



Pelapisan Superhidrofobik Metiltrimetoksisilan-Silika-Titania (MTMS-SiO₂-TiO₂) pada Batu Andesit

Alfa Akustia Widati^{1,2*}, Siti Nur Wahyuni¹, Muhammad Haekal Nur Ilhami¹

¹Departemen Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Airlangga

²Riset Grup *Supra modification and nano-micro engineering*, Universitas Airlangga

*Corresponding author: alfaakustia@fst.unair.ac.id

Received: 23 November 2023 / Accepted: 20 Desember 2023

Available online: 31 Desember 2023

Abstrak

Permasalahan polutan dan kondisi lingkungan seperti cahaya, kelembaban, sinar matahari dapat merusak dan memperpendek usia bangunan yang tersusun oleh bebatuan. Dengan demikian, perlu adanya teknologi self cleaning untuk melindungi bangunan dari kerusakan. Dalam penelitian ini, digunakan MTMS-nanosilika-nanotitania sebagai material self cleaning superhidrofobik yang dilapiskan pada batu andesit. Nanotitania disintesis menggunakan metode sol gel. Nanosilika disintesis menggunakan metode Stöber. Metiltrimetoksisilan (MTMS) ditambahkan sebagai coupling agent dan agen hidrofobik. Metode pelapisan yang digunakan adalah dip coating. Karakterisasi nanotitania dan nanosilika hasil sintesis dilakukan menggunakan X-Ray Diffraction (XRD) dan Particle Size Analyzer (PSA). Batu andesit yang terlapisi di uji sudut kontak, dikarakterisasi menggunakan Spektroskopi Infra Merah (FTIR) dan Vickers, serta diuji kemampuan self cleaning. Penelitian menggunakan komposisi nanosilika/nanotitania 7:3 dan dengan waktu perendaman selama 5 menit. Kondisi optimum yang diperoleh untuk uji self cleaning adalah MTMS-nanosilika-nanotitania karena menghasilkan sifat superhidrofobik pada permukaan batu dengan sudut kontak 169,76°. Batu andesit yang dilapisi MTMS-nanosilika-nanotitania memiliki kemampuan self cleaning dengan mendegradasi methyl orange sebesar 91,46%.

Kata Kunci: *self cleaning*, metiltrimetoksisilan-nanosilika-nanotitania, superhidrofobik, batu andesit

1. Pendahuluan

Batu andesit termasuk pada batuan beku intermediet yang memiliki kandungan silika antara 52-66%. Batu andesit selain digunakan sebagai material candi, saat ini juga banyak digunakan pada bangunan megah sebagai pelengkap keindahan dari bangunan tersebut. Namun air hujan dan polusi udara membuat batuan andesit yang digunakan pada bangunan menjadi lapuk dan memudahkan warna khas batu karena adanya pengendapan bahan organik [1]. Air hujan dan polusi udara dapat menyebabkan dekomposisi batuan melalui pori-porinya [2]. Dengan demikian, batu andesit yang digunakan pada candi dan bangunan perlu perlindungan agar dapat dilestarikan.

Terdapat dua metode perlindungan pada batu andesit, seperti *laser cleaning* dan *biological cleaning*. Kedua metode tersebut masih memiliki kelemahan, oleh karena itu telah dikembangkan metode baru yaitu *self cleaning*. *Self cleaning* adalah kemampuan suatu material untuk tetap menjadi bersih. *Self cleaning* merupakan suatu metode yang memanfaatkan efek fotokatalitik maupun efek Lotus yang dihasilkan dari senyawa kimia tertentu sehingga mampu membersihkan substrat dari kontaminan. Terdapat dua

mekanisme *self cleaning* yang didasarkan pada gaya aksi terhadap air pada suatu bahan yang membuat permukaan material tersebut bersifat superhidrofilik dan superhidrofobik.

Permukaan superhidrofilik dengan sudut kontak air 10-0° menyebabkan air menyebar ke seluruh permukaan dan membentuk lapisan tipis pada permukaan material. Mekanisme ini melibatkan efek fotokatalitik sehingga aktivitasnya memerlukan paparan sinar matahari atau sinar UV untuk mendegradasi kontaminan [3]. Sedangkan permukaan superhidrofobik dengan sudut kontak air 150-180° menyebabkan permukaan air menjadi spheris (efek Lotus) sehingga air dapat membawa kotoran pada permukaan material.

