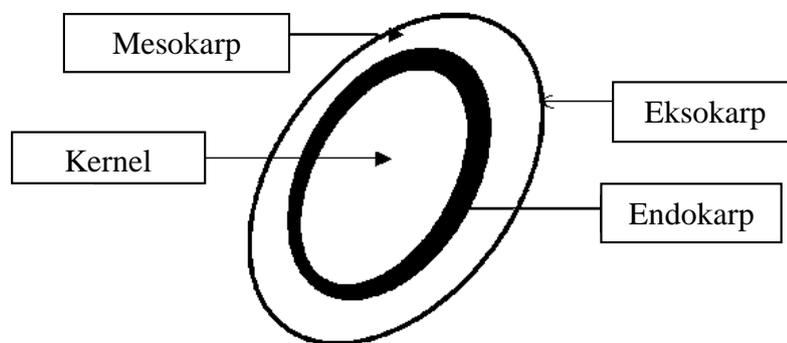


## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1. *Crude Palm Oil* (CPO)

CPO (*Crude Palm Oil*) atau minyak sawit mentah adalah minyak nabati yang didapatkan dari bagian mesokarp buah pohon kelapa sawit. Pengolahan lebih lanjut dari CPO ini akan menghasilkan minyak kelapa sawit yang dapat dikonsumsi dan digunakan untuk berbagai aplikasi lainnya. Buah kelapa sawit terdiri dari lapisan terluar (eksokarp), ampas buah yang mengandung minyak dalam matriks serat (mesokarp), lapisan bagian tengah buah (endokarp), dan kernel yang juga mengandung minyak dan akan menghasilkan *Crude Palm Kernel Oil* (CPKO) (Poku, 2002).



Gambar 2.1 Struktur lapisan buah kelapa sawit

Sumber: Poku (2002)

Minyak kelapa sawit kaya akan karetenoid (pigmen yang banyak ditemukan pada tanaman dan hewan) yang menimbulkan warna kemerahan dan sebagian besar komponennya adalah gliserida (asam lemak palmiat jenuh).

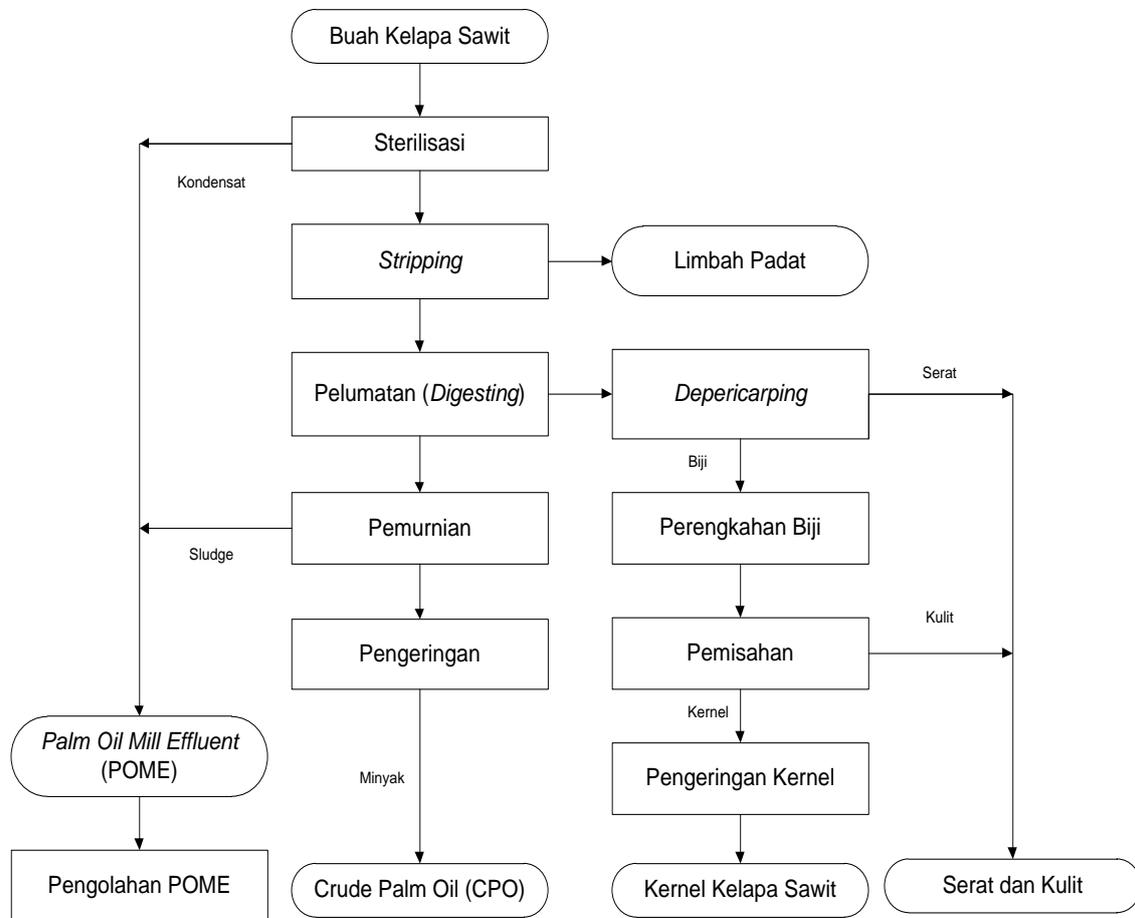


Gambar 2.2 Buah kelapa sawit

Sumber: Poku (2002)



Proses pengolahan kelapa sawit terus mengalami perkembangan dalam menghadapi berbagai hambatan dalam pengolahan, khususnya dalam hal mahal nya peralatan, upah pekerja, kestabilan produksi, keamanan, dan keselamatan produksi, serta penanganan limbah ke lingkungan. Adapun tahapan pengolahan secara umum dapat dilihat pada Gambar 2.3.



Gambar 2.3 Proses pengolahan kelapa sawit

Sumber: Lai dkk. (2012)

### 1) Penyortiran Buah Sawit

Pada tahapan ini buah akan diperiksa kualitas dan kematangannya. Kriteria kematangan panen merupakan faktor yang penting karena menunjukkan rendemen minyak dan asam lemak pada buahnya.

## 2) Sterilisasi Sawit

Proses sterilisasi menggunakan air panas pada suhu 120-140°C dan uap bertekanan 2,5 atm yang berfungsi untuk melunakkan serat agar mudah dipisahkan di proses selanjutnya. Selain itu, panas akan mendenaturasi protein sel-sel pembawa minyak sehingga mudah menyatu dan mengalir apabila terkena tekanan. Kandungan air apabila terkena *steam* bertekanan akan memecah ikatan kimia pada getah. Getah dapat mengakibatkan akumulasi busa saat penggorengan. Pati yang terkandung juga akan terhidrolisis pada proses ini (Poku, 2012).

## 3) Ekstraksi Minyak

Proses ini diawali dengan pengupasan tandan kelapa sawit dari buah kelapa sawit dengan menggunakan *rotary drum*. Kemudian, diikuti dengan *digestion* (pelumatan) untuk memecah sel-sel pembawa minyak di dalam digester. Digester biasanya menggunakan bejana silinder dengan pemanas uap yang dilengkapi dengan pengaduk. Pengaduk ini akan menghancurkan lapisan eksokarp buah sawit (Poku, 2012).

Terdapat dua metode dalam mengekstraksi minyak dari material dari digester yaitu secara mekanis (*dry method*) dan menggunakan air panas untuk mengekstraksi minyak (*wet method*). Secara mekanis dapat menggunakan *hydraulic presses* atau *screw-presses* (Poku, 2012).

