

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Membran Cair

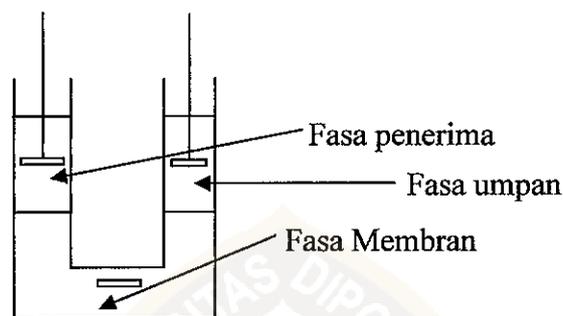
Membran cair adalah fasa cair yang bertindak sebagai penghalang selektif dua fasa cair yang homogen dan tidak bercampur dengan fasa membran tersebut. Membran cair dapat terdiri dari fasa cair hidrofobik yang membagi dua fasa cair hidrofilik atau fasa cair hidrofilik yang membagi dua fasa cair hidrofobik. Kedua fasa cair yang dipisahkan oleh membran cair masing-masing disebut sebagai fasa eksternal (umpan/kontinyu) dan fasa internal (penerima). Fasa eksternal mengandung spesies yang akan dipisahkan sedangkan fasa internal merupakan fasa penerima spesies yang telah dipisahkan setelah melewati membran cair. Membran cair bekerja dengan memanfaatkan perbedaan kecepatan gerak dari spesies-spesies yang akan dipisahkan. Jika suatu spesies dalam fasa eksternal bergerak melewati membran lebih cepat dibandingkan dengan spesies yang lainnya maka akan terjadi pemisahan. Masing-masing spesies terlarut memiliki solubilitas dan koefisien difusi tertentu dalam cairan. Adanya koefisien difusi dan solubilitas ini menghasilkan koefisien permeabilitas yang sebanding dengan flux zat terlarut (Bartsch and Way, 1996).

Ada tiga konfigurasi dasar membran cair, yaitu:

1. Membran Cair Ruah (*Bulk Liquid Membranes*, BLM).

BLM adalah konfigurasi membran cair yang paling sederhana, berupa tabung U yang berisi fasa umpan dan penerima yang dipisahkan oleh cairan

membran. Transpor spesies yang dipisahkan terjadi dari fasa umpan ke fasa penerima melalui membran. Konfigurasi ini hanya digunakan untuk mempelajari mekanisme transpor dan tidak memiliki potensi praktis karena fluksnya kecil sebagai akibat dari ketebalan membrannya (Bartsch and Way, 1996).



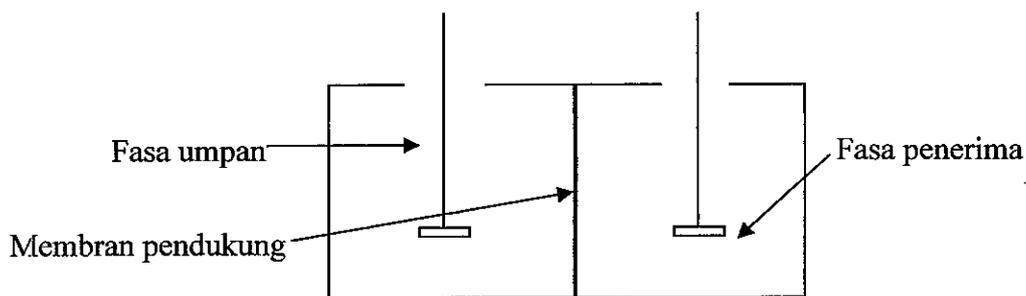
Gambar 2.1: Skema sederhana konfigurasi BLM (Bartsch and Way,1996)

2. Membran Cair Berpendukung (*Supported Liquid Membranes, SLM*).

Ada 3 komponen utama dalam konfigurasi ini yaitu: membran pendukung; senyawa pembawa; dan pelarut organik. Membran cair berpendukung dibuat dengan mengimpregnasikan larutan senyawa pembawa dan pelarut organik yang sesuai ke dalam pori-pori dari membran pendukung yang berupa polimer hidrofob. Cairan membran yang diimpregnasikan tersebut bertindak sebagai antarmuka antara fasa umpan dan fasa penerima dengan membran pendukung berpori sebagai kerangka (Mulder, 1996).

