

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Surfaktan

Surfaktan adalah zat yang dapat teradsorpsi pada antarmuka suatu sistem dalam konsentrasi yang rendah dan mengubah tegangan antarmuka sistem tersebut. Surfaktan digunakan sebagai pembersih dengan menggunakan air. Detergen sebagai contoh dalam hal tersebut. Detergen sebagai zat pengemulsi yang menekan dan memecah lapisan film pada kotoran serta membantu mengangkat kotoran dari kain. Emulsi antara minyak dan air akan terbentuk melalui jembatan antarmuka antara air dan minyak (Rosen, 1978; Fessenden, 1999).

Struktur surfaktan yang demikian menyebabkan surfaktan mudah teradsorpsi pada permukaan suatu sistem dan menyebabkan turunnya energi bebas permukaan sistem tersebut (Rosen, 1978). Berdasarkan pada sifat gugus hidrofilnya surfaktan dapat diklasifikasikan sebagai berikut:

- a) Surfaktan anionik yaitu surfaktan yang memiliki gugus hidrofilik bermuatan negatif.
- b) Surfaktan kationik yaitu surfaktan yang memiliki gugus hidrofilik bermuatan positif.
- c) Surfaktan zwiterionik yaitu surfaktan yang memiliki gugus hidrofilik mengandung muatan positif dan negatif.

- d) Surfaktan nonionik yaitu surfaktan yang memiliki gugus hidrofil tidak mengandung muatan ion (Rosen, 1978). Contoh dari jenis surfaktan sebagaimana tersebut diatas dalam bentuk tabel disajikan pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Jenis dan contoh gugus hidrofil pada surfaktan

Jenis gugus hidrofilik	Contoh
Anionik	RCOO^-Na^+ (sabun) dan $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_4^-\text{Na}^+$
Kationik	$\text{RNH}_3^+\text{Cl}^-$ dan $\text{RN}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$
Zwiterionik	$\text{R}^+\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ dan $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$
Nonionik	$\text{RCOOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$ dan $\text{RC}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_x$

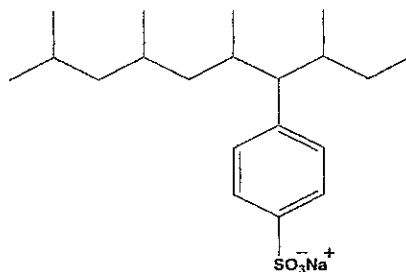
Secara umum sifat-sifat yang dimiliki surfaktan sebagai berikut:

- Mempunyai konsentrasi lebih besar pada fase permukaan.
- Menurunkan tegangan permukaan.
- Larutan surfaktan bersifat koloid.
- Memiliki daya busa dan emulsi.
- Berpengaruh pada proses pembasahan.
- Dapat melarutkan zat organik.
- Memiliki sifat detergensi.

2.2 Alkil Benzen Sulfonat (ABS) dan Linear Alkil Benzen Sulfonat (LAS)

Detergen buatan (*syntetic detergents*) memiliki kemampuan daya cuci yang sangat baik dan tetap dapat bermanfaat pada kondisi air yang mengandung ion seperti ion kalsium dan ion magnesium. Sejak akhir tahun 1960 sebagian

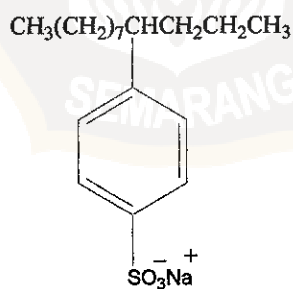
besar detergen menggunakan ABS yang dibuat dengan sulfonasi dari turunan alkil benzen. Rumus ABS dapat diamati pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1. Struktur ABS bercabang.

ABS dengan rantai yang bercabang memiliki kekurangan tidak bisa diuraikan oleh bakteri. Namun demikian sebagian besar masyarakat masih menggunakan ABS sebagai bahan pencuci pada skala rumah tangga.

Efek terhadap lingkungan yang membahayakan itulah yang menyebabkan adanya upaya penggantian ABS dengan senyawa yang lebih ramah lingkungan yaitu dengan ABS tanpa cabang (LAS). Sifat dari LAS yang menonjol adalah dapat diuraikan oleh bakteri. Rumus LAS dapat diamati pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2. Struktur LAS.

