

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Membran Cair

Secara umum membran didefinisikan sebagai penghalang selektif antara dua fasa^[2,3]. Definisi tersebut tidak menyebutkan tentang struktur membran. Jadi suatu membran, menurut definisi diatas, dapat berupa padatan ataupun cairan.

Membran cair merupakan sistem yang efektif untuk pemisahan dan ekstraksi selektif untuk komponen-komponen dalam larutan encer, baik untuk komponen logam, asam, basa lemah, senyawa hidrokarbon, biokimia penting dan campuran beberapa gas^[4]. Dua fasa yang dipisahkan oleh membran cair adalah fasa umpan sebagai sumber analit dan fasa penerima (produk). Hasil maksimal diperoleh dengan menambahkan agen pengompleks nonvolatil ke dalam membran cair yang bersifat selektif dan reversibel terhadap zat terlarut^[3].

2.1.1 Membran Cair Ruah (*Bulk Liquid Membranes, BLM*)

Sistem Membran cair ruah terdiri dari ruah, pengaduk serta fasa organik yang memisahkan antara fasa air dan fasa penerima. Biasanya perbandingan antara fasa organik dengan fasa air adalah 2:1^[5]. Peralatan yang sederhana merupakan keunggulan sistem BLM, namun hasil yang diperoleh tidak begitu besar. Berdasar alasan tersebut, penggunaannya masih sebatas untuk keperluan studi seperti mempelajari mekanisme transpor dan mendalami pengaruh struktur

senyawa pembawa terhadap efisiensi transpor dan selektivitas. Potensial pemanfaatan untuk diterapkan secara praktis sangat kecil.

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

Sistem Membran Cair Emulsi dikembangkan kali pertama oleh Li dan Cussler diakhir 1960 dan awal 1970^[5]. Dalam sistem ELM, fasa organik dan fasa air (fasa penerima) dibuat menjadi suatu emulsi air dalam minyak (*water in oil, w/o*) dengan menambahkan surfaktan sebagai penstabilnya. Selanjutnya emulsi tersebut di aduk dalam fasa umpan sehingga membentuk emulsi air-minyak-air atau *water-oil-water (w/o/w)*. Transpor berlangsung dari fasa umpan menuju fasa penerima setelah melalui fasa organik. Proses teknologi ELM mampu digunakan untuk memisahkan larutan dalam cakupan luas dari organik sampai ion logam. Diterapkan untuk penanganan air limbah, bioteknologi dan hidrometalurgi^[6].

Problem utama dari proses ELM adalah kestabilan emulsi. Emulsi harus dapat menahan guntingan (*shear*) yang diakibatkan oleh pengadukan selama proses pemisahan tetapi mudah untuk dipecah untuk mendapatkan fasa internal^[7]. Kelemahan lain dari sistem ELM adalah diperlukannya pemecah emulsi untuk dapat mengambil fasa internalnya.

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

Pada sistem sistem SLM, membran polimer berpori mengandung larutan senyawa pembawa pada pori-porinya^[1]. Sistem SLM disiapkan dengan merendam suatu membran poros (pendukung) di dalam suatu larutan pembawa yang

