

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Membran Cair

Membran secara umum didefinisikan sebagai penghalang (*barrier*) selektif yang terdapat di antara dua fasa, yaitu fasa yang akan dipisahkan dan fasa hasil pemisahan. Pemisahan itu dapat terjadi karena perbedaan kecepatan masing-masing komponen dalam melewati membran (Mulder, 1996).

Membran cair adalah suatu fasa cair yang membagi dua fasa cair tetapi tidak larut dalam kedua fasa cair tersebut. Kedua fasa cair yang dipisahkan oleh membran masing-masing disebut fasa eksternal (*feed phase* atau fasa umpan) yang mengandung zat yang akan dipisahkan, dan fasa internal yang merupakan fasa penerima (*stripping phase*) zat setelah melewati membran cair. Membran cair secara umum ada 3 jenis, yaitu membran cair ruah (BLM), membran cair emulsi (ELM), dan membran cair berpendukung (SLM) (Peterson dan Lamb, 1996).

2.1.1 Membran Cair Ruah (*Bulk Liquid Membrane/BLM*)

BLM terdiri atas fasa ruah dan fasa organik yang memisahkan fasa air dan fasa penerima. Biasanya perbandingan antara fasa organik dengan fasa air adalah 2:1. Peralatan yang sederhana merupakan keunggulan sistem BLM, namun hasil yang diperoleh tidak begitu besar. Berdasarkan alasan tersebut, penggunaannya masih sebatas untuk keperluan studi seperti mempelajari mekanisme transport dan mendalami pengaruh struktur senyawa pembawa terhadap efisiensi transport dan selektivitas.

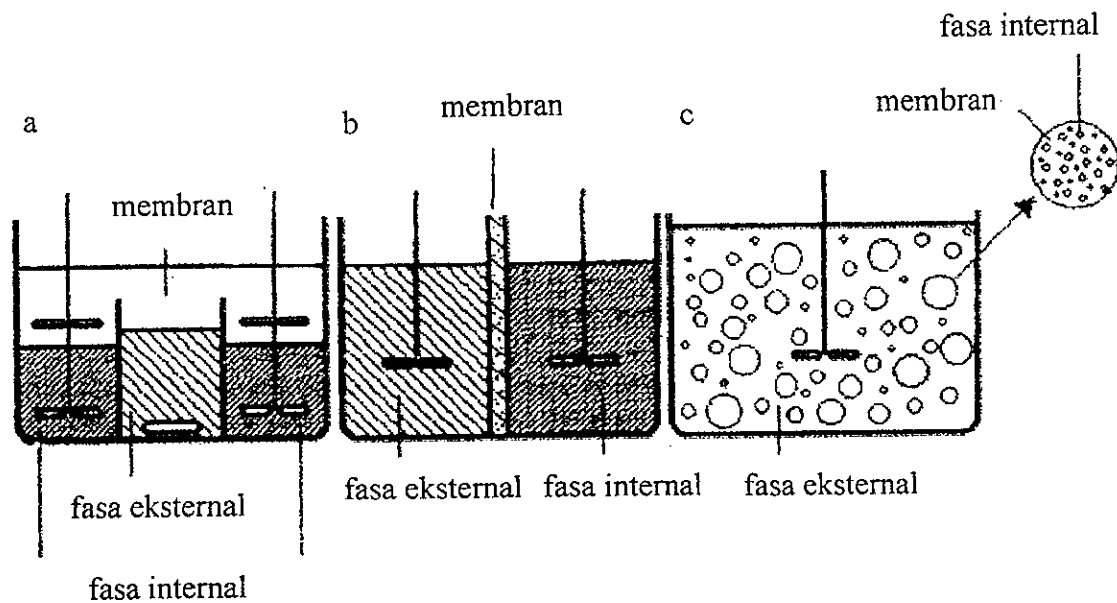
2.1.2 Membran Cair Emulsi (*Emulsion Liquid Membrane/ELM*)

Membran cair emulsi pertama kali dikembangkan oleh N. N. Li pada tahun 1968. Dalam sistem ELM, fasa organik dan fasa air (fasa internal) dibuat menjadi suatu emulsi air dalam minyak (*water in oil, w/o*) dengan menambahkan surfaktan sebagai penstabilnya. Emulsi kemudian diaduk dalam fasa umpan (fasa eksternal) sehingga terbentuk emulsi air dalam minyak dalam air atau *water in oil in water (w/o/w)*. Transport berlangsung dari fasa umpan menuju fasa penerima setelah melalui fasa organik. Setelah proses transport spesies yang diinginkan selesai, emulsi dan fasa eksternal dipisahkan dengan pendiaman dan fasa internal kemudian didapatkan dengan memecah emulsi, yang prosesnya disebut deemulsifikasi.