Sifat LAS tersebut dikarenakan hanya terdapat satu atom karbon tersier dan tidak adanya percabangan dalam senyawa sehingga senyawa LAS bersifat

biodegradable. Pada detergen yang diperdagangkan biasanya mengandung surfaktan 10%-30%. Beberapa detergen mengandung polyphospat yang dibubuhkan dalam kalsium kompleks dan berfungsi sebagai pembusa (Cross, 1998).

2.3 Metode Pemisahan Adsorpsi Gelembung (Sublasi)

Sublasi adalah sebuah proses yang digunakan untuk memindahkan surfaktan dari larutan dan menghasilkan senyawa padat yang selanjutnya dianalisa. Penggunaan sublasi sebagai metode pemisahan dikarenakan metode sublasi relatif sederhana, mampu mengisolasi semua jenis surfaktan dari fase cairnya, dan didapatkan sisa sublasi yang relatif bebas dari bahan-bahan yang mengandung surfaktan (Kim, et al., 2003; Clester, 1989). Metode sublasi merupakan gabungan antara metode flotasi dan metode ekstraksi (Kim, et al., 2002).

Proses sublasi dilakukan dengan membuat gelembung-gelembung yang dilewatkan melalui tabung yang berisi larutan surfaktan dan ditambahkan etil asetat yang berada pada lapisan atas karena berat jenis yang lebih kecil dari pada air dan sifatnya yang semipolar. Gelembung-gelembung gas yang melewati sampel akan membawa surfaktan karena adanya adsorpsi surfaktan pada antarmuka gas-cair dan akan membawa surfaktan ke atas sampai akhirnya pecah pada fase etil asetat dan surfaktan larut pada fase tersebut. Pemisahan surfaktan dengan cara penguapan etil asetat sehingga didapat surfaktan sebagai residu (Clester, 1989; Zahara, 1998). Skema alat sublasi tersaji dalam Gambar 3.1 pada halaman 18.

2.4 Mekanisme Adsorpsi Surfaktan Anionik

Distribusi muatan elektrolitik pada suatu antarmuka tidak sama pada dua fasenya, yang akan berdampak pada terbentuknya suatu potensial yang disebut sebagai lapisan elektrik. Prinsip gaya intermolekul yang berhubungan dengan adsorpsi adalah gaya London Van der Waals. Sedangkan adsorpsi fisik biasanya berlangsung dengan cepat dan pada temperatur yang rendah (Kosla, 1988). Mekanisme penyerapan pada permukaan surfaktan anionik mengikuti mekanisme sebagai berikut:

a) Pertukaran ion.

Pada mekanisme tersebut melibatkan penggantian *counter ion* yang terserap pada substrat oleh surfaktan dengan jumlah muatan yang sama.

b) Pasangan ion.

Pada mekanisme tersebut adsorpsi ion surfaktan dari larutan ke dalam substrat langsung pada posisi yang tidak ditempati oleh *counter ion*.

c) Ikatan hidrogen.

Adanya ikatan hidrogen antara substrat dengan surfaktan menyebabkan terjadinya adsorpsi oleh surfaktan.

d) Adsorpsi karena gaya dispersi.

Terjadi melalui gaya dispersi London Van der Waals antara surfaktan dan adsorbat.

e) Ikatan hidrofob.

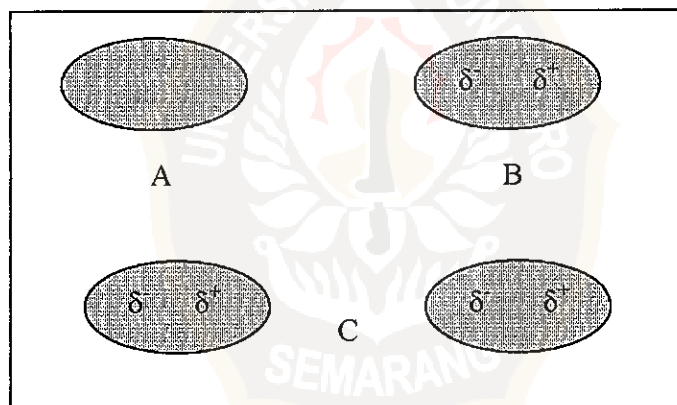
Terjadi antara ujung hidrofob surfaktan dengan substrat yang bersifat nonpolar.

f) Polarisasi elektron π .

Terjadi bila adsorbat mengandung inti aromatik yang kaya elektron dan adsorben bermuatan positif yang kuat (Rosen, 1978).