Sifat superhidrofobik terjadi ketika kaca dilapisi dengan *polydimethylsiloxane* (PDMS)/SiO₂ yang menghasilkan sudut kontak air 153° sehingga tolakan air menjadi tinggi yang menyebabkan kotoran dapat teradsorpsi pada air dan tergulung [4]. Sifat superhidrofobik memanfaatkan energi permukaan yang rendah sehingga dapat menurunkan *wettability* permukaan padatan dan menghasilkan permukaan dengan sifat hidrofobik [5]. Sifat

Doi:

superhidrofobik juga memanfaatkan perpaduan antara sifat permukaan dengan kekerasan (*roughness*), semakin kasar morfologi permukaan dapat menyebabkan kenaikan hidrofobisitas permukaan material tersebut [6].

Teknologi *self cleaning* dapat memanfaatkan senyawa kimia seperti nanosilika dan nanotitania sebagai bahan pelapis dalam dengan permukaan bersifat superhidrofobik yang melibatkan efek Lotus dan efek fotokatalitik. Teknologi ini juga dapat memanfaatkan senyawa silan sebagai material pengikat antara lapisan dan substrat. Nanopartikel silikon dioksida (SiO_2) ditambahkan dengan *polyalkylsiloxane* yang dilapiskan pada batuan dapat meningkatkan hidrofobisitas permukaan dengan sudut kontak air sebesar $161,3^\circ$ [2]. Penambahan SiO_2 pada TiO_2 dengan rasio molar sebesar 2,33:1 dapat meningkatkan sifat fotokatalitik pada TiO_2 . Komposit tersebut dapat mendegradasi *methylene blue* selama 2 jam dengan maksimal degradasi selama 1 jam pertama [7]. Molekul alkilsilan juga dapat meningkatkan hidrofobisitas pada permukaan yang memiliki tingkat kekasaran tertentu [8]. Nanopartikel SiO_2 yang dimodifikasi dengan tetrametil klorosilan (TMCS) menghasilkan permukaan superhidrofobik dengan sudut kontak sebesar 164° [9].

Penelitian ini bertujuan untuk melindungi batu andesit pada bangunan dengan teknologi *self cleaning*. Teknologi *self cleaning* ini memanfaatkan sintesis MTMS-nanosilika-nanotitania dengan metode pelapisan *dip coating* berbasis superhidrofobik. Kemampuan *self cleaning*, akan diuji menggunakan senyawa azo seperti *methyl orange* sebagai noda pada batu andesit. Instrumen karakterisasi yang digunakan pada penelitian ini adalah *X-Ray Diffraction* (XRD) digunakan untuk mengetahui fasa kristal dan ukuran partikel nanotitania dan nanosilika. *Particle Size Analyzer* (PSA) digunakan untuk mengetahui ukuran partikel nanotitania. Spektroskopi Infra Merah (FTIR) digunakan untuk mengetahui ikatan yang terbentuk pada MTMS-nanosilika-nanotitania. Uji sudut kontak digunakan untuk mengukur sudut kontak air pada permukaan batu andesit. *Vickers Hardness* digunakan untuk mengetahui kekerasan batu andesit. Spektrofotometer UV-Vis digunakan untuk mengetahui kemampuan *self cleaning* pada batu andesit setelah dilapisi MTMS-nanosilika-nanotitania

2. Metode Penelitian

2.1. Alat dan Bahan

Alat: peralatan gelas yang biasa dipakai dalam laboratorium, neraca analitik (Mettler AE 200), *stirrer* magnetik, *hot plate* (Daihan Labtech LMS-1003), oven (Fisher Scientific isotemp model 655F), *sentrifuge* (EBA 20 Hettich Zentrifugen), ultrasonikator (Ultrasonic Power 540), *X-Ray Diffraction* (XRD) (Philips tipe X'PERT), *Particle Size Analyzer* (PSA) (Horiba SZ-100), Spektroskopi Infra Merah (FTIR) (Shimadzu 8400), *Vickers Hardness*, Spektrofotometer UV-

Vis (Shimadzu UV 1800), dan reaktor untuk uji *self cleaning* yang terdiri dari kotak pelindung reaktor yang terbuat dari kayu berukuran 50 x 50 x 50 cm dan sumber sinar (lampu UV 8 watt sebanyak 2 buah).

