

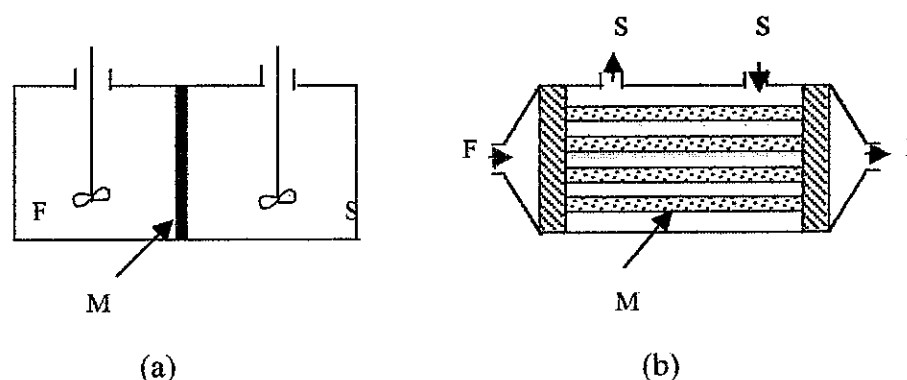
BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Membran Cair Berpendukung

Membran cair adalah suatu fasa cair yang membagi dua fasa cair dimana membran cair tersebut tidak dapat larut pada kedua fasa. Membran cair terdiri dari fasa cair hidrofobik yang membagi dua fasa cair hidrofilik atau fasa cair hidrofilik yang membagi dua fasa cair hidrofobik. Kedua fasa cair dipisahkan oleh membran cair masing-masing disebut fasa umpan dan fasa penerima. Fasa umpan adalah fasa yang mengandung spesi yang akan dipisahkan sedangkan fasa penerima adalah fasa hasil pemisahan. Tipe membran cair antara lain membran cair emulsi (ELM) dan membran cair berpendukung (SLM)⁽⁴⁾.

Teknik pemisahan dengan SLM merupakan teknik menggunakan membran cair yang dikembangkan karena ketidakpuasan terhadap penggunaan ELM. Teknik ini merupakan teknik pemisahan dimana fasa organik yang tidak saling bercampur dengan fasa air dan mengandung senyawa pembawa diimpregnasikan kedalam membran berpori dan diletakkan diantara dua fasa air yaitu fasa umpan dan fasa penerima seperti pada Gambar 2.1. SLM dapat berbentuk geometri yang berbeda-beda. Membran berbentuk planar atau lempeng biasanya digunakan di laboratorium untuk tujuan penelitian (Gambar 2.1.a). Bentuk lainnya yaitu spiral atau serat berongga (*hallow fiber*)⁽⁵⁾.



Gambar 2.1. Seperangkat Alat SLM, (a) bentuk planar (b) bentuk serat berongga⁽⁶⁾

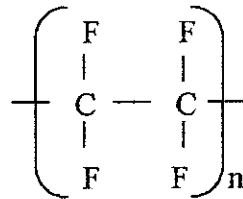
Komponen utama dari teknik pemisahan dengan SLM adalah membran pendukung, senyawa pembawa dan fasa organik. Pemilihan ketiga komponen tersebut sangat mempengaruhi transpor yang terjadi dari fasa umpan ke fasa penerima.

2.1.1. Membran pendukung

Dalam teknik pemisahan dengan SLM, membran cair dikombinasikan dengan membran berpori sebagai kerangka atau pendukung. Dengan adanya kerangka membran berpori ini akan mencegah terbawanya senyawa pembawa ke dalam fasa air selama proses pemisahan.

Membran pendukung yang digunakan harus memenuhi beberapa syarat antara lain porositas tinggi, ukuran pori kecil, tahan terhadap bahan kimia, hidrofobik dan harganya murah⁽⁶⁾. Dalam penelitian ini digunakan membran pendukung Politetra Fluoroetilen (PTFE) karena sifatnya yang hidrofobik, tahan terhadap panas,

asam dan basa. PTFE termasuk membran berpori dengan ukuran pori antara $0,1 - 1,0 \mu\text{m}^{(3,6)}$. Struktur PTFE ditunjukkan pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2. Struktur PTFE^(3,6)

1.1.2. Pelarut organik

Pelarut organik dalam teknik SLM digunakan untuk melarutkan senyawa pembawa yang akan diimpregnasikan ke dalam pori-pori membran pendukung. Oleh karena itu pengaruh pelarut sangat penting. Pelarut yang dipilih adalah pelarut yang mempunyai sifat pembasahan yang optimal dengan membran.