2.5 Gaya Van der Waals

Gaya Van der Waals terdapat pada antar molekul dengan besar dan jarak tertentu dimana telah terjadi kesetimbangan gaya tolak dan gaya tarik. Gaya Van der Waals yang berupa gaya dispersi London timbul akibat adanya dipol sesaat pada atom atau molekul. Pada saat tertentu diantara atom atau molekul terjadi tabrakan yang berakibat adanya polarisasi, awan elektronnya terganggu, sehingga terbentuk dipol sesaat.



Gambar 2.3. Dispersi London antar molekul

Pada keadaan normal (gambar A) spesies nonpolar mempunyai sebaran muatan yang merata. Sedangkan pada keadaan (B), pertukaran muatan elektron menghasilkan dwikutup sesaat, dengan muatan δ^- dan δ^+ . Pada kondisi (C), dwikutup terimbas. Dwikutup sesaat sebelah kiri mengimbas pemisahan muatan

pada dwikutup sebelah kanan. Hasilnya adalah interaksi dwikutup sehingga dwikutup-dwikutup tersebut tertarik satu sama lain.

Gaya dispersi bergantung pada keadaan:

a) Elektron-elektron yang terdapat dalam atom atau molekul.

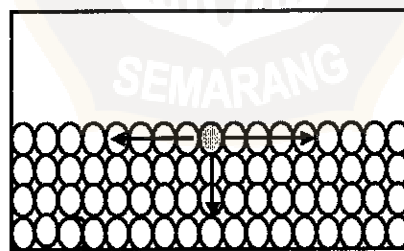
Makin besar jari-jari atom atau molekul maka makin besar pula jumlah elektron. Makin besar jumlah elektron makin jauh pula jarak antara inti dengan elektron, sehingga awan elektron terpolarisasi dengan mudah dan gaya dispersi tinggi.

b) Bentuk molekul.

Pada molekul yang berbentuk bulat lebih sulit terdispersi dari pada molekul yang berbentuk lonjong atau oval (Syarifuddin, 1994).

2.6 Tegangan Permukaan

Molekul didalam suatu cairan akan ditarik dengan kekuatan yang sama pada semua arah. Sedangkan molekul permukaan hanya akan tertarik pada bagian bawah dan samping saja.



Gambar 2.4. Gaya pada permukaan cairan

Permukaan zat cair cenderung untuk mendapatkan luas permukaan yang sekecil mungkin akibat gaya tarik molekul air yang ada di dalam larutan, sehingga

tegangan permukaan adalah gaya dalam dyne yang diperlukan untuk menambah luas permukaan secara isothermal (Shaw, 1978; Tripler, 1998).

Pengukuran tegangan permukaan dapat dilakukan dengan menggunakan seperangkat alat sebagaimana dalam Gambar 3.2 dengan perhitungan sebagai berikut:

$$P = \gamma_1 g h_1 + P_B = 2\gamma/R + \gamma_2 g h_2 + P_B \quad (1)$$

Perhitungan diatas adalah perhitungan dalam keadaan stimbang, yaitu keadaan pada tekanan (P) sama dengan tekanan di dalam manometer yaitu tekanan hidrostatik ($\gamma_1 g h_1$), dan tekanan udara (P_B) (Sears, 1991). Tekanan P akan maksimum pada R minimum, artinya jika R sama dengan r, maka diperoleh persamaan tegangan permukaan air sebagai berikut:

$$\gamma = 1/2 r g (\Delta_1 h_1 - \Delta_2 h_2) \quad (2)$$

dan pada sabun sebagai berikut:

$$\gamma = 1/4 r g (\Delta_1 h_1 - \Delta_2 h_2) \quad (3)$$

Keterangan:

r = jari-jari kapiler (cm)

g = gaya gravitasi (cm^2/s)

Δ_1 = berat jenis cairan dalam manometer (g/mL)

Δ_2 = berat jenis cairan sampel (g/mL)

P = tekanan diluar manometer

P_B = tekanan dalam manometer

H_1 = selisih tinggi zat cair dalam pipa kapiler (cm)

H_2 = selisih tinggi zat cair dalam manometer (cm) (Sears, 1991).

2.7 Penurunan Tegangan Permukaan oleh Surfaktan.

Surfaktan dan zat aktif permukaan merupakan spesies yang aktif pada antarmuka antara dua fase, seperti antarmuka antara fase hidrofil dan hidrofob. Surfaktan berakumulasi pada antarmuka dan mengubah tegangan permukaan (Atkins, 1997). Kelebihan permukaan (Γ) dinyatakan sebagai kuantitas per satuan luas permukaan dapat dirumuskan:

$$\Gamma_J = \frac{n_J(\sigma)}{\sigma} \quad (4)$$

kuantitas komponen J pada permukaan, $n_J(\sigma)$ dan Γ_J dapat bernilai positif (akumulasi dari komponen J pada antarmuka) atau negatif (kekurangan pada permukaan).