Bahan: tetrabutyl ortotitanat (TBOT, Merck, 98,0%), etanol (Merck, 99,0%), asam klorida (HCl, Merck, 37,0%), tetraetil ortosilika (TEOS, Merck, 99,0%), metanol (Merck, 99,0%) akuadem, NH_4OH (Merck, 25,0 %), metiltrimetoksisilan (MTMS, Aldrich, 95,0%), asam oksalat 0,001 N, dan *methyl orange*. Sebagai substrat digunakan batu andesit yang didapatkan dari Jawa Barat.

2.2. Cara Kerja

2.2.1 Sintesis Nanotitania

Prekursor anorganik tetrabutyl ortotitanat (TBOT) sebanyak 30 mL dicampurkan dalam 100 mL etanol sambil kemudian dengan *stirrer* magnetik selama ± 30 menit. Setelah itu ditambahkan 2,7 mL asam klorida (HCl) tetes demi tetes sambil diaduk dengan *stirrer* magnetik selama ± 30 menit hingga membentuk larutan tidak berwarna [6]. Larutan nanotitania hasil sintesis, seperempatnya dikeringkan pada suhu ruang hingga membentuk serbuk. Serbuk yang terbentuk dikarakterisasi untuk mengetahui fasa kristal dengan *X-Ray Diffraction* (XRD) dan ditentukan ukuran partikelnya dengan *Particle Size Analyzer* (PSA).

2.2.2 Sintesis Nanosilika

Nanosilika disintesis menggunakan metode Stöber. Pertama, 25 g tetraetil ortosilika (TEOS) ditambahkan ke dalam campuran larutan yang terdiri dari metanol sebanyak 300 mL, akuadem sebanyak 3 mL, dan NH_4OH sebanyak 30 mL, kemudian diaduk pada suhu 50°C selama 3 jam hingga membentuk sol. Setelah itu campuran disentrifugasi dengan kecepatan 4000 rpm selama 20 menit pada suhu kamar, proses sentrifugasi dilakukan selama tiga kali pembersihan dengan menambahkan etanol sebanyak 300 mL. Setelah itu nanosilika dikeringkan semalam di 40°C [10]. Silika hasil sintesis dipisah selanjutnya dianalisis fasa kristal dan ukuran partikelnya menggunakan dengan *X-Ray Diffraction* (XRD).

2.2.3 Preparasi Larutan MTMS

Metiltrimetoksisilan (MTMS) dipreparasi sebagai sumber silika dan juga untuk meningkatkan hidrofobisitas. Sebanyak 13,62 g MTMS ditambahkan dengan 141,6 mL metanol dan 1 tetes asam oksalat ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 0,001 M. Kemudian larutan diaduk selama 30 menit. Selanjutnya larutan didiamkan selama 24 jam pada suhu ruang. Setelah didiamkan, campuran larutan yang terbentuk ditambahkan 1,83 mL NH_4OH 25 % dan di aduk selama 15 menit. Kemudian didiamkan selama 48 jam pada suhu ruang. Setelah didiamkan, campuran larutan

Doi:

ditambahkan 20 mL metanol sehingga terbentuk larutan MTMS.

2.2.4 Pelapisan MTMS-Nanosilika-Nanotitania Pada Batu Andesit

Larutan nanosilika dan nanotitania dengan komposisi mol 7 : 3 dicampurkan dengan 20 mL MTMS. Campuran tersebut kemudian diaduk selama 30 menit sehingga terbentuk MTMS-nanosilika-nanotitania. MTMS-nanosilika-nanotitania dilapiskan pada batu andesit melalui metode *dip coating* menggunakan waktu perendaman selama 5 menit. Hasil pelapisan yang terbentuk diukur sudut kontak, dikarakterisasi dengan FTIR, dan diuji ketahanan mekaniknya.

