BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Membran Cair

Secara umum membran didefinisikan sebagai penghalang selektif antara dua fasa. Membran cair merupakan teknik yang efektif untuk pemisahan selektif komponen-komponen dalam larutan encer, baik untuk komponen logam, asam, basa lemah, senyawa hidrokarbon dan campuran gas (Buchari, 1997). Dua fasa yang dipisahkan oleh membran cair adalah fasa umpan sebagai sumber analit dan fasa penerima (Bartsch dkk, 1996).

2.2. Jenis-Jenis Membran Cair

Membran cair dapat dibagi menjadi 3 konfigurasi dasar, yaitu membran cair ruah (*bulk liquid membrane,* BLM), membran cair berpendukung (*supported liquid membrane*, SLM) dan membran cair emulsi (*emulsion liquid membrane*, ELM). Dalam BLM, suatu lapisan cair yang relatif tebal dan tidak larut dalam air berfungsi sebagai pemisah antara fasa umpan dan penerima. SLM dapat dibedakan berdasarkan geometrinya, yaitu *planar* (biasa digunakan dalam skala laboratorium), serta geometri *spiral wound* dan *hollow fiber* (digunakan dalam skala industri). ELM disiapkan dengan mendispersikan suatu fasa penerima ke dalam suatu fasa membran cair untuk membentuk suatu emulsi, kelemahan utam dalam ELM adalah kestabilan emulsinya (Bartsch dkk, 1996).

2.3. Membran Cair Berpendukung (*Supported Liquid Membrane*, SLM)

Membran cair berpendukung terdiri atas, membran cair yaitu berupa senyawa pembawa (*carrier*) yang diimpregnasikan ke dalam membran padat

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)

berpori yang bersifat hidrofobik. Membran tersebut memisahkan antara fasa umpan dan fasa penerima. Fasa umpan adalah fasa yang mengandung spesi yang akan dipisahkan sedangkan fasa penerima adalah fasa hasil pemisahan (Rinawati, 2001).

Ekstraktan penukar kation termasuk asam organofosfonat, fosfonat dan asam fosfonat bisa digunakan untuk media asam hidroklorida, nitrat atau sulfat. Dari sejumlah besar reagen pengekstrak ini, organofosfat adalah salah satu yang banyak dipelajari untuk ekstraksi logam berat, khususnya asam di-2-etilheksil fosfat (selanjutnya disebut D2EHPA) (Rydberg, 1992; Moreno, 1993)

Beberapa keunggulan teknik SLM dibandingkan dengan metode ekstraksi yang ada sebelumnya (Misra dkk, 1996):

1. Bebas dari dispersi.
2. Dapat digunakan untuk pemisahan pada perbandingan volume fasa umpan terhadap fasa penerima yang tinggi, sehingga mampu memberikan faktor konsentrasi atau pemekatan yang tinggi.
3. Hanya sedikit sekali kuantitas pengekstrak (senyawa pembawa) yang dibutuhkan yaitu tidak lebih dari 1% dari jumlah pengekstrak yang digunakan dalam ekstraksi pelarut biasa.
4. Kuantitas fasa organik yang terbawa oleh hasil ekstraksi sangat kecil sehingga dapat diabaikan.
5. Peralatan yang digunakan cukup sederhana dan mudah dioperasikan.

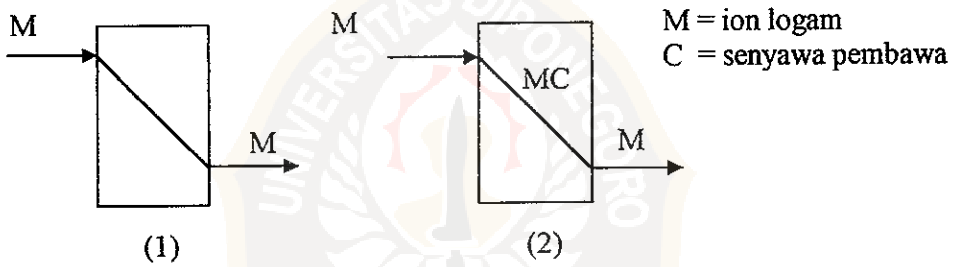
Kestabilan membran merupakan problem utama dalam penggunaan teknik SLM. Kehilangan pelarut seringkali merupakan faktor penyebab ketidakstabilan

