Berdasarkan gambar 4.11 nilai persen rejeksi FFA menurun seiring dengan meningkatnya konsentrasi minyak pada umpan. Bertambahnya konsentrasi minyak pada umpan meningkatkan konsentrasi FFA. Berdasarkan data kelarutan, FFA memiliki ukuran yang lebih kecil dibanding pori membran dan bersifat nonpolar. Pada konsentrasi minyak yang lebih tinggi lebih banyak FFA yang akan terlarut pada minyak dan mampu melewati pori membran sebagai permeat sehingga persen rejeksi yang dihasilkan semakin menurun.



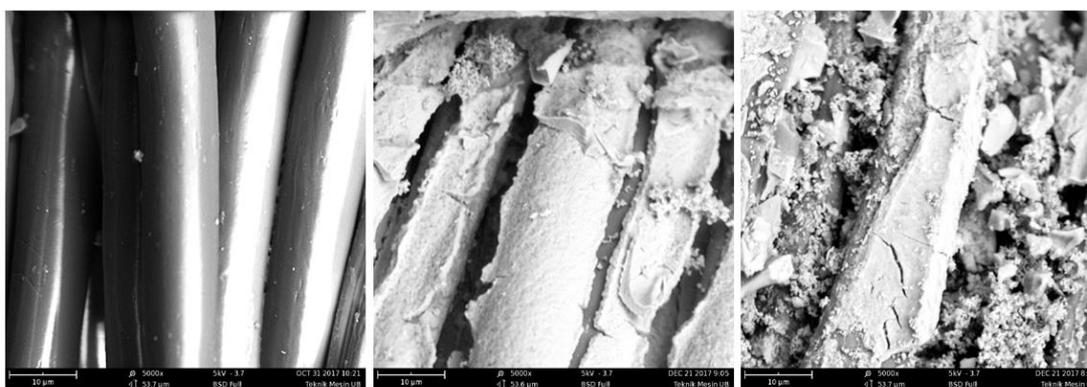
Gambar 4. 11 Hubungan antara persen rejeksi ffa terhadap variasi konsentrasi minyak pada umpan

Membran komposit silika hidrofobik yang dibuat menghasilkan selektifitas minyak lebih tinggi dibandingkan dengan *settling tank* ditinjau dari nilai persen rejeksi. Berdasarkan nilai persen rejeksi terhadap air membran komposit silika hidrofobik memiliki potensi untuk digunakan sebagai pengganti *settling tank* untuk memisahkan campuran CPO dan air. Berikut merupakan tabel perbandingan selektifitas minyak pada membran komposit silika hidrofobik dan *settling tank*.

Tabel 4. 6 Perbandingan selektifitas minyak pada membran komposit dan *settling tank*

Peralatan	Komposisi air pada umpan % w/w	Komposisi air pada permeat % w/w	Persen rejeksi %
<i>Settling tank</i> *	27,00	10,00	62,96
Membran komposit	32,50	1,41	95,67
	30,00	1,18	96,08
	27,50	0,98	96,44
	25,00	0,79	96,86
	22,50	0,70	96,89

*NB: Umpan pada *settling tank* merupakan campuran CPO dan air



(a)

(b)

(c)

Gambar 4. 12 SEM dengan perbesaran 5000 kali pada (a) kain katun (b) kain katun terlapis aerogel (c) kain katun terlapis aerogel yang telah terpakai untuk pemisahan

Gambar 4.12 menunjukkan bahwa terdapat perbedaan pada hasil uji SEM pada kain katun, kain katun yang terlapis aerogel dan kain katun yang terlapis aerogel yang telah terpakai untuk pemisahan. Gambar 4.12a menunjukkan hasil uji SEM kain katun sebelum terlapis oleh aerogel. Kain katun pada awalnya tidak memiliki lapisan

dan hanya menampilkan permukaan benang dari kain katun tersebut. Gambar 4.12b menunjukkan hasil uji SEM kain katun yang telah terlapisi aerogel. Gambar 4.12b menunjukkan bahwa terdapat lapisan tipis yang melekat pada permukaan kain katun, lapisan tipis tersebut merupakan *skin active* berupa silika aerogel hidrofobik.

Gambar 4.12c menunjukkan bahwa setelah digunakan untuk pemisahan maka lapisan silika aerogel hidrofobik mengalami retakan pada beberapa bagian. Retakan tersebut dikarenakan hidrolisis air pada gugus fungsi $(\text{SiO}_4)_n$ yang menyusun silika aerogel hidrofobik. Menurut Schuth dkk. (2002) dan Brinker dkk (1990) aerogel dapat mengalami retakan dan kerusakan jika struktur gugus fungsi $(\text{SiO}_4)_n$ yang menyusun silika aerogel terhidrolisis oleh air.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1. Kesimpulan

1. Membran yang dihasilkan dengan proses *dip coating* lima kali pengulangan memiliki kestabilan yang paling tinggi dengan nilai gradien penurunan sudut kontak sebesar 1,637 sedangkan membran yang dihasilkan dengan proses *dip coating* dua kali pengulangan memiliki sudut kontak yang paling tinggi dengan nilai sudut kontak sebesar 141,62°
2. Membran yang dihasilkan dengan proses *dip coating* dua kali pengulangan memiliki nilai fluks minyak sebesar 1,579 ml/cm²menit dan selektifitas yang ditinjau dari persen rejeksi air sebesar 96,887% dengan konsentrasi umpan minyak-air 77,5%(w/w).