2.2.5 Pengaruh waktu penyinaran dalam uji self cleaning

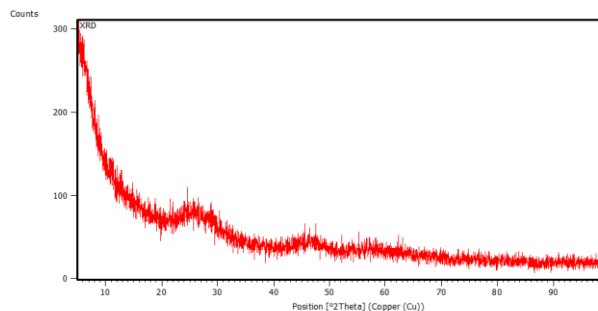
Batu andesit yang telah dilapisi MTMS-nanosilika-nanotitania diuji kemampuan self cleaningnya melalui degradasi zat warna *methyl orange*. Batu andesit yang telah dilapisi MTMS-nanosilika-nanotitania ditetesi 0,1 mL zat warna *methyl orange* 1000 ppm dengan variasi waktu penyinaran UV selama 1, 2, 3, 4, 5, 15, 36, dan 48 jam. Kemudian diukur perubahan absorbansi yang terjadi menggunakan spektrofotometer UV-Vis.

2.2.6 Pengaruh absorpsi pada kemampuan self cleaning

Uji *self cleaning* dalam gelap dilakukan untuk menentukan proses yang terjadi adalah fotokatalisis atau absorpsi. Batu andesit yang telah dilapisi MTMS-nanosilika-nanotitania optimum ditetesi dengan 0,1 mL *methyl orange*. Batu andesit MTMS-nanosilika-nanotitania kemudian diletakkan di tempat gelap selama waktu optimum yang didapatkan dari penentuan waktu optimum uji *self cleaning* dengan penyinaran UV. Selanjutnya, dilakukan pengamatan dan pengukuran absorbansi menggunakan spektrofotometer UV-Vis.

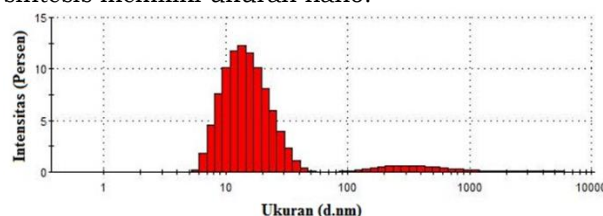
3. Hasil Dan Pembahasan

Nanotitania yang hasil sintesis berupa larutan tidak berwarna yang kemudian dikeringkan dan menjadi serbuk putih. Serbuk nanotitania dikarakterisasi menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk mengetahui struktur dan tingkat kristalinitasnya. Hasil difraktogram menunjukkan puncak khas pada 2θ 24,6; 47,5; dan 55,2°. Pola difraktogram tersebut memiliki kesesuaian dengan TiO_2 anatase dengan kristalinitas rendah.



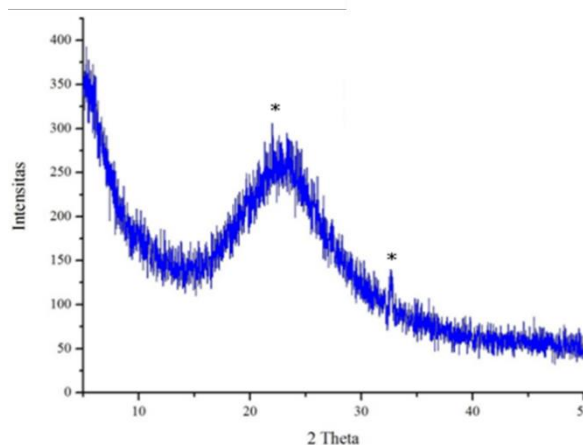
Gambar 1. Difraktogram titania hasil sintesis

Nanotitania hasil sintesis di karakterisasi menggunakan *Particle Size Analyzer* (PSA) untuk mengetahui ukuran partikel titania. Hasil dari PSA menunjukkan bahwa ukuran partikel titania adalah 14,54 nm. Suatu partikel dinyatakan nano jika memiliki ukuran sekitar 1-100 nm. Oleh karena itu, dapat disimpulkan bahwa titania hasil sintesis memiliki ukuran nano.



