

Buku Ajar

Dra. Arnelli, M.S.
Yayuk Astuti, S.Si., Ph.D.

Kimia Kolloid dan Permukaan



BUKU AJAR
KIMIA KOLOID DAN PERMUKAAN

UU No 28 tahun 2014 tentang Hak Cipta

Fungsi dan sifat hak cipta Pasal 4

Hak Cipta sebagaimana dimaksud dalam Pasal 3 huruf a merupakan hak eksklusif yang terdiri atas hak moral dan hak ekonomi.

Pembatasan Pelindungan Pasal 26

Ketentuan sebagaimana dimaksud dalam Pasal 23, Pasal 24, dan Pasal 25 tidak berlaku terhadap:

- i. penggunaan kutipan singkat Ciptaan dan/atau produk Hak Terkait untuk pelaporan peristiwa aktual yang ditujukan hanya untuk keperluan penyediaan informasi aktual;
- ii. Penggandaan Ciptaan dan/atau produk Hak Terkait hanya untuk kepentingan penelitian ilmu pengetahuan;
- iii. Penggandaan Ciptaan dan/atau produk Hak Terkait hanya untuk keperluan pengajaran, kecuali pertunjukan dan Fonogram yang telah dilakukan Pengumuman sebagai bahan ajar; dan
- iv. penggunaan untuk kepentingan pendidikan dan pengembangan ilmu pengetahuan yang memungkinkan suatu Ciptaan dan/atau produk Hak Terkait dapat digunakan tanpa izin Pelaku Pertunjukan, Produser Fonogram, atau Lembaga Penyiaran.

Sanksi Pelanggaran Pasal 113

1. Setiap Orang yang dengan tanpa hak melakukan pelanggaran hak ekonomi sebagaimana dimaksud dalam Pasal 9 ayat (1) huruf i untuk Penggunaan Secara Komersial dipidana dengan pidana penjara paling lama 1 (satu) tahun dan/atau pidana denda paling banyak Rp100.000.000 (seratus juta rupiah).
2. Setiap Orang yang dengan tanpa hak dan/atau tanpa izin Pencipta atau pemegang Hak Cipta melakukan pelanggaran hak ekonomi Pencipta sebagaimana dimaksud dalam Pasal 9 ayat (1) huruf c, huruf d, huruf f, dan/atau huruf h untuk Penggunaan Secara Komersial dipidana dengan pidana penjara paling lama 3 (tiga) tahun dan/atau pidana denda paling banyak Rp500.000.000,00 (lima ratus juta rupiah).

BUKU AJAR
KIMIA KOLOID DAN PERMUKAAN

Dra. Arnelli, M.S.
Yayuk Astuti, S.Si., Ph.D.



KIMIA KOLOID DAN PERMUKAAN

**Arneli
Yayuk Astuti**

Desain Cover :
Herlambang Rahmadhani

Sumber :
www.freepik.com

Tata Letak :
Titis Yuliyanti

Proofreader :
Titis Yuliyanti

Ukuran :
viii, 91 hlm, Uk: 15.5x23 cm

ISBN :
978-623-209-860-2

Cetakan Pertama :
Juli 2019

Hak Cipta 2019, Pada Penulis

Isi diluar tanggung jawab percetakan

Copyright © 2019 by Deepublish Publisher
All Right Reserved

Hak cipta dilindungi undang-undang
Dilarang keras menerjemahkan, memfotokopi, atau
memperbanyak sebagian atau seluruh isi buku ini
tanpa izin tertulis dari Penerbit.

PENERBIT DEEPUBLISH
(Grup Penerbitan CV BUDI UTAMA)

Anggota IKAPI (076/DIY/2012)

Jl.Rajawali, G. Elang 6, No 3, Drono, Sardonoharjo, Ngaglik, Sleman
Jl.Kaliurang Km.9,3 – Yogyakarta 55581

Telp/Faks: (0274) 4533427

Website: www.deepublish.co.id

www.penerbitdeepublish.com

E-mail: cs@deepublish.co.id

KATA PENGANTAR

Alhamdulillah segala puji hanya bagi Allah yang telah memberi nikmat yang tak terhingga kepada kita semua dan atas izinNya jualah buku ini dapat disusun.

Buku yang berjudul kimia Koloid dan Permukaan ini disusun sebagai bahan referensi kimia koloid dan permukaan, kimia koloid dan permukaan adalah matakuliah pilihan di bidang kimia fisik dan membantu mahasiswa dalam memahami masalah koloid dan kaitannya dengan fenomena permukaan, buku ini membahas tentang sistem koloid, sifat-sifat koloid serta kestabilan koloid kemudian dilanjutkan dengan antarmuka cair-cair dan cair-gas, antarmuka padat-gas, antarmuka padat-cair dan dilengkapi dengan surfaktan serta aplikasinya.