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)

membran. Kehilangan pelarut dapat disebabkan dari penguapan (evaporasi) dan pelarutan (dissolusi) atau dari perbedaan tekanan sepanjang membran yang menekan pelarut (dan pembawa) keluar dari pori membran. Pembawa juga bisa hilang karena reaksi samping yang tak bolak-balik (irreversibel) dalam membran itu sendiri (Misra dkk, 1996).

2.4. Transport dalam Membran Cair Berpendukung

Transport melalui membran cair dapat terjadi secara difusi langsung dan transport aktif. Disebut transport aktif karena menggunakan senyawa pembawa yang akan membentuk kompleks dengan ion logam dari fasa umpan. Perbedaan transport secara difusi langsung dengan transport aktif ditunjukkan gambar 2.1. berikut



Gambar 2.1. (1) Difusi langsung dan (2) transport aktif

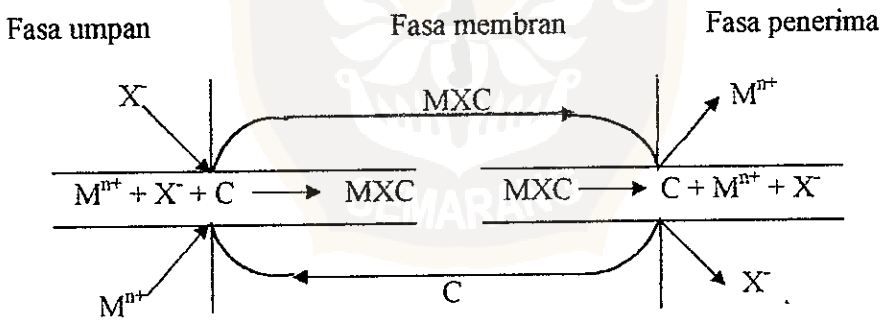
Proses pemisahan dapat terjadi karena adanya gaya dorong (*driving force*) yang bekerja pada molekul.

Pada transport secara difusi langsung gaya dorong ini menyebabkan M pada fasa umpan berpindah ke fasa penerima sedangkan pada transport 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.

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)

Menurut Misra dkk (1996), transport aktif berlangsung melalui dua mekanisme, yaitu :

1. Transport serta (*Co-Transport*), baik ion logam dan ion tanding tertransport dari fasa umpan melalui membran dalam bentuk kompleks ke fasa penerima. Jika senyawa pembawa, C, bersifat netral maka gaya dorongnya berupa perbedaan koefisien distribusi, Kd, antara fasa umpan dengan fasa penerima. Nilai Kd ini didapat dengan menentukan gradien konsentrasi ion tanding, X^-, antara fasa umpan dan penerima. Ion logam (M^{n+}) dan ion tanding (X^-) membentuk kompleks (MXC) dengan senyawa C yang dapat berdifusi melalui membran menuju fasa penerima. Di fasa penerima, MXC akan mengalami dekompleksasi dan molekul senyawa pembawa yang bebas akan berdifusi kembali ke antarmuka fasa umpan-membran dan mengambil ion logam dan ion tanding kembali. Proses ini berlangsung terus menerus hingga kesetimbangan dicapai.

