

Studi Performa Membran Hidrofobik Berbasis Silika Dalam Proses Pemurnian Biodiesel

Rama Oktavian ^{1*)}, Bambang Poerwadi ¹⁾, Supriyono ¹⁾, Christina Wahyu K ¹⁾, Hardo Triwahyu Septiadi ¹⁾, dan Muhammad Ichya` Yuniardi ¹⁾

¹⁾ Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Brawijaya
Jl. MT. Haryono No. 167, Malang 65145, Indonesia

^{*)} Penulis korespondensi : rama.oktavian@ub.ac.id

Abstract

Performance study of silica-based hydrophobic membrants in biodiesel purification process. Glycerol can cause negative effects on diesel engines such as fuel filter blockage, fouling on fuel injectors and deposit formation at the bottom of the storage tank, it is necessary to do purification to improve the quality of biodiesel in accordance with SNI. Until now, the separation process has been carried out by using a polypropylene hydrophobic polymer membrane. Therefore, another membrane alternative is needed for the refining process of biodiesel production derived from materials that are easy to obtain and of economic value. In this research, the synthesis process of hydrophobic silica composite membrane and the performance of this membrane were carried out in the process of separating FAME with glycerol. This study examines the performance of the hydrophobic silica composite membrane on biodiesel purification for improving the quality of biodiesel resulting from the transesterification process. The results showed that membrane synthesis in this study could produce a hydrophobic membrane with a contact angle above 90 ° (150 °). This hydrophobic membrane can be used in the process of separating CPO-water with a rejection coefficient of 0.99. In addition, from the test results with a flow rate of 3 ml / minute, it was found that this membrane was able to improve the quality of crude biodiesel seen from the parameters of its heating value. In addition, membrane fluxes were 8.1 L / m².h.

Keywords: Biodiesel, Hydrophobic membrane, Silica

Abstrak

Gliserol dapat menyebabkan efek negatif pada mesin diesel seperti penyumbatan fuel filter, *fouling* pada injektor bahan bakar dan pembentukan deposit pada dasar tangki penyimpanan, maka perlu dilakukan pemurnian untuk meningkatkan kualitas biodiesel yang sesuai dengan SNI. Sampai saat ini, proses pemisahan yang dilakukan adalah dengan menggunakan membran polimer hidrofofik polipropilen. Oleh karena itu, diperlukan alternatif membran lain untuk proses pemurnian produksi biodiesel yang berasal dari bahan yang mudah didapatkan dan bernilai ekonomis. Pada penelitian ini telah berhasil dilakukan proses sintesis membran komposit silika hidrofofik dengan metode *dip-coating* dan performa membran ini pada proses pemisahan FAME dengan gliserol. Penelitian ini menguji performa dari membran komposit silika hidrofofik tersebut pada pemurnian biodiesel untuk peningkatan kualitas biodiesel hasil proses transesterifikasi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa sintesis membran pada penelitian ini dapat menghasilkan membran yang bersifat hidrofofik dengan sudut kontak di atas 90° (150°). Membran hidrofofik ini dapat digunakan dalam proses pemisahan CPO-air dengan nilai koefisien rejeksi sebesar 0,99. Selain itu dari hasil pengujian dengan laju alir 3 ml/menit didapatkan bahwa membran ini mampu meningkatkan kualitas dari biodiesel mentah dilihat dari parameter nilai kalornya. Selain itu didapatkan fluks membran sebesar 8,1 L/m².h.

Kata kunci: Biodiesel, Membran hidrofofik, Silika.

PENDAHULUAN

Indonesia masih bergantung terhadap minyak bumi sebagai sumber energi utama di sektor transportasi. Sehingga pemerintah harus mengambil keputusan strategis untuk mengatasi ketergantungan terhadap minyak bumi. Biodiesel merupakan salah satu sumber energi alternatif yang menjanjikan sesuai dengan keinginan pemerintah yang mengoptimalkan penggunaan energi terbarukan di Indonesia. Biodiesel dapat diproduksi melalui proses transesterifikasi dari minyak kelapa sawit atau *crude palm oil* (CPO). Seperti yang diketahui, Indonesia merupakan negara terbesar penghasil minyak kelapa sawit yaitu 38.17 juta ton pada tahun 2017 dan diproyeksikan akan terus meningkat (kementerian Pertanian, 2016). Oleh karena itu biodiesel sangat berpotensi untuk dikembangkan di Indonesia.