Masalah utama dari teknik ELM adalah kestabilan emulsi. Emulsi harus dapat menahan guntingan (*shear*) yang diakibatkan oleh pengadukan selama proses pemisahan tetapi mudah dipecah untuk mendapatkan fasa internalnya. Kelemahan lain dari ELM adalah diperlukannya pemecahan emulsi untuk dapat mengambil fasa internalnya setelah transportnya sempurna.

2.1.3 Membran Cair Berpendukung (*Supported Liquid Membrane/SLM*)

SLM terdiri dari membran berpori atau serat berongga yang hidrofobik. Pori diisi dengan pelarut organik dimana pengemban dilarutkan. Membran ini memisahkan fasa umpan dan fasa penerima. Membran yang diimpregnasi ini berfungsi sebagai antarmuka antara fasa umpan dan fasa penerima yang dimasukkan ke dalam kompartemen pada masing-masing sisi membran. 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.



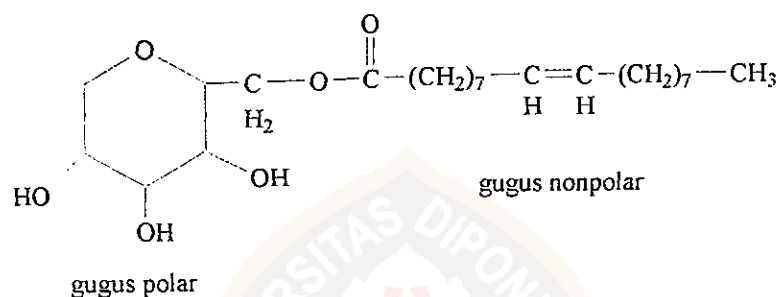
Gambar 2.1 Tipe membran cair: (a) membran cair ruah, (b) membran cair berpendukung, (c) membran cair emulsi (Kralj dan Brecevic, 1998)

2.2 Emulsi

Emulsi merupakan suspensi tetesan suatu cairan di dalam cairan kedua yang tidak saling bercampur atau bercampur sebagian. Pada emulsi terdapat tiga bagian utama, yaitu fasa terdispersi, terdiri dari butir-butir yang biasanya terdiri dari minyak, bagian kedua adalah zat pendispersi yang biasanya air, dan bagian ketiga adalah emulsifier (surfaktan) yang menjaga agar butir-butir minyak tetap terdispersi dalam air.

Surfaktan berfungsi untuk menurunkan tegangan permukaan antara tetesan fasa terdispersi dengan fasa kontinyu (Yurtov dan Koroleva, 1996). Surfaktan ini mempunyai bagian yang polar dan nonpolar. Pada antarmuka emulsi (w/o), molekul-molekul surfaktan tersusun sedemikian rupa dengan orientasi bagian yang polar berada pada fasa air, sedangkan bagian yang nonpolar berada pada fasa minyak (Saiful, 1999).

Surfaktan yang digunakan dalam penelitian ini adalah span 80. Senyawa ini termasuk surfaktan nonionik yang memiliki dua gugus, yaitu gugus alkil yang bersifat nonpolar dan gugus hidroksi yang bersifat polar. Struktur span 80 ditunjukkan pada gambar di bawah (Ariens, dkk., 1986). Berdasarkan struktur tersebut molekul surfaktan berorientasi ke arah dua fasa yang tidak saling bercampur. Ujung nonpolar berinteraksi dengan fasa organik dan ujung polar berinteraksi dengan fasa air.



Gambar 2.2 Struktur span 80 (sorbitan monooleat)

2.3 Deemulsifikasi

Setelah proses transport spesies yang diinginkan selesai, emulsi dan fasa eksternal dipisahkan dengan pendinginan. Sedangkan fasa internalnya didapatkan dengan memecah emulsi. Proses pemecahan tersebut dinamakan deemulsifikasi. Deemulsifikasi dapat dilakukan dengan beberapa cara. Santoso (2000) melakukan deemulsifikasi melalui pemanasan dan pendinginan. Deemulsifikasi juga dapat dilakukan dengan cara pengembungan fasa internal. Sedangkan Larson, dkk. (1994) melakukan deemulsifikasi melalui pemanasan, koalesen (penggabungan) dengan listrik, dan deemulsifikasi kimia (penambahan n-butanol). Ternyata hasil yang diperoleh cukup baik.

