

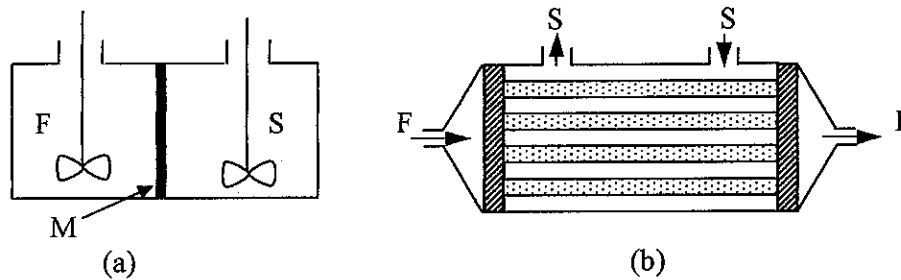
BAB II

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 yang 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) (Mulder, 1996).

Teknik 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 ke dalam membran berpori dan diletakkan diantara dua fasa air yaitu fasa umpan dan fasa penerima seperti pada gambar 2.1. SLM dapat dibentuk dengan 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 (*hollow fiber*) (Peterson, 1996).



Keterangan: F: Fasa Umpan
S: Fasa Penerima
M: Membran

Gambar 2. 1. Seperangkat alat SLM, (a) bentuk planar (b) bentuk serat berongga
(Misra, 1996)

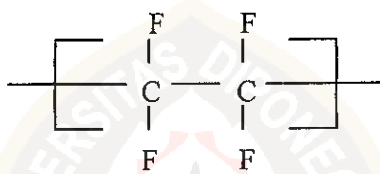
Komponen utama dari membran cair berpendukung adalah membran berpendukung, senyawa pembawa dan pelarut organik. Pemilihan ketiga komponen tersebut sangat mempengaruhi transpor yang terjadi dari fasa umpan ke fasa penerima. Dalam penelitian ini, membran berpendukung yang digunakan adalah politetrafluoroetilen (selanjutnya disebut PTFE) dengan senyawa pembawa adalah D2EHPA dan TBP sedangkan kerosen digunakan sebagai pelarut organik.

2. 1. 1 PTFE (*Politetrafluoroetilen*)

PTFE adalah polimer inert dengan atau tanpa cabang. Bentuk yang kompak dari flourine menghasilkan molekul yang kuat dan agregat kristal yang bagus dengan nilai T_m (derajat kristalinitas) yang tinggi dan stabilitas termal yang lebih baik dibanding PVDF (poliviniliden-fluorida). 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. PTFE murni mempunyai kristalinitas antara 92-98 %, yang menunjukkan struktur rantai tak bercabang. PTFE inert terhadap pelarut dan bahan kimia industri, tahan panas, isolator listrik yang sangat baik, dan koefisien friksi yang rendah dalam range temperatur yang lebar.

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



Gambar 2. 2. 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. PTFE 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 (Mulder, 1996; Kricheldorf, 1992)

2. 1. 2 Pelarut Organik

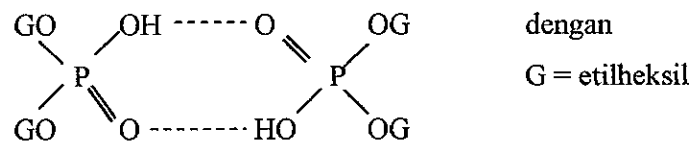
Pelarut organik dalam teknik SLM digunakan untuk melarutkan senyawa pembawa yang akan diimpregnasikan ke dalam pori-pori membran pendukung. Oleh karena itu pengaruh pelarut sangat penting. Pelarut yang dipilih adalah pelarut yang mempunyai sifat pembasahan yang optimal dengan membran (Mulder, 1996).

Dalam penelitian ini digunakan pelarut kerosen yang hidrofobik yang memungkinkan proses pembasahan pada membran yang hidrofobik berlangsung optimal.

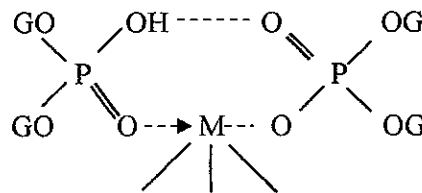
2. 1. 3 Senyawa Pembawa

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 (Mulder, 1996). Senyawa pembawa yang digunakan dalam penelitian ini adalah TBP dan D2EHPA. Kedua senyawa tersebut digunakan bersama untuk mendapatkan efek sinergi pada pemisahan logam dengan teknik SLM.

