BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Detergen

Detergen berasal dari bahasa latin "detere" yang berarti membersihkan. Detergen sendiri diartikan sebagai bahan pencuci, sedangkan dalam kehdupan sehari-hari yang dimaksud dengan detergen adalah detergen sintetik selain sabun (Malik, 1975).

Struktur detergen mempunyai 2 bagian yaitu gugus hidrofobik dan gugus hidrofilik. Detergen mempunyai rumus kimia yang hampir mirip dengan sabun. Gugus COO^- pada sabun diganti dengan gugus $-OSO_3^{2-}$ atau $-SO_3^{2-}$ sedangkan R adalah gugus alkil (Malik, 1975).

Detergen sintetik mempunyai kelebihan dibanding dengan sabun yaitu lebih mudah larut dalam air dan tidak mengendap dalam air sadah.

Penyusun detergen antara lain

a. Zat aktif permukaan (surfaktan)

   Contoh: Alkil benzena sulfonat (ABS), $RC_6H_4SO_3^-$.

b. Zat pembangun

   Contoh: Natrium tripol phospat, Natrium silikat, Natrium karbonat.

c. Zat aditif

   Contoh: Carboxyl Methil Cellulosa (CMC), pemutih, parfum.

   Kesemua bahan tersebut saling mendukung untuk keberhasilan suatu proses detergensi.

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

Zat pembangun digunakan untuk memperbaiki sifat dari detergen yaitu memperkuat daya bersihnya, sedangkan zat aditif untuk memperbaiki kualitas dan menambah daya tarik konsumen. Zat pembangun menempati porsi yang paling besar yaitu berkisar antara 70%-80%, surfaktan 20%-30% sedangkan zat aditif relatif kecil (Malik, 1975).

2.2 Surfaktan

Bahan aktif permukaan atau surfaktan merupakan bahan yang pada konsentrasi rendah dalam suatu sistem mempunyai sifat terserap di atas permukaan (*surface*) atau antar permukaan (*interface*) dari sistem dan mengubah energi bebas permukaan atau antar permukaan (Rosen, 1978).

Surfaktan dapat digunakan sebagai pembersih dengan menggunakan air. Detergen dapat sebagai contoh dalam hal ini. Detergen sebagai zat pengemulsi yang dapat menurunkan daya tarik kotoran dan substrat sehingga dapat membantu mengangkat kotoran dari kain (Rosen, 1978).

Berdasarkan pada sifat gugus hidrofilnya surfaktan dapat diklasifikasikan sebagai berikut:

a. Surfaktan anionik, yaitu surfaktan yang memiliki gugus hidrofilik bermuatan negatif.

   Contoh: $RCOO^-Na^+$ (sabun), $RC_6H_4SO_3^-Na^+$(ABS)

b. Surfaktan kationik, yaitu surfaktan yang memiliki gugus hidrofilik bermuatan positif.

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

Contoh: $RNH_3^+Cl^-$ (garam amin rantai panjang), $RN(CH_3)_3^+Cl^-$ (amonium klorida kuartener).

c. Surfaktan zwiterionik, yaitu surfaktan yang memiliki gugus hidrofilik mengandung muatan positif dan negatif.

Contoh: $R^+NH_2CH_2COO^-$ (asam amino rantai panjang), $RN^+(CH_3)_2CH_2CH_2SO_3^-$ (sulfobetain).

d. Surfaktan nonionik yaitu surfaktan yang memiliki gugus hidrofil tidak mengandung muatan ion.

Contoh: $RCOOCH_2CHOHCH_2OH$ (monogliserid rantai panjang), $RC_6H_4(OC_2H_4)_x$ (pokoksi etilen alkil fenil) (Rosen, 1978).

2.3 Ciri-ciri Umum dan Perilaku Surfaktan

Surfaktan dapat digunakan dalam berbagai produk seperti sabun, detergen, bahan pengemulsi maupun bahan pendispersi.

Zat aktif permukaan atau surfaktan adalah zat yang cenderung mempunyai konsentrasi lebih besar pada permukaan daripada di dalam larutan dan dapat menurunkan tegangan permukaan dari larutan tersebut. Molekul-molekul pada permukaan cairan mempunyai energi potensial yang lebih tinggi daripada molekul-molekul yang ada di bagian dalamnya. Hal ini disebabkan karena interaksi antar molekul senyawa di bagian dalam lebih kuat daripada interaksi molekul-molekul pada permukaan dengan molekul-molekul gas di atasnya. Oleh karena itu, dibutuhkan kerja untuk membawa molekul dari bagian dalam ke permukaan (Rosen, 1978).

