

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Pemisahan dengan Teknik Membran Cair

Pemisahan menggunakan membran merupakan teknik yang relatif baru. Meskipun penggunaannya sudah ada sejak dulu, tapi penggunaan secara industri baru dilakukan pada akhir abad 19. Sekarang teknik pemisahan tersebut digunakan secara luas dalam berbagai bidang kehidupan antara lain ekstraksi emas dari bijihnya, pengolahan limbah beracun untuk mengekstrak fenol, sianida, hidrokarbon dari limbah cair^[10].

Membran secara umum didefinisikan sebagai penghalang selektif yang terdapat di antara dua fasa, yaitu fasa yang akan dipisahkan (umpan) dan fasa hasil pemisahan^[10]. Jika kecepatan melewati membran antara suatu komponen dengan komponen lain yang ada dalam campuran berbeda, pemisahan dapat terjadi.

Membran cair adalah suatu fasa cair yang membagi dua fasa cair dimana membran cair tersebut tidak dapat larut pada kedua fasa. 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 fasa eksternal dan fasa internal. Fasa eksternal mengandung zat yang akan dipisahkan, sedangkan fasa internal merupakan zat setelah melewati membran^[10].

Ada tiga jenis membran cair berikut kekurangan serta kelebihanannya:

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

Membran cair ruah terdiri dari fasa ruah yaitu fasa organik yang memisahkan antara fasa air dan fasa penerima. Biasanya perbandingan antra fasa organik dan fasa air adalah 2:1^[11]. Keunggulan BLM adalah peralatan yang digunakan sederhana. Kelemahan teknik pemisahan jenis ini adalah bahwa hasil yang diperoleh tidak begitu besar. Berdasarkan kelemahan tersebut, penggunaannya terbatas untuk keperluan studi tentang mekanisme transpor dan pengaruh struktur senyawa pembawa terhadap efisiensi transpor dan selektivitas.

2 Membran Cair Emulsi (*Emulsion Liquid Membrane*, ELM)

Membran cair emulsi dikembangkan pertama kali oleh Li dan Cussler di akhir tahun 1960 dan awal tahun 1970^[11]. Dalam ELM, fasa organik dan fasa air (fasa penerima) dibuat menjadi suatu emulsi air dalam minyak (*water in oil*, w/o) dengan menambahkan surfaktan sebagai stabilisator. Selanjutnya emulsi tersebut diaduk 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. Aplikasi ELM adalah pada penanganan air limbah, bioteknologi dan hidrometalurgi^[12].

Problem utama proses ELM adalah kestabilan emulsi. Emulsi harus tahan terhadap pengadukan selama proses pemisahan tetapi harus mudah dipecah untuk memperoleh fasa internalnya^[13]. Kelemahan lain adalah diperlukannya pemecah emulsi untuk dapat mengambil fasa internalnya.

3 Membran Cair Berpendukung (*Supported Liquid Membrane*, SLM)

Teknik pemisahan menggunakan SLM telah memperlihatkan kemampuannya yang efektif dan luas untuk rekoveri berbagai larutan encer, seperti logam-logam, hidrokarbon, senyawa-senyawa yang penting secara biologi, campuran gas, asam dan basa lemah, fenol dari air limbah dan pemisahan amina^[3]. Teknik pemisahan dengan SLM merupakan pemisahan dimana fasa organik yang tidak saling campur dengan air dan mengandung senyawa pembawa, diimobilisasikan ke dalam membran berpori dan diletakkan di antara dua fasa air yaitu fasa eksternal dan fasa internal^[14]. Membran berpori dapat dibentuk dengan geometri yang berbeda-beda. Membran berbentuk planar atau lempeng yang biasanya digunakan di laboratorium atau untuk tujuan penelitian. Bentuk lainnya yaitu spiral atau serat berongga (*hollow fiber*) mempunyai luas permukaan yang lebih besar dibanding bentuk planar sehingga memungkinkan transpor yang lebih cepat^[10].

2.2. Membran Cair Berpendukung^[13]

Membran cair berpendukung merupakan pengembangan dari membran cair (*liquid membrane*) selain ELM. Tiga komponen utama SLM adalah:

1. Membran pendukung
2. Pelarut organik
3. Senyawa pembawa

Fungsi membran pendukung berpori adalah sebagai kerangka kerja karena membran cair bebas tidak terlalu stabil. Sebenarnya semua jenis bahan membran

dapat digunakan sebagai membran pendukung asalkan stabil dalam kondisi percobaan dan mempunyai sifat kimia yang sesuai.