Efek sinergis adalah efek saling memperkuat yang berakibat peningkatan hasil ekstraksi dengan memanfaatkan pelarut pengestrak. Efek sinergis melibatkan dua reaktan. Reaktannya kemungkinan ligan khelat dan pelarut solvasi atau keduanya ligan khelat ataupun keduanya pelarut solvasi. Kondisi optimal



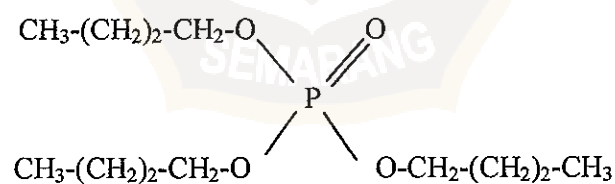
Gambar 2. 4. Bentuk dimer D2EHPA



Gambar 2. 5. Kompleks D2EHPA dengan logam

b. Tri n Butil fosfat (TBP)

TBP merupakan pelarut non ion (netral) dengan titik didih 289⁰C. 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 (De Anil, 1997; Spedding, 1961).



Gambar 2. 6. Struktur TBP (Spedding, 1961)

2.2 Senyawa pengompleks

Senyawa pengompleks yang ditambahkan pada fasa umpan untuk meningkatkan selektivitas adalah EDTA dan DTPA.

2.2.1 Asam Etilendiamintetraasetat (EDTA)

EDTA merupakan senyawa organik dengan berat molekul yang besar yaitu 292,24 dengan kelarutan dalam air 0,50 g/L pada temperatur 25 °C. Asam bebasnya kurang stabil dibandingkan dengan bentuk garamnya. Pada temperatur 150 °C EDTA cenderung membentuk dekarboksilat. Stabil pada penyimpanan dalam cairan yang mendidih. EDTA banyak digunakan sebagai agen pengompleks pada logam berat (Budavari et al, 1989).

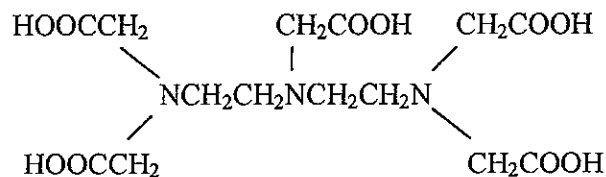


Gambar 2. 7. Struktur senyawa EDTA (Kopkar, 1990)

Terlihat dari strukturnya (gambar 2.7.) bahwa molekul tersebut mengandung baik donor elektron dari atom oksigen maupun donor dari atom nitrogen sehingga dapat menghasilkan khelat bercincin sampai dengan enam secara serempak (Kopkar, 1990).

2. 2. 2 Asam Dietilentriaminpentaasetat (DTPA)

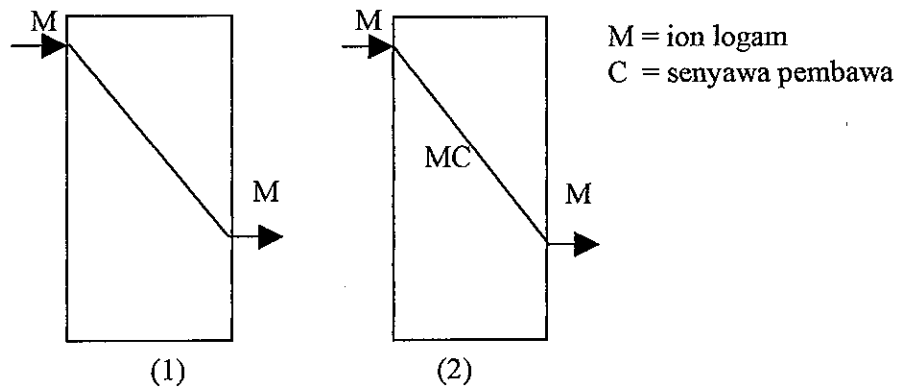
DTPA mempunyai rumus molekul $C_{14}H_{23}N_3O_{10}$ dengan berat molekul 393,35. Senyawa ini juga sering digunakan sebagai agen pengompleks logam-logam berat (Budavari et al, 1989).



Gambar 2. 8. Struktur senyawa DTPA

2. 3 Transpor Melalui Membran Cair Berpendukung

Transpor melalui membran cair dapat terjadi secara difusi langsung dan transpor aktif (Jung, 2002). 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 2.9.