5.2. Saran

1. Perlu dilakukan pengujian performa membran ketika digunakan pada suhu dan tekanan operasi yang berbeda.

Halaman ini sengaja dikosongkan

DAFTAR PUSTAKA

- Aegerter, M. A., Koebel, M. M & Laventis, N. 2011. *Aerogel Handbook*. New York: Springer
- Brinker, C., Frye, G., Hurd, A. & Ashley, C.S. 1990. Fundamental of Sol and Dip Coating. *Thin Solid Film*. 201: 97-108.
- Carre, A. & Mittal, K. L. 2009. *Superhydrophobic Surface*. Boston: Koninklijke Brill
- Chakraborty, S., Pisal, A. A., Kothari, V. K. & Rao, A. V. 2016. Synthesis and Characterization of Fibre Reinforced Silica Aerogel Blanket for Thermal Protection. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2016.
- Chimica. 2017. *Filter Paper and Membrane*. chimica.uniud.it. (diakses 19 september 2017).
- Dabrowski, A. 2001. Adsorption from Theory to Practice. *Journal of Advances in Colloid and Interface Science*. 93: 135-224.
- Drioli, E., Barbieri, G. & Brunelti, A. 2017. *Membrane Engineering for the Treatment of Gases Volume 2 : Gas-Separation Issues Combined With Membrane Reactor*. London: Royal Chemical Society.
- Department of Industrial Works Thailand. 2006. *Management Information System (MIS) Guideline for Eco-efficiency Palm Oil Industry*. Thailand: Department of Industrial Works
- Geancoplis, C. J. 2003. *Transport Process and Separation Process Principles*. London: Prantice Hall.
- Herman, S. & Khairat. 2004. Kinetika Reaksi Hidrolisis Minyak Sawit dengan Katalisator Asam Klorida. *Jurnal Nature Indonesia* 6 (2): 118-121.
- IITM. 2017. *Goniometer Polymer Egeining*. Madras: IITM. <https://che.iitm.ac.in/pecs/content/goniometer>. (diakses 19 september 2017)
- Ismail, F. & Takeshi, M. 2016. *Membrane Technology for Water and Wastewater Treatment, Energy and Environment*. Ontario: CRC Press.
- Ismail, A. F., Lau, W. J., Razis, M., Ng, B. C., Salyani, D., Latip R. A., & Othman, N.H. 2012. Simultaneous Degumming and Deacidification of Crude Palm Oil using Polymeric Hollow Membrane. Makalah dalam *International Conference on Agricultural and Food Engineering for Life*. Kuala Lumpur, 26-28 November 2012

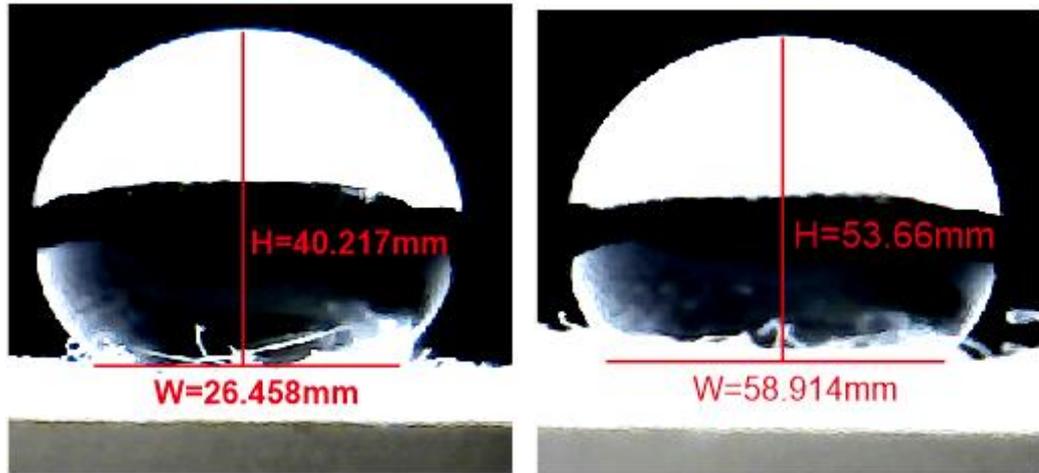
- Iswar, S., Malfait, W. J., Balog, S., Winnefeld, F., Lattuada, M. & Koebel, M. M. 2017. Effect of Aging on Silica Aerogel Properties. *Microporous and Mesoporous Materials* 241:293-302
- Kementrian Pertanian. 2015. *Statistik Perkebunan Indonesia: Kelapa Sawit 2014-2016*. Jakarta: Direktorat Jenderal Perkebunan
- Lyonnaise, D. E. 2000. *Water Treatment Membrane Processes*. American Water Resource. Capetown: Mc-Graw Hill.
- Lai, O., Than, C. & Akoh, C. C. 2012. *Palm Oil: Production, Processing, Characterization and Uses*. Urbana: AOCS press.
- Liu, J., Wenqi, H., Xing, Y., Li, R., & Dai, J. 2010. Preparation of Durable Superhydrophobic Surface by Sol-gel Method with Water Glass and Citric Acid. *Journal of Sol-gel Sci Technol.* 58: 18-23.
- Majid, R., Baharin, B., Ahmadun, F. & Man, Y. B. C. 2000. Processing of Crude Palm Oil with Ceramic Microfiltration Membrane. *Journal of Food Lipid.* 7 (II) 113-126.
- Naim, B. A. 2009. *Molecular Theory of Water and Aqueous Solutions*. Singapura: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd
- Nawab, Yasir. 2016. *Textile Engineering*. Degruyter: Berlin
- Nidal, H. & Ismail, F. 2015. *Membrane Fabrication*. Raton: CRC Press.
- Nurulhuda. 2009. *Separation Technique of Crude Palm Oil at Clarification Area via Optimum Parameters*. Pahang: Universitas Malaysia Pahang
- Park, E. J., Kim, B. R., Park, D. K., Han, S. W., Kim, D. H., Yun, W. S. & Kim, Y. D. 2015. Fabrication of Superhydrophobic Thin Films on Various Substrates using SiO₂ Nanoparticles Coated with Polydimethylsiloxane: Toward the Development of Shielding Layer for Gas Sensor. *Royal Society of Chemistry Advance.* 5 (LI): 40595-40602
- PubChem. 2017. *Palmitic Acid Data base*. US: National Library of Medecine. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>. (diakses 26 Desember 2017).
- Rao, A. P., Rao, A. V. & Pajonk G. M. 2006. Hydrophobic and Physical Properties of the Ambient Pressure dried Silica Aerogel With Sodium Silicate Precursor Using Various Sililating Agent. *Applied Surface Science.* 253 (XIV): 6032-6040.
- Roberts, Keith. 2007. *Handbook of Plant Science Volume 1*. Willey: Barcelona