Bahan-bahan yang mempunyai kestabilan tinggi seperti polietilen, polipropilen dan poliviniliden fluorida seringkali digunakan sebagai pendukung. Porositas permukaan harus tinggi supaya memperoleh fluks optimal. Di luar itu, membran yang lebih rapat dapat digunakan seperti polisulfon dan selulosa asetat. Seperti porositas, ketebalan juga berpengaruh langsung terhadap kecepatan permeasi, karena fluks berbanding terbalik dengan ketebalan membran, sehingga disarankan membran yang dipakai setipis mungkin.

2.2.1. Membran Pendukung^[13]

Polimer pendukung yang baik, porositasnya harus tinggi, ukuran pori kecil, kekuatan mekanik baik, tahan bahan kimia, hidrofobik dan murah.

Kestabilan membran merupakan problem utama dalam penggunaan SLM. Kehilangan pelarut disebabkan dari penguapan dan pelarutan (disolusi), atau dari perbedaan tekanan sepanjang membran yang menekan pelarut (dan pembawa) keluar dari pori membran. Pembawa juga bisa hilang karena reaksi samping yang ireversibel dalam membran itu sendiri.

Sifat lain yang diinginkan pada SLM adalah pembasahan yang baik pada polimer pendukung dengan larutan. Bahan polimer harus dipilih sehingga sudut kontak antara fasa membran cair dan pendukung adalah nol. Dalam hal ini, cairan dikatakan membasahi struktur pori. Zisman melihat bahwa $\cos \theta$ adalah sudut kontak, biasanya sebanding dengan tegangan permukaan, γ , dari larutan.

Ekstrapolasi linear dari data dalam plot antara $\cos \theta$ versus γ yang

menghasilkan nilai nol secara kuantitatif disebut tegangan permukaan kritis, γ_c , yang merupakan karakteristik dari padatan, merupakan tegangan permukaan tertinggi dari cairan yang membentang diatas permukaan. Harga γ_c dari beberapa substrat polimer terdapat pada Tabel 2.1. Harga PP, PTFE dan silikon adalah 31; 18,5 dan 25 dyne/cm. Karena SLM kebanyakan menggunakan pelarut dengan tegangan permukaan dalam range 20-30 dyne/cm, pendukung PTFE sebenarnya bukan merupakan pilihan yang baik, walaupun dari segi inert terhadap bahan kimia, polimer ini baik.

Tabel 2.1. Harga Tegangan Permukaan Kritis untuk Beberapa Polimer

Polimer	Tegangan Permukaan Kritis, γ_c (dyne/cm)
PTFE	18,5
Silikon	~25
PP	31
PVC	39
PET	43
Nilon 6,6	46

2.2.2. Pelarut Organik^[13]

Beberapa persyaratan pokok dalam pemilihan pelarut organik adalah jika air terlibat, kelarutan dalam fasa air harus sangat rendah serta volatilitasnya rendah. Larutan organik ini harus menjadi pelarut yang baik bagi pembawa dan kompleks pembawa-solute.

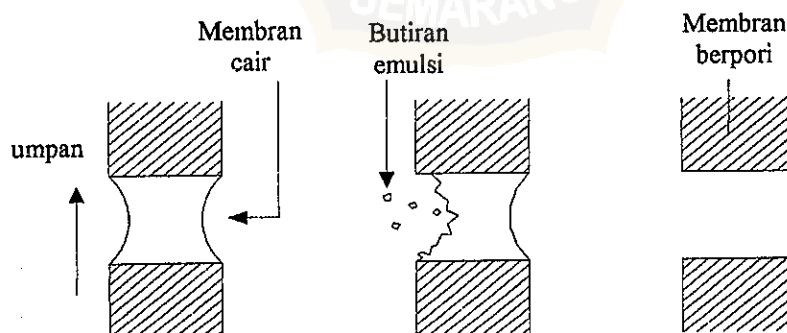
Faktor lain adalah viskositas fasa organik karena adanya pembawa atau kompleks pembawa-solute menambah viskositas fasa organik. Efek viskositas pada koefisien difusivitas digambarkan oleh persamaan Stokes-Einstein yang memperlihatkan bahwa koefisien difusi berbanding terbalik dengan viskositas, yaitu:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (2.1)$$

dimana η adalah viskositas fasa organik.

Pada penambahan konsentrasi pembawa, terdapat dua efek yang saling menetralkan. Disatu pihak, fluks akan bertambah, tapi dipihak lain penambahan konsentrasi pembawa akan menambah viskositas, sehingga mengurangi koefisien difusi dan mengurangi fluks.