## 4) Pemurnian Minyak dan Pengeringan Minyak

Proses pemurnian akan memisahkan minyak dari pengotor. Campuran output dari *screw presses* mengandung minyak, air, serat, dan padatan non minyak (*non-oil solid*). Padatan non-minyak ini sangat kental sehingga dalam tahap pemurnian akan ditambahkan air panas. Penambahan air ini akan menyebabkan padatan mengendap di dasar tangki dan membentuk lapisan terpisah padatan yang larut dalam air serta campuran *liquid* (minyak dan air) (Poku, 2002). Persentase tidak selalu tepat pada masing-masing komponen, bergantung pada jumlah air yang ditambahkan. Umpan *Settling Tank* mengandung 66% minyak, 24% air, dan 10% NO. Namun, beberapa survei menunjukkan kandungan air dapat mencapai 50% (Corley dan Tinker, 2016). Campuran tersebut akan dilewatkan ke *screen filter* untuk menyaring serat-serat dan kemudian akan dipanaskan selama 1-2 jam dan didiamkan dengan bantuan gaya gravitasi pada tangki pengendapan. Komponen dengan densitas lebih kecil yang sebagian besar merupakan minyak akan berada pada lapisan teratas. Sementara, komponen dengan densitas lebih rendah akan berada pada lapisan terbawah (Poku,

2012). Selanjutnya CPO akan dimurnikan dari padatan terlarut yang mungkin masih terkandung dalam campuran menggunakan mesin sentrifugasi.

Proses pemurnian dilanjutkan dengan evaporasi pada CPO untuk mengurangi kadar airnya. Tabel 2.1 merupakan kandungan akhir yang diharapkan dari proses pengolahan kelapa sawit yang umum digunakan pada pengolahan sawit.

Tabel 2.1. Parameter Umum pada *Crude Palm Oil* (CPO)

Parameter	Persyaratan	Referensi
Asam Lemak Bebas	Maks. 0,5%	SNI 01-2901-2006
Air	Maks. 0,5%	SNI 01-2901-2006
Pengotor	Maks. 0,05%	(Poku, 2012)
Bilangan Yodium	50-55 gr yodium/ 100 gr CPO	SNI 01-2901-2006
Warna	Jingga kemerah-merahan	SNI 01-2901-2006

## 2.2. Minyak Kelapa Sawit

Minyak kelapa sawit merupakan minyak kelapa sawit mentah (*crude palm oil*) yang telah melalui proses pemurnian lebih lanjut hingga menjadi minyak kelapa sawit dengan kandungan fosfolipid dan asam lemak bebas yang rendah. Selain itu juga warnanya tidak lagi jingga kemerahan dan tidak memiliki rasa. Proses pemurnian meliputi penyisihan getah (*degumming*), deoksidifikasi, dekolorisasi, dan penghilangan bau. Tabel 2.2 menunjukkan perbedaan sifat fisika dan kimia antara minyak kelapa sawit mentah sebelum dan setelah dimurnikan.

Tabel 2.2. Sifat Fisika dan Kimia Minyak Kelapa Sawit Mentah dan Murni

Sifat	Minyak Kelapa Sawit	
	Mentah	Murni
Titik cair awal	21-24	29,4
Titik cair akhir	26-29	40
Bilangan penyabunan	224-249	46-49
Bilangan yodium (gr yodium /100gr)	14,5-19,0	196-206
Indeks bias 40°C	36-37,5	46-52

Sumber: Naibaho (1998)

### **2.3. Membran Komposit Hidrofobik**

Material membran pertama kali diutarakan oleh Reid and Breton serta Loeb dan Sourirajan pada tahun 1959. Sejak saat itu banyak peneliti yang melakukan pengembangan untuk meningkatkan kapasitas dan performa teknologi membran. Membran diklasifikasikan menjadi dua yaitu membran biologis dan sintetis. Membran biologis merupakan membran pemisah atau penutup yang bertindak sebagai penghalang selektif permeabel pada makhluk hidup. Membran sintetis diklasifikasikan menjadi membran organik (contoh: polimer) dan membran inorganik (contoh: membran keramik atau logam). Membran sintetik polimerik terbagi menjadi membran hidrofobik dan hidrofilik (Mohanty dan Purkait, 2012).

Membran hidrofobik akan menahan air (polar) dan melewatkan senyawa kimia yang bersifat nonpolar. Membran komposit merupakan membran yang terdiri dari campuran dua atau lebih komponen/material sehingga menghasilkan membran dengan sifat yang lebih dari material pembentuknya, umumnya salah satu komponennya berfungsi sebagai penyokong untuk meningkatkan kekuatan mekanisnya (Brinker dan Scherer, 1990).

Terdapat beberapa metode dalam fabrikasi membran komposit diantaranya *interfacial polymerization*, deposisi poli-elektrolit, *cross-linking*, ko-ekstrusi, *dip coating*, *UV photo grafting*, dan plasma (Hilal dkk., 2015). Pada membran komposit hidrofobik, sifat hidrofobitas akan timbul apabila terdapat struktur hirarki pada permukaan dan energi permukaan yang rendah. Struktur hirarki dapat dicapai dengan menggunakan teknologi nanopartikel (Crawford dan Ivanova, 2015).

### **2.4. Fabrikasi Membran Komposit Hidrofobik**

Pendekatan yang dikembangkan untuk membuat material dengan sifat hidrofobik pada permukaannya, yaitu a) membuat permukaan energi rendah dan b) membuat mikro- atau nano-partikel menempel pada permukaannya. Metode nanopartikel dilakukan dengan mendepositkan gugus fungsional bersifat hidrofobik seperti fluorin atau polimer yang berikatan dengan silikon (Thakur dan Manju, 2015).

Metode dalam pembuatan nanopartikel material hidrofobik dikategorikan dalam dua jenis, yaitu *top-down* dan *bottom-up*. Metode *top-down* mengacu pada pembuatan struktur nano hidrofobik dengan bentuk dan karakteristik seperti yang diinginkan dalam skala besar, kemudian memecah menjadi partikel berukuran nano. Sementara, metode

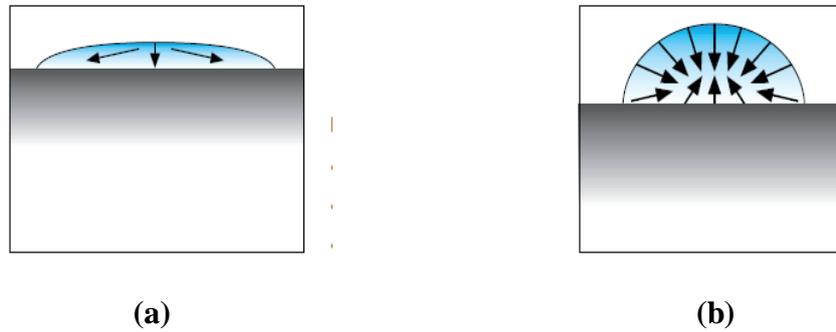
*bottom-up* cenderung menggunakan pendekatan konstruksi, artinya kondisi topografi hidrofobik dicapai dengan membentuk struktur nanopartikel berdasarkan teknik dan sistem tertentu (Crawford dan Inova, 2015). Dapat pula dikatakan nanopartikel terbentuk dengan merangkai atom-atom atau molekul molekul dan menggabungkannya melalui reaksi kimia. Metode *bottom-up* umumnya menggunakan larutan dalam proses pembuatannya. Contoh dari metode ini adalah metode sol gel, ko-presipitasi, metode *polyol*, mikroemulsi minyak-air, dan sintesis hidrotermal (Dutta dan Hofmann, 2005).

#### **2.4.1. Media Komposit Hidrofobik**

Berdasarkan permodelan Wenzel dan Cassie Baxter sebuah permukaan dapat menghasilkan sifat hidrofobik yang sempurna apabila terdapat tingkat kekasaran yang multi-skala. Bahkan dapat menghasilkan sifat hidrofobik apabila terdapat udara yang terperangkap di bawah tetesan air seperti bantalan udara, sementara permukaan oleofilik akan bersifat superoleofilik karena efek kapilaritasnya (Xue dkk., 2013).