Masalah utama dalam SLM adalah ketidakstabilan film cairan terhadap waktu. Stabilitas SLM sangat tergantung pada pelarut yang

digunakan, struktur molekul senyawa pembawa, dan komposisi kedua fasa. Ada beberapa penyebab ketidakstabilan membran, antara lain kelarutan komponen membran dalam air dan pembentukan emulsi antara fasa air dengan fasa membran (Mulder, 1996).

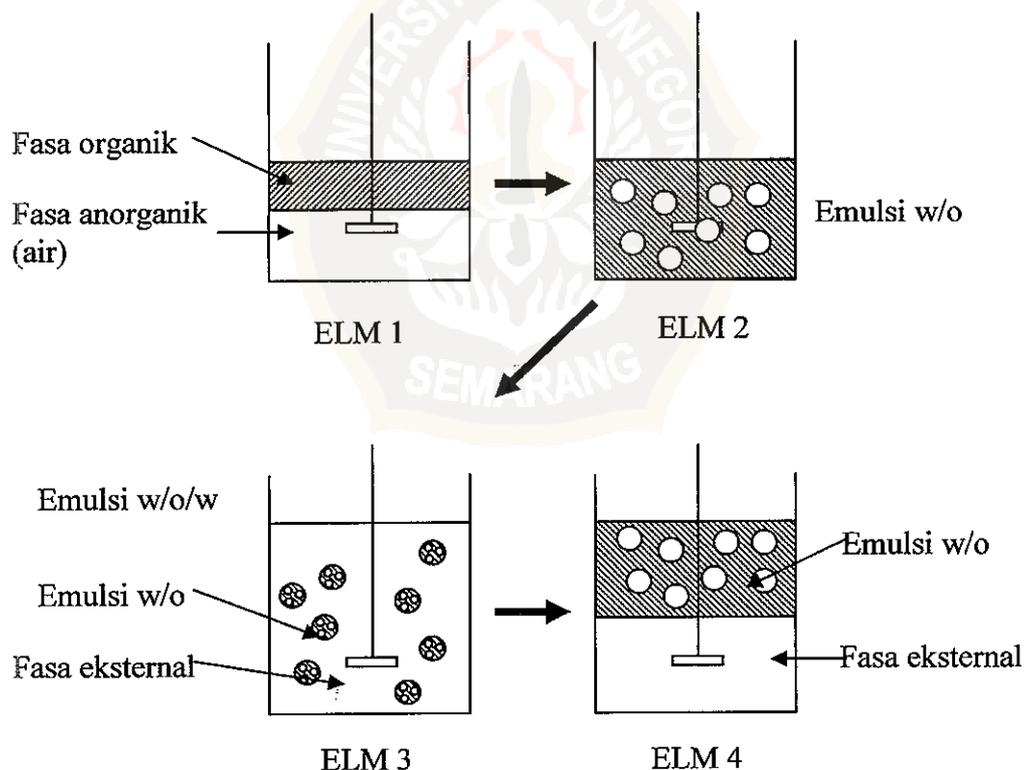


Gambar 2.2: Skema sederhana konfigurasi SLM (Kurniasih, 2001)

3. Membran Cair Emulsi (*Emulsion Liquid Membranes*, ELM).

Membran cair emulsi dibuat dengan membentuk emulsi dari dua fasa cair yang tidak saling campur (ELM 1 dan ELM 2) dan kemudian emulsi yang terbentuk didispersikan ke fasa eksternal (ELM 3). Ada dua jenis tipe emulsi yaitu emulsi air dalam minyak (w/o) dan emulsi minyak dalam air (o/w). Jika emulsi tipe w/o didispersikan ke fasa air dan emulsi tipe o/w didispersikan ke fasa minyak akan didapat emulsi w/o/w yaitu air-minyak-air dan emulsi o/w/o yaitu minyak-air-minyak (ELM 3). Dalam sistem w/o/w fasa minyak berfungsi sebagai fasa membran cair yang memisahkan fasa eksternal dan internal. Biasanya ke dalam fasa membran tersebut ditambahkan suatu zat pengompleks yang berfungsi untuk menarik ion-ion logam dari fasa eksternal ke fasa internal. Sedangkan ke dalam fasa internal biasanya ditambahkan