Problem lain bila bekerja dengan SLM adalah membran cairnya tidak stabil dengan lamanya waktu yang menyebabkan proses berhenti karena kehilangan fasa organik. Penyebab ketakstabilannya kemungkinan adalah emulsifikasi fasa organik. Hal ini diperlihatkan dalam Gambar 2.1.



Gambar 2.1. Skema yang menggambarkan emulsifikasi fasa organik dalam SLM

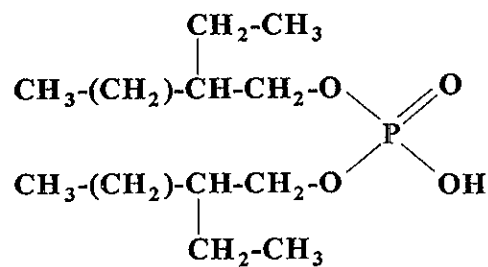
Fasa organik cenderung untuk membentuk tetes emulsi kecil yang disebabkan oleh daya pemotongan ketika larutan umpan mengalir sepanjang permukaan membran. Tetes emulsi ini berdifusi keluar dari fasa organik sampai semua fasa organik lepas seluruhnya.

2.2.3. Senyawa Pembawa

Pemilihan senyawa pembawa sebagai fasilitator merupakan hal yang menentukan dalam kinerja pemisahan spesi dari fasa umpan, sehingga laju ekstraksi dapat dipercepat dengan selektivitas yang tinggi^[13].

Secara umum senyawa pembawa berfungsi sebagai ekstraktan, pengompleks dan penukar kation. Sifat yang harus dimiliki senyawa pembawa antara lain larut dalam pelarut organik yang sesuai, mempunyai selektivitas yang tinggi terhadap kation dan anion, mempunyai koefisien distribusi yang besar dalam fasa membran, dapat membentuk kompleks dengan kestabilan yang tinggi, dapat berdifusi dengan kecepatan tinggi melalui fasa membran^[13].

Senyawa pembawa yang digunakan dalam penelitian ini adalah asam di-2-etilheksil fosfat (*di-2-ethylhexylphosphoric acid*, D2EHPA). Asam di-2-etilheksil fosfat merupakan pembawa penukar kation (logam positif) yang mempunyai ketergantungan terhadap pH larutan fasa cair (karena atom H asamnya). Kelarutan yang rendah dalam air dan kestabilannya yang besar terhadap hidrolisa menjadikan D2EHPA sebagai ekstraktan yang baik. Hampir semua logam terakstrak baik dengan pembawa ini^[15].



Gambar 2.2. Struktur molekul D2EHPA

Dari rumus molekul tampak bahwa D2EHPA mengandung gugus fosfat (PO_4^{3-}) dan terdapat gugus hidroksi (-OH) pada D2EHPA. Senyawa kompleks akan terbentuk jika atom H pada gugus hidroksi pada D2EHPA diganti oleh ion logam dan gugus 2 fosfat akan membentuk ikatan koordinasi dengan ion logam^[13].

2.2.4. Transpor dalam SLM

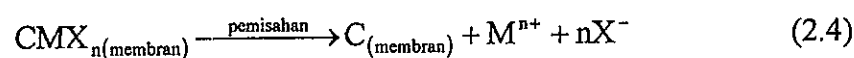
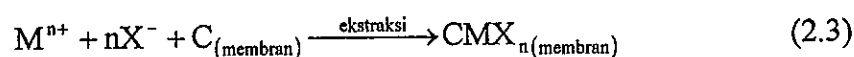
Proses perpindahan suatu molekul atau partikel di dalam membran disebabkan karena adanya gaya yang bekerja pada molekul atau partikel tersebut. Gaya dorong didefinisikan sebagai besarnya beda potensial pada membran (ΔX) dibagi dengan ketebalan membran^[13].

$$F = \frac{\Delta X}{\ell} \text{ joule/m} \quad (2.2)$$

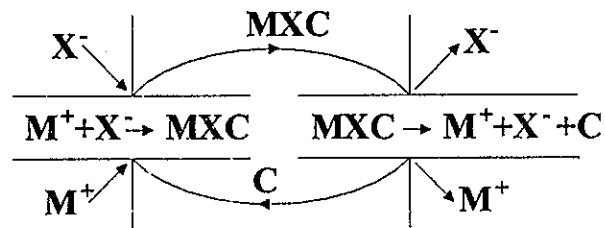
Gaya dorong dalam sistem transpor ini adalah perbedaan pH antara larutan umpan dan pemisah. Supaya transpor menjadi efisien, harga K_d larutan umpan harus tinggi dan pemisah harus rendah. Perbedaan K_d antara larutan umpan dan pemisah dijaga dengan gradien pH^[13].