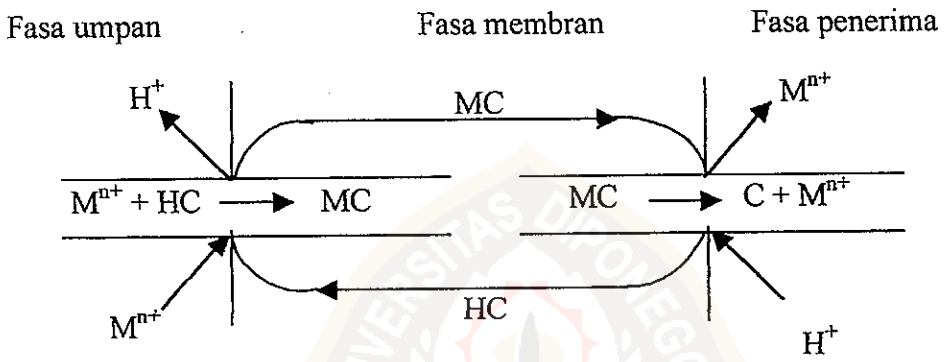


Gambar 2.2. Mekanisme transport serta

2. Transport Tandingan (*Counter-Transport*), dimana senyawa pembawa asam, HC, membentuk kompleks dengan ion logam, MC, dengan melepaskan protonnya, H^+. Kompleks yang terbentuk lalu berdifusi

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)

menuju antarmuka membran-fasa penerima, dimana kompleks ini melepaskan kation logam dan secara simultan mengambil sebuah proton dari fasa penerima. Molekul senyawa pembawa yang telah diregenerasi, HC, berdifusi kembali menuju antarmuka fasa umpan-membran, mengambil ion logam kembali dan prosesnya terus berlanjut. Gaya dorong dalam mekanisme transport tandingan adalah perbedaan pH antara fasa umpan dan fasa penerima.



Gambar 2.3. Mekanisme transport tandingan

2.5. Faktor-faktor yang Berpengaruh dalam Teknik SLM

2.5.1. Gaya Dorong

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).

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

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

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)

magnet, gaya sentrifugal dan gaya gravitasi. Gaya dorong dalam tranpor membran cair adalah perbedaan konsentrasi (pH) antara fasa umpan dan fasa penerima.

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

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

Faktor pembanding (A) menentukan seberapa cepat suatu komponen berpindah ke dalam membran (Mulder, 1991).

Gaya dorong dalam teknik transport tandingan adalah perbedaan pH antara larutan umpan dan pemisah. Supaya transport menjadi efisien, harga K_d larutan umpan harus tinggi dan penerima harus rendah. Perbedaan K_d antara larutan umpan dan pemisah dijaga dengan gradien pH (Danesi, 1992). Untuk ion-ion logam divalent dan senyawa pembawa yang bersifat asam (HC), reaksi pada antar muka larutan umpan-membran adalah:

$$M^{n+}(aq) + 2HC_{(membran)} \xrightarrow{ekstraksi} MC_{n(membran)} + nH^{+}(aq)$$

Konstanta kesetimbangan diungkapkan dengan persamaan:

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

2.5.2. Difusi

Difusi merupakan proses tak dapat balik (*irreversible*) dimana suatu materi bergerak secara spontan dari daerah berkonsentrasi tinggi ke daerah 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

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)

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 (Juang, 1999). Jika fasa mengalir (seperti dalam difusi), maka dinyatakan fluks massa dengan besaran $kg.m^{-2}.s^{-1}$ (Atkins, 1997). Ditulis dalam hukum difusi pertama Fick (Mulder, 1991):

$$J = -D\ dc/dx \tag{4}$$

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

2.5.3. Viskositas

Viskositas merupakan ukuran dari hambatan alir. Semakin kecil viskositas, cairan semakin mudah mengalir sehingga ada ketergantungan terhadap gaya intermolekuler antar molekul cairan. Semakin kuat gaya tarik intermolekuler biasanya akan memperbesar viskositas (Malone, 1994). Persamaan Stokes-Einstein (5) menunjukkan bahwa koefisien difusi berbanding terbalik dengan viskositas

$$D = \frac{kT}{6\mu\eta r} \tag{5}$$

dengan η adalah viskositas fasa organik (Mulder, 1991).

