

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

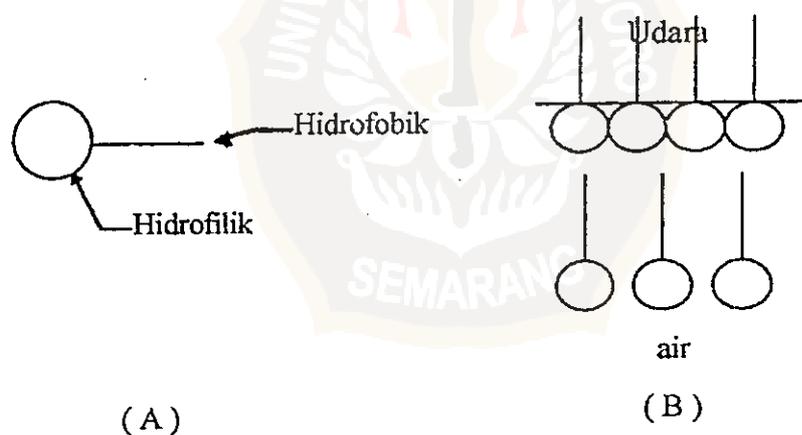
#### 2.1. Zat Aktif Permukaan

Zat aktif permukaan atau yang mempunyai nama populer surfaktan merupakan salah satu jenis hasil industri yang banyak digunakan untuk keperluan sehari-hari. Hal ini tampak dalam berbagai produk seperti : sabun, detergen, bahan pengemulsi, bahan pendispersi, dan produk lainnya. Karena kegunaannya yang luas , surfaktan telah banyak disintesis oleh para ahli dari berbagai jenis senyawa kimia sesuai dengan kegunaannya.

##### 2.1.1. Ciri-ciri umum dan perilaku surfaktan <sup>(1)</sup>

Zat aktif permukaan atau surfaktan adalah zat yang cenderung mempunyai konsentrasi lebih besar pada antarmuka daripada didalam larutan dan menurunkan tegangan permukaan dari larutan tersebut. Molekul-molekul pada permukaan cairan mempunyai energi potensial yang lebih tinggi daripada molekul-molekul yang ada dibagian dalamnya. Hal ini disebabkan interaksi antar molekul senyawa tersebut dibagian dalam lebih kuat daripada interaksi molekul-molekul pada permukaan dengan molekul-molekul gas diatasnya. Oleh karena itu diperlukan kerja untuk membawa molekul dari bagian dalam ke permukaan. Surfaktan mempunyai karakteristik struktur molekul yang terdiri dari bagian yang berinteraksi sangat lemah dengan pelarut, yang disebut bagian liofobik, bersama-sama dengan bagian yang berinteraksi kuat dengan pelarut, yang disebut bagian liofilik. Sistem demikian dikenal dengan nama amfipatik.

Bila surfaktan terlarut dalam suatu pelarut, menyebabkan terjadinya distorsi struktur cairan pelarut tersebut sehingga menaikkan energi bebas dari sistem tersebut, yang berarti kerja yang diperlukan untuk membawa molekul surfaktan ke permukaan lebih kecil daripada kerja yang diperlukan untuk membawa molekul air ke permukaan, sehingga menyebabkan surfaktan cenderung mempunyai konsentrasi lebih besar pada permukaan. Bagian liofilik (hidrofilik) yang terlarut dalam air mencegah keluarnya surfaktan secara sempurna dari pelarut sebagai fasa yang terpisah. Sehingga orientasi molekul surfaktan pada permukaan menjadi unik, yaitu : bagian hidrofobik terorientasi keluar dari fasa air dan bagian hidrofilik terorientasi pada bagian fasa air. Orientasi molekul surfaktan ditunjukkan pada gambar 2.1



Gambar 2.1. A). Simbol molekul surfaktan

B). Orientasi molekul surfaktan dalam air

### 2.1.1.2. Sifat fisik dan jenis zat aktif permukaan

Sifat-sifat fisik yang dimiliki surfaktan adalah <sup>(3)</sup> :