- Scott, K. & Hughes, S. 2012. *Industrial Membrane Separation Technology*. Springer: Tullamore
- Scherer, G.W. 1999. Recent progress in drying of gels. *Journal of Non-Cryst Solids*. 147–148 (1992): 363–374.
- Schuth, F., Sing, K. S. W. & Weitkamp, J. 2002. *Handbook of Porous Solid vol 3*. Weinheim: Wiley-VCH
- Setyawan, H., Samsidi & Ambarwati, V. 2010. Hydrophobic Glass Coated with Surface Modified-Silica Film Prepared With Sodium Silicate. Makalah dalam *ISFACHE*. Bali, 3-4 November 2010.
- Singh, R. 2015. *Membrane Technology and Engineering for Water Purification Application, System Design and Operation Second Edition*. Kidlington: Elsevier.
- Song, H., Zhao, Z., Xu, G. & Yi, W. 2016. Facial Preparation of superhydrophobic and superoleophilic textile by depositing nano-SiO₂ for oil-water separation. *China Journal*. 108 (VIII): 1297-1301
- Standar Nasional Indonesia. 2006. *Minyak Kelapa Sawit (CPO)*. SNI 01-2901-2006
- Sujatno, A., Salam, R., Bandriyana, B. & Dimiyati, A. 2015. *Studi Scanning Electron Microscopy (SEM) untuk Karakterisasi Proses Oksidasi paduan Zirkonium*. *Jurnal Forum Nuklir*. 9 (XI): 44-50
- Swogerter, F., Glaubitt, W. & Schubert, U. 1992. Hydrophobic Aerogels from Si(Ome)₄/MeSi(Ome)₃ Mixtures. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 145 (MCMXII): 85-89
- Thakur, K., Thakur, M. K. & Kessler, M. 2017. *Handbook of Composites from Renewable Materials Nanocomposites: Advanced Application*. Hoboken: Wiley
- Vince, J., Orel, B., Vilcnik, A., Fir, M., Vuk A. S., Jovanovski, V. & Simoncic, B. 2006. Structural and Water-Repellent Properties of a Urea/Poly(dimethylsiloxane) Sol-Gel Hybrid and its Bonding to Cotton Fabric. *Jurnal Langmuir*. 22: 6489-6497
- Wagh, P. B., Kumar, R., Patel, R. P., Singh I. K., Ingale, S. V., Gupta, S. C., Mahadik, D. B. & Rao, A. V. 2015. Hydrophobicity Measurement Studies of Silica Aerogels using FTIR Spectroscopy, Weight Difference Method, Contact Angle Method and K-F Titration. *Journal Chemical, Biological and Physical Sciences*. 5 (III): 2350-2359

- Wang, J., Wong, J. X. H., Kwok, H., Li, X. & Yu, H. Z. 2016. *Facile Preparation of Nanostructured, Superhydrophobic Filter Paper for Efficient Water/Oil Separation*. Tesis tidak dipublikasikan. US: Brandeis University
- Wanqin, J., Liu, G., Xu, N. 2018. *Organic-inorganic Composite Membranes for Molecular Separation*. London: World Scientific Publishing Europe
- Widiamara, A. & Gunawan, K. J. F. 2017. *Efek Waktu dan Suhu Operasi Sililasi pada Pembuatan Aerogel Silika pada Pengeringan Tekanan Atmosferik (Ambient-Pressure Drying)*. Skripsi tidak dipublikasikan. Malang: Fakultas Teknik Universitas Brawijaya
- Xu, L., Zhuang, W., Xu, B. & Cai, Z. 2010. Fabrication of Superhydrophobic Cotton Fabrics by Silica Hydrosol and Hydrophobization. *Applied Surface Science*. 257 (XIII): 5491-5498
- Xue, C. H., Ji, P. T., Zhang, P., Li, Y. R. & Jia, S. T. 2013. Fabrication of Superhydrophobic and Superoleophilic Textile for Oil-water Fabrication. *Applied Surface Science*. 284 (MMXIII): 464-471
- Yang, H., Pi, P., Qi, Z., Wen, X., Wang, W., Cheng, J. & Yang, Z. 2010. Facile Preparation of Super-Hydrophobic and Super-Oleophilic Silica Film on Stainless Steel mesh via Sol-Gel Process. *Applied Surface Science*. 256(XIII): 4095-4102
- Zhang, M, Wang, C., Wang, S. & Li, J. 2013. *Fabrication of Superhydrophobic Cotton Textiles for Water-oil Separation based on Drop-Coating Route*. Harbin: Elsevier
- Zhang, S. & Zhao, D. 2013. *Aerospace Materials Handbook*. Boca Raton: CRC Press

LAMPIRAN

Lampiran A.1: Perhitungan sudut kontak hari 1 hingga 10 untuk evaluasi kestabilan



Gambar A.1.1 membran 1.1a hari ke-0 Gambar A.1.2 membran 1.1b hari ke-0

150 membran komposit berukuran 1x1 cm dibuat untuk uji kestabilan sudut kontak membran komposit dengan 1-5 kali pengulangan *dip coating* selama 10 hari. 3 membran komposit digunakan untuk uji sudut kontak pada setiap pengulangan *dip coating* per hari. 3 membran komposit yang diuji tersebut diuji sudut kontaknya dengan menggunakan goniometer sebanyak 2 kali pengulangan pada sisi yang berbeda. 6 data sudut kontak akan didapatkan untuk setiap lapisan per hari.

Contoh perhitungan sudut kontak sampel membran yang dibuat pada hari ke-nol dengan satu kali *dip coating* (Gambar A.1.1a dan 1.1b)

1. Pengukuran ketinggian (H) dan lebar tetesan air (W)

H=40.217mm, W=26,458 mm dengan software *Corel Draw*

2. Pengukuran nilai sudut kontak (Θ)

Dilakukan dengan menggunakan persamaan

$$\Theta = 2 \arctan(2H/W)$$

$$\Theta = \arctan(2 \times 40.217 / 26.458)$$

$$\Theta = 143.58^\circ$$

Prosedur yang sama diaplikasikan pada membran komposit yang dibuat dengan dua hingga lima kali pengulangan *dip coating*. Hasil pengukuran membran komposit dengan banyak pengulangan *dip coating* 1 kali untuk membran 1.1a adalah sebagai berikut.