2.6. Membran Pendukung

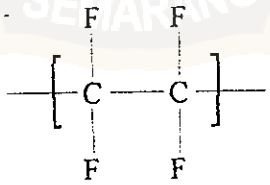
Dalam teknik SLM, membran cair dikombinasikan dengan membran berpori sebagai kerangka atau pendukung. Dengan adanya kerangka membran

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)

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 dan hidrofobik (Misra & Gill, 1996).

Dalam penelitian ini digunakan membran pendukung PTFE (*polytetrafluoroehylene*), PTFE adalah polimer inert dengan atau tanpa cabang. Bentuk kompak dari fluorine yang menghasilkan molekul yang kuat dan agregat kristal yang bagus dengan nilai Tm (derajat kristalinitas) yang tinggi dan stabilitas thermal yang lebih baik dibanding PVDF (polivinilidin-fluorida). Berat nolekul dari PTFE tinggi (400.000 <BM< 9.000.000) (Mulder, 1996). PTFE termasuk membran berpori dengan ukuran pori tertentu, antara 0,1-10 μm, bersifat hidrofobik sehingga air tidak dapat membasahi membran, biasa digunakan untuk mikrofiltrasi, sebagai membran pendukung pada teknik SLM, persen absorbsi air = 10% (Misra dkk, 1996). Jonsson dkk (1999) telah melaporkan penggunaan PTFE sebagai membran pendukung dalam teknik SLM untuk pemisahan logam, dengan hasil yang cukup baik.



Gambar 2.4 Sruktur molekul PTFE

2.7. Logam Timbal

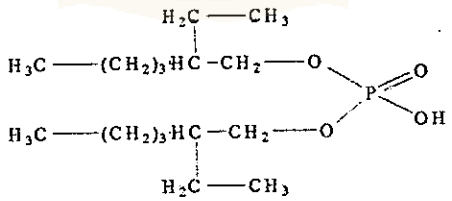
Timbal (A_r: 207,19) adalah logam yang berwarna abu-abu kebiruan, dengan kerapatan yang tinggi (11,48 g ml^{-1}). Timbal mudah larut dalam asam

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)

nitrat yang sedang pekatnya (Vogel, 1979). Dalam sistem biologi tubuh manusia, logam timbal termasuk dalam golongan logam non esensial sebab bersifat toksik meskipun dalam jumlah yang sangat sedikit. Berbeda halnya dengan logam-logam esensial seperti besi, seng dan mangan yang berperan penting dalam sistem metabolisme manusia (Tuzen, 2002).

2.8. Asam di-2-etilheksilfosfat (*Di-2-Ethylohexylphosphoric Acid*, D2EHPA)

Asam di-2-etilheksilfosfat selanjutnya disebut D2EHPA, berupa cairan yang kental dengan berat jenis 0,975 g/cm^3 pada 25°C, larut dalam pelarut organik dan dalam pelarut organik yang sesuai berada dalam bentuk dimer melalui pembentukan ikatan hidrogen intermolekuler dengan konstanta dimerisasi 3,81 (Ma dkk, 2002). D2EHPA dapat digunakan sebagai senyawa pembawa dalam teknik SLM sebab merupakan senyawa penukar kation, memiliki kestabilan yang besar terhadap hidrolisa dan bersifat hidrofobik (Martynia, 2003). 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 (Anil dkk, 1970).



Gambar 2.5. Struktur D2EHPA

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)

2.9. Pemilihan Pelarut Organik

Beberapa persyaratan pokok dalam pemilihan pelarut organik pada teknik SLM adalah jika air terlibat, kelarutan pelarut yang dipilih dalam fasa air harus sangat rendah serta volatilitasnya juga rendah. Pelarut organik ini harus menjadi pelarut baik bagi pembawa (*carrier*) maupun kompleks pembawa-solut.

Berdasarkan persamaan Stokes-Einstein (5), pada penambahan konsentrasi pembawa, terdapat dua efek yang saling menetralkan (*counteracting*). Disatu pihak, fluks akan bertambah tapi dipihak lain penambahan konsentrasi pembawa akan menambah viskositas sehingga mengurangi koefisien difusi dan mengurangi fluks.