Gambar 2. PSA nanotitania hasil sintesis

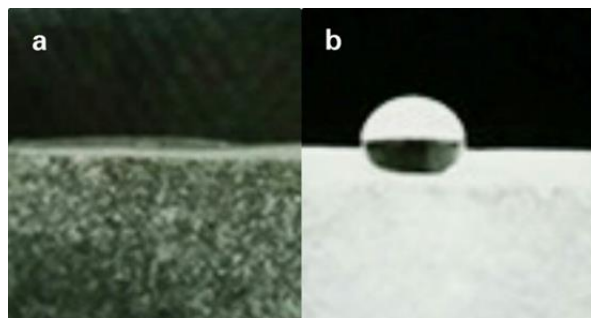
Pada sampel nanosilika, dihasilkan suspensi berwarna putih keruh yang kemudian disentrifuge dan dikeringkan dan menjadi serbuk putih. Serbuk yang terbentuk dikarakterisasi menggunakan XRD untuk mengetahui struktur dan tingkat kristalinitas nanosilika. Hasil difraktogram menunjukkan puncak khas pada 2θ 22,00 dan 32,63°. Pola difraktogram tersebut memiliki kesesuaian dengan hasil karakterisasi silika yang dilaporkan oleh Widati dkk (2017) [11]. Ukuran dari silika diukur menggunakan persamaan Scherrer. Dari perhitungan didapatkan nanosilika sebesar 0,58 nm.



Gambar 3. Difraktogram nanosilika hasil sintesis

Doi:

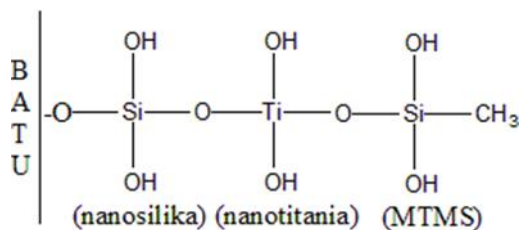
Batu andesit tanpa pelapisan dan dengan pelapisan MTMS-nanosilika-nanotitania diukur sudut kontakannya. Hal ini dilakukan untuk menentukan besarnya kemampuan air dalam membasahi permukaan.



Gambar 3. Batu andesit (a) tanpa pelapisan dan (b) dengan pelapisan MTMS-nanosilika-nanotitania

Hasil pengukuran didapatkan bahwa sudut kontak pada permukaan batu andesit tanpa pelapisan sebesar $16,60^\circ$, sedangkan batu andesit yang dilapisi MTMS-nanosilika-nanotitania sebesar $169,76^\circ$. Data tersebut menunjukkan bahwa pelapisan MTMS-nanosilika-nanotitania pada batu andesit dapat meningkatkan superhidrofobitas permukaan batu dibandingkan tanpa pelapisan.

Pada pelapisan komposit, nanosilika dapat menambah kekasaran permukaan. Nanosilika memiliki peran dalam menambah kemampuan *self cleaning* apabila diintegrasikan dengan nanotitania. Hal ini menyebabkan kenaikan sudut kontak. Gugus OR pada MTMS berperan dalam *coupling agent*, sedangkan gugus R pada MTMS berperan dalam menambah hidrofobitas permukaan. Ikatan yang terjadi pada substrat dan MTMS-nanosilika-nanotitania saling bercampur sehingga posisi MTMS yang masih memiliki karbon diperkirakan berada diujung. Hal ini menyebabkan kemampuan substrat dalam menolak air menjadi tinggi.