- a. Mempunyai konsentrasi lebih besar pada permukaan
- b. Dapat menurunkan tegangan permukaan air
- c. Larutan surfaktan bersifat koloid
- d. Mempunyai daya busa, daya emulsi
- e. Dapat membasahi permukaan dan dapat melarutkan zat organik (solubilisasi)

Berdasarkan pada sifat bagian hidrofiliknya, maka surfaktan diklasifikasikan sebagai berikut :

1. Tipe anionik : bagian hidrofilik bermuatan negatif.
2. Tipe kationik : bagian hidrofilik bermuatan positif
3. Tipe nonionik : bagian hidrofilik tidak bermuatan
4. Zwitter ion : muatan positif dan negatif bersama-sama ada dalam bagian hidrofilik

Tabel 2.1. Macam-macam zat aktif permukaan <sup>(4)</sup>

Tipe	Contoh	Nama Kimia
Anionik	$R - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3^- \text{Na}^+$ $R - \text{SO}_3^- \text{Na}^+$	Natrium alkil benzena sulfonat Natrium alkil sulfonat
Kationik	$R - \text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{Br}^-$	Alkiltrimetil ammonium bromida
Nonionik	$R - \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n \text{H}$	Kondensat Alkil polietenoksi
Zwitter ion	$R - \text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3 \text{SO}_3^-$	Dimetil alkil ammoniopropana sulfonat

Perbedaan sifat pada bagian yang hidrofobik biasanya kurang penting daripada bagian hidrofilik. Umumnya bagian hidrofobik adalah hidrokarbon rantai panjang. Biasanya mereka dikelompokkan dalam perbedaan struktur, seperti <sup>(1)</sup> :

1. Rantai lurus, kelompok alkil panjang ( $C_1 - C_{20}$ )
2. Rantai bercabang, kelompok alkil panjang ( $C_1 - C_{20}$ )
3. Rantai panjang ( $C_1 - C_{15}$ ) residu alkilbenzena
4. Residu alkilnaftalen ( $C_3$  dan kelompok alkil yang lebih besar dan lebih panjang)

#### 2.1.3. Pengaruh Konsentrasi Surfaktan terhadap Pembentukan Misel <sup>(5)</sup>

Pada larutan yang sangat encer, surfaktan mempunyai konsentrasi lebih besar di permukaan dan menurunkan tegangan permukaan air. Pada larutan yang lebih pekat, surfaktan ionik berkumpul membentuk koloid yang dikenal sebagai elektrolit koloidal.

Elektrolit koloidal pada larutan yang sangat encer secara lengkap terdisosiasi menjadi ion-ionnya. Selama konsentrasi elektrolit koloidal bertambah, ion-ion berasosiasi bersama membentuk misel. Misel memisahkan diri dan membentuk ion kembali bila larutan yang mengandung misel diencerkan.

#### 2.1.4. Surfaktan Alkil Benzena Sulfonat

##### 2.1.4.1. Sejarah Penggunaan <sup>(6)</sup>

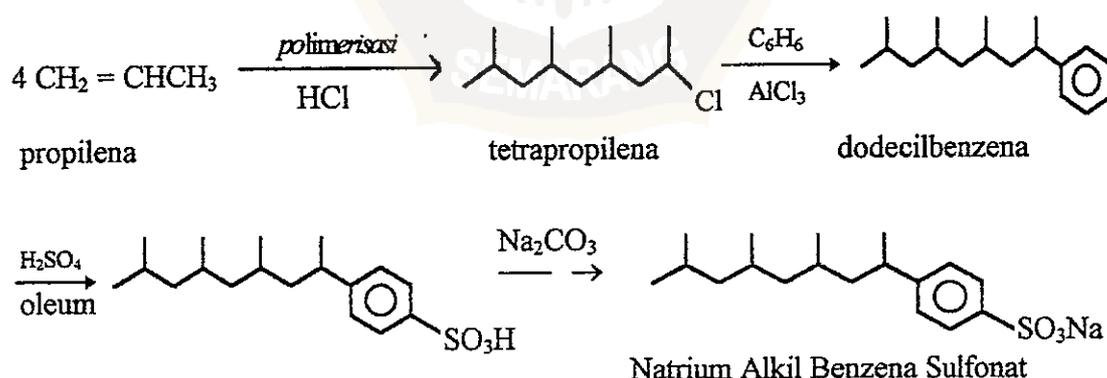
Sekitar tahun 1950 penggunaan ~~Keril~~benzena sebagai bahan pencuci digantikan oleh Alkil Benzena Sulfonat (ABS) karena pembuatannya yang lebih mudah dan lebih baik untuk menghilangkan kotoran. Pada periode 1950 - 1965 lebih dari setengah