Aspek transpor berpasangan dalam SLM dan model transpor dilakukan oleh Danesi^[8]. Transpor yang dibantu pembawa melalui SLM adalah salah satu dari aplikasi penting dari kimia supermolekular. Transpor digambarkan dengan urutan partisi, kompleks dan difusi. Dalam ekstraksi ion logam, molekul pembawa dalam membran membawa ion logam/spesies dari larutan umpan membentuk kompleks. Kompleks ini berdifusi ke sisi yang lain dari membran dimana dekompleksasi terjadi dan ion logam/spesies dilepaskan ke dalam larutan pemisah (*stripping*). Pembawa bebas kemudian berdifusi balik melalui membran yang untuk penggunaan siklus yang lain. Transpor pasangan (*couple transpor*) melalui SLM dapat berlangsung dengan:

1. Transpor serta (*Co-transpor*), dimana baik ion logam dan ion tanding ditransportkan dari larutan umpan melalui SLM menuju larutan penerima. Jika pembawa C, netral, gaya dorongnya adalah perbedaan tetapan distribusi, K_d , antara larutan umpan dan penerima. Hal ini umumnya tercapai dengan menjaga gradien konsentrasi ion tanding ion X^- , yaitu NO_3^- atau Cl^- , antara larutan umpan dan penerima. Ion logam dan ion tanding membentuk kompleks pembawa C dalam membran. Kompleks tersebut berdifusi ke sisi lain dari membran dan ion logam serta ion tanding dilepaskan menuju larutan penerima. Reaksi kimia untuk transpor serta:

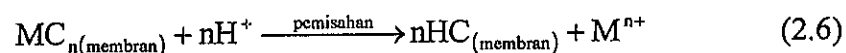


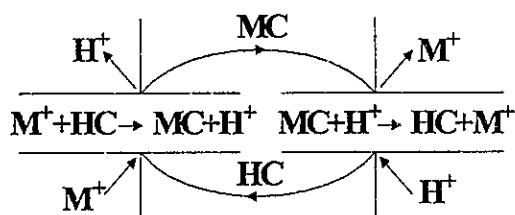
Molekul pembawa yang bebas berdifusi balik menuju antar muka larutan umpan-SLM, pembawa ion logam yang lain, dan prosesnya kontinyu sampai kesetimbangan akhir tercapai.



Gambar 2.3. Mekanisme Transpor Serta

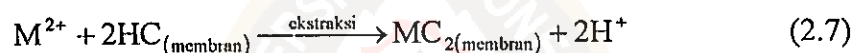
2. Transpor tandingan (*Counter-transport*) dimana suatu asam pembawa, HC, kehilangan satu proton dan membentuk kompleks MC, dengan ion logam pada antar muka larutan umpan-SLM (Persamaan 2.5) Kompleks ini berdifusi menuju antar muka larutan pemisah SLM dimana akan dilepaskan kation logam menuju larutan penerima dan secara serentak membawa proton dari larutan penerima (Persamaan 2.6). Pembawa HC yang telah diregenerasi berdifusi balik menuju antar muka larutan umpan-SLM, membawa ion logam yang lain dan demikian seterusnya bolak-balik antara antar muka larutan muka larutan umpan dan larutan penerima-SLM.





Gambar 2.4. Mekanisme Transpor Tandingan

Gaya dorong dalam sistem transpor ini 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:

$$K = \frac{[\text{MC}_2(\text{membran})][\text{H}^+(\text{aq})]^2}{[\text{HC}(\text{membran})]^2 [\text{M}^{2+}(\text{aq})]} \quad (2.8)$$

Dengan mengubah konsentrasi pada persamaan menghasilkan konstanta kesetimbangan pada larutan penerima di sebelah membran. Kesetimbangan keseluruhan tercapai jika tidak ada transpor logam dari larutan umpan ke penerima dan hubungannya menjadi:

$$\log \frac{[\text{M}^{2+}]_{\text{pemisah}}}{[\text{M}^{2+}]_{\text{umpan}}} = 2\Delta\text{pH} \quad (2.9)$$

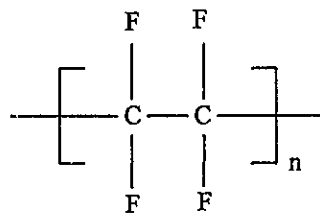
Dimana ΔpH adalah perbedaan pH antara larutan umpan dan penerima. Sebagai contoh, harga pH larutan umpan dan penerima adalah 4 dan 1, M^{2+} dapat dipekatkan dalam larutan penerima setinggi-tingginya $10^6:1$ relatif terhadap

konsentrasinya dalam larutan umpan. Umumnya, teknik SLM memberikan beberapa keuntungan lebih dari ekstraksi pelarut tradisional untuk pemisahan ion.