Cairan dapat berinteraksi dengan dua jenis permukaan padatan. Permukaan padatan terbagi menjadi dua, yaitu permukaan energi tinggi dan energi rendah. Energi permukaan (tegangan permukaan) merupakan energi relatif yang dihasilkan bergantung pada sifat alami penyusun permukaan padatan itu sendiri. Sehingga setiap permukaan memiliki kepolaran dan tegangan permukaan yang tidak sama. Permukaan logam, keramik, dan kaca dikategorikan sebagai material dengan permukaan keras atau permukaan energi tinggi karena ikatan antar komponennya sangat kuat (ikatan kovalen, ikatan ion, dan ikatan logam). Sehingga energi yang dibutuhkan untuk memutus ikatan ini sangat besar. Sementara permukaan padatan energi rendah terdiri atas kristal lemah seperti fluorokarbon dan hidrokarbon dimana ikatan hanya berdasarkan interaksi molekuler seperti ikatan hidrogen dan Van der Waals dimana hanya membutuhkan sedikit energi untuk melepas ikatannya (Schrader dan Loeb, 1992). Apabila air berada diatas permukaan dengan energi permukaan yang tinggi maka tetesan air akan cenderung datar akibat gaya tarik ke arah permukaan yang tinggi. Namun, pada permukaan dengan energi rendah maka tetesan air tidak datar dan cenderung melengkung seperti pada gambar 2.4.

Terdapat dua cara untuk mendapat material dengan sifat hidrofobik pada permukaannya. Pertama, diperlukan permukaan energi rendah dan membuat mikro- atau nanopartikel menempel pada permukaannya dengan mendepositkan gugus fungsional bersifat hidrofobik seperti fluorin atau polimer yang berikatan dengan silikon (Thakur dan Manju, 2015).



Gambar 2.4. Ilustrasi tetesan air pada permukaan energi (a) tinggi dan (b) rendah  
 Sumber: Hellermann Tyton (2014)

Beberapa material penyokong yang digunakan pada penelitian sebelumnya yaitu lapisan *polyurethane* dengan *microsphere polyurethane* (Zhang dkk., 2006), *polyurethane foam* (Zhu dkk., 2011). Adapula yang menggunakan material dengan energi permukaan tinggi seperti *stainless steel* (Feng dkk., 2004) dan mesh tembaga (Wang dkk., 2009) namun dimodifikasi untuk menurunkan energi permukaannya. Adapun tabel energi permukaan pada beberapa material dapat dilihat pada Tabel 2.3.

Tabel 2.3. Energi Permukaan pada Berbagai Jenis Material

Material	Energi Permukaan (mN/m)
Polytetrafluorethylene (PTFE)	18
Silicon (Si)	24
Polyvinyl fluoride (PVF)	25
Karet Alami	25
Polipropilen (PP)	29
Polietilen (PE)	35
Polyvinyl Chloride (PVC)	39
Kain Katun polimerik	39,5
Polyester (PET)	41
Poluarylsulfone (PAS)	41

Material	Energi Permukaan (mN/m)
Resin Fenolik	42
Poliuretan (PUR)	43
Kain Katun 100%	46,5
Timbal (Pb)	450
Tembaga (Cu)	1100
Kromium (Cr)	2400
Besi (Fe)	2550

Sumber: Hellerman Tyton (2014); Thomsen & Krause (2006)

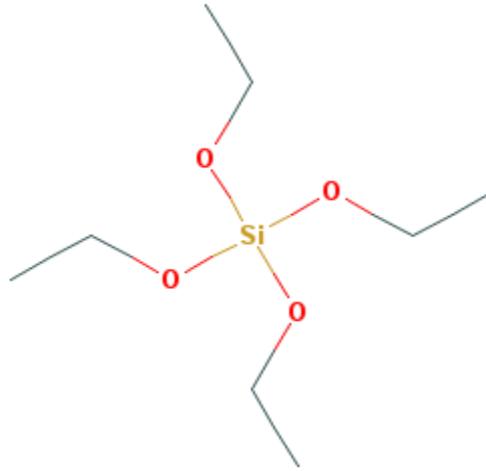
#### 2.4.2. Prekursor Silikat

Dalam mensintesis nanopartikel berbasis proses sol-gel senyawa prekursor (senyawa pemula) yang umum digunakan adalah larutan silika atau *waterglass* dan metal alkoksida.

##### 2.3.2.1. Silika Alkoksida

Silika alkoksida,  $\text{Si}(\text{OR})_n$  masuk ke dalam kategori metal alkoksida. Metal alkoksida merupakan senyawa metal organik yang memiliki ligan organik menempel pada atom metal atau metaloid. R merupakan senyawa organik ( $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5$ , ...), salah satunya ialah *tetraethoxysilane* (TEOS),  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  yang bersifat hidrofobik. Metal alkoksida mudah bereaksi dengan air. Reaksi ini adalah reaksi hidrolisis dimana hidrolisa  $\text{Si-OR}$  akan membentuk  $\text{Si-OH}$  dan melepaskan molekul  $\text{ROH}$ . Kemudian,  $\text{Si-OH}$  akan mengalami polikondensasi membentuk  $\text{Si-O-Si}$ . Reaksi polikondensasi ini akan membentuk polimer (Brinker dan Scherer, 1990).

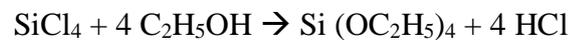
*Tetraethoxysilane* (TEOS) dengan rumus molekul  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$  merupakan senyawa yang tidak berwarna, mudah terbakar, memiliki bau menyengat, dan toksik. TEOS merupakan molekul berbentuk tetrahedral seperti yang divisualisasikan pada Gambar 2.5.



Gambar 2.5 Struktur TEOS

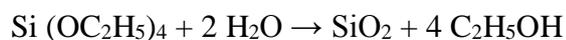
Sumber: National Center for Biotechnology Information (2005)

TEOS dapat disintesis dengan alkoholisis dari silika tetraklorida:



TEOS banyak digunakan pada industri karena memiliki ikatan Si-OR yang reaktif. Adapun beberapa aplikasi TEOS adalah sebagai agen pemodifikasi yang dapat menghasilkan mekanisme *crosslinking* dalam polimerisasi dan juga dapat digunakan sebagai prekursor bagi  $\text{SiO}_2$  pada industri semikonduktor. TEOS juga digunakan dalam sintesis zeolit, pelapisan karpet, dan produksi aerogel (Rosch dkk., 2002).

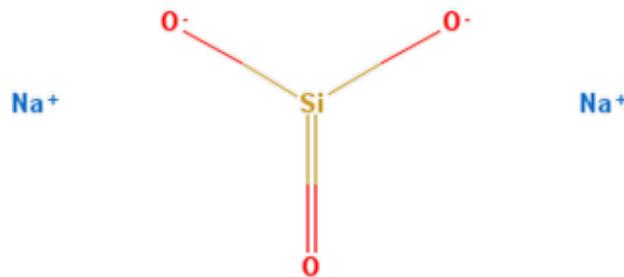
TEOS akan mengalami hidrolisis apabila ditambahkan air dan akan menghasilkan silikon dioksida dan etanol.



Laju reaksi dari reaksi diatas dapat dipercepat apabila terdapat asam dan basa yang dapat digunakan sebagai katalis.

### 2.3.2.2. Larutan Silikat

Larutan silika termasuk dalam prekursor silikat yang non-alkoksida yang mengandung campuran kompleks dari silikat monomerik dan oligomerik (spesies silikat bermuatan negatif, atom oksigen yang tidak berikatan) yang diidentifikasi sebagai  $\text{M}_2\text{SiO}_3$  (M = Na, K). Metasilikat yang merupakan silikat dalam keadaan setimbang sangat dipengaruhi oleh konsentrasi, pH, konsentrasi logam, suhu, dan lain-lain. Spesies silikat dalam larutan *waterglass* (Levy dan Zayat, 2015).



Gambar 2.6 Struktur natrium silikat

Sumber: National Center for Biotechnology Information (2005)

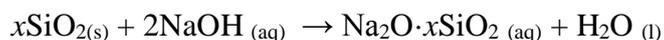
*Waterglass* merupakan nama dagang untuk natrium silikat. Natrium silikat dibuat dengan fusi senyawa  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (*soda ash*) dan  $\text{SiO}_2$  (silika dioksida) dengan perbandingan tertentu yang akan dibakar dalam *furnace* pada suhu  $1300^\circ\text{C}$ . Lelehan yang dihasilkan akan didinginkan dan dimasukkan ke dalam bejana untuk dilarutkan dengan air panas dan uap air. *Grade* larutan natrium silikat yang dihasilkan bergantung pada rasio alkali/silika dimana setiap *grade* memiliki sifat, karakteristik, dan aplikasi yang berbeda-beda (OxyChem, 2011).