detergen di dunia menggunakan ABS, sehingga surfaktan ini dengan cepat menggantikan semua bahan dasar detergen. Akan tetapi selama periode tersebut masalah pengolahan limbah muncul. Jumlah busa pada sungai-sungai bertambah dan air keran yang berasal dari sumur akan berbusa pula. Semua ini kemudian dihubungkan dengan fakta bahwa ABS tidak terdegradasi secara lengkap oleh bakteri yang terdapat dalam air buangan. Adanya rantai bercabang dari ABS akan menghalangi serangan dari bakteri. Perbandingan sifat ABS dan LAS disajikan pada lampiran I.

#### 2.1.4.2. Pembuatan Alkil Benzena Sulfonat <sup>(7)</sup>

Alkil Benzena Sulfonat merupakan jenis surfaktan anionik yang pertama digunakan. Surfaktan ini mempunyai rantai alkil yang bercabang. Bagian alkil ini disintesis dengan polimerisasi propilena dan dilekatkan pada cincin benzena dengan reaksi alkilasi Friedel-Crafts. Kemudian dilakukan pengolahan dengan basa.

Mekanisme reaksi pembuatan Na-ABS adalah sebagai berikut :



### 2.1.4.3. Kegunaan Surfaktan Alkil Benzena Sulfonat

#### 1. Detergensi <sup>(8)</sup>

Surfaktan merupakan bahan utama penyusun detergen. Adanya surfaktan, detergen dapat digunakan sebagai bahan pencuci. Proses pelepasan kotoran dari substrat oleh surfaktan disebut detergensi

Kotoran padat dapat dilepaskan dari substrat (misalnya kain) karena adanya perubahan energi permukaan. Surfaktan menurunkan tegangan antarmuka kotoran-air ( $\gamma_{KA}$ ) dan tegangan antarmuka substrat - air ( $\gamma_{SA}$ ) sehingga mengurangi gaya adhesi antara partikel kotoran dan permukaan padat, dan kotoran dapat terlepas dengan sedikit gerakan mekanik.

Jika kotoran berupa cairan (minyak atau lemak), sudut kontak antara substrat dan kotoran akan berubah. Adanya surfaktan menurunkan sudut kontak pada batas antara substrat - minyak - air.

#### 2. Pembasmi bakteri <sup>(6)</sup>.

Surfaktan Alkil Benzena Sulfonat dapat digunakan sebagai pembasmi bakteri *S. aureus* pada pengenceran kira-kira 1 - 1000 (bahan basa aktif).

3. Surfaktan Alkil Benzena Sulfonat digunakan untuk menghilangkan padatan tersuspensi dan pemurnian asap industri yang menyebabkan polusi udara <sup>(6)</sup>.

4. Surfaktan Alkil Benzena Sulfonat digunakan dalam menghilangkan larva nyamuk dan serangga lainnya yang ada dalam badan air <sup>(6)</sup>.