suatu zat yang berfungsi untuk memudahkan penarikan ion-ion logam tersebut. Setelah terjadi proses transpor spesies yang dipisahkan, emulsi dan fasa eksternal dipisahkan dengan pendiaman (ELM 4), kemudian emulsi dipecah untuk mendapatkan kembali fasa internal yang telah kaya dengan spesies yang dipisahkan. Masalah utama dalam membran cair emulsi adalah kestabilan emulsi. Emulsi harus dibuat sestabil mungkin terhadap pengadukan selama proses pemisahan, namun juga harus mudah dipecah untuk mendapatkan kembali fasa internalnya. Untuk menjaga kestabilan emulsi ditambahkan surfaktan dalam proses pembuatannya (Bartsch and Way, 1996).



Gambar 2.3: Skema sederhana ELM (Kurniasih, 2001)

2.2 Emulsi

Pembentukan emulsi merupakan langkah penting dalam teknik emulsi membran cair karena butiran emulsi dalam teknik tersebut berfungsi sebagai membran yang mempunyai luas permukaan yang besar dan jarak difusi pendek (secara mikroskopis tetesan emulsi berdiameter 0,1–100 μm) sehingga sangat potensial untuk digunakan dalam pemisahan (Bartsch and Way, 1996).

Emulsi mengandung 2 fasa cair yang tidak bercampur atau hanya bercampur sedikit sekali. Proses pembentukan emulsi dapat terjadi dengan memberikan energi mekanik. Emulsi dapat disiapkan dalam bejana berpengaduk dimana emulsi yang dihasilkan mempunyai tetesan yang lebih besar (Bartsch and Way, 1996).

Sebagai contoh jika minyak dituangkan ke dalam wadah yang berisi air, atau sebaliknya, kemudian dilakukan pengadukan maka akan terbentuk campuran yang tidak bening. Campuran tersebut terdiri atas butiran-butiran cairan yang tersebar di seluruh air. Sistem ini disebut emulsi dan setelah beberapa saat akan kembali memisah jika tidak ada zat ketiga yang dapat menstabilkan sistem tersebut.

Zat pengemulsi adalah bahan yang dapat menurunkan tegangan permukaan antara dua fasa yang dalam keadaan normal tidak saling melarutkan, sehingga menjadi bercampur dan menghasilkan emulsi. Istilah lainnya yaitu surfaktan/bahan aktif permukaan juga sering dipakai. Zat pengemulsi bekerja dengan membentuk film yang teradsorpsi pada antarmuka butiran terdispersi dan medium pendispersi. Bagian polar surfaktan berada dalam air sedangkan bagian

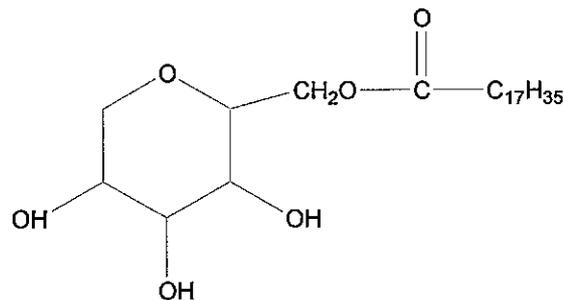
nonpolarnya berada dalam minyak sehingga film yang teradsorpsi tersebut akan menurunkan tegangan antarmuka sampai bernilai nol sehingga pengemulsian akan terjadi secara spontan dan dengan sendirinya akan mengurang jumlah tenaga mekanik yang diperlukan untuk memecah fasa dalam menjadi butiran-butiran terdispersi (Castellan, 1983).

Secara struktural zat pengemulsi bersifat amfilik yang memiliki sisi hidrofilik dan lipofilik. Bagian yang hidrofilik dapat berupa gugus-gugus polar sedangkan bagian yang lipofilik tersusun dari hidrokarbon yang bercabang, lurus ataupun siklis (gugus nonpolar). Pada antarmuka emulsi w/o molekul-molekul surfaktan tersusun sedemikian rupa dengan orientasi bagian yang polar berada pada fasa air dan bagian nonpolar pada fasa minyak. Surfaktan ini selalu larut dalam fasa pendispersi daripada fasa terdispersi (Bartsch and Way, 1996).