Natrium silikat merupakan substansi berwujud bubuk atau serpihan berwarna putih dan merupakan iritan bagi mata, kulit, dan membran mukosa, serta memiliki titik leleh  $1089^\circ\text{C}$  (National Center for Biotechnology Information, 2005). Natrium silikat tersedia dalam larutan dan padatan. Larutan natrium silikat murni tidak berwarna hingga putih. Namun, pada kemasan komersil umumnya berwarna kehijauan atau kebiruan karena adanya logam pengotor seperti Fe dan Pb. Natrium silikat selalu stabil dalam larutan murni dan basa. Dalam keadaan asam, ion silikat akan bereaksi dengan ion hidrogen dan membentuk asam silikat. Apabila asam silikat dipanaskan maka akan membentuk silika gel yang keras dan transparan (Fairus dkk., 2009).

Natrium silikat sangat mudah bereaksi dengan air. Apabila proses pengeringan senyawa berbasis natrium silikat dilakukan pada kondisi ambien maka kondisi permukaannya harus hidrofobik. Sehingga, senyawa berbasis natrium silikat membutuhkan proses yang dapat meningkatkan hidrofobisitasnya. Salah satu cara untuk meningkatkan hidrofobisitas adalah dengan menggunakan agen pemodifikasi permukaan berupa senyawa silika alkoksida (Si-OR). Agen ini akan mengganti gugus  $-\text{OH}$  pada Si-OH dengan gugus  $-\text{OR}$  (alkoksi) sehingga sifatnya akan menjadi non-polar.

Semakin banyak gugus –OH yang digantikan dengan silika alkoksida maka sifatnya akan semakin non-polar.

Harga kelarutan silika amorf akan tinggi apabila berada dalam air pada kondisi pH di atas 10. Sementara, pada kondisi pH di bawah 10 kelarutannya mengecil. (Iler, 1979). Silika yang terkandung dalam limbah padat panas bumi bersifat amorf sehingga dapat diekstraksi pada suasana basa (pH di atas 10), silika akan larut dan terbentuk natrium silikat seperti reaksi berikut:



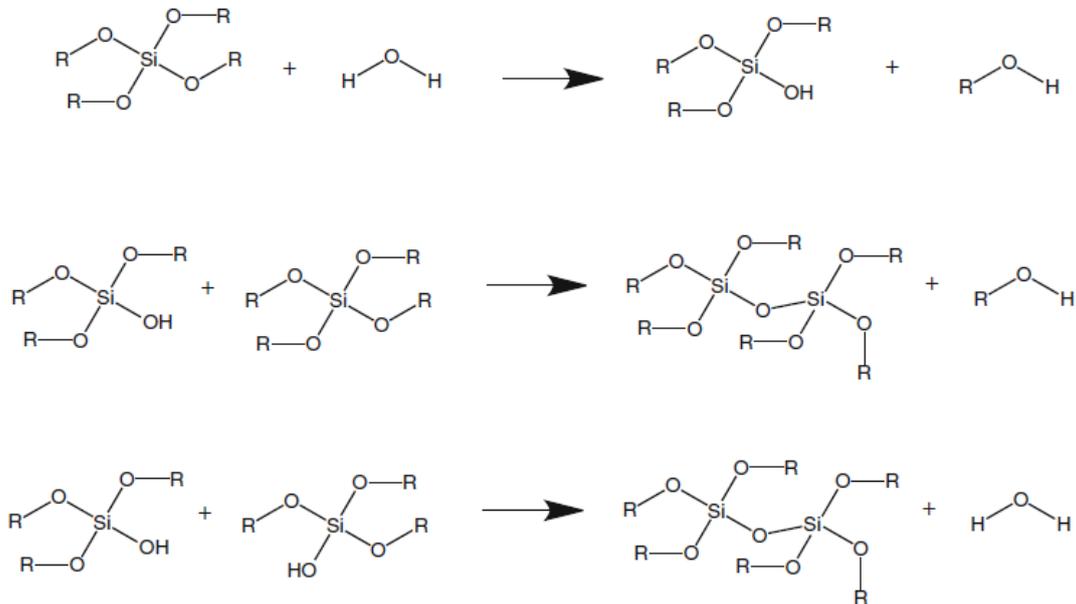
## **2.5. Mekanisme Reaksi pada Komposit Hidrofobik**

Fabrikasi membran komposit hidrofobik berbasis silika melewati proses sol-gel dimana prekursor silika yang terdispersi (sol) akan berubah fasa menjadi padatan membentuk gel. Reaksi yang terjadi pada proses sol-gel adalah hidrolisis dan polikondensasi yang akan membentuk matriks-matriks sehingga perubahan fasa pun terjadi.

### **2.4.1. Proses Sol-Gel**

Proses sol-gel merupakan proses pembentukan senyawa melalui reaksi kimia menggunakan suatu larutan pada suhu rendah. Pada proses sol-gel, melibatkan transisi fasa dari liquid (sol) menjadi solid (gel). Sol merupakan suspensi stabil dari partikel koloid (1 nm – 1 µm) dalam cairan. Partikel dapat berupa partikel amorf atau kristal dengan sifat partikel padat, berpori, atau berupa polimer. Apabila sol tidak mengalami gelasi, maka sol tersebut stabil sama seperti larutan karena ukuran partikelnya sangat kecil dan tidak terpengaruh gaya gravitasi. Namun, apabila partikel dalam sol mengalami agregasi dan saling bertautan membentuk matriks-matriks maka akan membentuk jaringan padat berpori tiga dimensi yang mengelilingi dan menyokong fase liquid dengan fraksi solid yang lebih besar dari sol. Hal ini akan menyebabkan sol tersebut kehilangan ruang gerak dan dapat mempertahankan bentuknya meskipun tanpa dicetak. Pada tahapan ini sol telah berubah menjadi gel. Gel digolongkan dalam solid, umumnya memiliki karakteristik lembut dengan modulus elastik yang rendah. Proses sol-gel banyak diaplikasikan untuk berbagai senyawa anorganik dan penggunaannya lebih diutamakan untuk pembentukan material berbasis silika. Prinsip dasar kimia sol-gel dapat diterapkan dalam sintesis silika gel (Milea dkk., 2011).

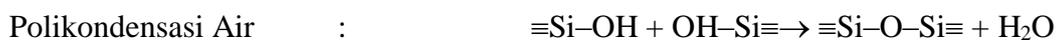
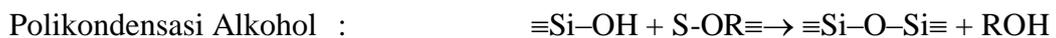
Prinsip dasar kimia pada pembuatan sol-gel berbasis silika adalah transformasi silika alkoksida (Si-OR) dan silanol (Si-OH) menjadi senyawa siloksan (Si-O-Si) melalui reaksi polikondensasi. Untuk mendapatkan gel yang stabil, jumlah ikatan siloksan harus maksimal dan jumlah ikatan silanol dan alkoksida harus diminimalisir (Levy dan Zayat, 2015).



Gambar 2.7 Skema reaksi pembentukan sol gel silika

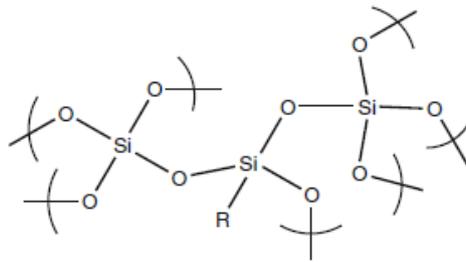
Sumber: Aegerter (2011)

Reaksi pada proses sol-gel dapat dibagi menjadi tiga persamaan. Pada sistem berbasis alkoksida, reaksi hidrolisis harus terjadi untuk menghasilkan gugus Si-OH yang dibutuhkan selama proses polikondensasi. Polikondensasi (pembentukan Si-O-Si) terjadi dengan melepaskan produk samping berupa alkohol atau air (Kricheldorf, 2014).