## **2.2. Metoda Pemisahan Adsorpsi - Gelembung <sup>(9)</sup>**

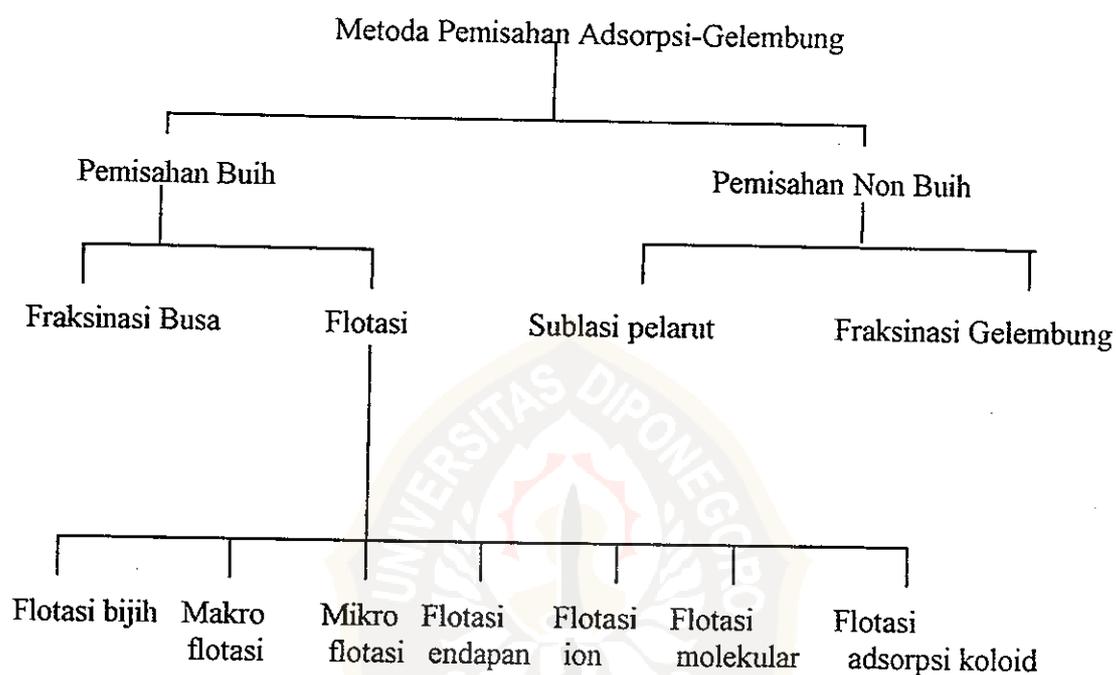
### **2.2.1. Prinsip**

Metoda Pemisahan Adsorpsi - Gelembung merupakan suatu metoda pemisahan yang didasarkan pada adsorpsi selektif atau pengikatan materi pada permukaan gelembung gas melewati suatu larutan atau suspensi. Gelembung gas membentuk busa yang membawa bahan ke permukaan, sehingga terpisah dari larutan. Metoda busa cocok diterapkan untuk pemindahan sejumlah kecil bahan dari larutan bervolume besar.

Pada beberapa metoda Pemisahan Adsorpsi - Gelembung, misalnya dalam flotasi bijih, jika bahan yang akan dipindahkan (disebut koligen) bukan merupakan suatu bahan aktif permukaan, ditambahkan surfaktan yang tepat (disebut kolektor), sehingga bahan koligen teradsorpsi ke dalamnya dan dapat dipindahkan <sup>(9)</sup>. Gabungan antara koligen dan kolektor dapat berupa chelat atau bentuk kompleks lainnya. Suatu koligen bermuatan dapat dipindahkan dengan membentuk ikatan ionik dengan kolektor yang bermuatan berlawanan.

### 2.2.2. Klasifikasi

Klasifikasi metoda Pemisahan Adsorpsi - Gelembung ditunjukkan pada gambar (2.2)



Gambar 2.2. Klasifikasi Metoda Pemisahan Adsorpsi - Gelembung

Pada sublasi pelarut, terdapat dua cairan yang tidak saling campur. Cairan yang diatas akan menjerat bahan yang dibawa oleh gelembung. Cairan yang teratas ini harus melarutkan atau paling tidak membasahi bahan. Dengan selektifitas yang tepat, dapat dicapai pemisahan yang lebih besar dibanding dengan fraksinasi gelembung.

### 2.2.3. Isolasi Surfaktan Dengan Metoda Sublasi <sup>(2)</sup>

Proses sublasi dapat mengisolasi semua jenis surfaktan dari fasa airnya dan diperoleh hasil yang relatif bebas dari bahan-bahan nonsurfaktan.