Pada proses produksi biodiesel, tahapan yang paling penting adalah proses pemurnian biodiesel yang dihasilkan. Biodiesel hasil transesterifikasi adalah campuran dari *Fatty Acid Methyl Ester* (FAME) dan pengotor seperti gliserol (biasanya gliserol bebas), metanol yang tidak bereaksi, sisa katalis, bound gliserol (biasanya Trigliserida, digliserida dan monogliserida yang tidak bereaksi) dan air dalam jumlah kecil. Gliserol bebas dan *bound glycerol* dari trigliserida yang tidak terkonversi menyebabkan efek negatif pada mesin diesel seperti penyumbatan fuel filter, fouling pada injektor bahan bakar dan pembentukan deposit pada dasar tangki penyimpanan (McCormick, R. L., 2007). Oleh karena itu proses pemisahan FAME dengan gliserol menjadi sangat penting pada produksi biodiesel. Pada SNI, standar batas untuk gliserol adalah $\leq 0,02\%$ massa total. (SNI 04-7182-2006).

Proses produksi transesterifikasi biodiesel dengan menggunakan katalis heterogen berbasis CaO dan logam telah dilakukan pada studi sebelumnya (Irfan dkk, 2017). Studi ini menunjukkan bahwa maksimum kandungan FAME yang diperoleh adalah 90,17% yang masih dibawah standar SNI (min 96.5 %). Proses pemisahan yang menjanjikan dan sudah banyak dilakukan selama ini adalah menggunakan membran polimer hidrofobik karena memiliki efisiensi yang lebih tinggi dibandingkan dengan cara pemurnian menggunakan metode konvensional menggunakan corong pisah. Salah satu membran polimer yang digunakan untuk memisahkan FAME dari gliserol adalah membran dengan bahan polipropilen (PP) yang mempunyai sifat hidrofobik alami. Penelitian sebelumnya (Nirwan. dkk, 2017) menunjukkan bahwa membran PP berhasil meningkatkan kandungan FAME sebesar 92,03% dalam biodiesel. Hasil ini masih dibawah standar SNI untuk biodiesel. Selain itu, proses sintesis membran PP yang sulit menyebabkan harga dari membran ini menjadi mahal. Oleh karena itu, sangat diperlukan membran baru yang lebih ekonomis dan mudah

disintesis untuk meningkatkan kualitas biodiesel yang diproduksi.

Aerogel merupakan material yang memiliki sifat hidrofobisitas alami. Aerogel ini dapat diperoleh dari berbagai jenis senyawa dasar meliputi karbon, silika, zirkonium, alumina, dan berbagai jenis oksida lainnya, namun yang banyak digunakan adalah silika (Aegerter dkk, 2011). Aerogel silika konvensional umumnya tidak memiliki sifat hidrofobik. Dengan memodifikasi permukaan silika menggunakan metode proses sililasi, dapat diperoleh aerogel silika hidrofobik. Studi sebelumnya (Widiamara, dkk, 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 $80,04^\circ$. Stabilitas hidrofobisitas ini bisa ditingkatkan dengan mengganti kaca dengan kain katun.

Kain katun yang memiliki bahan dasar selulosa berpotensi untuk menggantikan kaca karena 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. Kain katun untuk membran hidrofobik ini diperoleh dengan melapisi kain katun dengan sol silika aerogel menggunakan proses dipcoating yang dilanjutkan dengan proses sililasi. Dari proses ini kemudian diperoleh membran komposit silika hidrofobik. Membran ini diharapkan dapat memisahkan FAME dari gliserol sehingga diperoleh biodiesel dengan kualitas sesuai dengan standar SNI. Pada penelitian ini akan dilakukan Sintesis membran komposit silika hidrofobik dan pengujian performa membran komposit silika superhidrofobik pada proses pemurnian FAME untuk meningkatkan kualitas biodiesel.

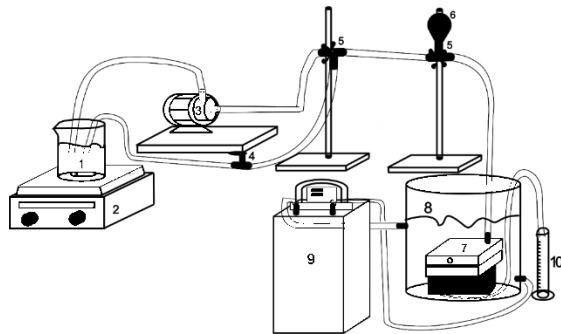
METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini antara lain Biodiesel yang disuplai oleh PT Wilmar Gresik Jawa Timur dan Gliserol dengan *grade pro analysis* yang didapatkan dari Merck. Bahan penunjang yang digunakan antara lain, asam oksalat dengan *grade pro analysis*, aquades, indikator phenolphthalein. Untuk proses sintesis membran silika aerogel hidrofobik dibutuhkan bahan antara lain: Natrium silikat, *Tetraethoxysilane* (TEOS), n-Heksana dengan *grade PA*. Sebagai material support digunakan kain katun "Toyobo".

Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari seperangkat proses pemurnian biodiesel dengan membran hidrofobik berbasis silika ditunjukkan pada Gambar 1.



Keterangan :

1. Tangki umpan
2. Hotplate Stirrer
3. Pompa
4. Valve
5. Three Ways
6. Pressure Gauge Umpan
7. Modul Membran
8. Waterbath
9. Chiller
10. Gelas Ukur

Gambar 1. Diagram skematik alat pemurnian biodiesel dengan Membran Silika aerogel Hidrofobik

Prosedur Penelitian

1. Sintesis Membran Silika Aerogel Hidrofobik

Tahapan penelitian yang pertama adalah sintesis membran silika aerogel hidrofobik dengan metode *dip-coating* yang telah dilakukan pada penelitian sebelumnya (Kelvin dan Widi, 2017). Proses sintesis ini terdiri dari pembuatan larutan sol silika dengan bahan baku *waterglass* yang dicampurkan dengan air de-ionized. Selanjutnya larutan asam asetat dengan konsentrasi 1M diteteskan perlahan pada larutan *waterglass* 10% dengan menggunakan buret hingga didapatkan perubahan pH dari pH 12 menjadi pH 4. Penetasan asam asetat dilakukan sambil dilakukan proses pengadukan. Larutan pH 4 ditetesi kembali dengan menggunakan larutan ammonium hidroksida dengan konsentrasi 1M secara perlahan menggunakan buret hingga didapatkan perubahan pH dari pH 4 menjadi pH 6.

Setelah pembuatan larutan sol silika, proses sintesis dilanjutkan dengan proses sililasi dan pengeringan. Sebelumnya larutan sol silika dilapiskan pada kain katun agar terbentuk lapisan membran. Setelah itu dilakukan proses sililasi yaitu dengan perendaman lapisan silika pada kaca menggunakan campuran antara larutan TEOS dengan larutan n-heksana. Rasio volume antara TEOS dan n-heksana dengan metode *dip-coating* adalah 1:2 selama 16 jam. Proses terakhir adalah pengeringan kain dilakukan dengan suhu 105°C pada oven selama 30 menit. Membran ini kemudian dikarakterisasi dengan pengukuran sudut kontak menggunakan alat goniometer untuk memastikan adanya perubahan sifat menjadi hidrofobik.

2. Uji performa membran silika aerogel hidrofobik

Tahap Filtrasi dengan Membran Silika Aerogel Hidrofobik

Pertama memasukkan 400 ml larutan umpan ke dalam gelas beaker 1000 ml dengan kondisi feed konstan sesuai variabel. Laju alir yang digunakan adalah 3; 5; 7 ml/menit. Proses mikrofiltrasi dilakukan selama 5 menit tiap variabel dengan pengamatan tiap 30 detik.

Tahap Analisis

Analisa permeat biodiesel dibagi menjadi 3 yaitu analisa kandungan gliserol pada permeat hasil mikrofiltrasi dengan pendekatan metode uji bilangan asam, analisa fluks membran, dan analisa kandungan metil ester dengan *Gas Chromatography*.

Analisis fluks membran dilakukan untuk mengetahui kinerja membran dalam melakukan pemisahan biodiesel dengan gliserol. Fluks biodiesel didapatkan dengan persamaan (1):

$$J = \frac{V}{A.t} \quad (1)$$

Dimana : J = fluks (liter/m².jam)

A = luas membran (m²)

V = volume permeat (liter)

t = waktu operasi (jam)

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil Uji Hidrofobisitas Membran

Hasil pengujian hidrofobisitas membran pada penelitian ini ditunjukkan pada Gambar 2 dan Tabel 1. Dapat dilihat bahwa hasil metode sintesis yang digunakan pada penelitian ini menghasilkan membran yang bersifat hidrofobik dengan sudut kontak >90° (Yuan dan Lee, 2013). Sintesis yang dikembangkan pada penelitian ini juga mampu menjaga stabilitas sifat hidrofobik hingga 2 hari

seperti ditunjukkan pada tabel 1. Silika merupakan zat yang pada dasarnya bersifat hidrofilik. Namun dengan adanya prekursor seperti TEOS dapat mengubah struktur zat sehingga bersifat hidrofobik. Hal ini dikarenakan penambahan TEOS pada proses sililasi dengan volume yang tetap dapat mengganti gugus -OH pada ikatan silanol dengan silika alkoksi (Aegerter, 2011).