Pada reaksi hidrolisis, reaksi polimerisasi dapat terjadi dikeempat gugus alkoksida (-OR) untuk membentuk ikatan Si-O-Si dan menghasilkan partikel SiO<sub>2</sub>. Apabila salah satu gugus tidak dapat melangsungkan reaksi polikondensasi, maka gugus tersebut akan

tetap berikatan kovalen dengan atom Si didalam matriks sol gel yang terbentuk seperti pada gambar 2.8. (Aegerter, 2011).

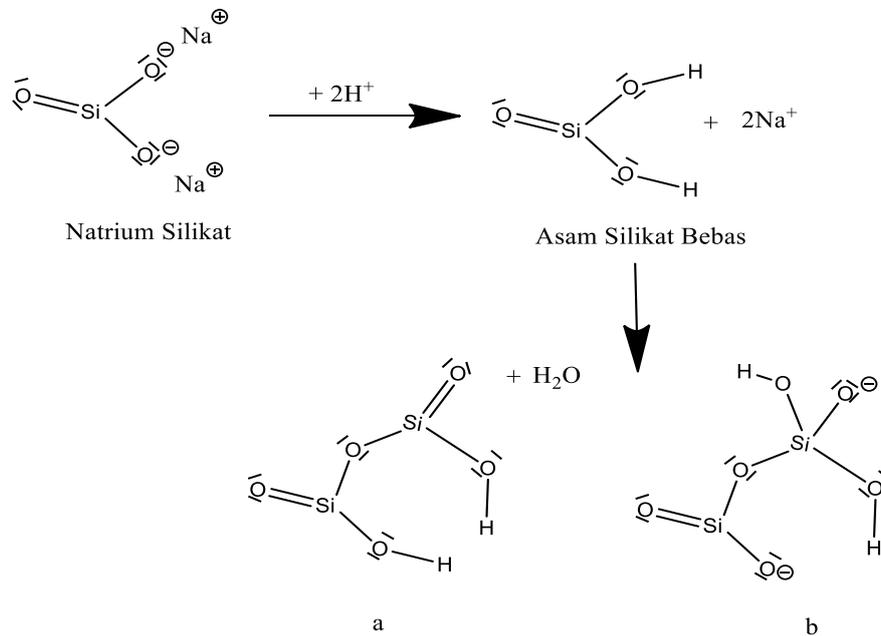


Gambar 2.8 Skema prekursor silika yang memiliki sisi tidak reaktif  
Sumber: Aegerter (2011)

Gel silika yang disintesis dari alkoksisilan akan mengalami proses gelasi yang diinisiasi oleh proses hidrolisis yang mengarah ke pembentukan asam silikat. Hidrolisis merupakan reaksi kimia dimana molekul terpecah dan molekul air menjadi bagian pada produk akhir, umumnya substitusi gugus fungsional  $-OH$ . Senyawa alkoksisilan dilarutkan pada pelarut organik. Kebanyakan senyawa alkoksisilan tidak larut di air, sehingga alkohol sering digunakan untuk menghomogenkan campuran reaksi. Alkohol yang digunakan adalah alkohol yang sama dengan alkohol yang dihasilkan pada reaksi hidrolisis untuk mencegah reaksi pertukaran alkohol. Sistem berbasis alkoksida lebih kompleks karena terdapat banyak parameter yang akan mempengaruhi reaksi sol-gel. Hal ini meningkatkan kemungkinan untuk mengontrol tekstur dan sifat dari material yang dihasilkan.

Gel silika yang disintesis dari prekursor natrium silikat tidak mengalami hidrolisis. Aktivasi silikat molekuler atau asam silikat terjadi dalam precursor natrium silikat oleh reaksi asam basa yang dilakukan dengan protonasi parsial pada pusat  $Si-O^-$ . Hal ini dapat dilakukan dengan penambahan asam yang akan menyebabkan asidifikasi atau netralisasi parsial pada larutan natrium silikat. Sehingga, akan terjadi pergantian ion  $Na^+$  dengan proton  $H^+$ . Asam silikat bebas kemudian ditambahkan basa untuk menaikkan pH (netralisasi parsial) yang akan menginisiasi reaksi polikondensasi (gelasi). Pembentukan  $Si-OH$  akan memperbesar gaya tolak menolak. Gaya tolak menolak akan memperbesar laju pembentukan polikondensat atau partikel koloid silikat dan akan berubah menjadi jaringan gel tiga dimensi (Aegerter, 2011). Proses kondensasi ditandai dengan terbentuknya gel padatan berwarna putih pekat (*opaque*).

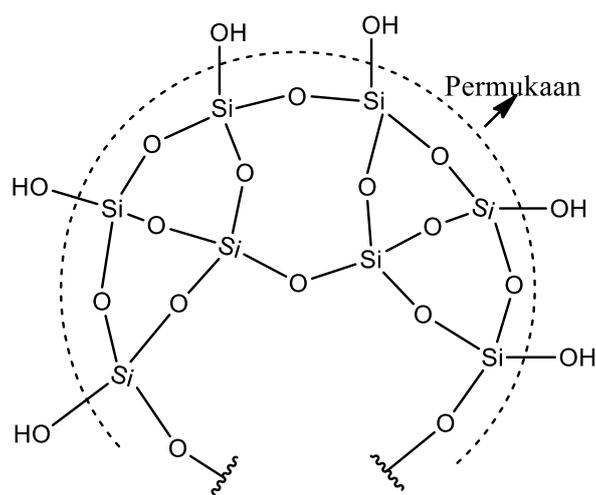
Proses netralisasi dapat dilakukan dengan menambahkan asam ke larutan natrium silikat hingga maksimum pH 4 . Hal ini akan menyebabkan asidifikasi atau netralisasi parsial pada larutan natrium silikat. Sehingga, akan terjadi aktivasi silikat molekuler atau asam silikat akibat protonasi parsial pada pusat Si-O. Selama proses netralisasi, ion  $\text{Na}^+$  akan digantikan dengan proton  $\text{H}^+$  membentuk asam silikat bebas yang merupakan monomer dari asam silikat.



Gambar 2.9 Tahapan proses netralisasi natrium silikat dengan menambahkan larutan asam yang akan menghasilkan asam silikat bebas  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  yang dilanjutkan dengan pembentukan dimer berupa asam silikat (a) atau natrium silikat (b)

Sumber: Aegerter (2011)

Asam silikat bebas memiliki atom oksigen yang akan menyerang atom silika dari asam silikat lain. Asam silikat bebas tersebut akan mengalami polimerisasi dengan asam silikat bebas lain dan membentuk ikatan siloksan (Si-O-Si) yang selanjutnya menjadi dimer, trimer, dan akhirnya membentuk kerangka polimer asam silikat. Polimerisasi akan terus berlangsung membentuk kumpulan polimer yang disebut partikel silika primer. Gugus silanol (Si-OH) pada partikel silika primer apabila saling berdekatan dengan gugus silanol pada partikel lain akan mengalami polimerisasi kondensasi menghasilkan partikel silika sekunder yang berukuran lebih besar dan air sebagai produk sampingnya. Partikel-partikel silika sekunder ini akan membentuk sol silika.



Gambar 2.10 Silika primer yang terdiri atas ikatan siloksan (Si-O-Si) dan silanol (Si-OH)

Partikel yang dihasilkan bergantung pada nilai pH atau konsentrasi proton dalam larutan. Penambahan asam secara berlebih akan menyebabkan semua gugus silikat terprotonasi membentuk asam silikat bebas. Gugus Si-OH akan semakin banyak apabila konsentrasi proton ( $H^+$ ) dalam larutan silikat semakin tinggi. Oleh sebab itu, pH terendah yang disarankan adalah 4 (Aegerter, 2011). Reaksi polikondensasi tercepat berlangsung saat konsentrasi  $-SiOH$  dan  $-SiO^-$  sama. Sementara, reaksi paling lambat apabila semua gugus  $-SiO^-$  terprotonasi karena kurangnya atom oksigen yang akan menyerang atom Si. Apabila penambahan asam berlanjut maka konsentrasi  $-SiO^-$  berkurang dan  $-SiOH$  bertambah dan mengakibatkan reaksi menjadi lambat (Nuryono dan Narsito, 2005).