Gambar 2. 9. (1) Difusi langsung (2) transpor aktif

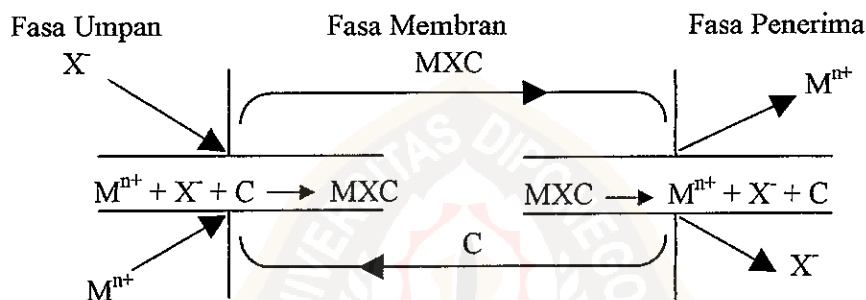
Proses pemisahan dapat terjadi karena adanya gaya dorong (*driving force*) yang bekerja pada molekul. Gaya dorong ini dapat berupa gradien konsentrasi (ΔC), gradien tekanan (ΔP), gradien potensial (ΔE) dan gradien temperatur (ΔT) antara fasa umpan dan fasa penerima (Djunaidi, 2000; Beck, 1990)

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 teknik SLM berlangsung melalui 2 mekanisme, yaitu (Misra, 1996):

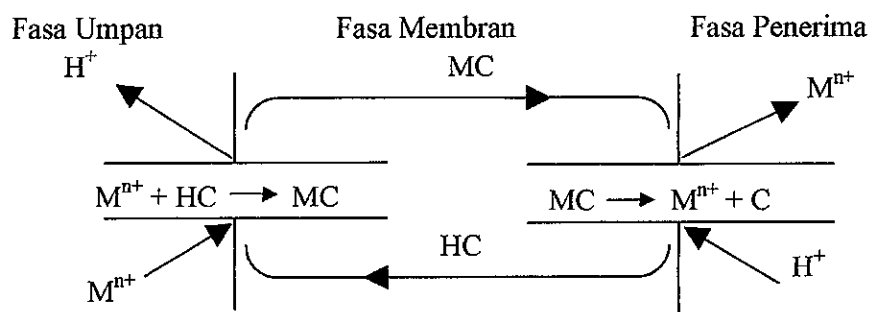
- a. Transpor serta (*Co-transport*), dimana baik ion logam dan ion tanding tertransport dari fasa umpan melalui membran dalam bentuk kompleks ke fasa penerima. Jika senyawa pembawa C adalah ligan netral maka gaya

dorongnya berupa gradien konsentrasi ion tanding antara lain NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} dan lain-lain pada 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 2.10.). Di fasa penerima MXC akan mengalami dekompleksasi dan molekul senyawa pembawa yang bebas akan berdifusi kembali ke fasa membran-fasa umpan mengambil ion logam dan ion tanding kembali. Proses ini berlangsung terus menerus.



Gambar 2.10. Mekanisme transpor serta (Misra, 1996)

- b. Transpor tandingan (*Counter transport*), dimana senyawa pembawa asam, HC , membentuk kompleks dengan ion logam, MC , dengan melepaskan proton, H^+ pada fasa membran-fasa penerima ion logam dibebaskan dan senyawa pembawa akan membawa proton dari fasa penerima berdifusi kembali ke fasa membran-fasa umpan (Gambar 2.11). Proses ini berlanjut terus menerus. Gaya dorong dalam mekanisme ini adalah perbedaan pH antara fasa umpan dan fasa penerima.



Gambar 2. 11. Mekanisme transpor tandingan (Misra, 1996)

2. 4 Difusi

Difusi adalah proses tidak dapat balik (irreversible) dimana suatu materi bergerak secara spontan dari daerah berkonsentrasi tinggi ke daerah lain yang berkonsentrasi 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 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ (Atkins, 1997). Ditulis dalam hukum difusi pertama Fick (Mulder, 1996; Danesi, 1992) :

$$J = - D \, dc/dx \quad (2. 1)$$

Dengan D adalah koefisien difusi dan gaya dorong dc/dx adalah gradien konsentrasi antara fasa umpan dan fasa penerima.

2.5 Kestabilan Kompleks

Stabilitas kompleks dapat dipengaruhi oleh beberapa sifat ion logam dan ligan. Beberapa sifat penting yang mempengaruhi stabilitas kompleks (Bailey, 1978):

a. Ukuran dan bilangan oksidasi logam.