Penulis menyadari buku ini jauh dari kesempurnaan, oleh karena itu kritik dan saran penulis harapkan demi perbaikan buku ini, semoga bermanfaat.

Semarang, Mei 2019

Penulis

DAFTAR ISI

KATA PENGANTAR.....	v
DAFTAR ISI	vi
BAB I. SISTEM KOLOID	1
1.1. Deskripsi Singkat.....	1
1.2. Capaian Pembelajaran Pokok Bahasan	1
1.3. Penyajian	1
1.3.1. Sistem Koloid.....	1
1.3.2. Metode Sol Gel dalam Sintesis Material Anorganik.....	5
1.4. Latihan Soal	7
Daftar Pustaka.....	7
BAB II. SIFAT KOLOID.....	9
2.1. Deskripsi Singkat.....	9
2.2. Capaian Pembelajaran Pokok Bahasan	9
2.3. Penyajian	9
2.4. Latihan Soal	13
Daftar Pustaka.....	13
BAB III. KESTABILAN KOLOID	14
3.1. Deskripsi Singkat.....	14
3.2. Capaian Pembelajaran Pokok Bahasan	14
3.3. Penyajian	14
3.4. Latihan Soal	18
Daftar Pustaka.....	18
BAB IV. ANTARMUKA CAIR-GAS DAN CAIR-CAIR.....	19
4.1. Deskripsi Singkat.....	19
4.2. Capaian Pembelajaran Pokok Bahasan	19

4.3.	Penyajian.....	19
4.3.1.	Tegangan Permukaan	19
4.3.2.	Isoterm Adsorpsi Gibbs.....	22
4.4.	Latihan Soal.....	25
	Daftar Pustaka.....	26
BAB V.	ANTARMUKA PADAT-GAS	27
5.1.	Deskripsi Singkat.....	27
5.2.	Capaian Pembelajaran Pokok Bahasan	27
5.3.	Penyajian.....	27
5.3.1.	Isoterm Adsorpsi.....	27
5.3.2.	Adsorpsi Gas pada Permukaan Padat.....	28
5.3.3.	Histeresis.....	29
5.4.	Latihan Soal.....	30
	Daftar Pustaka.....	30
BAB VI.	ANTARMUKA PADAT-CAIR	31
6.1.	Deskripsi Singkat.....	31
6.2.	Capaian Pembelajaran Pokok Bahasan	31
6.3.	Penyajian.....	31
6.3.1.	Pembasahan	31
6.3.2.	Flotasi Biji.....	34
6.4.	Latihan Soal.....	38
	Daftar Pustaka.....	38
BAB VII.	SURFAKTAN DAN APLIKASI.....	39
7.1.	Deskripsi Singkat.....	39
7.2.	Capaian Pembelajaran Pokok Bahasan	39
7.3.	Penyajian.....	39
7.3.1.	Pengertian Surfaktan.....	39
7.3.2.	Jenis Surfaktan	40
7.3.3.	Sifat-Sifat Surfaktan	42
7.3.4.	Modifikasi Pembasahan oleh Surfaktan	43
7.3.5.	Detergeni.....	45
7.3.6.	Emulsifikasi.....	54

7.3.7. Solubilisasi.....	63
7.3.8. Aplikasi Surfaktan Untuk Sintesis SMAC.....	74
7.3.9. Proses Sublasi.....	75
7.4. Latihan Soal	77
Daftar Pustaka.....	77

BAB VIII. SINTESIS BISMUT OKSIDA DENGAN METODE

PRESIPITASI.....	79
Ucapan Terima Kasih	84
Daftar Pustaka.....	84

BAB IX. SINTESIS *SURFACTANT-MODIFIED ACTIVE*

<i>CARBON (SMAC) DAN APLIKASINYA.....</i>	86
9.1. Pembuatan SMAC	86
9.2. Aplikasi SMAC Untuk Adsorpsi Logam.....	88
Ucapan Terima Kasih	90
Daftar Pustaka.....	90

BAB I. SISTEM KOLOID

1.1. Deskripsi Singkat

Bab I ini berisi penjelasan tentang pengertian koloid, ukuran partikel, jenis-jenis dan contoh-contoh koloid. Juga dibahas sedikit mengenai komposisi dan cara pembuatan koloid. Sistem koloid pada sintesis material bismut oksida juga akan dibahas.