Partikel silika sekunder kemudian ditambahkan basa untuk menaikkan pH. Hal ini akan meningkatkan laju kinetika reaksi pembentukan partikel dan akan menginisiasi proses polikondensasi. Pembentukan Si-OH akan memperbesar gaya tolak menolak. Gaya tolak menolak akan memperbesar laju pembentukan polikondensat atau partikel koloid silikat dan akan berubah menjadi jaringan gel tiga dimensi (Aegerter, 2011). Proses kondensasi ditandai dengan terbentuknya gel padatan berwarna putih pekat (*opaque*). Gel silika merupakan silika yang terdiri atas  $\text{SiO}_4$  tetrahedral yang tersusun teratur dan membentuk struktur tiga dimensi. Secara umum, gel silika memiliki rumus kimia  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  yang mengandung  $\text{Si}^{4+}$  yang terkoordinasi dengan  $\text{O}^{2-}$  (Oscik, 1982).

Kinetika reaksi polikondensasi sangat dipengaruhi oleh nilai pH karena pembentukan partikel diatur oleh interaksi elektrostatik molekul yang bermuatan. Pada  $\text{pH} > 10$ , natrium silikat berada dalam kondisi alaminya (basa) sehingga muatan negatif pada Si-O<sup>-</sup> akan mencegah partikel lain untuk mendekat. Hal ini menyebabkan laju polikondensasi yang rendah. Dengan kata lain, untuk membentuk gel silika, pH dari larutan natrium silikat harus diturunkan. Kondensasi spesies  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (gambar 2.9b) dengan spesies itu sendiri tidak akan terjadi karena gaya tolak antar molekul tersebut sangat besar. Sementara, pada spesies asam silikat (gambar 2.9a) gaya tolak menolak antar molekul kecil sehingga jalur reaksi ini lebih mungkin terjadi (Aegerter, 2011).

#### **2.4.2. Pengaruh pH pada Sol Silika**

Proses polikondensasi sangat bergantung pada nilai pH. Pada pH kurang dari 4, larutan natrium silikat akan hadir dalam keadaan terprotonasi sebagai oligomer asam silikat. Pada pH asam, laju pembentukan gel (polikondensasi) akan bersaing dengan laju reaksi pemutusan ikatan molekul silikat yang terbentuk akibat natrium silikat yang terprotonasi dimana hal ini akan menggeser kesetimbangan partikel silika ke arah gugus silanol bebas. Selain itu, kecilnya laju polikondensasi akibat kurangnya jumlah Si-O<sup>-</sup> yang merupakan nukleofilik yang lebih baik dibanding gugus silanol bebas (Aegerter, 2011).

Pada pH di atas 10 larutan natrium silikat hadir dalam keadaan molekul normalnya dengan laju kondensasi yang sangat lambat karena ion negatif pada Si-O<sup>-</sup> mencegah ion silikat untuk berikatan sehingga untuk membentuk gel, nilai pH nya harus diturunkan.

Tabel 2.4 menunjukkan pengaruh pH pada densitas, porositas, dan penampakan visual pada gel silika.

Tabel 2.4 Pengaruh pH Gelasi pada Sifat Fisik Gel Silika

pH	Densitas (g/cm <sup>3</sup> )	Porositas (%)	Visual
3	0,25	82	Transparan
4	0,15	92	Transparan
5	0,1	95	Sedikit Transparan
6	0,05	97,5	Semitransparan
7	0,06	97	Tidak Transparan ( <i>opaque</i> )
8	0,065	97	Tidak transparan ( <i>opaque</i> )

Sumber: Aegerter (2011)

Proses polikondensasi atau proses gelasi silika akan terjadi pada rentang pH 5-9. Waktu yang dibutuhkan untuk membentuk gel sesaat setelah penambahan asam atau basa ke dalam prekursor silikat disebut sebagai waktu gelasi. Kinetika pembentukan gel pada berbagai waktu gelasi dan pH akan mempengaruhi struktur partikel. Selain itu, pH juga berpengaruh pada kelarutan silika. Pada pH tinggi, partikulat memiliki kelarutan yang sangat tinggi didalam sol. Sementara pada pH yang rendah kelarutan pH sangat rendah sehingga kandungan partikulat rendah pula (Aegerter, 2011).

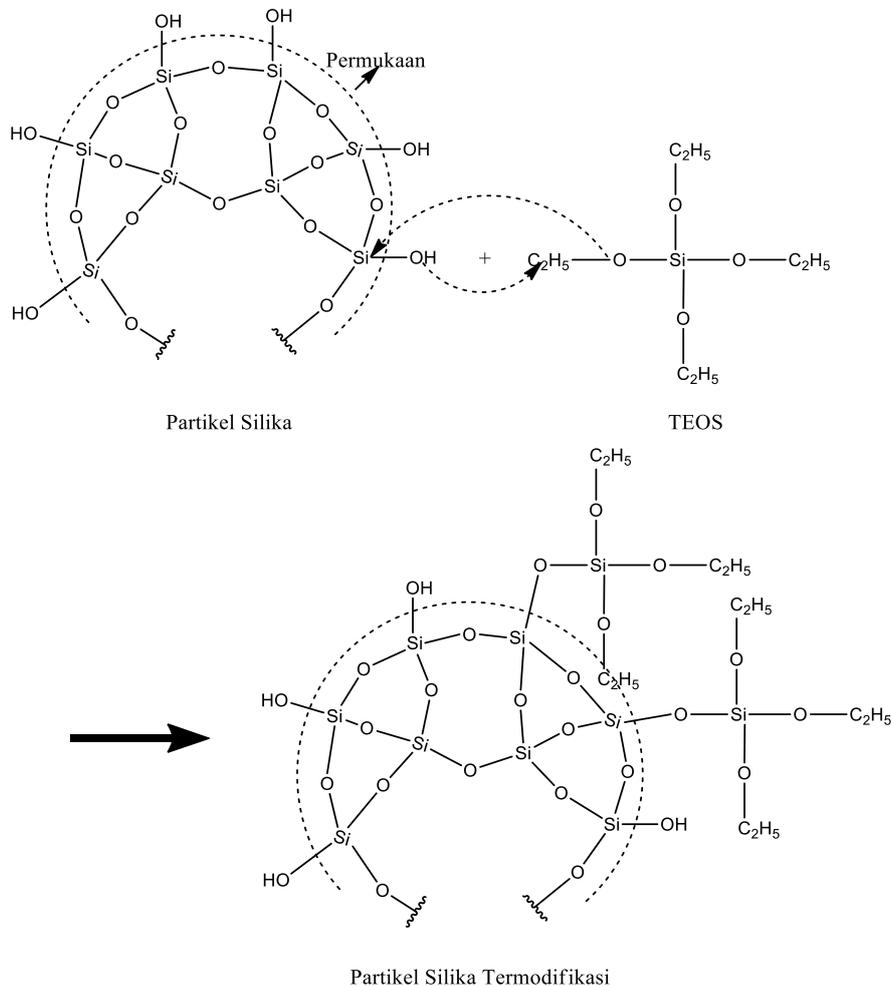
### 2.4.3. Proses Modifikasi Gel

Tingkat kekasaran pada kain katun umumnya bernilai tinggi, untuk menurunkan energi permukaannya maka skala kekasarannya diperkecil dengan mendepositkan nanopartikel ke permukaan kain katun sehingga memiliki sifat hidrofobisitas. Terdapat dua metode yang sering digunakan yaitu dengan reaksi fase gas alkoksilan dan menempelkan nanopartikel anorganik seperti SiO<sub>2</sub> (Hao dkk., 2012). Ikatan Si-O pada SiO<sub>2</sub> bersifat non-polar atau sudah cukup hidrofobik. Namun, apabila reaksi polikondensasi telah selesai, akan terdapat gugus hidroksil (Si-OH) yang tidak mengalami polikondensasi. Gugus hidroksil ini mudah bereaksi dengan air sehingga permukaan gel akan mengalami kerusakan seiring bertambahnya waktu karena menyerap kelembapan di udara atau kontak langsung dengan air. Apabila pori terisi air dan air terevaporasi kembali maka hal ini serupa dengan proses pengeringan kedua yang

akan merusak keseluruhan atau sebagian dari strukturnya. Sehingga, hidrofobisasi dari permukaan gel perlu dilakukan untuk menghindari efek *aging* ini (Aegerter, 2011).