Menurut Clayton (Santoso, 2000) beberapa persyaratan zat pengemulsi antara lain:

1. Dapat menurunkan tegangan antarmuka.
2. Dapat teradsorpsi dengan cepat ke sekeliling butiran teradsorpsi tanpa terjadi koagulasi/koalesen.
3. Struktur molekul bersifat amfilik.
4. Dapat terlarut dalam fasa kontinu sehingga teradsorpsi di sekeliling butiran-butiran emulsi.
5. Mempunyai daya pengemulsi yang besar dengan konsentrasi kecil.

Surfaktan yang digunakan dalam penelitian ini adalah SPAN-80. senyawa ini memiliki dua gugus yang terpisah, yaitu gugus alkil yang nonpolar dan gugus hidroksil yang polar.



Gambar 2.4: Struktur SPAN-80

Berdasarkan struktur tersebut molekul surfaktan berorientasi ke arah dua fasa yang tidak saling bercampur. Ujung nonpolar berinteraksi dengan fasa organik dan ujung polar berinteraksi dengan fasa air.

2.3 Senyawa Pembawa

Senyawa pembawa sebagai fasilitator merupakan hal penentu dalam kinerja pemisahan senyawa dari fasa umpan agar laju pengambilan kembali dapat dipercepat dan mempunyai selektifitas tinggi. Fungsi pembawa secara umum adalah sebagai ekstraktan, pengompleks dan penukar ion (Bartsch, 1996). Senyawa pembawa yang baik adalah yang mempunyai kemampuan ekstraksi yang tinggi melalui pembentukan kompleks yang stabil di dalam membran (fluxnya tinggi), mempunyai selektivitas pemisahan yang tinggi terhadap spesies tertentu, serta memiliki solubilitas dan koefisien difusi yang baik dalam pelarut organik

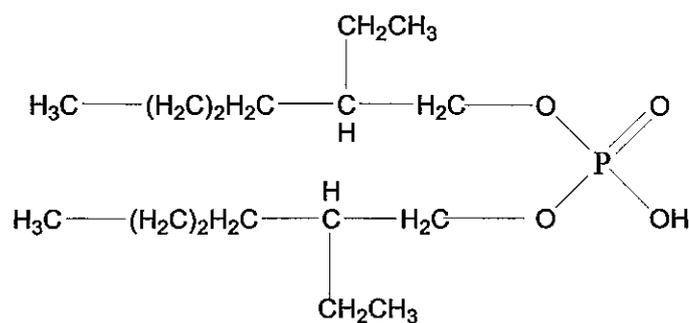
(membran) yang sesuai dan dapat dipakai dalam jumlah yang relatif sedikit (Bartsch and Way, 1996).

Dalam penelitian ini digunakan gabungan dua senyawa pembawa yaitu tributilfosfat (TBP) dan asam di-2-etilheksilfosfat (D2EHPA). Penggunaan gabungan dua pembawa ini diharapkan dapat memberikan efek sinergis yang akan meningkatkan laju transfer Ag dan meningkatkan selektivitasnya. Efek sinergis dihasilkan apabila salah satu pembawa yaitu asam D2EHPA menetralkan muatan positif ion logam dan pembawa lainnya yaitu TBP yang netral dapat mensolvasi kompleks yang terbentuk (De, 1970).

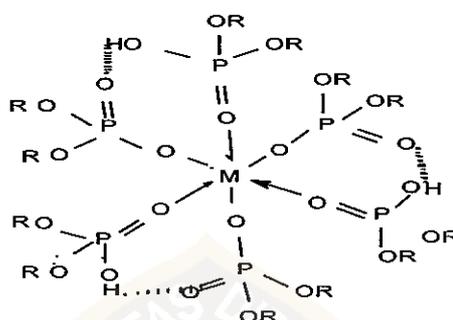
Molekul TBP dan D2EHPA masing-masing mempunyai gugus fosfat dan pada D2EHPA juga terdapat gugus hidroksil. Saat pembentukan kompleks ion logam akan menggantikan atom H dari gugus hidroksil pada D2EHPA dan gugus fosfatnya membentuk ikatan koordinasi dengan dengan ion logam (Kurniasih, 2001).