(b)

Gambar 2. Hasil pengujian sudut kontak membran: (a) hari-1; (b) hari-2

Tabel 1. Hasil pengujian stabilitas membran hidrofobik

Hari ke-	Sampel ke-	Sudut Kontak Xi (°)
1	1	156,801
	2	158,193
2	1	153,259
	2	150,120

Hasil uji performa membran pada pemisahan CPO-Air

Sebelum digunakan pada proses filtrasi biodiesel, membran pada penelitian ini digunakan terlebih dahulu dalam proses pemisahan CPO-Air untuk menguji performanya. Biodiesel mempunyai karakteristik yang hampir sama dengan CPO karena sama-sama mengandung asam lemak bebas. Uji ini ditujukan untuk mengetahui apakah membran bersifat hidrofobik dan oleofilik. Hasil pengujian selektifitas membran dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Hasil pengujian selektifitas membran

No.	% Minyak	Cp	Cf	R
1	55%	0.040	9	0.996
2	60%	0.034	8	0.996
3	65%	0.025	7	0.997
4	70%	0.013	6	0.998
5	75%	0.006	5	0.999

dimana Cf adalah konsentrasi konsentrasi zat terlarut dalam umpan (gr air/gr campuran), Cp adalah konsentrasi zat terlarut air dalam permeat (gr air/gr campuran) dan R adalah koefisien rejeksi yang dihitung dengan persamaan (2).

$$R = 1 - C_p / C_f \quad (2)$$

Dari Tabel 2 terlihat bahwa membran pada penelitian ini mempunyai kemampuan menolak air

yang cukup baik dilihat dari hasil koefisien rejeksinya. Air yang bersifat polar akan tertahan pada membran sementara minyak yang bersifat non-polar akan melewati membran. Meskipun umpan dalam bentuk emulsi, proses pemisahan tetap dapat terjadi karena membran komposit bersifat non-polar sehingga akan mengikat senyawa yang bersifat nonpolar pula.

Dalam hal ini, membran juga berperan sebagai pemecah emulsi. Saat emulsi bersentuhan dengan membran, minyak yang bersifat polar akan berdifusi melewati membran karena memiliki kepolaran yang sama dan akan turun ke bawah akibat gaya gravitasi. Hal ini akan menyebabkan emulsi menjadi tidak stabil dan globul air yang terdapat didalam emulsi akan keluar dan bergabung dengan air lainnya karena memiliki kepolaran yang berbeda dengan membran. Secara keseluruhan dapat diambil kesimpulan bahwa bahwa membran komposit silika dapat memisahkan campuran minyak-air dengan rasio minyak yang tinggi hanya dengan metode filtrasi yang sederhana.

Hasil uji performa membran pada peningkatan kualitas biodiesel mentah

Performa dari membran hidrofobik yang dikembangkan pada penelitian ini dalam proses peningkatan kualitas biodiesel ditunjukkan pada Tabel 3. Dari tabel 3 dapat dilihat bahwa ada beberapa parameter dari umpan dan permeat hasil proses filtrasi membran yang mengalami perubahan.

Tabel 3. Hasil pengujian biodiesel umpan dan permeat hasil proses filtrasi

No	Parameter Uji	Biodiesel umpan	Biodiesel Permeat	SNI 7182-2012: Biodiesel
1	Nilai Kalor (Kalori/gr am)	9754,478	9799,738	-
2	Massa jenis (g/ml) (40°C)	0,878	0,865	0,85 – 0,89
3	Viskositas (cst) (40°C)	6,575	7,509	2,3 – 6,0
4	Titik nyala (°C, min)	69	60	100

Semua parameter karakteristik biodiesel yang diujikan mengalami perubahan. Nilai kalor mengalami peningkatan, hal ini dapat mengindikasikan bahwa adanya penurunan kadar air dari umpan dan permeat. Kandungan air dari suatu bahan bakar akan sangat mempengaruhi nilai bakar (Demirbas, 2007). Selain parameter nilai kalor, parameter yang dapat mengindikasikan adanya pengurangan air adalah viskositas dan massa jenis.