Desain alat sublasi ditunjukkan pada lampiran II. Gas N<sub>2</sub> dialirkan melalui tabung yang berisi larutan Etil Asetat, sehingga Etil Asetat akan menjadi uap. Uap tersebut akan terus mengalir menuju tabung sublator yang berisi larutan sampel dan larutan Etil asetat. Pada saat melewati penyaring, karena adanya tekanan, uap akan menjadi gelembung saat berada pada larutan sampel.

Surfaktan yang berada pada sampel akan teradsorpsi pada antarmuka gas-cair dari gelembung Etil asetat tersebut dan terus mengalir ke atas sampai pada larutan Etil asetat. Gelembung akan pecah sehingga surfaktan berada pada fasa Etil asetat. Surfaktan juga ada pada antarmuka atau batas antara fasa air dan fasa Etil asetat. Pelarut Etil asetat dipisahkan dengan penguapan dan surfaktan tertinggal sebagai residu, atau pemisahan dengan corong pemisah dan surfaktan tertinggal dalam fasa air.

Proses sublasi hanya memisahkan surfaktan terlarut. Jika terdapat benda-benda partikulat, akan membalikkan kesetimbangan jumlah dari surfaktan teradsorpsi, sehingga sublasi memerlukan waktu yang lebih lama.

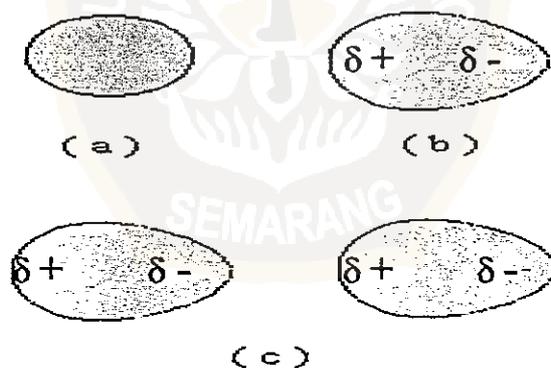
Apabila dilarutkan sebanyak 0,2 - 2 mg/l surfaktan dalam fasa cair, maka dengan proses sublasi surfaktan yang dapat diperoleh kembali sekitar 90%.

### 2.3. Gaya Van der Waals<sup>(10)</sup>

Pada jarak antarmolekul yang tertentu besarnya, dimana terjadi keseimbangan antara gaya tolak dan gaya tarik, terdapat suatu gaya yang disebut gaya Van der Waals. Gaya ini terdapat antara molekul-molekul, walaupun merupakan gaya ikatan yang lebih lemah dari ikatan yang lain, namun menyebabkan gas-gas seperti  $N_2$ ,  $CO$ , tidak memenuhi hukum gas ideal.

#### 2.3.1. Gaya Dispersi London

Gaya dispersi London timbul akibat terbentuknya dipol sesaat pada atom atau molekul. Pada saat tertentu di antara sejumlah atom atau molekul terjadi tabrakan yang mengakibatkan atom atau molekul tertentu mengalami polarisasi, awan elektronnya terganggu, sehingga terbentuk dipol sesaat (gambar 2.3).



Gambar 2.3. Gaya dispersi London antar molekul

Keterangan :

- (a). Keadaan normal. Spesies nonpolar mempunyai sebaran muatan yang simetris
- (b). Keadaan sesaat. Pertukaran muatan elektron menghasilkan dwikutub sesaat, dengan muatan  $\delta+$  dan  $\delta-$ .

(c). Dwikutub terimbas. Dwikutub sesaat di sebelah kiri mengimbas pemisahan muatan pada spesies sebelah kanan. Hasilnya ialah interaksi dwikutub-dwikutub : kedua dwikutub tertarik satu sama lain

Terjadi induksi pada atom atau molekul lain karena kutub positif yang terbentuk pada ujung salah satu atom atau molekul akan menarik elektron dari atom atau molekul yang berada didekatnya.

Besarnya gaya dispersi bergantung pada :

a. Jumlah elektron yang terdapat dalam atom atau molekul.