1.2. Capaian Pembelajaran Pokok Bahasan

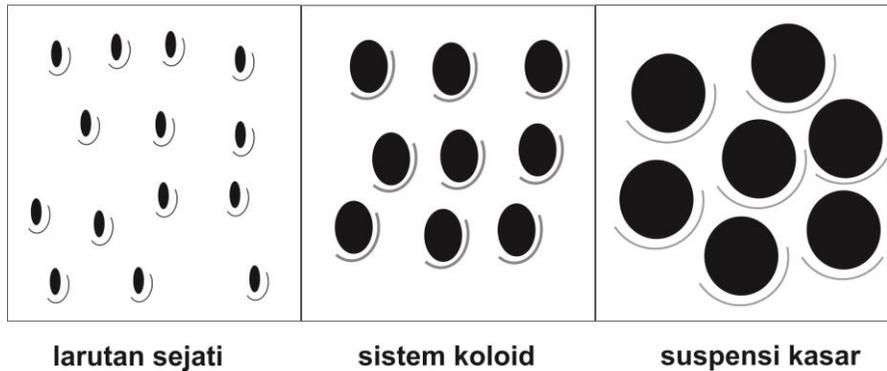
Mampu memahami (C2), mengkonstruksi (P4) dan mendiskusikan (A2) tentang sistem koloid.

1.3. Penyajian

1.3.1. Sistem Koloid

Istilah koloid berasal dari bahasa Yunani yaitu *kolla* yang berarti perekat yang dikemukakan oleh Thomas Graham (1861). Koloid tidak mampu melewati membran permeabel sedangkan gula, urea dan natrium klorida dapat melewati membran permeabel.

Sistem koloid merupakan suatu bentuk campuran yang terletak antara larutan sejati dan suspensi kasar. Ukuran partikel larutan sejati adalah kurang dari 1 nm, partikel koloid berukuran 1 nm sampai 1000 nm, sedangkan suspensi kasar lebih besar dari 1000 nm. Selain itu partikel larutan dan koloid tidak dapat dipisahkan secara fisik (penyaringan), sedangkan suspensi kasar dapat disaring. Sistem koloid dapat dipisahkan dengan terlebih dahulu dikoagulasi dan flokulasi sehingga ukuran partikel menjadi lebih besar dan akan mengendap dan dapat disaring. Perbedaan ukuran partikel antara larutan sejati, sistem koloid dan suspensi kasar dapat dilihat pada gambar 1.1.



Gambar 1.1. Perbedaan ukuran partikel pada larutan sejati, sistem koloid dan suspensi kasar

Koloid dapat dibagi tiga berdasarkan cara pembentukannya yaitu: dispersi koloid, larutan makromolekul, dan koloid asosiasi.

Tabel 1.1. Macam-macam sistem koloid berdasarkan fasa pendispersi dan terdispersinya

Fasa Pendispersi	Fasa Terdispersi	Nama	Contoh
Cairan	Gas	Aerosol Cair	Kabut
Padat	Gas	Aerosol Padat	Asap, debu
Gas	Cairan	Busa	Larutan sabun. Busa pemadam kebakaran
Cairan	Cairan	Emulsi	Susu, mayones
Padat	Cairan	Sol, suspensi, koloid, pasta	Sol Au, Sol Ag, tinta, cat, pasta gigi
Gas	Padat	Busa padat	Polistirena yang dikembangkan
Cairan	Padat	Emulsi padat (gel)	Mentega, keju, mutiara
Padat	Padat	Suspensi padat	Plastik berpigmen

1. Dispersi Koloid

Contoh dari koloid ini adalah minyak dalam air dan koloid emas. Sistem ini merupakan sistem yang *irreversible* dan tidak stabil secara termodinamika karena energi permukaannya tinggi. Sistem ini dapat

berupa air dalam minyak (w/o) atau minyak dalam air (o/w). Berdasarkan fasa pendispersi dan fasa terdispersi maka koloid ini terbagi dalam beberapa jenis, masing-masing mempunyai nama (lihat Tabel 1.1.).

2. Larutan Makromolekul

Sistem ini merupakan larutan material makromolekul (alamiah atau sintetis) stabil secara termodinamika dan bersifat reversibel. Contoh protein dan larutan karet.

3. Koloid Asosiasi

Sistem ini terbentuk akibat agregasi dari molekul-molekul yang sama misalnya larutan sabun dan detergen. Koloid ini stabil secara termodinamika.

Sistem koloid dapat dibuat dengan beberapa metode yaitu metode dispersi (cara mekanis dan listrik) dan metode kondensasi, pembuatan sol perak-iodida adalah contoh pembuatan koloid dengan metode kondensasi yaitu perak nitrat dan kalium iodida (10^{-3} sampai 10^{-2} mol dm^{-3}) dicampurkan dengan volume yang sama.

Pemurnian yang bisa dilakukan terhadap sistem koloid adalah dengan cara dialisis (penyaringan menggunakan kertas saring yang permeabel terhadap partikel koloid tidak bisa digunakan sehingga dipakai membran). Cara yang kedua adalah ultrafiltrasi dengan menggunakan tekanan atau penghisap yang dapat memaksa molekul pelarut dan molekul kecil keluar dari membran. Elektrodialisis adalah cara ketiga yaitu modifikasi dialisis.