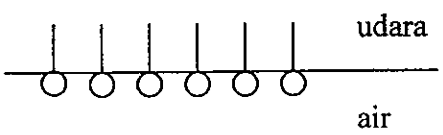
This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

Surfaktan mempunyai karakteristik struktur molekul yang terdiri dari bagian yang berinteraksi sangat lemah dengan pelarut, yang disebut bagian hidrofobik, dan bagian yang berinteraksi kuat dengan pelarut, yang disebut bagian hidrofilik. Sistem demikian dikenal dengan nama amfipatik (Rosen, 1978).

Apabila surfaktan terlarut dalam suatu pelarut, menyebabkan terjadinya perubahan 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 yang lebih besar pada permukaan. Bagian hidrofilik yang terlarut dalam air menghambat 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 (Rosen, 1978).

Orientasi surfaktan ditunjukkan:

Gambar 2.1 Simbol molekul surfaktan



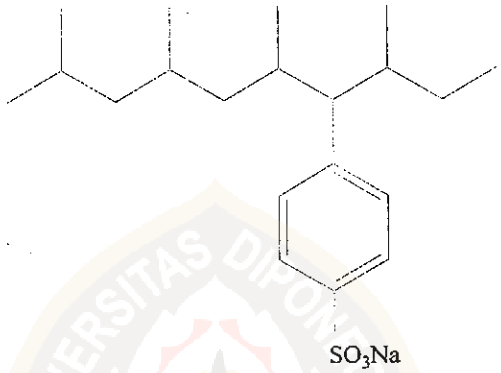
Gambar 2.2 Orientasi molekul surfaktan dalam air

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

2.4 Alkil Benzena Sulfonat (ABS)

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 sebagai bahan penyusunnya.

Rumus ABS dapat digambarkan sebagai berikut:



Gambar 2.3 Struktur ABS bercabang

ABS dengan rantai yang bercabang memiliki kekurangan sulit diuraikan oleh mikroorganisme (*anbiodegradable*). Namun demikian sebagian besar masyarakat masih menggunakan ABS sebagai bahan pencuci pada skala rumah tangga dikarenakan harganya yang relatif murah (Manahan, 1993).

2.5 Pemisahan Surfaktan dengan Metode Sublasi

Proses sublasi dapat mengisolasi semua jenis surfaktan dari fasa airnya dan diperoleh hasil yang relatif bebas dari senyawa-senyawa lain maupun pengotor.

Proses sublasi dilakukan dengan membuat gelembung-gelembung yang dilewatkan melalui tabung yang berisi larutan surfaktan dan ditambahkan etil asetat.

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

Etil asetat akan berada pada lapisan atas karena mempunyai berat jenis yang lebih kecil dari air dan sifatnya yang nonpolar. Gelembung-gelembung gas yang melewati sampel akan membawa surfaktan karena adanya adsorbsi surfaktan pada antar muka gas-cair dan akan membawa surfaktan ke atas sampai akhirnya pecah pada fasa etil asetat dan surfaktan larut pada fasa ini. Pemisahan surfaktan dapat dengan cara penguapan etil asetat sehingga didapatkan surfaktan sebagai residu (Clester, 1989).

2.6 Mekanisme Adsorbsi Surfaktan

Distribusi muatan elektrolitik pada suatu antar muka tidak sama pada dua fasanya, yang akan berdampak pada terbentuknya suatu potensial yang disebut sebagai lapisan ganda elektrik. Prinsip gaya intermolekul yang berhubungan dengan adsorbsi surfaktan adalah gaya London Van der Waals. Hasil adsorbsi melalui gaya London Van der Waals umumnya bersifat tidak stabil yang dapat disebabkan oleh penurunan tekanan gas maupun kenaikan temperatur. Jenis adsorbsi ini disebut adsorbsi fisik atau adsorbsi Van der Waals. Adsorbsi fisik biasanya berlangsung dengan cepat dan terjadi pada temperatur yang rendah (Khosla, 1988).