1. Pemanasan

Pemanasan emulsi merupakan metode deemulsifikasi yang efektif karena mengurangi viskositas dan densitas minyak. Densitas minyak berkurang lebih cepat daripada densitas air (minyak mempunyai koefisien ekspansi yang lebih besar daripada air). Kenaikan temperatur juga menambah kelarutan surfaktan, baik dalam air maupun dalam minyak, sehingga melemahkan film antarmuka.

2. Koalesen elektrostatis

Salah satu teknik yang dipakai secara intensif untuk deemulsifikasi emulsi air dalam minyak adalah koalesen elektrostatis. Teknik ini banyak digunakan dalam industri, salah satunya adalah industri petroleum yang menggunakan metode ini untuk memisahkan *brine* (air asin) yang teremulsi dalam minyak mentah. Metode ini ideal untuk menaikkan aspek kinetika deemulsifikasi karena merupakan proses fisik yang memungkinkan *recycling* fasa organik mudah dilakukan.

3. Deemulsifikasi kimia

Deemulsifikasi dengan penambahan zat kimia merupakan metode deemulsifikasi yang efektif. Kerugian dari cara ini adalah tambahan langkah atau tahapan pemisahan untuk *me-recover* dan *me-recycle* komponen-komponen emulsi. Pemilihan senyawa tambahan harus didasarkan pada kemudahannya dipisahkan ketika deemulsifikasi sempurna. Vasudevan menuliskan bahwa penambahan n-butanol dapat menyebabkan deemulsifikasi secara spontan. Hal ini karena keberadaan n-butanol menggeser kesetimbangan sistem sehingga dapat memisahkan fasa minyak dan air (Larson, dkk., 1994).

2.4 Kestabilan Emulsi

Kestabilan emulsi merupakan masalah utama dalam teknik ELM. Emulsi harus kuat selama proses pemisahan tetapi harus mudah dipecah untuk mendapatkan fasa internalnya (Bartsch dan Way, 1996). Ketidakstabilan emulsi ditunjukkan dengan pembentukan krim, flokulasi, dan koagulasi. Flokulasi adalah bergabungnya partikel-partikel tanpa merusak lapisan antarmukanya. Sedangkan koagulasi adalah proses bergabungnya partikel-partikel terdispersi membentuk partikel yang lebih besar. Kestabilan suatu emulsi dipengaruhi oleh beberapa faktor, yaitu:

1. Sifat fisik film (lapis tipis) antarmuka

Dua tetesan emulsi adalah bentuk konstan dan mempunyai frekuensi tumbukan antartetesan. Jika terjadi tumbukan, maka film antara dua tetesan tersebut akan pecah dan tetesan tersebut bergabung membentuk tetesan yang lebih besar, karena berkurangnya energi bebas sistem dan bila hal ini berlanjut akan menyebabkan emulsi pecah.

2. Adanya halangan sterik pada tetesan

Adanya muatan pada tetesan menimbulkan suatu penghalang listrik untuk penggabungan tetesan tersebut. Hal ini terutama merupakan faktor yang berarti dalam emulsi o/w. Dalam emulsi ini, sumber muatan pada tetesan terdispersi berasal dari lapisan surfaktan yang teradsorpsi dengan gugus hidrofil terorientasi ke fasa air.

3. Viskositas fasa kontinyu (fasa eksternal)

Kenaikan viskositas fasa eksternal akan menurunkan koefisien difusi tetesan terdispersi. Dengan berkurangnya koefisien difusi, frekuensi tumbukan tetesan-

tetes dan kecepatan penggabungan juga berkurang. Viskositas fasa eksternal meningkat dengan bertambahnya jumlah tetesan terdispersi. Ini merupakan salah satu alasan bahwa emulsi lebih stabil dalam larutan kental daripada encer.