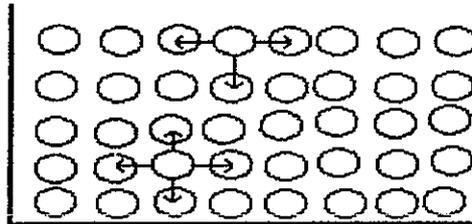
Makin besar ukuran atom atau molekul, makin besar jumlah elektron, sehingga makin jauh pula elektron terluar dari inti, dan makin mudah awan elektron terpolarisasi, serta makin besar gaya dispersi

b. Bentuk molekul.

Molekul yang bentuknya memanjang lebih mudah menjadi dipol sesaat, sedangkan molekul yang bentuknya mendekati bulat, lebih sukar menjadi dipol sesaat.

#### 2.4. Tegangan Permukaan <sup>[8]</sup>

Molekul di dalam suatu cairan akan ditarik dengan kekuatan yang sama pada semua arah. Sedangkan molekul pada permukaan cairan hanya akan ditarik dari sisi samping dan bawah (gambar 2.4).



Gambar 2.4. Orientasi molekul dalam cairan

Permukaan zat cair selalu cenderung untuk mendapatkan luas permukaan yang sekecil mungkin akibat gaya tarik molekul air yang berada di dalam larutan. Fenomena ini dapat menjelaskan mengapa tetesan zat cair dan gelembung gas berbentuk bulat, karena bentuk ini mempunyai permukaan yang minimum.

Energi potensial molekul pada permukaan lebih besar daripada dalam larutan, maka diperlukan energi untuk membawa molekul dari dalam larutan ke permukaan. Besarnya energi ini merupakan ukuran tegangan permukaan, dengan kata lain tegangan permukaan adalah gaya dalam dyne yang diperlukan untuk menambah luas permukaan secara isothermal dan reversibel.

#### 2.4.1. Penurunan Tegangan Permukaan Oleh Surfaktan<sup>(1)</sup>

Apabila surfaktan terdapat dalam konsentrasi kecil dalam suatu sistem, maka akan teradsorpsi ke permukaan atau antarmuka dari sistem dan mengubah besarnya energi bebas permukaan atau antarmuka dari sistem tersebut.

Pada sistem dengan dua fasa yang berbeda, misalnya heptana dan air, surfaktan akan teradsorpsi pada antar muka fasa. Interaksi melalui antarmuka saat ini adalah antara gugus hidrofilik dan air pada satu sisi dan antara gugus hidrofobik dan heptana pada sisi lain, karena

interaksi-interaksi ini lebih kuat daripada interaksi antara air dan heptana, tegangan melalui antarmuka akan berkurang.

#### 2.4.2. Metoda Tekanan Maksimum Gelembung <sup>(11)</sup>

Pengukuran tegangan permukaan pada penelitian ini menggunakan metoda tekanan maksimum gelembung yang susunan alatnya disajikan pada lampiran II.

Jika pada ujung pipa kapiler terjadi gelembung udara dengan jari-jari R, maka pada permukaan gelembung ini bekerja tekanan-tekanan dari pipa kapiler (P) dan dari :

- tekanan hidrostatik =  $\gamma_2 g h_2$
- tekanan udara =  $P_B$
- selisih tekanan permukaan =  $2 \gamma / R$

Dalam keadaan setimbang, tekanan P sama dengan tekanan di manometer M, yaitu :

- tekanan hidrostatik =  $\gamma_1 g h_1$
- tekanan udara =  $P_B$

$$\text{Jadi : } P = \gamma_1 g h_1 + P_B = 2 \gamma / R + \gamma_2 g h_2 + P_B \dots \dots \dots (1)$$

Tekanan P akan maksimum bila R minimum, yaitu sama dengan jari-jari pipa kapiler (r). Maka pada saat  $R = r$ , diperoleh harga tegangan permukaan :

- untuk air :  $\gamma = \frac{1}{2} r g (\rho_1 h_1 - \rho_2 h_2) \dots \dots \dots (2)$