Tabel A.1.1 Perhitungan sudut kontak untuk membran 1.1a

Sampel	H	W	2H/W	Θ , (°)	Rata-rata, (°)
1-1a	40,217	26,458	3,040	143,58	134,59
1-1b	58,914	53,660	2,196	131,03	
1-2a	60,590	53,446	2,267	132,40	
1-2b	60,881	48,419	2,515	136,63	
1-3a	59,988	54,752	2,191	130,94	
1-3b	59,267	51,594	2,297	132,96	

3. Pemilihan data sudut kontak

Dilakukan dengan perhitungan persen *error* masing-masing data terhadap rata-rata. Ketika salah satu data memiliki persen *error* diatas 3.5% maka data tersebut tidak digunakan untuk analisis. Perhitungan persen *error* untuk sampel 1.1a adalah sebagai berikut

$$\% \text{ error} = (143.58 - 134.59) / 134.59 = 6.68\%$$

Langkah perhitungan yang sama diulangi untuk membran komposit lainnya dengan hasil sebagai berikut

Tabel A.1.2 Pemilihan data sudut kontak untuk 1 kali pengulangan *dip coating*

Sampel	Θ , (°)	%	Rata-rata, (°)
1-1a	143,58	6,68	134,59
1-1b	131,03	2,65	
1-2a	132,40	1,63	
1-2b	136,63	1,52	
1-3a	130,94	2,71	
1-3b	132,96	1,21	

Data sudut kontak dengan persen *error* yang melebihi 3.5% tidak digunakan untuk validasi data sudut kontak. Data sudut kontak membran 1.1a tidak digunakan untuk analisis. Prosedur yang sama diulangi untuk membran komposit lain.

4. Dilakukan validasi data sudut kontak yang dipilih.

Hal ini dilakukan dengan perhitungan persen *error* dan standar deviasi.

$$\text{Persen } error\% = 2\sigma \frac{100\%}{u} \quad (\text{Yudhi dan Pramono, 2010})$$

u =rata-rata data, σ =standar deviasi

Rumus standar deviasi adalah sebagai berikut

$$\sigma = \frac{\sum (x_i - u)^2}{n - 1}$$

X_i =data ke n , n =jumlah data, u =rata-rata data

Nilai standar deviasi secara otomatis dapat dihitung menggunakan fungsi pada *microsoft excel*. Data-data sudut kontak dinyatakan memenuhi (*valid*) ketika nilai persen *error* tidak melebihi 5% (Yudhi dan Pramono, 2010). Berikut merupakan hasil perhitungan persen *error* untuk membran dengan 1 kali *dip coating* pada hari ke-0

Tabel A.1.3 Validasi data sudut kontak dengan menghitung persen *error*

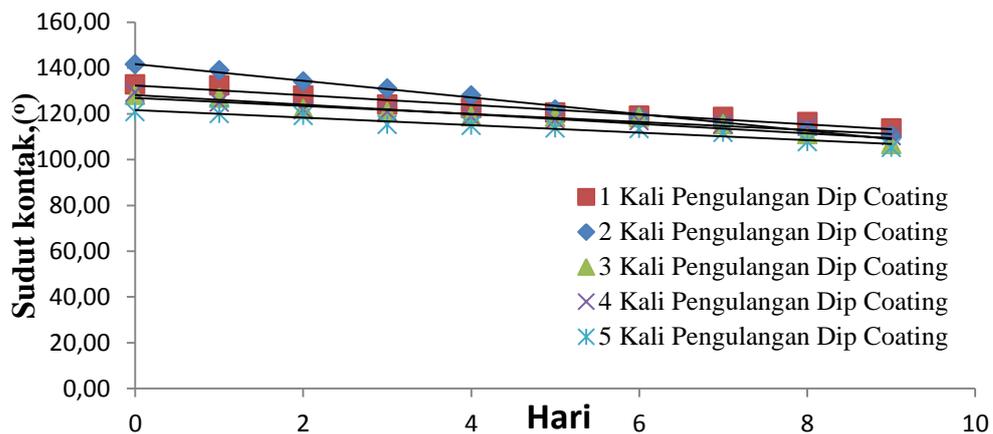
Sampel	$\Theta, (^{\circ})$	Rata-rata $\Theta, (^{\circ})$	<i>error</i> %
1-1a			
1-1b	131,03		
1-2a	132,40	133	3,1187
1-2b	136,63		
1-3a	130,94		
1-3b	132,96		

Prosedur analisa yang sama diaplikasikan untuk menentukan kestabilan sudut kontak membran komposit dengan variasi pengulangan *dip coating* sebanyak 1-5 kali selama 10 hari.

5. Penyajian data

Tabel A.1.4 Data sudut kontak membran komposit

Hari ke-	Jumlah pengulangan <i>dip coating</i>				
	1	2	3	4	5
0	135,54	140,61	128,40	129,35	121,54
1	131,22	137,59	128,25	123,25	121,54
2	125,18	132,95	122,80	122,12	118,49
3	119,70	131,91	119,12	117,44	114,80
4	116,14	129,61	118,16	117,33	114,77
5	119,41	123,30	117,65	117,30	114,71
6	119,39	118,73	117,65	117,30	107,19
7	118,97	115,07	116,88	115,53	106,78
8	116,14	113,90	109,09	112,61	106,32
9	114,41	113,44	106,92	112,24	105,96