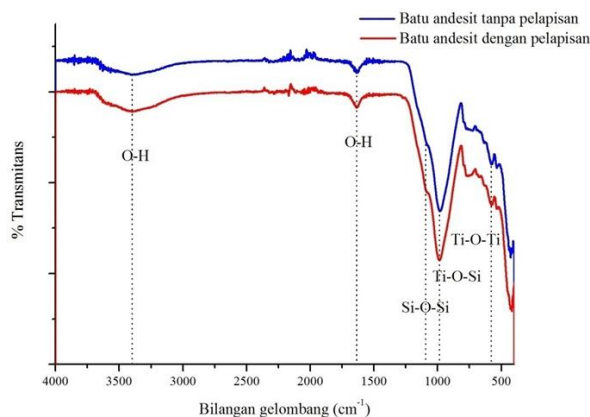


Gambar 4. Prediksi ikatan yang terjadi pada batu andesit dengan MTMS-nanosilika-nanotitania

Batu andesit yang dilapisi komposit MTMS-nanosilika-nanotitania dikarakterisasi menggunakan Spektroskopi Infra Merah (FTIR). Karakterisasi ini bertujuan untuk mendapatkan informasi mengenai jenis ikatan yang terjadi. Batu andesit yang tanpa dan telah dilapisi dengan komposit MTMS-nanosilika-nanotitania dihaluskan untuk dapat dianalisis. Kedua substrat tersebut memiliki puncak-puncak pada kisaran

bilangan gelombang yang hampir sama. Puncak pada kisaran bilangan gelombang $550-1479\text{ cm}^{-1}$ mengindikasikan adanya ikatan Ti-O-Ti. Puncak pada kisaran bilangan gelombang $920-1100\text{ cm}^{-1}$ mengindikasikan adanya ikatan Ti-O-Si. Puncak pada kisaran bilangan gelombang $900-1200\text{ cm}^{-1}$ mengindikasikan adanya ikatan Si-O-Si. Puncak pada kisaran bilangan gelombang $1610-1650\text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi tekuk O-H. Puncak pada kisaran bilangan gelombang $3300-3500\text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi ulur dari gugus OH [12].

Luas area dari gugus hidroksil yang teradsorpsi mampu meningkatkan kemampuan fotokatalitik. Menurut penelitian Sikong dkk (2012) [13] gugus ini mampu berinteraksi dengan *hole* sehingga dapat menghambat rekombinasi pasangan elektron-*hole*. Dengan demikian luas area dari gugus hidroksil mempengaruhi kemampuan fotokatalitik sehingga dapat digunakan dalam uji *self cleaning*. Pada mekanisme degradasi, gugus OH akan menjadi radikal OH. Penjelasan ini akan dibuktikan pada uji *self cleaning*.



Gambar 5. Hasil perbandingan FTIR dari batu andesit tanpa pelapisan dan batu andesit dengan pelapisan MTMS-nanosilika-nanotitania

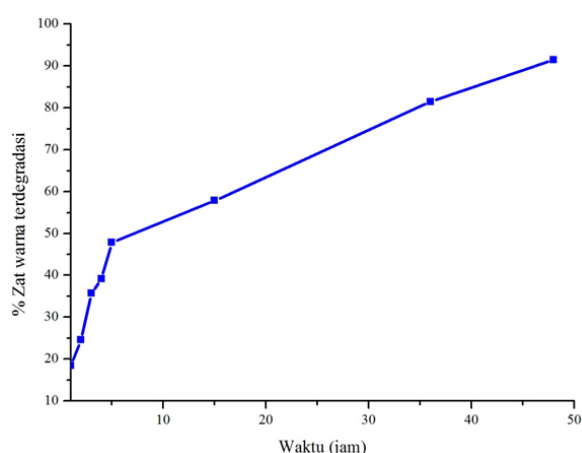
Nilai kekerasan dilihat diperoleh dari besaran *Vickers Hardness* (VH). Hasil uji didapatkan nilai VH pada batu andesit tanpa pelapisan sebesar 149,5 VH dan batu andesit dengan pelapisan MTMS-nanosilika-nanotitania sebesar 337,7 VH. Dari hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa batu andesit dengan pelapisan MTMS-nanosilika-nanotitania lebih keras dibandingkan dengan batu andesit tanpa pelapisan. Silika pada MTMS-nanosilika-nanotitania mengisi kekosongan pori pada batu andesit, sehingga ikatan dalam batu menjadi lebih kuat. Hal ini membuktikan bahwa silika pada batu andesit yang dilapisi MTMS-nanosilika-nanotitania berfungsi sebagai konsolidasi sama seperti yang dikemukakan Pinho dkk (2013) [14] dimana silika dapat mengkonsolidasi batuan dolomit.