Dalam penelitian ini digunakan pelarut dodekan yang hidrofobik yang memungkinkan proses pembasahan pada membran berlangsung optimal⁽⁵⁾.

2.1.3. Senyawa pembawa

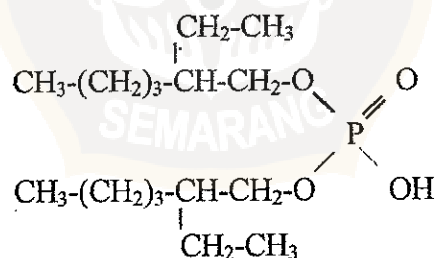
Pemilihan senyawa pembawa yang akan membentuk kompleks dengan spesi di fasa umpan merupakan hal yang menentukan dalam teknik pemisahan ini. Senyawa pembawa tersebut harus larut dalam pelarut organik yang digunakan, mempunyai koefisien distribusi yang stabil di fasa membran tetapi mudah dilepaskan

di fasa penerima⁽⁷⁾. Senyawa pembawa yang digunakan dalam penelitian ini adalah TBP, HDEHP dan campurannya.

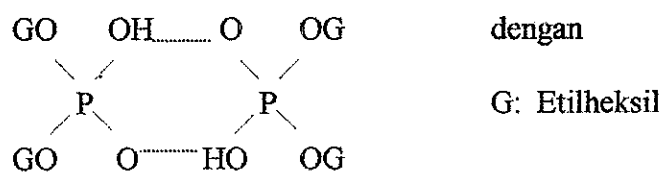
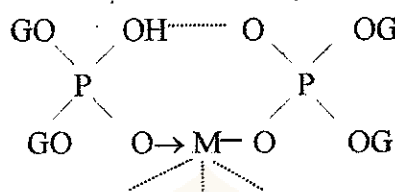
2.1.3.1. Asam Di-2-etilheksil Fosfat (*Di-2-ethylhexyl Phosphat Acid, D2EHPA*)

Disingkat juga sebagai HDEHP merupakan cairan kental dengan berat jenis 0,975 pada 20°C, sedikit larut dalam air tetapi sangat larut dalam pelarut organik. HDEHP terdapat sebagai dimer dalam sebagian besar pelarut organik. Dimer ini terbentuk melalui ikatan hidrogen. Dalam bentuk dimernya molekul ini dapat membentuk ikatan dengan ion logam. Jika sudah terbentuk ikatan dengan ion logam maka dimer tersebut akan memutuskan satu ikatan hidrogen dari dua ikatan hidrogen yang ada dalam dimer tersebut.

Kelarutan yang rendah dalam air dan kestabilan yang besar terhadap hidrolisa menjadikan HDEHP ekstraktan yang baik⁽⁸⁾.