Gambar A.1.3 Grafik kestabilan sudut kontak

Tabel A.1.5 Tabel persamaan garis lurus

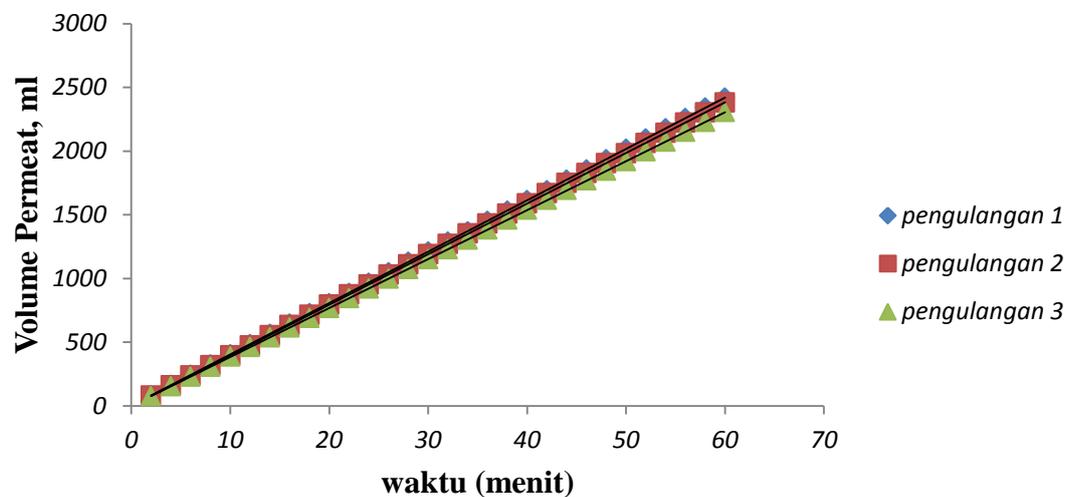
Pengulangan <i>Dip Coating</i>	Persamaan garis lurus	R ²
1	$y = -2,1721x + 134,88$	0,961
2	$y = -3,6222x + 145,28$	0,992
3	$y = -2,0906x + 130,25$	0,932
4	$y = -1,7568x + 128,71$	0,945
5	$y = -1,6375x + 123,24$	0,948

Lampiran A.2 Uji fluks membran

1. Pengukuran volum permeat

Fluks diuji dengan melewatkan minyak murni selama 1 jam setiap interval 2 menit dilakukan pengukuran terhadap volum permeat membran. Pengulangan dilakukan sebanyak 6 kali dan diambil 3 data yang memiliki perbedaan nilai yang rendah.

2. Penyajian data



Gambar A.2.1 Grafik volum permeat minyak terhadap waktu

Tabel A.2.1 Persamaan garis pengulangan 1-3 terhadap volum permeat

Pengulangan	Persamaan grafik
1	$y = 40,317x$
2	$y = 39,706x$
3	$y = 38,422x$

3. Analisa beda nyata terkecil (BNT)

Analisa BNT digunakan untuk mengkonfirmasi bahwa volum permeat terhadap waktu untuk pengulangan 1 hingga 3 memiliki perbedaan yang tidak signifikan. Hal ini dilakukan dengan menguji gradien masing-masing grafik menggunakan teknik BNT. Nilai BNT dapat diketahui ketika uji *annova* telah dilakukan. Uji *annova* dapat dilakukan secara otomatis pada

microsoft excel Perbedaan data dinyatakan tidak signifikan ketika memiliki beda nyata yang lebih rendah dibandingkan nilai BNT.

Tabel A.2.2 Uji beda nyata gradien grafik

Percobaan	-Gradien	Beda nyata			BNT
		1 dan 2	2 dan 3	3 dan 1	
1	40,317				
2	39,706	0,611	1,284	1,895	2,23
3	38,422				

Tabel A.2.3 Analisa *annova* pada *microsoft excel*

SUMMARY

Groups	Count	Sum	Average	Variance
Run	3	6	2	1
	3	118,45	39,482	0,936

ANOVA

Source of Variation	SS	Df	MS	F	P-value	F crit
Between Groups	2107,31	1	2107,3	2178	1E-06	7,7086
Within Groups	3,871	4	0,9678			
Total	2111,18	5				

Nilai BNT yang dikehendaki memiliki persen deviasi dibawah 5%. Rumus BNT adalah sebagai berikut:

$$BNT\alpha = t(\alpha dfe) \times \sqrt{\frac{2Mse}{r}} \quad (\text{Williams dan Abdi, 2010})$$

Dari perhitungan *annova* diatas maka nilai BNT dapat diketahui dengan rincian nilai sebagai berikut

Tabel A.2.4 Hasil perhitungan BNT

Mse	0,96775
a	0.05
dfe	4
r	3
t	2.77645
BNT	2.2301

Lampiran A.3 Uji penambahan massa membran

1. Penimbangan massa membran komposit silika hidrofobik pada hari ke-0 (m1) untuk pengulangan *dip coating* sebanyak 1 kali.
2. Penimbangan massa membran komposit silika hidrofobik pada hari ke-9 (m2) untuk pengulangan *dip coating* sebanyak 1 kali
3. Perhitungan persen penambahan massa membran

$$\% m = \frac{(m_2 - m_1)}{m_1} \times 100\%$$
4. Prosedur yang sama diaplikasikan untuk membran komposit dengan pengulangan *dip coating* sebanyak 2-5 kali

Tabel A.3.1 Data uji penambahan massa membran

n	Sampel	Massa Awal (gr)	Rata-rata massaawal	Massa(gr) akhir	Perbedaan massa	Rata-rata perbedaan massa	Standar deviasi	% m
1	a	0,0300	0,0303	0,031	0,00100	0,00100	0,0007	3,306
	b	0,0280		0,029	0,00100			
	c	0,0320		0,034	0,00200			
	d	0,0310		0,031	0,00000			
2	a	0,0330	0,0323	0,034	0,00100	0,00150	0,0005	4,651
	b	0,0290		0,031	0,00200			
	c	0,0360		0,038	0,00200			
	d	0,0310		0,032	0,00100			
3	a	0,0280	0,0310	0,030	0,00200	0,00225	0,0004	7,258
	b	0,0320		0,034	0,00200			
	c	0,0360		0,038	0,00200			
	d	0,0280		0,031	0,00300			
4	a	0,0350	0,0355	0,037	0,00200	0,00250	0,0011	7,042
	b	0,0370		0,038	0,00100			
	c	0,0340		0,038	0,00400			
	d	0,0360		0,039	0,00300			
5	a	0,0310	0,0323	0,035	0,00400	0,00325	0,0008	10,078
	b	0,0300		0,033	0,00300			
	c	0,0360		0,038	0,00200			
	d	0,0320		0,036	0,00400			

n= banyaknya pengulangan *dip coating*

Lampiran A.4 Uji kadar *free fatty acid* (FFA) berdasarkan SNI, 01-2901-2006

Berdasarkan SNI, 01-2901-2006 kadar FFA (w/w%) ditentukan dengan metode titrimetrik menggunakan Natrium hidroksida. Natrium hidroksida merupakan larutan standar sekunder, sebelum digunakan untuk analisa Natrium hidroksida harus distandarisasi dengan menggunakan larutan standar primer.