Hidrofobisasi dapat dilakukan dengan sililasi dengan menggunakan agen sililasi yang akan menggantikan gugus  $-OH$  dengan gugus yang bersifat hidrofobik. Senyawa yang digunakan dalam memodifikasi permukaan gel adalah senyawa organosilan dari  $R_nSiX_{4-n}$  (R gugus alkil, X: halida atau gugus alkoksi,  $n= 1-3$ ) seperti TMCS (*trimethylchlorosilane*) atau HMDS (*hexamethyldisilazane*) (Aegerter, 2011). Mekanisme reaksi apabila menggunakan TEOS sebagai agen pemodifikasi partikel silika diilustrasikan pada gambar 2.11.

Senyawa organosilan tidak larut dalam air karena mengandung gugus alkil nonpolar dan cenderung bereaksi dengan pelarut protik terutama air. Pelarut protik merupakan pelarut yang dapat mendonorkan proton  $H^+$ , seperti air, asam asetat, benzena, metanol, etanol, dan formamida (Cao, 2004). Pada pelarut protik organosilan akan bersifat inaktif dalam memodifikasi permukaan silika (Aegerter 2011).



Gambar 2.11 Mekanisme modifikasi partikel silika dengan agen sililasi TEOS

## 2.6. Proses Pendispersian Partikel Silika

Pendispersian partikel banyak digunakan untuk menghomogenisasi larutan, memecah partikel yang lebih besar dan melepas suatu partikel dari suatu material. Pendispersian partikel dapat dilakukan dengan menggunakan gelombang bunyi >20 kHz. Alat yang menerapkan prinsip ini dinamakan sonikator. Sonikator terbagi menjadi 2 tipe yaitu *ultrasonic bath* dan *ultrasonic horn*. Pada *ultrasonic bath* sampel akan diletakkan dalam kontainer dan proses pendispersian dilakukan dengan daya yang tinggi. Sementara, *ultrasonic horn* proses pendispersian biasanya dilakukan pada sampel berskala kecil dimana sonikator akan dicelupkan ke dalam sampel. Prinsip kerja dari sonikator ini adalah gelombang suara akan menyebar ke media cair (pelarut) pada sampel dan menghasilkan siklus tekanan tinggi dan tekanan rendah (*rarefaction*). Hal ini menyebabkan tekanan mekanik pada kekuatan elektrostatis yang mengikat partikel (gaya van der Waals). Tekanan tersebut akan menekan cairan pada tekanan tinggi di antara partikel dan memisahkannya satu sama lain. Partikel yang lebih kecil bersama cairan yang tertembak oleh gelombang akan bertabrakan satu sama lain. Hal ini menyebabkan metode ini efektif untuk mendispersikan dan memperkecil ukuran partikel (Hielscher, 2017).



Gambar 2.12 (a) *ultrasonic bath* (b) *ultrasonic horn*

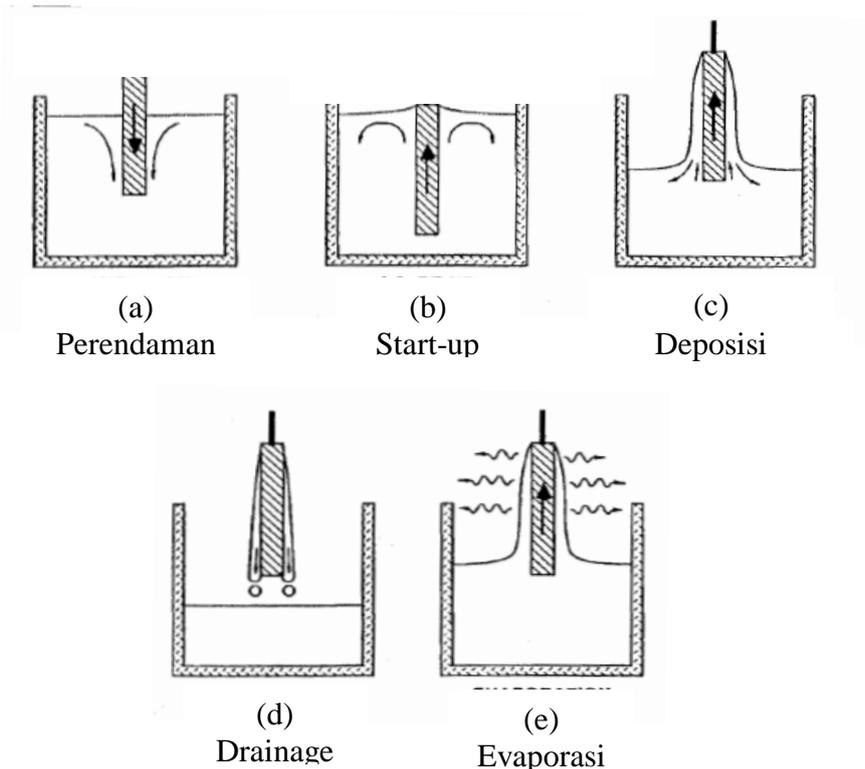
Sumber: Bandelin (2017)

## 2.7. Proses Pelapisan

### 2.7.1. Dip Coating

Teknik *dip coating* digambarkan sebagai suatu proses dimana material yang akan dilapisi dicelupkan ke dalam suatu larutan dan kemudian ditarik kembali dengan kecepatan penarikan konstan dengan menggunakan pelarut yang mudah menguap seperti alkohol. Proses *dip coating* secara *batch* terbagi menjadi lima tahapan yang ditunjukkan oleh Gambar 2.8, diantaranya

- Perendaman (*Immersion*)
- Pelapisan (*Start-up*)
- Deposisi
- Pentirisan (*Drainage*)
- Evaporasi



Gambar 2.13 Tahapan proses *dip coating*

Sumber: Brinker & Scherer (1990)

Proses evaporasi dengan menggunakan larutan yang mudah menguap akan terjadi pada tahap *start-up*, deposisi, dan pentirisan (Brinker & Scherer, 1990). Adapula proses *dip coating* yang dilakukan secara kontinu dengan memperlama tahapan perendaman dengan mengeliminasi tahapan *start-up* dan menyembunyikan tahap pentirisan pada lapisan yang terdeposisi.

### **2.7.2. Spin Coating**

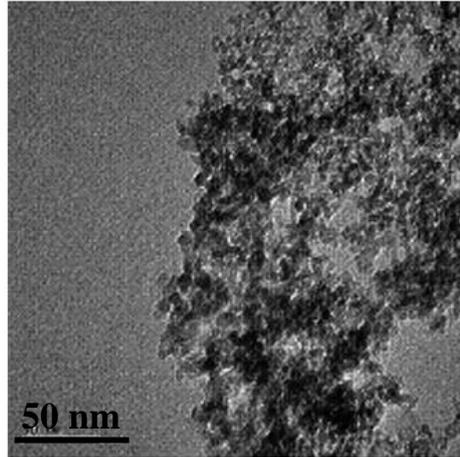
Teknik ini merupakan proses pelapisan permukaan pipih dengan cairan lapisan tipis menggunakan perputaran yang cukup cepat pada permukaan tersebut. Proses ini mayoritas digunakan dalam industri semikonduktor guna mendepositkan lapisan fotoreซิส (polimer yang sensitif terhadap cahaya) pada permukaan silika. Mekanisme yang terjadi pada teknik ini meliputi pendepositan sejumlah *puddle* (sedikit cairan) dari resin pada pusat substrat dan kemudian dilakukan perputaran pada substrat dengan kecepatan tinggi (umunya sekitar 3000 rpm). Laju sentripetal akan menyebabkan resin menyebar hingga mencapai tepi dari substrat, sehingga akan meninggalkan sebuah lapisan tipis resin pada permukaan substrat (Emslie dkk., 1958).