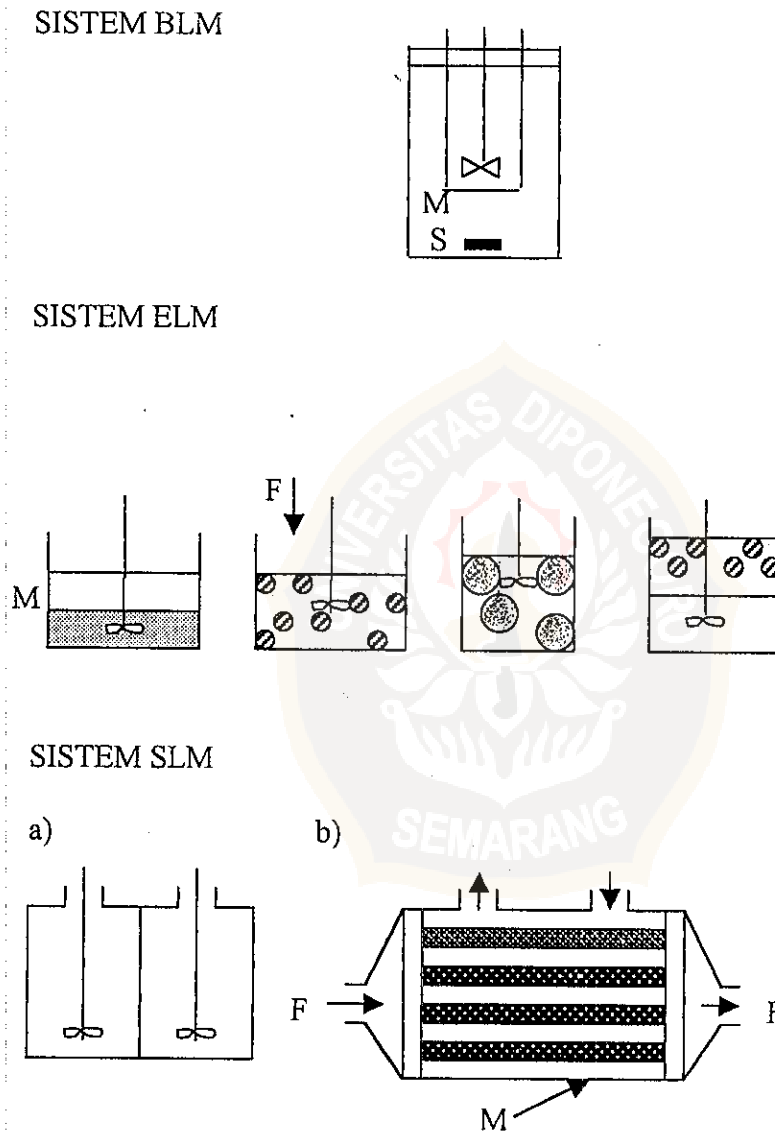
selanjutnya digunakan sebagai pemisah antara fasa umpan dan fasa penerima⁴¹. Untuk mengambil fasa penerima di akhir proses pemisahan cukup mudah karena dari awal sudah diatur agar kedua fasa tidak bercampur sehingga tidak diperlukan perlakuan khusus.

Beberapa keunggulan sistem SLM dibandingkan dengan metode ekstraksi yang ada sebelumnya:

- a. Bebas dari dispersi.
- b. Dapat digunakan untuk kondisi ekstraksi pada perbandingan volume fasa umpan terhadap fasa penerima yang tinggi, sehingga mampu memberikan faktor konsentrasi (pemekatan) yang tinggi pula.
- c. Hanya sedikit sekali kuantitas pengeksrak (senyawa pembawa) yang dibutuhkan, yaitu tidak lebih dari 1% dari jumlah pengeksrak yang digunakan dalam ekstraksi pelarut biasa.
- d. Tidak ada pemisahan lebih lanjut, karena fasa air dan fasa minyak terletak pada tempat yang terpisah.
- e. Kuantitas fasa organik yang terbawa oleh hasil ekstraksi sangat kecil sehingga dapat diabaikan.
- f. Peralatan yang digunakan cukup sederhana dan mudah dioperasikan.

Adapun syarat membran polimer yang dapat digunakan dalam sistem SLM adalah membran polimer yang berporositas tinggi, ukuran pori kecil, tipis namun mempunyai kekuatan mekanikal yang menonjol, ketahanan tinggi terhadap reaksi kimia, hidrofobik dan murah harganya¹¹ seperti membran PTFE

(politetrafluoroethylene) yang biasa digunakan sebagai membran mikrofiltrasi. Membran PTFE adalah membran dengan kristalin yang tinggi, mempunyai kestabilan termal yang baik, tidak larut dalam pelarut biasa dan juga berdaya tahan kuat terhadap reaksi kimia.



Gambar 2.1 Berbagai macam jenis membran cair yang sering dipakai¹⁷¹

2.2. Transpor dalam Membran

Dalam suatu sistem pemisahan dengan membran, molekul atau partikel ditransportasikan melalui membran dari suatu fasa ke fasa lainnya. Ada beberapa macam tipe transpor yaitu^[2]:

a. Transpor pasif

Transpor pasif terjadi bila komponen atau partikel berpindah dari potensial tinggi ke potensial yang lebih rendah. Potensial yang dimaksud dapat berupa tekanan, konsentrasi, temperatur atau potensial listrik. Bentuk lain dari transpor pasif adalah transpor pasif berpendukung atau transpor pasif dengan senyawa pembawa. Pada transpor tersebut perpindahan komponen melalui membran dibantu oleh keberadaan senyawa pembawa yang berinteraksi secara khusus dengan satu atau lebih komponen spesifik dalam fasa umpan dan menghasilkan mekanisme tambahan yang menaikkan transpor.

b. Transpor Aktif

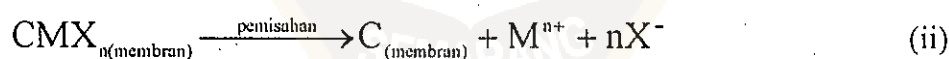
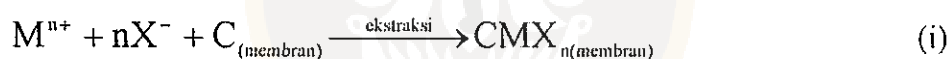
Pada transpor aktif komponen ditransportasikan melawan gradien potensial kimianya. Hal tersebut dapat terjadi hanya bila energi ditambahkan ke dalam sistem.