1. Pembuatan larutan standar sekunder NaOH 1N

Dilakukan penimbangan NaOH $m=4\text{gr}$ dan dilarutkan hingga 100 ml menggunakan labu ukur.

2. Standarisasi larutan NaOH 1N

Larutan NaOH yang telah dibuat digunakan untuk mentitrasi Asam oksalat *anhydrous* menggunakan indikator fenolftalein (PP). Larutan Asam oksalat dibuat dengan cara melarutkan 0.1 gr serbuk asam oksalat pada 50 ml akuades. Larutan tersebut dititrasi dengan larutan NaOH. Titrasi dihentikan ketika terjadi perubahan warna dari bening hingga merah muda. Normalitas NaOH dapat diketahui dengan persamaan berikut

$$N = \frac{2m}{BM \times Va}$$

N= Normalitas, Va= Volum Natrium hidroksida, m= Berat Asam oksalat, BM= Berat molekul Asam oksalat

Prosedur standarisasi diulangi selama 3 kali dan didapatkan hasil sebagai berikut
 $m = 0,1 \text{ gr}$, $Va = 50 \text{ ml}$, $BM = 90 \text{ g/mol}$.

Tabel A.4.1 Volum NaOH pada titik ekuivalen ketika standarisasi

	Pengulangan				Rata-rata volum, ml
	1	2	3	4	
Volum NaOH, ml	22,2	22,4	22,4	22,2	22,3

$$\text{Normalitas} = \frac{2 \times 0,1 \text{g}}{\frac{90 \text{g}}{\text{mol}} \times 0,0223 \text{mol}}$$

$$\text{Normalitas} = 0,0997 \text{N}$$

3. Analisa FFA

Dilakukan titrasi minyak goreng dengan menggunakan NaOH dengan pengulangan sebanyak 5 kali pada umpan dan permeal. 3 Data volum NaOH yang tidak menunjukkan perbedaan yang signifikan dipilih

4. Perhitungan kadar FFA

Kadar FFA pada minyak dihitung dengan menggunakan persamaan berikut

$$\frac{w}{w} \%FFA = \frac{25.6 \times N \times V}{m}$$

w/w %FFA= kadar FFA, N= Normalitas NaOH, m=berat sampel minyak (gr) dan V=volum NaOH (ml)

Contoh perhitungan

Tabel A.4.2 Volum Naoh pada titik ekivalen titarsi minyak goreng

Variabel	Volum Naoh, ml					Rata-rata volum,ml
	1	2	3	4	5	
Umpan minyak goreng 72.5%	0,98	0,91	0,92	0,99	1,01	0,993
Permeal minyak goreng 72.5%	0,90	0,96	0,97	0,95	0,88	0,960

Nb: Merupakan data yang digunakan untuk menghitung rata-rata volum Naoh

W=10 gr, N=0,0997N

- %FFA pada umpan minyak goreng 72.5%

$$\frac{w}{w} \%FFA = \frac{25,6 \times 0,0997N \times 0,993ml}{10gr}$$

$$\frac{w}{w} \%FFA = 0,253$$

- %FFA pada permeal minyak goreng 72,5%

$$\frac{w}{w} \%FFA = \frac{25,6 \times 0,0997N \times 0,960ml}{10gr}$$

$$\frac{w}{w} \%FFA = 0,245\%$$

Prosedur yang sama diulangi untuk variabel konsentrasi minyak goreng pada umpan dan permeal lainnya.

5. Uji persen rejeksi

$$\%R = 1 - \frac{c_p}{c_f}$$

%R= Persen rejeksi, Cp= Konsentrasi minyak goreng pada permeat, dan Cf= Konsentrasi minyak goreng pada umpan.

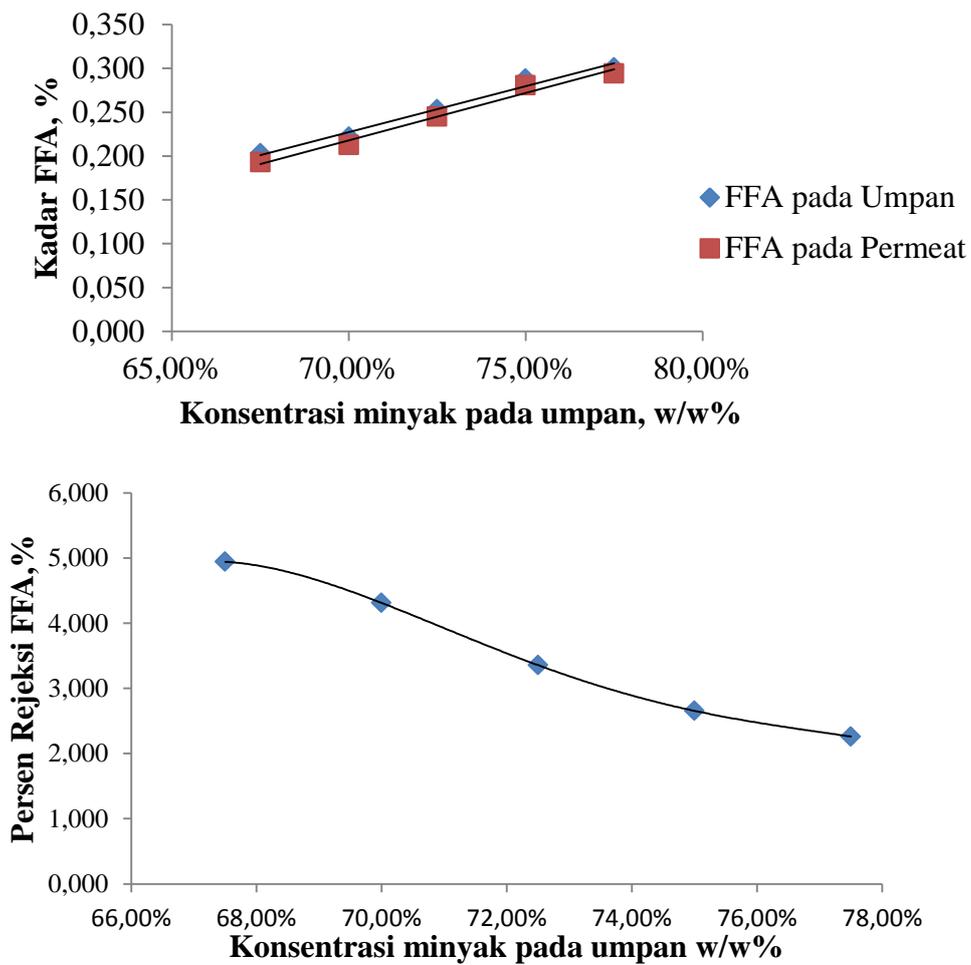
Contoh perhitungan persen rejeksi membran untuk minyak 72,5%.

$$\%R = 1 - \frac{0,245}{0,253}$$

$$R = 3,356\%$$

Prosedur yang sama diulangi untuk variabel konsentrasi minyak goreng pada umpan dan permeat lainnya.