4. Perbandingan volume fasa

Bertambahnya volume fasa terdispersi dalam emulsi makro menyebabkan film antarmuka berkembang terus di sekeliling tetesan terdispersi sehingga ketidakstabilan sistem meningkat. Dengan bertambahnya volume fasa terdispersi, suatu jenis emulsi (o/w atau w/o) menjadi relatif lebih tidak stabil, karena daerah luas antarmuka menjadi lebih tertutup oleh fasa terdispersi daripada oleh fasa eksternal, sehingga akan terjadi inversi jenis emulsi, jika pengemulsi tidak mampu untuk membentuk hanya satu jenis emulsi.

5. Distribusi ukuran tetesan

Semakin sempit distribusi ukuran tetesan, emulsi yang dihasilkan lebih stabil, karena tetesan-tetesan ukuran besar memiliki luas permukaan persatuan volume yang lebih kecil daripada tetesan dengan ukuran yang kecil. Tetesan terdispersi yang berukuran lebih besar dalam emulsi makro secara termodinamika lebih stabil daripada tetesan-tetesan kecil dan cenderung membesar dengan mengorbankan tetesan yang berukuran kecil. Bila pembesaran ini berlangsung terus maka emulsi akan pecah.

6. Temperatur

Perubahan temperatur menyebabkan perubahan-perubahan dalam tegangan antarmuka kedua fasa, keadaan fisik dan viskositas film antarmuka, kelarutan

relatif surfaktan dalam kedua fasa, dan viskositas fasa terdispersi, sehingga perubahan temperatur biasanya menyebabkan perubahan yang berarti terhadap kestabilan emulsi yaitu terjadi inversi atau emulsi akan pecah (Bundjali, 1984).

2.5 Transport dalam Membran

Dalam suatu sistem pemisahan dengan membran, molekul atau partikel ditransportasikan melalui membran dari suatu fasa ke fasa lainnya. Ada dua prinsip dasar bagaimana terjadinya transport dalam membran cair, yaitu transport tidak terfasilitasi dan transport terfasilitasi (Kralj dan Brecevic, 1998).

1. Transport tidak terfasilitasi (*Unfacilitated transport*)

Permeat ditransfer dari fasa umpan ke dalam membran, karena kelarutannya yang lebih besar dalam fasa organik, kemudian dari membran ke dalam fasa penerima, yang kondisinya terjaga untuk ekstraksi balik permeat (gambar 2.3a).

2. Transport terfasilitasi (*Facilitated transport*)

Dalam transport terfasilitasi (gambar 2.3b, c), kelarutan permeat dalam fasa membran tidak diperlukan karena permeat berinteraksi dengan molekul pembawa, C, yang larut dalam fasa membran. Pembawa ini tidak larut dalam kedua fasa yaitu fasa umpan dan fasa penerima dan akan bereaksi secara spesifik dan reversibel dengan permeat. Berbagai mekanisme transport yang kemungkinan terjadi, bergantung pada sifat pembawanya.

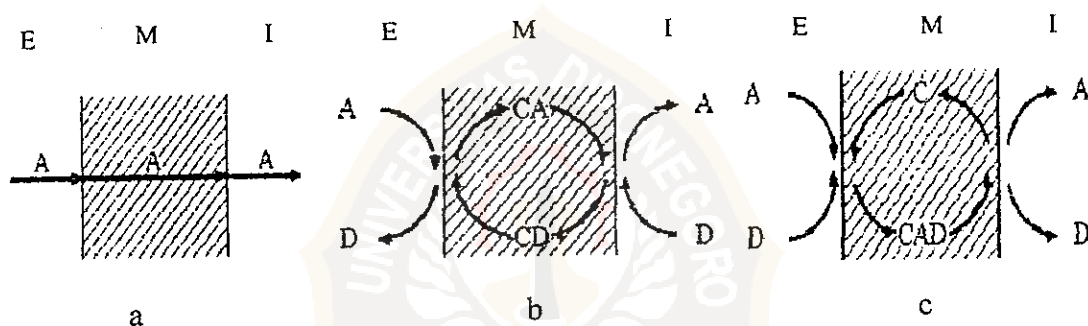
a. *Counter transport*

Mekanisme *Counter-transport* (gambar 2.3b) didasarkan pada proses pertukaran ion yang terjadi pada antarmuka membran. Transport permeat, A,

berpasangan dengan *counter ion*, D, dalam arah yang berlawanan. Dengan menyediakan *counter ion* berkonsentrasi tinggi, permeat akan ditransport dengan arah yang berlawanan dengan gradien konsentrasi.

b. *Co-transport*

Gaya dorong untuk transport permeat dalam mekanisme *Co-transport* (gambar 2.3c) adalah perbedaan konsentrasi *co-ion*, D, antara fasa umpan dan fasa penerima. Jika konsentrasi *co-ion* lebih tinggi daripada konsentrasi permeat, A, permeat akan ditransfer dalam arah yang berlawanan dengan gradien konsentrasi.