2.2 Transpor dalam Membran Cair Berpendukung

Dalam ekstraksi ion-ion logam, molekul pembawa dalam membran mengambil ion logam dari fasa umpan membentuk kompleks. Kompleks ini terdifusi ke sisi lain dari membran kemudian terjadi dekompleksasi dan ion logam

dilepas ke dalam larutan strip atau fasa penerima. Senyawa pembawa yang bebas berdifusi kembali ke fasa umpan untuk melakukan rangkaian sistem SLM dapat dijelaskan sebagai berikut^[1, 7]:

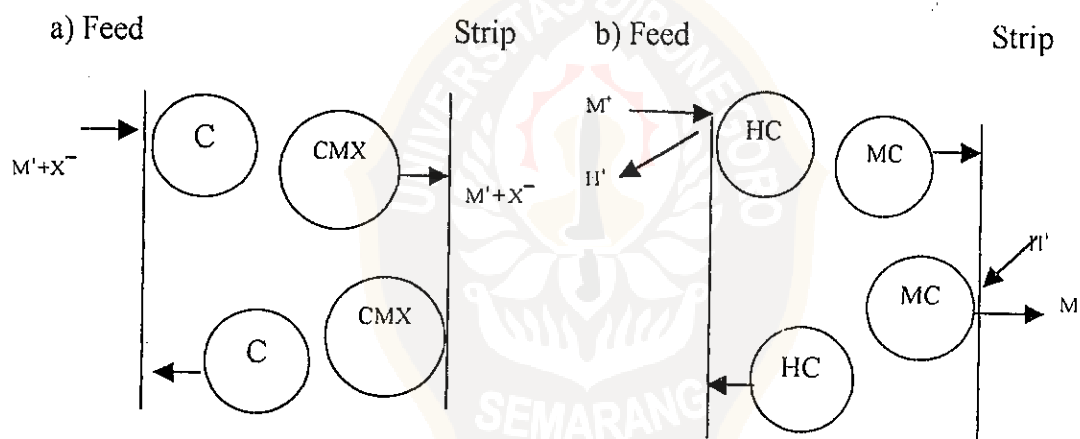
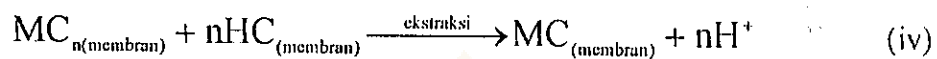
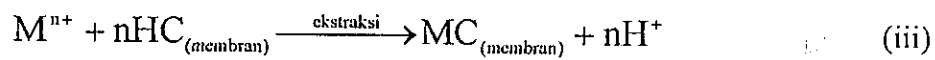
- a. Transpor serta (*Co-transport*), dimana baik ion logam dan ion tanding (*counter ion*) ditransportasikan dari larutan umpan (*feed*) melalui sistem SLM menuju larutan pemisah/penerima (*stripping*). Jika pembawa C, netral, gaya dorong (*driving force*)nya adalah perbedaan tetapan distribusi, K_d , antara larutan umpan dan penerima. Hal tersebut umumnya dicapai dengan menjaga gradien konsentrasi dari ion tanding X^- , yaitu, NO_3^- atau Cl^- , antara larutan umpan dan penerima. Ion logam dan ion tanding membentuk kompleks dengan pembawa C dalam membran. Kompleks tersebut berdifusi ke sisi lain dari membran dan ion logam serta ion tanding dilepaskan menuju larutan pemisah. Reaksi kimia untuk transpor serta:



Molekul pembawa yang bebas berdifusi balik menuju ion logam yang masih terdapat pada fasa umpan dan prosesnya kontinyu sampai kesetimbangan akhir dicapai.