6. Penyajian Data



Gambar A.4.2 Grafik kadar FFA pada umpan dan permeat dan persen rejeksi

7. Uji BNT kadar FFA pada umpan dan permeat

Tabel A.4.3 Uji beda nyata FFA pada umpan dan permeat dan analisa *annova*

Konsentrasi minyak, % w/w	FFA umpan % w/w	FFA permeat % w/w	Beda Nyata
0.675	0,2031	0,1930	0,0100
0.7	0,2219	0,2124	0,0096
0.725	0,2534	0,2449	0,0085
0.75	0,2883	0,2806	0,0077
0.775	0,3010	0,2942	0,0068

Groups	Count	Sum	Average	Variance
0.675	2	0,39609633	0,19804816	5,03E-05
0.7	2	0,43431988	0,21715994	4,58E-05
0.725	2	0,49830925	0,24915463	3,62E-05
0.75	2	0,56888889	0,28444444	2,93E-05
0.775	2	0,59524996	0,29762498	2,31E-05

ANOVA

Source of Variation	SS	df	MS	F	Pvalue	F crit
Between Groups	0,01446038	4	0,00361509	97,87325	6,19E-05	5,192168
Within Groups	0,000184682	5	3,6936E-05			
Total	0,014645062	9				

Dari analisis annova didapat nilai BNT sebagai berikut

$$BNT\alpha = t(\alpha dfe) \times \sqrt{\frac{2Mse}{r}}$$

Tabel A.4.4 analisa BNT untuk FFA pada umpan dan permeat

Mse	3.69365E-05
t	2,570581836
a	0,05
dfe	5
r	2
BNT	0,0156

Nilai BNT < beda nyata maka FFA pada umpan tidak memiliki perbedaan signifikan dibanding permeat

Lampiran A.5 Uji Kadar Air berdasarkan SNI, 01-2901-2006

Pengujian kadar air dilakukan berdasarkan SNI, 01-2901-2006. Kadar air dihitung sebagai berat yang hilang setelah contoh uji (minyak) dipanaskan pada suhu 130°C selama 30 menit.

1. Persiapan wadah (*Beaker glass*)

Wadah berupa *beaker glass* dioven pada suhu 103°C selama 15 menit kemudian disimpan pada desikator selama 15 menit. Kemudian *beaker glass* ditimbang untuk mendapatkan berat *beaker glass* kosong.

2. Uji kadar air

Minyak dengan volume 10ml dimasukkan pada wadah beaker glass dan ditimbang untuk mendapatkan berat *beaker glass* dan minyak awal. Minyak dioven selama 30 menit dengan suhu 130°C dan disimpan pada desikator kemudian ditimbang untuk mendapatkan berat *beaker glass* + minyak akhir. Prosedur pengovenan dan penimbangan terus dilakukan sampai berat *beaker glass* dan minyak akhir konstan. Berat konstan *beaker glass* dan minyak akhir digunakan untuk perhitungan.

3. Perhitungan kadar air

Data contoh perhitungan ini dihitung berdasarkan data campuran minyak- air 67,5% pertama

$$\begin{aligned} \text{Berat minyak awal} &= \text{Berat } beaker \text{ glass dan minyak awal} - \text{Berat } beaker \\ &\quad glass \text{ kosong} \\ &= 54,40 \text{ gram} - 46,04 \text{ gram} \\ &= 8,362 \text{ gram} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Berat minyak akhir} &= \text{Berat } beaker \text{ glass dan minyak akhir} - \text{Berat } beaker \\ &\quad glass \text{ kosong} \\ &= 54,28 \text{ gram} - 46,04 \text{ gram} \\ &= 8,245 \text{ gram} \end{aligned}$$

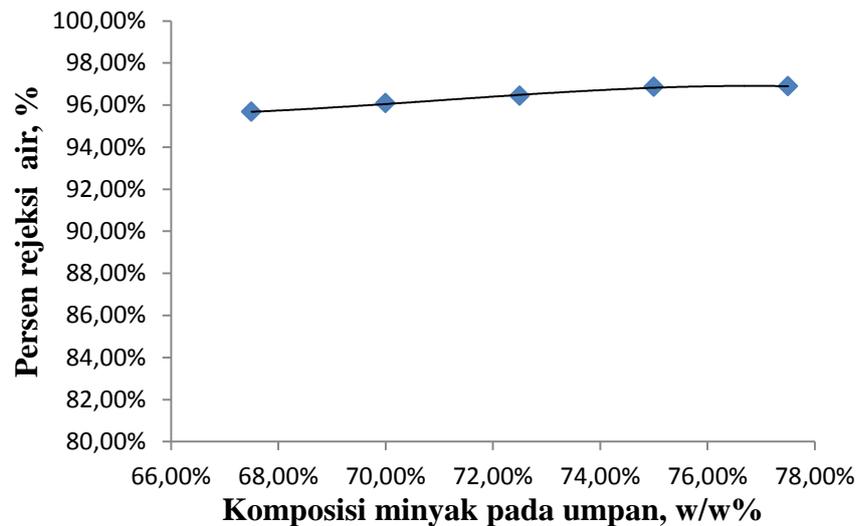
$$\begin{aligned} \% \text{ kadar air} &= \frac{\text{Berat minyak awal} - \text{Berat minyak akhir}}{\text{Berat minyak awal}} \times 100\% \\ &= \frac{\text{Berat minyak awal} - \text{Berat minyak akhir}}{\text{Berat minyak awal}} \times 100\% \end{aligned}$$

$$= \frac{8,362 \text{ gram} - 8,245 \text{ gram}}{8,362 \text{ gram}} \times 100\%$$