Pada uji *self cleaning* digunakan noda *methyl orange* dengan hasil penentuan panjang gelombang maksimum sebesar 465 nm. Waktu optimum degradasi *methyl orange* dipelajari dengan variasi waktu selama 1, 2, 3, 4, 5, 15, 36, dan 48 jam.

Doi:

Prosentase *methyl orange* terdegradasi untuk batu andesit yang telah dilapisi MTMS-nanosilika-nanotitania dengan variasi waktu 1, 2, 3, 4, 5, 15, 36, dan 48 jam masing-masing sebesar 18,45; 24,54; 35,69; 39,11; 47,86; 57,87; 81,44; dan 91,46%. Hal ini menunjukkan semakin lama waktu penyinaran, maka semakin banyak prosentase *methyl orange* yang terdegradasi.

Cahaya dari sinar UV diperlukan untuk mengaktifkan sifat fotokatalitik dari nanotitania sehingga terjadi perubahan kimia. Ketika energi yang diserap nanotitania lebih besar atau sama dengan energi gapnya, maka terjadilah loncatan elektron dari pita valensi ke pita konduksi. Loncatan elektron ini akan menghasilkan h^+ dan e^- . h^+ akan bereaksi dengan air membentuk radikal bebas, sedangkan e^- akan bereaksi dengan oksigen menghasilkan anion radikal superoksida.



Gambar 6. Kurva prosentase *methyl orange* terdegradasi

Batu andesit memiliki pori yang banyak, sehingga memiliki daya serap yang tinggi. Untuk menentukan proses degradasi yang terjadi adalah proses fotokatalisis bukan absorpsi, maka uji *self cleaning* dilakukan di tempat gelap. Batu andesit yang telah dilapisi dengan MTMS-nanosilika-nanotitania ditetesi *methyl orange* ditempatkan di tempat gelap selama 48 jam. Kemudian dilakukan pengukuran absorbansi sisa dengan spektrofotometer UV-Vis. Hasil analisis data menunjukkan prosentase pengukuran *methyl orange* pada batu andesit terlapisi MTMS-nanosilika-nanotitania selama 48 jam ditempat gelap sebesar 7,81%. Jika dibandingkan dengan uji *self cleaning* dengan sinar UV selama 48 jam, hasilnya sangat jauh dengan selisih 83,65%. Dengan demikian uji *self cleaning* pada batu andesit yang telah dilapisi MTMS-nanosilika-nanotitania didominasi oleh sifat fotokatalitik bukan sifat absorpsi.

4. Kesimpulan

Karakterisasi dengan *X-Ray Diffraction* (XRD) menunjukkan nanotitania dan nanosilika memiliki struktur amorf. Hasil karakterisasi *Particle Size Analyzer* (PSA) menunjukkan ukuran partikel titania adalah nano yaitu 14,54

nm. Dari persamaan Scherrer didapat ukuran nanosilika yaitu 0,58 nm. Pelapisan MTMS-nanosilika-nanotitania pada batu andesit menghasilkan sudut kontak sebesar $169,76^\circ$ sehingga permukaannya bersifat superhidrofob. Karakterisasi dengan Spektroskopi Infra Merah (FTIR) menunjukkan adanya interaksi antara nanotitania dan nanosilika melalui ikatan Ti-O-Si pada bilangan gelombang $985,17 \text{ cm}^{-1}$. Nilai kekerasan batu andesit tanpa dan dengan pelapisan MTMS-nanosilika-nanotitania masing-masing sebesar 149,5 dan 337,7 VH. Prosentase *methyl orange* terdegradasi pada batu andesit dengan pelapisan MTMS-nanosilika-nanotitania secara optimum selama 48 jam sebesar 91,46%. Penelitian perlu dikembangkan lebih lanjut dengan melakukan uji *life time* dari lapisan MTMS-nanosilika-nanotitania serta adanya komposisi optimum dalam uji *self cleaning* agar didapatkan waktu yang singkat dalam proses degradasi.