Gambar 2.3 Skema mekanisme transport dalam membran cair: (a) *Unfacilitated transport*, (b) *Counter transport*, (c) *Co-transport*. (E = fasa eksternal; M = membran; dan I = fasa internal)

2.6 Fenol

Fenol merupakan senyawa aromatik yang sering digunakan manusia untuk memenuhi kebutuhannya. Fenol selain digunakan dalam proses industri juga digunakan dalam kegiatan manusia untuk pestisida, desinfektan, dan obat-obatan. Kadar fenol di alam harus dikontrol karena fenol merupakan zat yang sangat berbahaya bagi manusia bahkan dapat menyebabkan kematian apabila dalam tubuh terdapat 6 gram fenol (Adiwisastro, 1978).

Fenol dapat larut dalam alkohol, kloroform, eter, gliserol, dan karbon disulfida. Satu gram fenol dapat larut dalam 15 mL air dan 12 mL benzen. Fenol mempunyai harga K_a sekitar 10^{-10} , tingkat keasamannya lebih lemah daripada asam karboksilat ($K_a = 10^{-5}$) dan asam karbonat (Wertheim, 1947).

2.6.1 Pemisahan Fenol dengan Teknik ELM

Pemisahan fenol dari limbah air telah dikomersialkan sekitar tahun 1986 pada perusahaan plastik Nanchung, China. Tabel 2.1 di bawah ini menunjukkan sistem ELM untuk pemisahan fenol (Winston dan Li, 1996).

Tabel 2.1: Sistem ELM untuk pemisahan fenol dari limbah air

Fasa eksternal	1000 mg/L fenol
Fasa membran Surfaktan Pelarut	3,50% berat LMS-2 (jenis anion) 89,80% berat kerosen 6,70% berat parafin
Fasa internal	5,00% berat NaOH
Efisiensi	99,95% fenol terpisah (sisa fenol 0,5 mg/L)

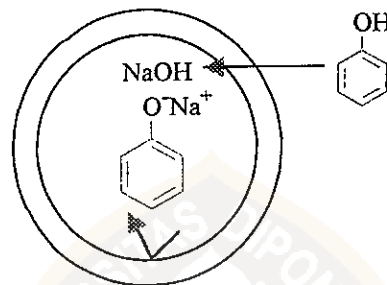
Seperti yang terlihat pada tabel, fenol dapat direduksi dari sekitar 1000 ppm menjadi 0,5 ppm dengan tingkat efisiensi ekstraksi lebih dari 99,95%.

El Fitriya (2005) juga telah berhasil memisahkan fenol dari larutan dengan sistem ELM sebagai berikut:

Tabel 2.2: Sistem ELM untuk pemisahan fenol

Fasa eksternal	1000 mg/L fenol
Fasa membran Surfaktan Pelarut	10 % v/v span 80 minyak tanah
Fasa internal	NaOH 0,3 M
Efisiensi	85,75 %

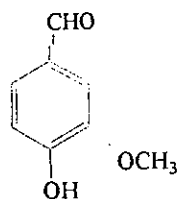
Mekanisme yang terjadi untuk pemisahan fenol dari limbah industri dengan ELM adalah transport secara permeasi sederhana dibantu dengan reaksi kimia untuk mempercepat perpindahan. Fenol di fasa eksternal terlarut dalam fasa minyak di membran. Selanjutnya fenol berdifusi dari fasa membran ke dalam fasa internal yang mengandung NaOH. Fenol bereaksi dengan NaOH membentuk sodium fenolat. Karena sodium fenolat tidak larut dalam membran, maka ia akan terjebak dalam fasa internal (Winston dan Li, 1996).