- b. Transpor Tandingan (*Counter-transport*), dimana suatu asam pembawa, HC, kehilangan satu proton dan membentuk kompleks MC, dengan ion logam pada antar muka larutan umpan-SLM (persamaan iii). Kompleks

ini berdifusi menuju antar muka larutan pemisah-SLM dimana akan dilepaskan kation logam menuju larutan pemisah dan secara serentak membawa proton dari larutan pemisah (persamaan iv). Pembawa HC yang telah diregenerasi berdifusi balik menuju antar muka larutan umpan-SLM, membawa ion logam yang lain dan demikian seterusnya (proses kontinyu). Molekul pembawa bolak-balik antara antar muka larutan umpan dan larutan pemisah dengan sistem SLM.



Gambar 2.2 Mekanisme transpor a) transpor serta dan b) transpor tandingan

2.3 Faktor-Faktor yang Berpengaruh dalam SLM

2.4.1 Gaya Dorong (*Driving Force*)

Adanya gaya dorong mengakibatkan berlangsungnya proses perpindahan suatu molekul atau partikel di dalam membran. Gaya dorong adalah besar beda potensial pada membran (Δx) dibagi dengan ketebalan membran (l).

$$X = \frac{\Delta x}{l}, \text{ (N/mol)} \quad (1)$$

Dua beda potensial yang utama adalah beda potensial kimia dan beda potensial listrik. Perbedaan potensial muncul karena sebagai hasil dari perbedaan tekanan, konsentrasi, temperatur atau potensial listrik. Gaya-gaya lain adalah gaya magnet, gaya sentrifugal dan gaya gravitasi.

Hubungan antara fluks (J) dan gaya dorong (X) adalah sebagai berikut

$$J = A \times X \quad (2)$$

Faktor pembanding (A) menentukan seberapa cepat suatu komponen berpindah ke dalam membran^[2,7].

Gaya dorong dalam sistem transpor tandingan adalah perbedaan pH antara larutan umpan dan pemisah. Supaya transpor menjadi efisien, harga K_d larutan umpan harus tinggi dan pemisah harus rendah. Perbedaan K_d antara larutan umpan dan pemisah dijaga dengan gradien pH. Untuk ion-ion logam divalen dan pembawa asam, reaksi pada antar muka larutan umpan-SLM adalah



Konstanta kesetimbangan diungkapkan dengan persamaan :

$$K = \frac{[MC_n][H^+]^n}{[M^{n+}][HC]^2} \quad (3)$$

2.4.2. Difusi

Difusi adalah proses tak dapat balik (*irreversible*) dimana suatu materi bergerak secara spontan dari daerah berkonsentrasi tinggi ke daerah lain yang berkonsentrasi lebih rendah hingga tercapai kesetimbangan konsentrasi dalam fasa tunggal. Apabila larutan mengandung spesies terekstrak dan reagen pengekstrak dengan konsentrasi jauh lebih rendah dibanding molekul pelarut, maka hanya kedua spesies itu yang dianggap berdifusi karena telah mengalami perubahan konsentrasi pada akhir proses. Laju difusi atau fluks (J) dari spesies kimia didefinisikan sebagai kuantitas sifat yang melalui satuan luas per satuan waktu. Jika fasa mengalir (seperti dalam difusi), maka dinyatakan fluks massa dengan besaran $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ [8]. Ditulis dalam hukum difusi pertama Fick^[2,9]:

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (4)$$

dengan D adalah koefisien difusi dan gaya dorong dc/dx adalah gradien konsentrasi melalui membran.

2.4.3. Viskositas

Viskositas merupakan ukuran dari hambatan alir. Semakin kecil viskositas, cairan semakin mudah mengalir di samping itu ada ketergantungan terhadap gaya intermolekuler antar molekul cairan. Semakin kuat gaya tarik intermolekuler biasanya akan memperbesar viskositas^[10]. Persamaan Stokes-Einstein menunjukkan bahwa koefisien difusi berbanding terbalik dengan viskositas

$$D = \frac{kT}{6\mu nr} \quad (5)$$

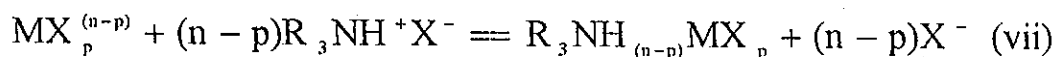
dimana n adalah viskositas fasa organik^[2].