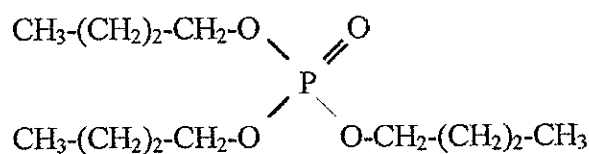


Gambar 2.3. Stuktur HDEHP⁽⁸⁾

Gambar 2.4. Bentuk dimer HDEHP⁽⁸⁾Gambar 2.5. Kompleks HDEHP dengan logam⁽⁸⁾

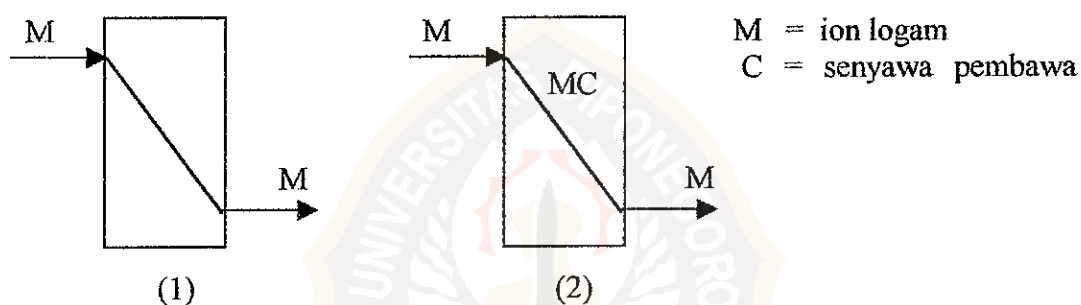
2.13.2. Tri-n-butyl Phosphat (TBP)

TBP merupakan pelarut non ion (netral) dengan titik didih 289°C. TBP larut dalam banyak pelarut organik dan sedikit larut dalam air. TBP dikenal mempunyai kemampuan yang baik untuk mengekstraksi kompleks ion logam negatif dan netral^(8,9).

Gambar 2.6. Struktur TBP⁽⁸⁾

2.2. Transpor Melalui Membran Cair Berpendukung

Transpor melalui membran cair dapat terjadi secara difusi langsung dan transpor aktif⁽¹⁰⁾. Disebut transpor aktif karena menggunakan senyawa pembawa yang akan membentuk kompleks dengan ion logam dari fasa umpan. Penambahan senyawa pembawa ini dapat meningkatkan laju transpor dan selektivitas pemisahan. Perbedaan transpor secara difusi langsung dengan transpor aktif ditunjukkan Gambar 2.7.



Gambar 2.7. (1) Difusi langsung dan (2) transpor aktif⁽⁵⁾

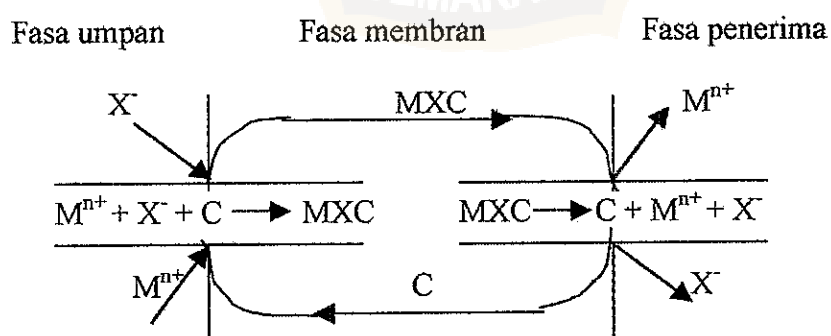
Proses pemisahan dapat terjadi karena adanya gaya dorong (*driving force*) yang bekerja pada molekul. Gaya dorong ini dapat berupa gradien konsentrasi (ΔC), gradien tekanan (ΔP), gradien potensial (ΔE) dan gradien temperatur (ΔT) antara fasa umpan dan fasa penerima^(3,11).

Pada transpor secara difusi langsung gaya dorong ini menyebabkan M pada fasa umpan berpindah ke fasa penerima sedangkan pada transpor aktif spesi M akan membentuk kompleks MC terlebih dahulu dengan senyawa pembawa C, kemudian

melewati membran dan kompleks akan terurai kembali melepaskan spesi M ke fasa penerima.

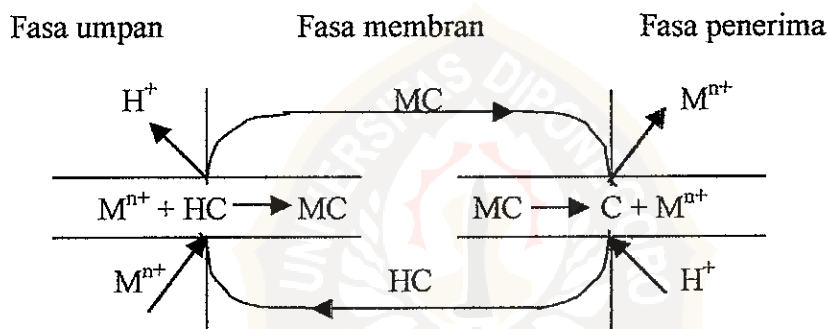
Ekstraksi ion logam dalam SLM dapat berlangsung melalui 2 mekanisme, yaitu⁽⁶⁾:

1. transpor serta (*Co-transport*), baik ion logam dan ion tanding tertanspor dari fasa umpan melalui membran dalam bentuk kompleks ke fasa penerima. Jika senyawa pembawa C adalah ligan netral maka gaya dorongnya berupa gradien konsentrasi ion tanding seperti NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} dan lain-lain antara fasa umpan dan fasa penerima. Ion logam (M^{n+}) dan ion tanding (X^-) membentuk kompleks dengan senyawa C (MXC) yang dapat berdifusi melalui membran menuju fasa penerima (Gambar 2.8.). Di fasa penerima MXC akan mengalami dekompleksasi dan molekul senyawa pembawa yang bebas akan berdifusi kembali ke fasa umpan-fasa membran mengambil ion logam dan ion tanding kembali. Proses ini berlangsung terus menerus.



Gambar 2.8. Mekanisme transpor serta⁽⁶⁾

2. transpor tandingan (*Counter transport*), dimana senyawa pembawa asam, HC, membentuk kompleks dengan ion logam, MC, dengan melepaskan proton, H. kompleks yang terbentuk berdifusi melewati membran menuju fasa penerima. Pada fasa membran-fasa penerima ion logam dibebaskan dan senyawa pembawa membawa proton dari fasa penerima berdifusi kembali ke fasa membran-fasa umpan (Gambar 2.9.). Proses ini berlanjut terus menerus. Gaya dorong dalam mekanisme ini adalah perbedaan pH antara fasa umpan dan fasa penerima.



Gambar 2.9. Mekanisme transpor tandingan⁽⁶⁾

3.3. Penentuan Konsentrasi Logam

Penentuan konsentrasi logam dalam skala ppm dapat dijangkau dengan spektrofotometer UV-Vis dan spektrofotometer serapan atom (AAS). Pengukuran konsentrasi unsur mengikuti suatu pola kurva linier dari hukum Lambert-Beer:

$$A = a \cdot b \cdot C \quad (1)$$

Dimana

A: Absorbansi

a: absortivitas

b: tebal larutan

c: konsentrasi

Berdasarkan persamaan ini absorbansi energi radiasi oleh suatu sampel sebanding dengan konsentrasi zat pengabsorpsi.

Dalam spektrofotometri serapan atom terjadi penyerapan oleh atom-atom sehubungan dengan eksitasinya ke tingkat energi yang lebih tinggi di dalam nyala api. Kembalinya atom-atom ke tingkat dasar akan memancarkan radiasi kembali. Radiasi emisi ini diserap oleh atom unsur yang diteliti. Jumlah radiasi yang diserap akan sebanding dengan konsentrasi unsur tersebut. Adanya serapan dideteksi oleh detektor dan akan diubah menjadi sinyal listrik. Sinyal ini dicatat oleh rekorder dalam bentuk serapan sebagai fungsi konsentrasi. Alat ini mengukur konsentrasi unsur total dan tidak membedakan spesies yang ada.

Dalam spektrofotometri UV-Vis, prinsip penentuan konsentrasi larutan yaitu dengan membandingkan intensitas yang ditransmisikan pada suatu zat secara langsung maupun tidak dengan intensitas cahaya yang ditransmisikan oleh larutan standar⁽¹²⁾.

Penentuan Cr(VI) dalam larutan dilakukan dengan menggunakan difenil karbasida yang telah dilarutkan dalam aseton sebagai reagen pengompleksnya. Uji ini merupakan uji khas untuk Cr(VI). Selama reaksi Cr(VI) direduksi menjadi Cr(II)

sehingga terbentuk difenil karbazon. Hasil berikutnya menghasilkan kompleks dengan warna khas. Absorbansi larutan kompleks Cr-difenil karbasida diukur pada panjang gelombang 540 nm^(13,14).

Reaksi pembentukan kompleksnya sebagai berikut: ⁽¹⁾