Gambar 2.4 Skema sistem ELM untuk pemisahan fenol

2.7 Vanilin

Vanilin yang menurut sistem IUPAC adalah 4-hidroksi-3-metoksi benzaldehid, mempunyai nama lain *methyl protocatechuic aldehyde*, *vanillic aldehyde*, dan *3-methoksi-4-hidroksibenzaldehid*. Vanilin adalah kristal fenolik aldehid yang mempunyai rumus molekul $C_8H_8O_3$, dengan masing-masing unsur penyusunnya mempunyai prosentase C 63,15%, H 5,30% dan O 31,55%. Vanilin mempunyai rumus struktur sebagaimana disajikan pada gambar 2.5 berikut.



Gambar 2.5 Struktur vanilin

Vanilin di alam terdapat sebagai glikosida yang dapat terhidrolisis menghasilkan vanilin dan gula. Vanilin terdapat dalam buah *Vanilla planifolia* (2%), dalam anggrek *Nigritella suaveolens* dan *Gymnadenia albida*, minyak balsam Peru, dan minyak lainnya. Vanilin juga ditemukan dalam jumlah kecil pada sayuran, seperti pada kulit dan bunga kentang, salak, dan limau. Secara sintesis vanilin dapat dibuat dari eugenol, guaiakol, limbah kayu (lignin), dan limbah industri kertas.

Vanilin merupakan kristal jarum yang putih, atau sedikit kuning, dengan bau dan rasa yang enak. Vanilin dapat mengalami oksidasi secara lambat jika terkena udara basah, memiliki titik leleh 80-81 °C, titik didih 285 °C, dan mempunyai harga pKa sekitar 7,396. Satu gram vanilin larut dalam 100 mL air, 16 mL air pada 80 °C, 20 mL gliserol, dan larut dengan mudah dalam kloroform, eter, karbon disulfida, asam asetat glasial, dan piridin (Budavari, 1989).

Vanilin digunakan sebagai penambah rasa dan bau (*flavour*) dalam makanan, minuman, serta dalam parfum. Selain itu vanilin juga digunakan dalam sintesis obat. Vanilin digunakan sebagai bahan awal sintesis obat antihipertensi yang disebut Aldomet (1-3-(3,4-dihidroksifenil)-2-metilalanin) yang diproduksi oleh Merck, dan L-Dopa sebagai obat penyakit Parkinson (Anonim, 2000).

2.8 Spektrofotometri *Ultraviolet-Visible*

Spektrofotometri *Ultraviolet-Visible* (Uv-Vis) merupakan salah satu metode kualitatif dan kuantitatif spesies kimia dengan cara mengukur absorbansi atau transmitansinya pada daerah *ultraviolet* dan *visible*. Untuk molekul organik, absorpsi cahaya *ultraviolet-visible* terjadi pada gugus fungsi (kromofor) yang mengandung elektron-elektron valensi. Proses absorpsi cahaya *ultraviolet-visible* berkaitan dengan

promosi elektron dari satu orbital molekul dengan tingkat energi elektronik tertentu ke orbital molekul lain dengan tingkat energi elektronik yang lebih tinggi. Transisi elektronik yang terjadi biasanya adalah $\sigma\text{-}\sigma^*$, atau $n\text{-}\sigma^*$ (bersesuaian dengan energi cahaya *ultraviolet*), dan $\pi\text{-}\pi^*$ atau $n\text{-}\pi^*$ (bersesuaian dengan energi cahaya *visible/tampak*) (Khopkar, 1990).

Besar penyerapan cahaya (absorbansi) dari suatu kumpulan atom/molekul dinyatakan oleh Hukum Lambert-Beer yaitu bahwa absorbansi cahaya berbanding lurus dengan konsentrasi dan ketebalan bahan/medium, yaitu:

$$A = \epsilon b c \quad (1)$$

dengan ϵ adalah absorptivitas molar untuk panjang gelombang tertentu, atau disebut juga koefisien ekstinsif ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$), b adalah panjang atau ketebalan dari medium yang dilintasi oleh cahaya (cm), dan c adalah konsentrasi molar (mol L^{-1})

Berdasarkan persamaan di atas maka dapat dibuat grafik A berbanding dengan c . Bentuk persamaan tersebut menyatakan sebuah hubungan penting, yakni absorbansi A memiliki hubungan linier dengan konsentrasi c ($A \propto c$). Karena sifat hubungan linear antara A dan c , penentuan konsentrasi bahan/sampel dapat dilakukan dengan mengukur absorbansinya (Hendayana, dkk., 1994).