Persamaan tegangan permukaan Gibbs

$$d\gamma = -\sum_J \Gamma_J d\mu_J \quad (5)$$

yang menghubungkan perubahan tegangan permukaan ($d\gamma$) dengan potensial kimia zat (μ) yang ada.

Dari persamaan (5) dapat diturunkan menjadi persamaan Gibbs untuk surfaktan σ yang terdistribusi di antara kedua fase sistem, dengan membuat pendekatan bahwa fase minyak dan air terpisah oleh permukaan yang datar secara geometri. Ini menunjukkan bahwa hanya surfaktanlah yang berakumulasi pada permukaan, sehingga Γ_{minyak} dan Γ_{air} nol. Maka persamaan Gibbs menjadi

$$d\gamma = -\Gamma_s d\mu_s \quad (6)$$

Untuk larutan encer.

$$d\mu_s = RTd\ln c \quad (7)$$

dengan c merupakan konsentrasi surfaktan. Dengan demikian, maka

$$d\gamma = \frac{-RT\Gamma_s dc}{c} \quad (8)$$

pada temperatur konstan, atau

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial c}\right)_T = \frac{-RT\Gamma_s}{c} \quad (9)$$

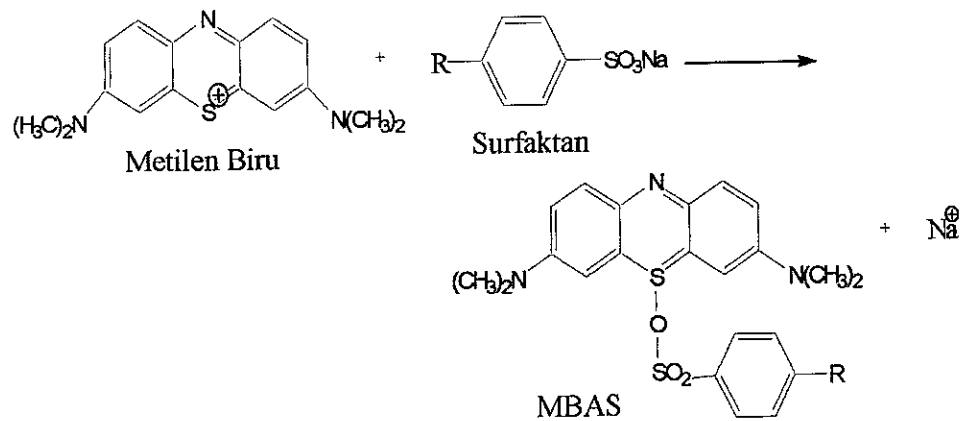
Jika surfaktan berakumulasi pada antarmuka, maka kelebihan permukaannya positif dan persamaan (9) menunjukkan bahwa $(\delta\gamma/\delta c)_T$ negatif. Jadi, tegangan permukaan berkurang jika zat terlarut berakumulasi pada permukaan. Sebaliknya, jika ketergantungan γ pada konsentrasi diketahui, maka kelebihan permukaan dapat diramalkan. Ramalan itu sudah diuji dengan prosedur sederhana dengan mengiris lapisan tipis permukaan larutan dan menganalisis komponennya (Atkins, 1997).

2.8 Metode Bahan Aktif Metilen Biru (MBAS)

Metode MBAS adalah metode bahan aktif metilen biru yang bekerja berdasarkan pada pembentukan pasangan ion antara surfaktan dan metilen biru. Campuran antara surfaktan dengan metilen biru akan menghasilkan suatu pasangan ion yang bersifat hidrofobik yang mudah diekstrak dengan kloroform.

Intensitas warna biru adalah gambaran dari kadar surfaktan yang diukur dengan spektrofotometer. Konsentrasi hasil dari metode tersebut disebut konsentrasi MBAS yang dapat ditentukan dengan pembuatan kurva kalibrasi

(Hummel, 1962). Reaksi antara surfaktan dengan metilen biru dapat diamati pada Gambar 2.5.



Gambar 2.5. Pembentukan pasangan ion metilen biru dengan surfaktan.