Ukuran yang lebih kecil dan bilangan oksidasi positif yang tinggi membentuk kompleks yang lebih kuat. Hal ini dapat diartikan bahwa ikatan yang lebih kuat membuat jarak logam dengan ligan menjadi lebih pendek dan kontribusi Coulomb yang lebih besar karena muatan yang lebih besar.

b. Sifat ligan.

Energi bebas pada pembentukan kompleks tergantung pada perubahan entalpi dan perubahan entropi dari reaksi. Energi entalpi membuat energi ikatan logam-ligan semakin besar, sedangkan entropi menyebabkan perubahan derajat kebebasan dari sistem.

Jumlah molekul bebas naik ketika ligan unidentat digantikan oleh ligan polidentat akibatnya entropi sistem akan semakin naik dan energi bebas sistem lebih negatif dibandingkan pertukaran ligan yang sejenis. Hal ini adalah alasan dari adanya perbedaan stabilitas sistem khelat; semakin besar tingkatan ligan, semakin besar stabilitasnya.

c. Konfigurasi elektronik ion logam.

Susunan orbital d ion logam transisi akan berubah ketika ion dikelilingi ligan. Orbital d dikatakan terbagi oleh medan ligan. Pola pembagian tergantung pada geometri kompleks, sedangkan besarnya pembagian tergantung pada sifat alami dari ligan dan ion logam.

d. Kuat-lemahnya keasaman pasangan logam dan ligan.

Reaksi kompleks yang terbentuk dapat dianggap sebagai suatu reaksi asam-basa Lewis dengan ligan sebagai basa menyumbangkan sepasang elektronnya kepada kation, yang merupakan asamnya. Ikatan yang terbentuk antara atom pusat dan ligan sering bersifat kovalen, namun dalam beberapa kasus antar aksi ini dapat berupa tarik menarik Coulomb (R. A. Day dan A. L. Underwood, 1992)

Stabilitas kompleks yang terbentuk antara logam dan pengompleks akan mempengaruhi proses transpor. Perbedaan stabilitas yang terbentuk menyebabkan perbedaan konsentrasi logam yang tertransportasi. Harga konstanta kestabilan (K_{ML}) untuk logam Cu, Ni dan Zn disajikan pada tabel 2.1 dibawah ini (Incedy, 1976).

Tabel 2. 1. Harga konstanta pembentukan kompleks logam-EDTA/DTPA

Logam	EDTA ($\log K_{ML}$)	DTPA ($\log K_{ML}$)
Cu (II)	18,8	20,5
Ni (II)	18,6	20,0
Zn (II)	16,5	18,0

2.6 Viskositas

Viskositas merupakan pengukur dari hambatan alir. Semakin kecil viskositas, cairan semakin mudah mengalir disamping itu ada ketergantungan terhadap gaya intermolekuler antar molekul cairan. Semakin kuat gaya tarik intermolekuler biasanya akan memperbesar viskositas (Malone, 1994). Persamaan Stokes-Einsten menunjukkan bahwa koefisien difusi berbanding terbalik dengan viskositas.

$$D = \frac{kT}{6 \mu \eta r} \quad (2.2)$$

dengan η adalah viskositas fasa organik (Mulder, 1996).

2.7 Penentuan Konsentrasi Logam Berat Dengan AAS

Penentuan konsentrasi logam dalam skala ppm dapat dijangkau dengan spektrofotometer serapan atom (SSA) mengikuti suatu pola kurva linear dari hukum Lambert-Beer :

$$A = a \cdot b \cdot c \quad (2.3)$$

Dimana :

- A : Absorbansi
- a : absorbtivitas
- b : tebal larutan
- c : konsentrasi

Berdasarkan persamaan di atas absorpsi energi radiasi suatu sampel sebanding dengan konsentrasi zat pengabsorpsi (Khopkar, 1990).

Di dalam perangkat AAS, pelarut logam yang akan dianalisa akan diuapkan dengan adanya panas dari nyala sehingga logam akan berbentuk atom netral. Atom akan mengalami transisi bila menyerap energi. Energi akan dipancarkan ketika atom kembali ke tingkat energi dasar. Detektor akan mendeteksi energi terpancar tersebut.

Jumlah energi yang diserap untuk transisi diantara dua tingkat energi, misalnya E_0 ke E_1 di tentukan dengan persamaan Bohr

$$E_1 - E_0 = \Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.4)$$

dengan h = tetapan Planck = $6,63 \times 10^{-27}$ erg. det.

ν = frekuensi radiasi

c = Kecepatan cahaya = 3×10^{10} cm/det

λ = panjang gelombang radiasi