- untuk larutan sabun :  $\gamma = \frac{1}{4} r g (\rho_1 h_1 - \rho_2 h_2) \dots \dots \dots (3)$

dimana : r = jari-jari kapiler (cm)

$$g = \text{ gaya gravitasi (m}^2/\text{s)}$$

$\rho_1$  = berat jenis cairan dalam manometer (g/mL)

$\rho_2$  = berat jenis cairan sampel (g/mL)

$h_1$  = selisih tinggi permukaan zat cair dalam pipa kapiler (cm)

$h_2$  = selisih tinggi permukaan zat cair dalam manometer (cm)

## 2.5. Metoda Bahan Aktif Metilen Biru (Methylene Blue Active Substance

(MBAS))<sup>(2)</sup> (12)

### 2.5.1. Prinsip

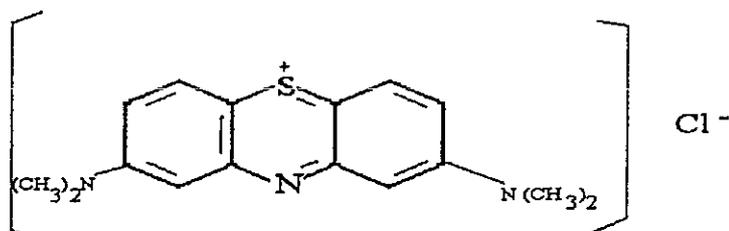
Metoda ini dapat digunakan untuk memperkirakan kandungan surfaktan anionik sebagai bahan aktif Metilen biru dalam air minum, air permukaan, limbah domestik, dan limbah industrial.

Metode MBAS ini didasarkan pada pembentukan pasangan ion antara surfaktan anionik dengan kationik Metilen biru. Sampel surfaktan dicampur dengan larutan Metilen biru, hasilnya adalah suatu pasangan ion yang bersifat hidrofobik yang mudah diekstrak dengan kloroform. Intensitas warna biru pada ekstrak kloroform diukur dengan spektrofotometer pada panjang gelombang adsorpsi 652 nm. Dengan menggunakan kurva kalibrasi, konsentrasi surfaktan pada sampel dapat diketahui. Konsentrasi surfaktan dinyatakan sebagai konsentrasi MBAS.

### 2.5.2. Metilen Biru

Nama lain Metilen biru adalah Metil-thionin klorida dengan berat molekul 373,90, warna metalik biru hijau. Titik leleh pada 100 °C dengan kehilangan dua molekul air dan titik didih 150 °C dengan kehilangan tiga molekul air. Kelarutan dalam air 4/100

bagian air, dalam alkohol 2/100 bagian air, larut dalam kloroform namun tak larut dalam eter<sup>(9)</sup>. Struktur Metilen biru dapat dilihat pada gambar 2.5.



Gambar 2.5. Struktur Metilen Biru

Sifat khusus yang dimiliki Metilen Biru adalah sifat desinfektan. Metilen Biru dan cahaya merah monokromatik dapat digunakan untuk menghambat aktivitas mikroorganisme dalam limbah. Metilen Biru juga tidak bersifat racun bagi tumbuhan maupun permukaan tanah<sup>(8)</sup>.

#### 2.5.2.1. Stabilitas Metilen Biru<sup>(13)</sup>

Metilen Biru adalah suatu zat warna organik berwarna biru yang mana dengan kehadiran reduktor akan diubah menjadi senyawa tak berwarna yang dikenal sebagai leuco Metilen Biru. Perubahan warna ini terjadi pada potensial oksidasi-reduksi, seperti tabel dibawah ini.

Tabel 2.2. Potensial Oksidasi-Reduksi dan Warna Metilen Biru Pada

Tingkat Oksidasi Berbeda (pH 7, 30<sup>0</sup>C)<sup>(13)</sup>

Persentase Oksidasi	Potensial Oksidasi-Reduksi ( V )	Warna
2	- 0,040	hampir tak berwarna
10	- 0,018	-
50	+ 0,011	berwarna biru muda
95	+ 0,049	-
98	+ 0,062	hampir biru penuh