Beberapa pelarut organik yang umum digunakan dalam SLM, yaitu:

2.9.1. Kerosen

Menurut (Budavari dkk, 1970), kerosen merupakan campuran dari minyak hidrokarbon yang memiliki 10 hingga 16 atom karbon per rantai. Kerosen juga merupakan fraksi kelima dari proses destilasi minyak bumi (setelah petroleum eter). Komponen penyusun kerosen yang utama adalah alkana dan sikloalkana (68,6 %), benzena dan benzena tersubstitusi (13,7 %) serta naftalena dan naftalena tersubstitusi. Sifat-sifat kerosen antara lain yaitu, densitas ~0,80; titik didih 175-325° F, tidak larut dalam air (Budavari dkk, 1970).

2.9.2 *n*-heksan (C_6H_{14})

Merupakan komponen utama petroleum eter atau ligroin. Memiliki struktur C_6H_{14}, BM 86,18 dan tersusun atas C 83,63%, H 16,37%. Sifat fisik *n*-

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)

heksan antara lain tidak berwarna, cairan yang sangat volatile, berbau menusuk, titik didih 69° C, titik leleh -94°C (Budavari dkk, 1970).

2.9.3. Kloroform

Disebut juga Triklorometana ($CHCl_3$), BM 119,38; tersusun atas C 10,06%, H 0,84%, Cl 89,09%, zat karsinogen, tidak mudah terbakar, sangat volatile, rasanya manis, berbau khas, titik didih 61-62° C, titik leleh -63,5° C, tegangan permukaan 27,1dyne/cm^2, densitas 1,492 g/ml, viskositas 0,608 cP (Shukla dkk, 1996). Biasa digunakan sebagai pelarut untuk lemak, minyak, karet, alkaloid, lilin, getah perca, resin, dalam pemadam api untuk menurunkan suhu karbon tetraklorida (Budavari dkk, 1970).

2.10. Spektrofotometri Inframerah

Apabila sinar inframerah dilewatkan melalui cuplikan senyawa organik, maka sejumlah frekuensi diserap sedangkan frekuensi lainnya diteruskan atau ditransmisikan tanpa diserap. Serapan yang terjadi di dalam inframerah berkaitan dengan perubahan vibrasi di dalalm molekul. Vibrasi tersebut menyebabkan setiap molekul menyerap radiasi inframerah pada panjang gelombang karakteristik yang berlainan. Spektra inframerah mempunyai kelihatan sebuah molekul karena gugus-gugus atom tertentu memberikan serapan tertentu pula. Oleh karena itu spektrofotometer IR dapat digunakan untuk mendeteksi adanya gugus fungsi dari suatu senyawa (Sastrohamidjojo, 1991).

2.11. Spektroskopi Serapan Atom (*Atomic Absorbance Spectroscopy*)

Pada analisis menggunakan AAS, unsur yang dianalisis harus dalam keadaan tingkat energi dasar dan disinari dengan berkas sinar yang berasal dari

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)

sumber lampu katoda. Proses ini dilakukan dengan menghisap larutan cuplikan melalui pipa kapiler da 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 di antara dua tingkat energi misalnya E_0 ke E_1 ditentukan dengan persamaan Bohr sebagai berikut:

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \tag{6}$$

Dimana, h : konstanta planck ($6{,}6253.10^{-34}$ J.dt)
c : kecepatan cahaya
λ : panjang gelombang (nm)

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

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{G_1}{G_0} e^{\frac{-\Delta E}{kT}} \tag{7}$$

dengan, N_0 : Jumlah atom pada tingkat energi dasar
N_1 : Jumlah atom pada tingkat energi lebih tinggi
ΔE : Selisih energi antara keadaan dasar dengan keadaan tereksitasi
k : konstanta dissosiasi Boltzmann ($1{,}3805.10^{-16}$ erg.K^{-1})
G_0 dan G_1 : faktor statistik atom dalam keadaan dasar dan keadaan tereksitasi (Khopkar, 1990)

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)