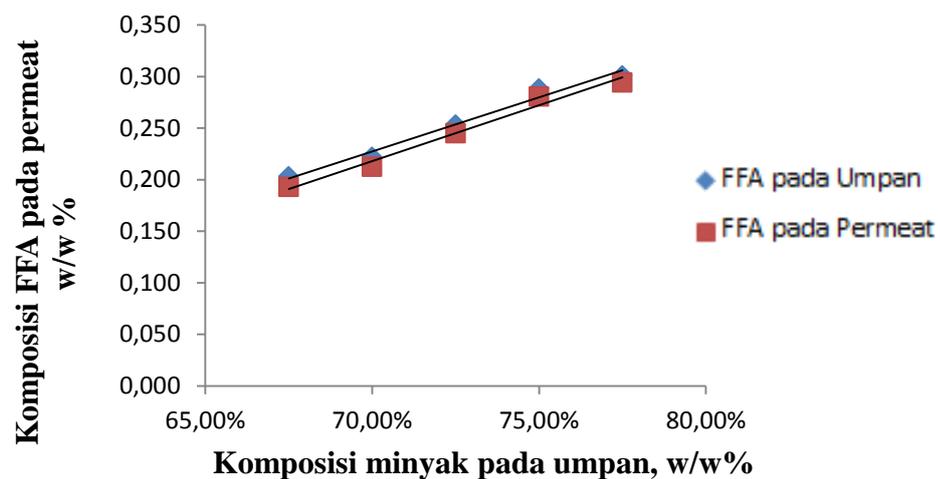
$$= 1,40\%$$

Prosedur yang sama diulangi untuk variabel konsentrasi minyak goreng pada umpan lainnya.

4. Penyajian data



Gambar 4. 11 Hubungan persen rejeksi air terhadap komposisi minyak pada umpan



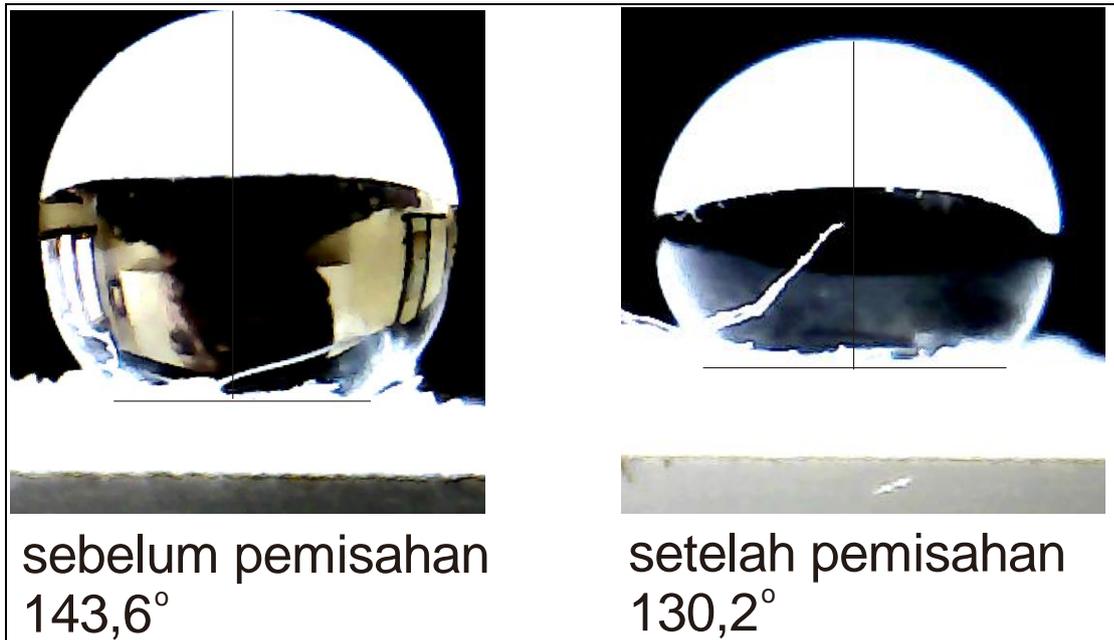
Gambar 4. 12 Komposisi *Free Fatty Acid* w/w% pada umpan dan permeal

Lampiran A.6. Uji sudut kontak membran komposit sebelum SEM

Sebelum analisa SEM sudut kontak membran komposit dilakukan uji sudut kontak untuk memastikan membran bersifat hidrofobik.

Tabel A.5.1 Hasil uji sudut kontak membran sebelum analisa SEM

Sampel	H	W	2H/W	$\Theta, (^{\circ})$
setelah pembuatan	61,679	40,922	3,014467	143,2952
setelah pemisahan	52,134	48,331	2,157373	130,262



Lampiran A.7.**Riwayat Hidup**

Daud Apriwaluyo, Malang 21 April 1996 anak dari Thomas Roben dan Kristin Puji Indah Rini. Penulis meraih pendidikan SD hingga Perguruan tinggi di Kota Malang. Penulis lulus SMA tahun 2014 dan meraih gelar sarjana teknik dari Fakultas Teknik Universitas Brawijaya tahun 2018. Memiliki Pengalaman kerja sebagai asisten praktikum kimia fisika dan operasi teknik kimia selama 4 bulan pada tahun 2017. Di tahun yang sama melakukan praktek kerja lapangan di PT. Pertamina RU VI Balongan selama 1 bulan.

Malang, 2 Mei 2018

Penulis

Lampiran A.7.**Riwayat Hidup**

Surya Diki Andrianto, Malang 26 April 1995 anak dari Sugeng Riadi dan Yayuk. Penulis meraih pendidikan SD sampai SMA di Kota Batu dan Perguruan tinggi di Kota Malang. Penulis lulus SMA tahun 2014 dan meraih gelar sarjana teknik dari Fakultas Teknik Universitas Brawijaya tahun 2018. Memiliki Pengalaman kerja sebagai asisten praktikum kimia fisika dan operasi teknik kimia selama 4 bulan pada tahun 2017. Di tahun yang sama melakukan praktek kerja lapangan di PT. Pertamina RU VI Balongan selama 1 bulan.

Malang, 2 Mei 2018

Penulis