Daftar Pustaka

- [1] Kapridaki, Chrysi, Luis Pinho, Maria J Mosquera, Pagona Maravelaki-Kalaitzaki, Producing photoactive, transparent and hydrophobic SiO₂-crystalline TiO₂ nanocomposites at ambient conditions with application as self-cleaning coatings, *Applied Catalysis B: Environmental*, 156, (2014), 416-427
- [2] Manoudis, PN, Andreas Tsakalof, Ioannis Karapanagiotis, Ioannis Zuburtikudis, Costas Panayiotou, Fabrication of superhydrophobic surfaces for enhanced stone protection, *Surface and Coatings Technology*, 203, 10-11, (2009), 1322-1328
- [3] Li, Fang, Qiming Li, Hern Kim, Spray deposition of electrospun TiO₂ nanoparticles with self-cleaning and transparent properties onto glass, *Applied Surface Science*, 276, (2013), 390-396
- [4] Li, Kunquan, Xingrong Zeng, Hongqiang Li, Xuejun Lai, Hu Xie, Effects of calcination temperature on the microstructure and wetting behavior of superhydrophobic polydimethylsiloxane/silica coating, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 445, (2014), 111-118
- [5] Kawakatsu, Takahiro, Gun Trägårdh, Christian Trägårdh, The formation of oil droplets in a pectin solution and the viscosity of the oil-in-pectin solution emulsion, *Journal of food engineering*, 50, 4, (2001), 247-254
- [6] Wang, Guojian, Jiayun Yang, Quan Shi, Preparation of transparent ultrahydrophobic silica film by sol-gel process, *Journal of coatings technology and research*, 8, (2011), 53-60
- [7] Pakdel, Esfandiar, Walid A Daoud, Self-cleaning cotton functionalized with TiO₂/SiO₂: focus on the role of silica, *Journal of colloid and interface science*, 401, (2013), 1-7

Doi:

- [8] Park, Yeon-Hwa, Moon-Hee Han, Yong-Hyun Ahn, Fabrication of superhydrophobic metal surfaces with self-assembled monolayers of silane derivatives having inter-hydrogen bonding, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 32, 3, (2011), 1091-1094
- [9] Rao, A Venkateswara, Sanjay S Latthe, Digambar Y Nadargi, H Hirashima, V Ganesan, Preparation of MTMS based transparent superhydrophobic silica films by sol-gel method, *Journal of colloid and interface science*, 332, 2, (2009), 484-490
- [10] Hwang, Suk-Won, Chi Hwan Lee, Huanyu Cheng, Jae-Woong Jeong, Seung-Kyun Kang, Jae-Hwan Kim, Jiho Shin, Jian Yang, Zhuangjian Liu, Guillermo A Ameer, Biodegradable elastomers and silicon nanomembranes/nanoribbons for stretchable, transient electronics, and biosensors, *Nano letters*, 15, 5, (2015), 2801-2808
- [11] Widati, Alfa A, Nuryono Nuryono, Indriana Kartini, Noah D Martino, Silica-methyltrimethoxysilane based hydrophobic coatings on glass substrate, *J Chem Technol Metall*, 52, (2017), 1123-1128
- [12] Kurniawan, Akhmad, Sintesis Dan Karakterisasi Fotokatalis TiO₂/SiO₂/PVA, *Jurnal Inovasi Fisika Indonesia (IFI)*, 5, 1, (2016),
- [13] Sikong, L, M Masae, K Kooptarnond, W Taweepreda, F Saito, Improvement of hydrophilic property of rubber dipping former surface with Ni/B/TiO₂ nanocomposite film, *Applied surface science*, 258, 10, (2012), 4436-4443
- [14] Pinho, Luís, Farid Elhaddad, Dario S Facio, Maria J Mosquera, A novel TiO₂-SiO₂ nanocomposite converts a very friable stone into a self-cleaning building material, *Applied Surface Science*, 275, (2013), 389-396