2.3.1 Asam Di-2-Etilheksilfosfat

Asam di-2-etilheksilfosfat (Di-2-ethyl hexyl phosphoric acid, D2EHPA) berupa cairan yang kental dengan berat jenis $0,975 \text{ g/cm}^3$ pada 20°C , sedikit larut dalam pelarut organik dan dalam pelarut organik yang sesuai berada dalam bentuk dimer melalui pembentukan ikatan hidrogen intermolekuler dengan konstanta dimerisasi 4,47. Saat pembentukan kompleks dengan ion logam, dimer tersebut akan memutuskan salah satu ikatan hidrogennya dan digantikan oleh ion logam (De, 1970).

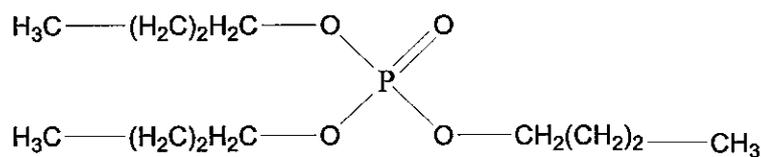


Gambar 2.5: Struktur D2EHPA (Kurniasih, 2001)

Gambar 2.6: Ikatan D2EHPA dengan logam M^{3+} (Djunaidi, 2000)

2.3.2 Tributylfosfat

Tributylfosfat (tributyl phosphate, TBP) merupakan suatu senyawa organofosfor netral yang tidak terionisasi, dapat bercampur dalam segala perbandingan dengan pelarut organik tapi hampir tak larut dalam air, kelarutan akan hilang dengan adanya garam yang terlarut dalam air. TBP tahan terhadap basa, asam, perubahan temperatur, dan radiasi. TBP cenderung untuk berada dalam bentuk hidrat dengan mengikat satu molekul air (De, 1970).



Gambar 2.7: Struktur TBP (Kurniasih, 2001)

2.3.3 Pembawa Sinergi

Istilah sinergi pertama kali diungkapkan oleh Blake dkk pada tahun 1958 dalam laporannya, ketika dialkil hidrogen fosfat $(RO)_2POOH$ digunakan bersama dengan reagen organofosfor netral tertentu seperti TBP, kemampuan ekstraksi dari campuran keduanya melebihi jumlah dari kemampuan ekstraksi masing-masing komponen. Fenomena saling memperkuat dari campuran dua pembawa ini disebut sebagai efek sinergi dan campuran pembawa yang menghasilkan efek sinergi dikenal sebagai pembawa sinergi (De, 1970).

2.4 Logam Perak

Perak dengan lambang Ag adalah unsur logam yang berwarna putih, dapat ditempa dan liat, berkerapatan tinggi ($10,5 \text{ g/mL}^{-1}$) dan melebur pada $960,50^\circ\text{C}$, di dalam susunan berkala modern terletak pada golongan IB dan termasuk salah satu logam berat.

Perak tidak larut dalam asam klorida, asam sulfat encer (1 M) atau asam nitrat encer (2 M), tetapi larut dalam asam nitrat yang lebih pekat (8 M). Pelarutan dengan asam nitrat 8 M menyebabkan perak teroksidasi menjadi ion:



(Svehla, 1990)

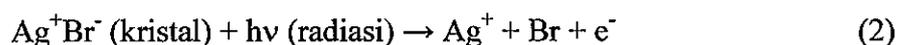
Proses pelarutan perak dengan asam nitrat pekat seperti di atas menghasilkan garam perak nitrat yang merupakan bahan dasar dalam pembuatan AgBr, yaitu

bahan yang terutama dipakai dalam industri pembuatan film dan kertas foto (70%). Disamping itu AgBr juga digunakan sebagai bahan dasar pada industri cermin, cat rambut, tinta, dan penyepuhan logam.