Mekanisme penyerapan pada permukaan surfaktan anionik mengikuti mekanisme sebagai berikut:

a. Pertukaran ion

Mekanisme pertukaran ion ini melibatkan penggantian *counter ion* yang terserap pada substrat oleh surfaktan dengan jumlah muatan yang sama.

b. Pasangan ion

Mekanisme pasangan ion melibatkan adsorbsi ion surfaktan dari larutan ke dalam substrat langsung pada posisi yang tidak ditempati oleh *counter ion.*

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

c. Ikatan hidrogen

Adsorbsi oleh surfaktan terjadi dengan adanya ikatan hidrogen antara substrat dengan surfaktan.

d. Adsorbsi karena gaya dispersi

Adsorbsi terjadi melalui gaya dispersi London-van der Waals antara adsorben dan adsorbat.

e. Ikatan hidrofob

Ikatan hidrofob terjadi antara ujung hidrofob surfaktan dengan adsorbat yang bersifat non polar.

f. Polarisasi elektron phi

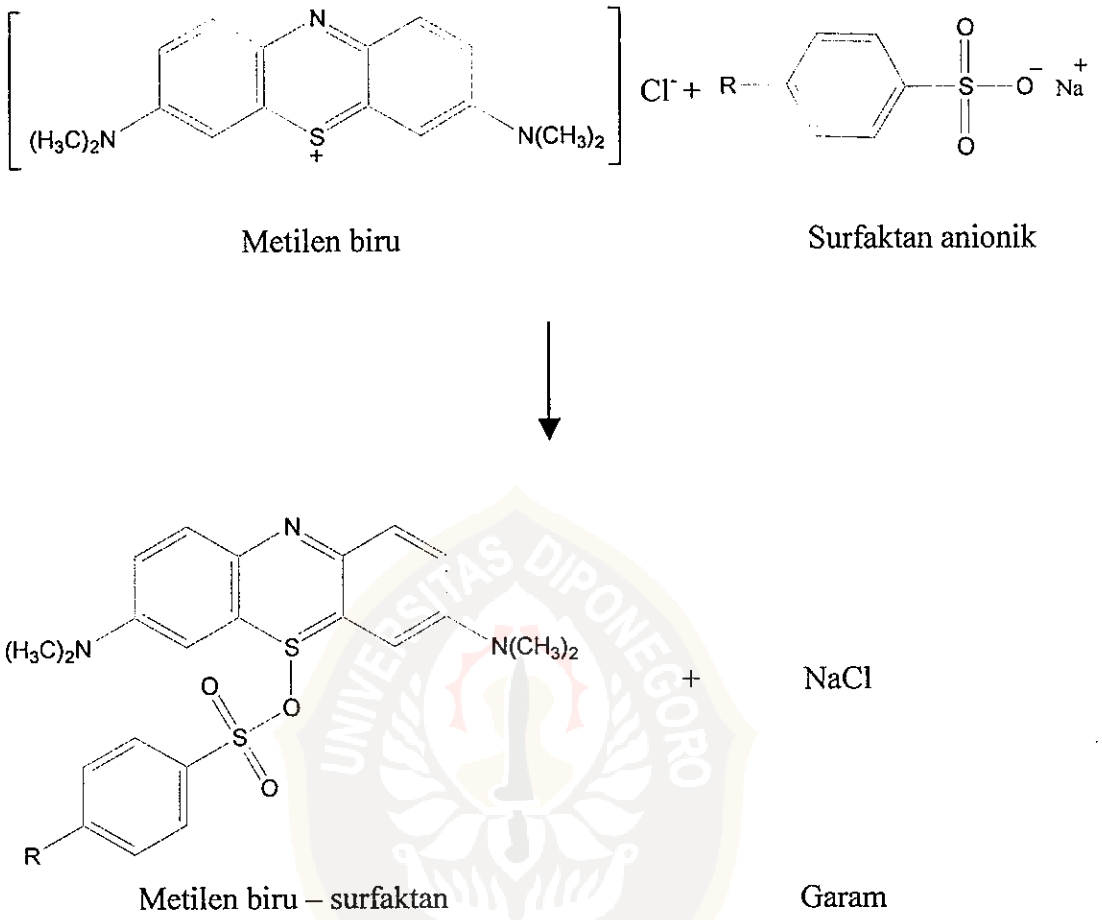
Adsorbsi yang terjadi antara adsorbat yang meiliki cincim aromatik dengan adsorben yang mempunyai situs aktif positif (Rosen, 1978).

2.7 Metode Bahan Akif Metilen Biru (*Methylene Blue Active Substance = MBAS*)

Metode MBAS ini dapat digunakan untuk memperkirakan kandungan surfaktan anionik (ABS) dalam larutan karena konsentrasi MBAS sebanding dengan konsentrasi ABS. Reaksi antara surfaktan anionik dengan metilen biru berupa pasangan ion yang bersifat hidrofobik yang dapat diekstrak dengan kloroform. Intensitas warna biru pada ekstrak kloroform diukur dengan spektrofotometer pada panjang gelombang adsorbsi 652 nm. Dengan menggunakan kurva kalibrasi, konsentrasi surfaktan pada sampel dapat diketahui. Konsentrasi surfaktan dinyatakan sebanding dengan konsentrasi MBAS (Hummel, 1962).