2.5 Ekstraksi Logam^[9]

Meskipun beberapa komponen logam dalam bentuk kovalen dapat diekstraksi ke dalam fasa organik inert, untuk beberapa alasan, seperti mudahnya logam tersebut terhidrolisis, tipe ini tidak efisien untuk diterapkan dalam bidang komersial. Normalnya, garam logam berada dalam fasa air sebagai spesies terhidrasi dan tidak cocok dengan organik nonpolar yang biasa digunakan dalam hidrometalurgi. Oleh karenanya untuk melakukan ekstraksi, spesies harus dimodifikasi hingga menjadi lebih hidrofobik melalui berbagai cara seperti

- Reaksi logam kation dengan suatu anion tertentu membentuk netral kompleks.
- Formasi pasangan ion
- Penggantian molekul air terhidrasi dengan reagen organik pensolvasi.

Reagen yang mampu melakukan proses diatas adalah asam, basa atau pasangan ion dan solvasi dengan beberapa mekanisme reaksinya dapat ditulis sebagai berikut :



2.6 Salting Out

Kekuatan air untuk berkompetisi dapat dikurangi dengan menambahkan konsentrasi elektrolit yang tinggi, sehingga berlaku hukum aksi massa, elektrolit yang tentunya memiliki anion yang mampu secara kuat mengkoordinasi dalam konsentrasi yang cukup tinggi, akan dengan mudah mengusir anion pasangan logam yang tersolvasi oleh air. Ini menyebabkan berkurangnya aktivitas air dan turunnya konstanta dielektrik dari air. Cara tersebut dikenal sebagai *salting out*^[11].

2.7 Asam di-2-etilheksilfosfat (*Di-2-Ethylhexylphosphoric acid, D2EHPA*)

Asam organik D2EHPA merupakan reagen yang biasa digunakan untuk ekstraksi logam dengan tipe reaksi dimerisasi. Reaksi dimerisasi dapat ditulis^[9]:



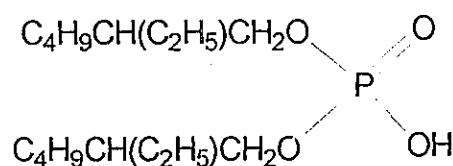
$$K_{\text{di}} = \frac{[\text{H}_2\text{A}_2]_{\text{org}}}{[\text{HA}]_{\text{org}}^2} \quad (6)$$

Netralisasi parsial dari kelompok hidrofilik mengakibatkan meningkatnya solubilitas total asam D2EHPA dalam pelarut organik. Dari persamaan (6) diperoleh rasio distribusi (D_A) dengan rumus sebagai berikut:

$$D_A = \frac{[\text{HA}]_{\text{org}} + 2[\text{H}_2\text{A}_2]_{\text{org}}}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]} \quad (7)$$

Rasio distribusi merefleksikan konsentrasi analitik dari A dalam fasa organik, karena itu konsentrasi dimer harus diberikan sebagai $2[H_2A_2]$, meskipun sebenarnya merupakan spesies tunggal.

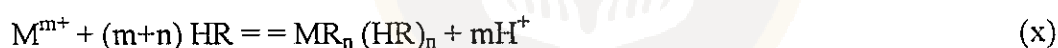
Senyawa D2EHPA, dengan struktur seperti pada Gambar 2.5, dapat membentuk kompleks monobasik dengan ion logam.



Gambar 2.3 Struktur molekul D2EHPA^[9]

Senyawa organik tersebut mempunyai gugus aktif yang mampu mengikat ion logam membentuk molekul netral untuk kemudian dipisahkan. Sifat ini memungkinkan D2EHPA dapat digunakan dalam proses pengambilan logam.

Mekanisme reaksi antara D2EHPA dengan logam kation dapat berupa^[21]:



dengan n adalah cacah molekul D2EHPA bebas yang terlibat dalam ekstraksi dan HR adalah D2EHPA. Adapun konstanta kesetimbangan K_{mn} ditulis sebagai berikut:

$$K_{mn} = \frac{[MR_n (HR)_n][H^+]^m}{[M^{m+}][HR]^{(m+n)}} \quad (8)$$

Rasio distribusi logam, D_M ,

$$D_M = \frac{[M]_{org}}{[M^{m+}]} \quad (9)$$

$$\text{Log}(D_M[H^+]^m) = \text{log } K_{mn} + (m+n) \text{log } [HR] \quad (10)$$

Bila persamaan (10) diterapkan pada grafik maka akan diperoleh grafik hubungan antara log D dan log HR atau log D2EHPA sehingga slopenya dapat diketahui. Slope tersebut menunjukkan sifat kedimeran dari D2EHPA bila nilainya mencapai angka 2. Apabila mekanisme tersebut diterapkan pada Zn(II) dan Cu(II) maka ditulis^[13]