Beberapa hasil penelitian oleh Cough dkk (Santoso, 2000) mengenai toksisitas perak terhadap tumbuhan, hewan, dan manusia adalah sebagai berikut : dosis 10^{-4} - 10^{-5} M AgNO₃ adalah dosis *lethal* bagi semak, dosis 0,0098 µg/mL *lethal* bagi tanaman jagung, perairan yang mengandung 0,0001 µg/mL AgNO₃ akan mematikan ikan yang hidup didalamnya. Toksisitas perak terhadap manusia tergolong cukup berbahaya dengan dosis *letal* bervariasi dari 3,5-35 gram untuk manusia dewasa (Fung, 1996).

2.5 Limbah Cuci/Cetak Foto

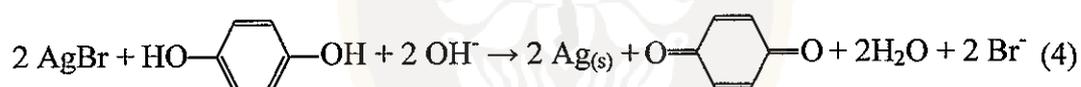
Film dan kertas foto mengandung kristal-kristal kecil (biasa disebut butiran-butiran, *grains*) garam perak halida seperti AgBr. *Grains* tersebut tersuspensi dalam matriks gelatin menghasilkan dispersi gelatin, yang secara awam disebut “emulsi”. Gelatin AgBr tersebut sifatnya peka terhadap cahaya. Saat cahaya atau radiasi dengan panjang gelombang yang sesuai mengenai AgBr, terjadilah serangkaian reaksi yang menghasilkan perak bebas dalam *grain*. Mula-mula atom Br bebas terbentuk ketika ion Br⁻ menyerap foton:



Ion Ag^+ kemudian bergabung dengan elektron menghasilkan atom Ag:



Perak bebas yang terbentuk dari *grains* perak halida yang terpapar cahaya menghasilkan gambar samar-samar (*latent image*) yang selanjutnya dipertegas pada tahap pengembangan gambar (*development*). Ketika film yang telah terpapar dimasukkan ke larutan pengembang (*developer*, biasa digunakan hydroquinon, metol, atau phehidone), *grains* yang mengandung inti perak tereduksi lebih cepat daripada *grains* yang tidak berisi inti perak (inti perak bertindak seperti katalis dan mensensitifkan perak halida yang di sekitarnya). Semakin banyak inti perak di dalam *grain* semakin cepat reaksinya dengan pengembang dan gambar yang dihasilkan semakin gelap. Reaksi dengan larutan pengembang:

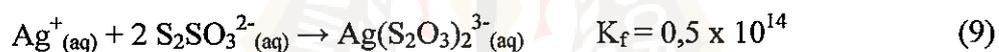


Reaksi tersebut terjadi dalam media basa, menggunakan natrium sulfid. Selanjutnya untuk mencegah terjadinya pengembangan yang berlebihan, film dicuci dengan asam lemah (asam asetat) atau bisa juga dengan akuades. Kemudian untuk menghilangkan perak halida yang tidak terpapar (dengan demikian tidak ter-*develop*), film dicelupkan ke larutan natrium tiosulfat (Acifix). Tahap ini dikenal sebagai proses *fixing* dan larutannya disebut sebagai *fixer*.

Perak halida, AgBr, yang tidak terpapar bereaksi dengan natrium tiosulfat menghasilkan kompleks $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ menurut persamaan reaksi:



Larutnya AgBr pada tahap *fixing* dengan larutan natrium tiosulfat secara teoritis dapat dilihat dari perbandingan konstanta pembentukan senyawa masing-masing.



Karena konstanta pembentukan senyawa kompleks peraktiosulfat lebih besar dibandingkan konstanta pembentukan AgBr, maka AgBr dapat terlarut dalam larutan natrium tiosulfat. Proses yang sama juga dilakukan untuk mencetak foto dari film negatif. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa limbah cuci/cetak foto yang paling banyak mengandung perak adalah acifix (larutan fixer) dan matrixnya mengandung antara lain: peraktiosulfat, natrium tiosulfat, ion-ion Na^+ dan Br^- (Santoso, 2000, Orna, 1998, Mees, 1996, Anonim, 1977).