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

Reaksi pasangan ion antara surfaktan dengan metilen biru dapat digambarkan sebagai berikut:



Metilen biru — Surfaktan anionik

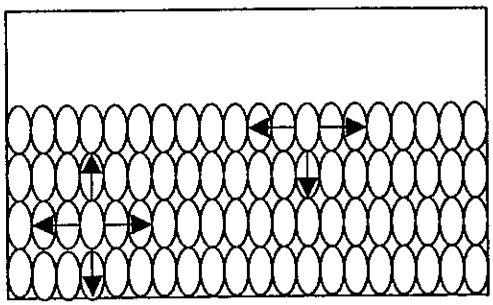
Metilen biru – surfaktan — Garam

Gambar 2.4 Pembentukan pasangan ion metilen biru dengan surfaktan

2.8 Tegangan Permukaan

Molekul dalam cairan akan ditarik dengan kekuatan yang sama pada semua arah. Sedangkan molekul pada permukaan cairan hanya akan ditarik dari sisi samping dan bawah

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)



Gambar 2. 5 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 perlu energi untuk membawa molekul dari dalam larutan ke permukaan. Besar kecilnya energi ini merupakan ukuran tegangan permukaan, dengan kata lain tegangan permukaan adalah gaya dalam dyne yang dibutuhkan untuk menambah luas permukaan secara isotermal. Pengukuran tegangan permukaan sebenarnya merupakan pengukuran terhadap energi bebas permukaan per satuan luas area dari batas di antara cairan tersebut dengan udara di atasnya (Shaw, 1980).

2.9 Penurunan Tegangan Permukaan oleh Surfaktan

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

Pada sistem dua fasa yang berbeda, surfaktan akan teradsorbsi pada antarmuka fasa. Interaksi melalui antarmuka ini adalah antara gugus hidrofilik

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

dengan gugus polar pada satu sisi dan antara gugus hidrofobik dengan gugus non polar pada sisi lain. Karena interaksi-interaksi ini lebih kuat daripada interaksi antara gugus polar dan nonpolar, maka tegangan antarmuka akan berkurang (Rosen, 1978)

Pengukuran tegangan permukaan pada penelitian ini menggunakan metode tekanan maksimum gelembung.

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

- tekanan hidrostatik = $\gamma_2 g h_2$
- tekanan udara = P_B
- selisih tegangan permukaan = $\frac{2\gamma}{R}$

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

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

Jadi, $P = \gamma_1 g h_1 + P_B = \frac{2\gamma}{R} + \gamma_2 g h_2 + P_B$ (1)

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

- untuk air

$$\gamma = \frac{1}{2} r g (\rho_1 h_1 - \rho_2 h_2) \quad (2)$$

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

- untuk larutan sabun

$$\gamma = \frac{1}{4} r\, g\, (\rho_1 h_1 - \rho_2 h_2) \qquad (3)$$

Dimana:

r = jari-jari kapiler (cm)

g = gaya gravitasi ($cm^2 s^{-1}$)

ρ_1 = berat jenis cairan dalam manometer ($g\ mL^{-1}$)

ρ_2 = berat jenis cairan sampel ($g\ mL^{-1}$)

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

h_2 = selisih tinggi permukaan zat cair dalam manometer (cm) (Sears, 1991).

2.10 Persamaan Isoterm Adsorbsi Gibbs

Persamaan Adsorbsi Gibbs secara umum dinyatakan: $d\gamma = -\Sigma_i \tau_i\, d\mu_i$

Dimana:

$d\gamma$ = perubahan tegangan permukaan

τ_i = konsentrasi berlebih pada permukaan

$d\mu_i$ = perubahan potensial kimia dari beberapa komponen dalam sistem pada kesetimbangan antarmuka fluida

maka, $d\mu_i = R\ T\ d\ln a_i$

Dimana:

a_i = aktivitas komponen

R = konstanta gas

T = temperatur

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

Sehingga,

$$d\gamma = -R\ T\ \Sigma_i\ \tau_i\ d\ln a_i$$

$$= -R\ T\ \Sigma_i\ \tau_i\ d\ln x_i\ f_i$$

$$= -R\ T\ \Sigma_i\ \tau_i\ d\ (\ln x_i + \ln f_i) \quad (4)$$

Untuk larutan yang terdiri dari pelarut dan satu zat terlarut maka persamaan menjadi:

$$d\gamma = -\ R\ T\ (\tau_1\ d\ln a_1 + \tau_2\ d\ln a_2) \quad (5)$$

Untuk larutan encer (10^{-2}M) maka aktifitas pelarut dan koefisien aktifitas zat terlarut akan konstan sehingga didapat persamaan:

$$d\gamma = -R\ T\ \ \tau_2\ d\ln c_2 \quad (6)$$

$$= -\ 2{,}303\ R\ T\ \tau_2\ d\ln c_2 \quad (7)$$

Persamaan ini disebut persamaan Isoterm Adsorbsi Gibbs untuk larutan surfaktan yang tidak mengandung senyawa lain (Rosen, 1978).

Dimana:

γ = tegangan permukaan (dyne cm^{-1})

R = tetapan gas (8,3 x 10^7 ergs $mol^{-1}K^{-1}$)

τ_2 = konsentrasi berlebih pada permukaan (mol cm^{-2})

c_2 = konsentrasi surfaktan pada permukaan (mol L^{-1})

2.11 Kebutuhan Oksigen Kimia (COD)

COD atau Kebutuhan Oksigen Kimia (KOK) merupakan jumlah oksigen (mg O_2) yang dibutuhkan untuk mengoksidasi zat-zat organik yang terdapat dalam 1 liter sampel air (Alaert, 1984).

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

Uji COD (*Chemical Oxygen Demand*) diperlukan untuk menentukan baik buruknya air agar dapat digunakan dalam berbagai kebutuhan, termasuk kebutuhan hidup organisme dalam air (Jenie, 1993).

Uji COD merupakan suatu reaksi oksidasi secara basah dari bahan organik dalam sampel. Larutan asam dikromat digunakan untuk mengoksidasi bahan organik pada temperatur tinggi. Uji ini dapat digunakan untuk mengukur senyawa organik yang tidak dapat diiuraikan secara biologis (Jenie, 1993).

Pengoksidasi $K_2Cr_2O_7$ dapat digunakan sebagai salah satu sumber oksigen (*oxidizing agent*). Sebagian besar tes COD ini dilakukan terhadap zat organik dalam keadaan asam dan dalam keadaan mendidih.

$$C_aH_bO_c + Cr_2O_7^{2-} + H^+ \xrightarrow{Ag_2SO_4} CO_2 + H_2O + Cr^{3+}$$

zat organik — warna kuning — warna hijau

Selama reaksi yang berlangsung selama ± 2 jam, digunakan alat refluks yang dilengkapi dengan alat kondensor agar zat organik yang bersifat volatil tidak menguap keluar.

Perak sulfida Ag_2SO_4, ditambahkan sebagai katalisator untuk mempercepat reaksi. Sedangkan katalis Hg_2SO_4 ditambahkan untuk menghilangkan gangguan klorida dan untuk memudahkan proses oksidasi senyawa-senyawa organik yang pada umumnya ada di dalam air buangan.

Untuk memastikan bahwa hampir semua zat organik habis teroksidasi maka zat pengoksidasi $K_2Cr_2O_7$ masih harus tersisa sesudah direfluks. $K_2Cr_2O_7$ yamg

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)

tersisa di dalam larutan tersebut digunakan untuk menentukan berapa oksigen yang telah terpakai. Sisa $K_2Cr_2O_7$ tersebut ditentukan melalui titrasi dengan fero ammonium sulfat (FAS), dimana reaksi yang belangsung adalah sebagai berikut:

$$6\ Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ \longrightarrow 6\ Fe^{3+} + 2\ Cr_2^{3+} + 7\ H_2O$$

Indikator feroin digunakan untuk menentukan titik akhir titrasi yaitu di saat warna hijau-biru larutan berubah menjadi coklat – merah. Sisa $K_2Cr_2O_7$ dalam larutan blanko adalah $K_2Cr_2O_7$ awal, karena diharapkan blanko tidak mengandung zat organik yang dapat dioksidasi oleh $K_2Cr_2O_7$ (Alaerts, 1984).

This document is Undip Institutional Repository Collection. The author(s) or copyright owner(s) agree that UNDIP-IR may, without changing the content, translate the submission to any medium or format for the purpose of preservation. The author(s) or copyright owner(s) also agree that UNDIP-IR may keep more than one copy of this submission for purposes of security, back-up and preservation. (http://eprints.undip.ac.id)