Dari tabel 3 dapat dilihat bahwa massa jenis mengalami penurunan dan massa jenis yang diujikan pada penelitian ini adalah massa jenis campuran biodiesel dan air. Air memiliki nilai massa jenis yang lebih tinggi dari biodiesel dan berperan dalam penentuan massa jenis campuran. Jika kandungan air semakin tinggi massa jenis campuran akan mendekati massa jenis air. Sedangkan jika kandungan air rendah maka massa jenis campuran akan mendekati massa jenis biodiesel yang dapat ditunjukkan dengan menurunnya nilai massa jenis. Hal ini sesuai dengan fenomena yang terjadi pada hasil pengujian massa jenis, sehingga dapat diindikasikan bahwa ada pengurangan kandungan air pada proses filtrasi dengan membran hidrofobik ini. Fenomena ini juga sama dengan hasil pengukuran viskositas. Viskositas biodiesel lebih tinggi dari air. Jika kandungan air semakin tinggi viskositas campuran akan mendekati viskositas air. Sedangkan jika kandungan air rendah maka viskositas campuran akan mendekati viskositas biodiesel yang dapat ditunjukkan dengan meningkatnya nilai viskositas.

Dari hasil pengujian parameter – parameter tersebut masih ada parameter yang belum sesuai dengan standar biodiesel sebagai bahan bakar antara lain viskositas dan titik nyala. Hal ini mengindikasikan bahwa membran hidrofobik pada penelitian ini belum secara sempurna meningkatkan kualitas biodiesel. Sehingga masih diperlukan pengembangan penelitian tentang sintesis atau konfigurasi membran agar peningkatan kualitas sesuai dengan standar nasional Indonesia tentang biodiesel sebagai bahan bakar. Pada penelitian ini juga didapatkan nilai fluks membran yang dihitung dari persamaan (1) sebesar 8,1 L/m².h.

KESIMPULAN

Sintesis membran pada penelitian ini dapat menghasilkan membran yang bersifat hidrofobik dengan sudut kontak di atas 90°. Membran hidrofobik ini telah digunakan dalam proses pemisahan CPO-air dengan nilai koefisien rejeksi sebesar 0,99. Selain itu dari hasil pengujian dengan laju alir 3 ml/menit didapatkan bahwa membran ini mampu meningkatkan kualitas dari biodiesel mentah dilihat dari parameter nilai kalornya dan massa jenisnya. Dari hasil penelitian ini didapatkan nilai fluks membran sebesar 8,1 L/m².h.

DAFTAR PUSTAKA

Aegerter, M. A., Prassas, M., Leventis, N., dan Koebel, M.M. (2011). *Aerogel Handbook*. London: Springer Science Business Media.

BPPT. 2016. *Indonesia Energy Outlook 2016*.

Demirbas, A. (2007). Effects of Moisture and Hydrogen Content on the Heating Value of Fuels. *Energy Sources Part A*(7):649-655.

Husin, H., Chen, H. M., Su, W. N., Pan, C. J., Chuang, W. T., Sheu, H. S., dan Hwang B. (2011) Green fabrication of La-doped NaTaO₃ via H₂O₂ assisted sol-gel route for photocatalytic hydrogen production. *Applied Catalysis B – Environmental* 102(1-2):343-351.

Kementrian Pertanian. (2016). *Statistik Perkebunan Indonesia: Kelapa Sawit 2015-2017*. Jakarta: Direktorat Jenderal Perkebunan.

McComick R.L. (2007). *Biodiesel and Biodiesel Blends*. ASTM Standarization News.

Singh, B., Guldhe, A., Rawat, I. dan Bux, F. (2014). Towards a sustainable approach for development of biodiesel from plant and microalgae. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 29: 216-245.

SNI 04 – 7182-2006. Biodiesel.

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. *PLoS One*, Vol. 11 (3):e0151439.

Widiamara, A., Gunawan, K. J. F., Poerwadi, B., Oktavian, R. (2017). *Efek waktu dan suhu operasi proses sililasi pada pembuatan aerogel silika pada pengeringan tekanan atmosferik (ambient-pressure drying)*. Skripsi: Universitas Brawijaya.

Yuan, Y., Lee., T. R. (2013). *Contact Angle and Wetting Properties*. Berlin: Springer.

Yudhistira, I., Amrullah, M. R. F., Poerwadi, B., dan Oktavian, R. (2017). *Aplikasi katalis heterogen Fe₂O₃-CaO pada pembuatan biodiesel dari minyak kelapa sawit*. Skripsi: Universitas Brawijaya.

Zhang, M, Wang, C., Wang, S. & Li, J. (2013). Fabrication of Superhydrophobic Cotton Textiles for Water-oil Separation based on Drop-Coating Route. *Carbohydrate Polymers*, Vol. 97 (1), pp. 59-64