2.3. Politetrafluoroetilen (PTFE)^[13]

Politetrafluoroetilen adalah polimer inert dengan atau tanpa cabang. Bentuk yang kompak dari fluorine menghasilkan molekul yang kuat dan agregat kristal yang bagus dengan nilai T_m (derajat kristalinitas) yang tinggi dan stabilitas termal yang lebih baik dibanding poliviniliden-fluorida (PVDF). Membran PTFE tidak larut dalam berbagai pelarut, hal ini menunjukkan PTFE mempunyai tahanan kimia yang tinggi. Berat molekul PTFE biasanya tinggi ($400.000 < BM > 9.000.000$). Berat molekul yang lebih rendah yang terdiri dari polimer dispersi dengan karakter fibrilar menghasilkan membran dengan sifat mekanik yang unggul. Politetrafluoroetilen murni mempunyai kristalinitas antara 92-98%, yang menunjukkan struktur rantai tak bercabang. Politetrafluoroetilen inert terhadap pelarut dan bahan kimia industri, tahan panas, isolator listrik yang sangat baik, dan koefisien friksi yang rendah dalam range temperatur yang lebar.

Politetrafluoroetilen termasuk membran berpori dengan ukuran pori tertentu, antara 0,1-10 μm , bersifat hidrofobik, sehingga air tidak dapat membasahi membran seketika, biasa digunakan untuk mikrofiltrasi, sebagai membran pendukung pada SLM.



Gambar 2.5. Struktur politetrafluoroetilen

Persen absorpsi air adalah nol persen, PTFE inert terhadap semua bahan kimia yang umum, tapi bereaksi dengan lelehan logam-logam alkali, unsur-unsur fluorine, dan oksigen murni pada kenaikan temperatur. Politetrafluoroetilen bereaksi dibawah kondisi tertentu dengan oksida alkali tanah. Uji infra merah memperlihatkan adanya monomer dan dimer asam karboksilat, perfluorovinil dan asam fluorida pada gugus fungsi ujung dalam produk yang berberat molekul ringan. Tidak terjadi perubahan sifat setelah lebih dari lima belas tahun di udara terbuka.

2.4. Penentuan Logam Berat dengan AAS^[1]

Pada analisis menggunakan spektrofotometri serapan atom unsur yang dianalisis harus dalam keadaan tingkat energi dasar dan disinari dengan berkas sinar yang berasal dari sumber lampu katoda. Proses ini dilakukan dengan menghisap larutan cuplikan melalui pipa kapiler dan menyemprotkannya ke dalam nyala api sebagai kabut halus. Parameter yang diukur adalah banyaknya intensitas sinar yang diserap atom netral yang tidak tereksitasi dan dalam fasa gas.

Pada proses penyerapan sinar, ada sinar yang diserap, dibelokkan dan ditransmisikan. Sinar yang ditransmisikan kemudian diteruskan melalui

monokromator menuju detektor, kemudian ke amplifier dan akhirnya ke alat penunjuk yang memberikan nilai absorbansi.

Energi yang diserap untuk transmisi diantara dua tingkat energi misalnya E_0 ke E_1 ditentukan dengan persamaan Bohr sebagai berikut:

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.10)$$

h : konstanta planck ($6,6253 \cdot 10^{-34}$ J.dt)

c : kecepatan cahaya ($3 \cdot 10^8$ m.dt⁻¹)

λ : panjang gelombang (nm)

Hubungan populasi antara tingkat energi dasar dengan tingkat energi tereksitasi dinyatakan dengan persamaan Maxwell-Boltzman sebagai berikut:

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{G_1}{G_0} e^{-\Delta E/kT} \quad (2.11)$$

dengan N_0 : jumlah atom pada tingkat energi dasar

N_1 : jumlah atom pada tingkat energi lebih tinggi

ΔE : selisih energi antara keadaan dasar dan keadaan tereksitasi

k : konstanta distribusi Boltzman ($1,3805 \cdot 10^{-16}$ erg.K⁻¹)

G_0 dan G_1 : faktor statistik atom dalam keadaan dasar dan keadaan tereksitasi.