Ketebalan lapisan akhir dan karakteristik yang lain akan sangat bergantung pada sifat alami resin yang digunakan, seperti viskositas, laju pengeringan, persen padatan, tegangan permukaan, dll. Hal ini akan mempengaruhi proses pelapisan dan berkontribusi pada proses lapisan tersebut akan melapisi substrat yang dibutuhkan (Emslie dkk., 1958).

### **2.7. Proses Pengeringan Gel Termodifikasi**

Proses pengeringan gel yang sudah dimodifikasi permukaannya dengan senyawa organik dapat dilakukan dengan dua cara yaitu pengeringan pada temperatur dan ambien (25°C-50°C) dan pengeringan pada suhu tinggi antara 150°C–200°C (superkritis).

Struktur yang dihasilkan dari metode pengeringan ambien saat ini serupa dengan gel yang dikeringkan dengan metode superkritis. Gambar 2.10 menunjukkan hasil uji TEM (*Transmission Electron Micrograph*) dari SiO<sub>2</sub> berbasis natrium silikat yang dikeringkan dengan metode temperatur ambien. Dapat dilihat bahwa partikel yang dihasilkan memiliki struktur nanopartikel dan material dengan porositas yang tinggi (Aegerter, 2011).



Gambar 2.14 Uji TEM silika berbasis natrium silikat dengan struktur pori mesopori

Sumber: Aegerter (2011)

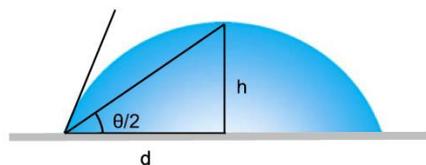
## 2.8. Karakterisasi Kuantitatif

### 2.8.1. Sudut Kontak

Hidrofobisitas dikarakterisasi berdasarkan dua kriteria yaitu sudut kontak yang tinggi dan sudut luncur (*drop roll-off*) yang rendah. Sudut kontak merupakan sudut yang terbentuk saat tetesan air bersentuhan dengan permukaan material hidrofobik. Sudut kontak kecil ( $<90^\circ$ ) dimiliki oleh permukaan dengan hidrofobisitas rendah, sementara sudut kontak besar ( $>90^\circ$ ) dimiliki oleh permukaan dengan hidrofobisitas tinggi (Yuan dan Lee, 2013). Secara geometris, sudut kontak dapat dihitung dengan analisis bentuk tetesan (*drop shape analysis*) yaitu dengan mengukur diameter dan tinggi puncak tetesan (Yuan dan Lee, 2013),

$$\frac{\theta}{2} = \tan^{-1} \left( \frac{h}{d} \right) \quad (2-1)$$

Perhitungan ini digunakan apabila tetesan berukuran kecil, tidak dapat digunakan pada tetesan yang besar karena pengaruh gaya gravitasi akan semakin besar.



Gambar 2.15 Ilustrasi pengukuran sudut kontak permukaan membran-air

Sumber: Yuan dan Lee (2013)

### 2.8.2. Selektivitas Membran Komposit Hidrofobik

Komposit hidrofobik memiliki sifat kebasahan permukaan yang unik yang dihasilkan dari variasi hirarki struktur mikro-nano permukaannya. Proses pemisahan dapat terjadi karena perbedaan kepolaran antara minyak dan air dimana material ini dengan sifat oleofiliknya akan menyerap minyak dan melewati penghalang, sementara penghalang juga akan menghalangi air akibat sifat hidrofobiknya. Efisiensi pemisahan dari membran komposit hidrofobik dapat dinyatakan dengan selektivitas membran berdasarkan koefisien rejeksi (R). Selektivitas membran merupakan ukuran kemampuan suatu membran dalam menahan suatu spesi atau melewatkan spesi tertentu lainnya (Notodarmojo dkk., 2004). Koefisien rejeksi adalah fraksi konsentrasi zat terlarut yang tidak menembus membran dalam hal ini adalah air, dan dirumuskan sebagai berikut:

$$R = 1 - \frac{c_p}{c_f} \times 100\% \quad (2-2)$$

Dimana:

R = koefisien rejeksi

C<sub>p</sub> = konsentrasi zat terlarut dalam permeat

C<sub>f</sub> = konsentrasi zat terlarut dalam umpan

Nilai R akan berada diantara 0 sampai 1. Jika harga R = 1 maka air dapat ditahan oleh membran secara sempurna (Notodarmojo dkk., 2004).

### 2.9. Penelitian Terdahulu

Membran komposit hidrofobik merupakan permukaan dengan sifat hidrofobik yang dapat menahan air yang dibuat dari material penyokong yang dimodifikasi dengan senyawa atau partikel yang bersifat hidrofobik. Performa membran ini juga dapat dimaksimalkan dengan memodifikasi permukaan menjadi oleofilik sehingga dapat menahan air dan melewatkan minyak sekaligus. Hal ini dapat dimanfaatkan dalam proses pemisahan campuran CPO-air. Berikut ini merupakan beberapa penelitian terdahulu mengenai membran komposit hidrofobik dalam pemisahan minyak dan air.

Xue dkk. (2013) membuat membran komposit hidrofobik dengan menggunakan dua prekursor alkoksisilan, yaitu HMDS (1,1,1,3,3,3-hexamethyl disilazane) dan TEOS

(*tetraethoxysilicate*). Preparasi diawali dengan mempersiapkan sol SiO<sub>2</sub> menggunakan prekursor TEOS dengan katalis basa amonium hidroksida. Kemudian, kain PET (*polyethylen terephthalate*) direndam didalam sol SiO<sub>2</sub> yang dimodifikasi dengan HMDS untuk membentuk membran superhidrofobik dan superoleofilik. Penelitian ini memvariasikan TEOS:HMDS untuk mengidentifikasi pengaruhnya terhadap sudut kontak dan performa pemisahannya, diantaranya 1:0,5; 1:0,75; 1:1; 1:1,25; 1:1,5; 1:1,75; dan 1:2. Sudut kontak tertinggi didapatkan pada rasio TEOS:HMDS 1:1,25 yaitu 150°.

Song dkk. (2016) juga melakukan pembuatan membran komposit hidrofobik dengan preparasi sol nano-SiO<sub>2</sub> menggunakan prekursor alkoksisilan, TEOS dan MTES. Kemudian, sejumlah sol nano-SiO<sub>2</sub> dilarutkan pada etanol dan kain direndam ke dalam larutan nano-SiO<sub>2</sub> selama 10 menit kemudian dikeringkan di oven pada suhu 80°C selama 30 menit dan 140 °C pada 10 menit. Berdasarkan penelitian didapatkan 3,6% nano-SiO<sub>2</sub> terdepositkan pada kain dan menghasilkan efisiensi pemisahan 98,3%.

Zulfiqar dkk. (2016) melakukan pembuatan komposit kain berbasis nanopartikel silika menggunakan prekursor natrium silikat dan pemodifikasi permukaan TMCS (*trimethylchlorosilane*). Proses sol-gel dilakukan dengan memvariasikan volume natrium silikat yang ditambahkan yaitu 3, 5, 7, dan 9 mL yang dilarutkan ke dalam 150 air distilat. Kemudian, ditambahkan 100 ml metanol dan diaduk selama 90 menit. Agen pemodifikasi permukaan TMCS ditambahkan sebanyak 8 ml dan diaduk selama 1 jam dan akan dihasilkan H-nanoSiO<sub>2</sub>. Nanopartikel dilarutkan dalam etanol menggunakan ultrasonik. Nanopartikel didepositkan ke kain dengan direndam di dalam larutan nanopartikel. Kemudian, dikeringkan pada suhu 50°C untuk menguapkan etanol. Hasil karakterisasi menunjukkan sudut kontak tertinggi yang didapatkan ialah 158° pada volume natrium silikat 9 ml dan hasil uji TGA (*Thermal Gravimetric Analysis*) didapatkan kestabilan termal komposit mencapai 240°C. Performa pemisahan minyak-air dilakukan pada pemisahan n-heksan-air dengan efisiensi pemisahan mencapai 90% dan efisiensi pemisahan bensin, diesel, dan kerosin-air sebesar 89%.