Contoh-contoh koloid:

1. Mayonnaise

- Merupakan sistem koloid yang tergolong dalam sistem koloid emulsi air dalam minyak
- Mempunyai sifat hidrofob dan gaya tarik antar medium pendispersi dan zat terdispersi sangat lemah
- Komposisi dari mayonnasie secara umum terdiri dari minyak sebagai medium pendispersi, air sebagai zat terdispersi dan suatu zat pengemulsi (*emulsifier*) yang berfungsi untuk membuat sistem emulsi yang stabil

- Kuning telur digunakan sebagai *emulsifier* mayonnaise, contoh lainnya adalah gelatin, pectin dan pasta kanji
- Syarat *emulsifier* yang digunakan adalah yang lebih larut dalam minyak agar dapat terbentuk emulsi air dalam minyak

2. Cat

Bahan baku adonan dasar:

- Pigmen
- Zat aditif : Untuk memperbaiki sifat kilap, keawetan, antifoam, anti skinning, anti UV
- *Binder* / perekat: resin non polar
- *Liquid*/pengencer: air, amonia
- Bahan baku adalah resin, *extender* dan *solvent*, yang ukurannya disesuaikan dengan yang dibutuhkan untuk membuat adonan dasar
- Bahan baku yang telah disediakan dimasukkan ke dalam *mill base* kemudian dicampur dan diaduk hingga adonan siap dipakai untuk proses selanjutnya. Pencampuran pada tahap ini menggunakan *mixer* besar dengan kapasitas 7,5 ton. Pencampuran biasanya dilakukan selama 60 menit
- Adonan dari *mill base* yang telah siap, dipindahkan ke dalam tangki berukuran kecil yaitu kapasitas 1,5 ton. Pada tangki ini proses pewarnaan akan dilakukan
- Pencampuran warna dilakukan dengan menggunakan *mixer* kecil dengan kapasitas 1,5 ton. Setelah selesai proses pencampuran warna maka dilakukan pemindahan adonan ke tempat penyaringan. Kemudian dikemas

3. Mentega (*Butter*)

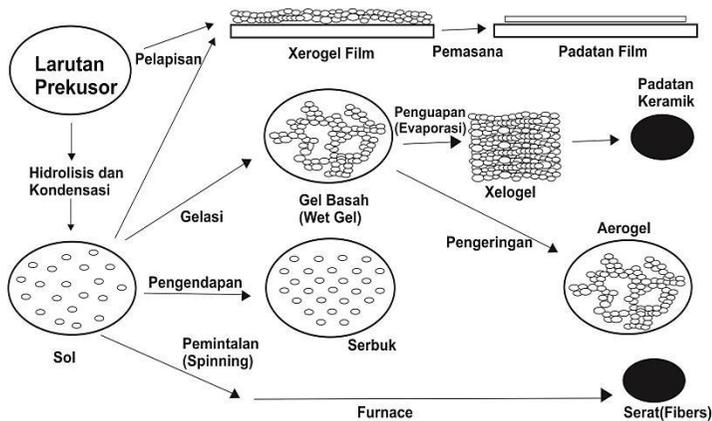
Mentega adalah emulsi air-dalam-minyak yang dihasilkan dari inversi krim, emulsi minyak (lemak susu sapi) -in-air. Protein susu adalah pengemulsi. Mentega tetap solid ketika didinginkan, tetapi melunak dengan konsistensi yang dapat menyebar pada suhu kamar, dan meleleh ke konsistensi cairan tipis pada 32-35 °C. Kepadatan mentega adalah 911 g/L.

Konstituen utama mentega asin yang normal adalah lemak (80 - 82%), air (15,6 - 17,6%), garam (sekitar 1,2%) serta protein, kalsium dan fosfor (sekitar 1,2%). Mentega juga mengandung vitamin A, D, dan vitamin yang larut dalam lemak.

1.3.2. Metode Sol Gel dalam Sintesis Material Anorganik

Sol gel merupakan proses pembuatan polimer anorganik atau material keramik yang diawali dengan mengubah material padatan menjadi sol menjadi gel. Sol adalah suspensi koloid yang fasa terdispersinya berbentuk padat dan fasa pendispersinya berbentuk cairan dengan ukuran diameter partikel 1-100 nm (Kumar dkk., 2015). Dalam proses ini, awalnya, material padatan tersebar dalam larutan membentuk sol. Partikel dalam sol kemudian akan membentuk suatu polimer dengan menghilangkan komponen penstabil dan selanjutnya menghasilkan gel. Sisa komponen organik dan anorganik dihilangkan dengan perlakuan panas (Kumar dkk., 2015).

Secara umum, proses sol-gel terdiri dari langkah-langkah berikut (Gambar 1.2): (i) Preparasi larutan homogen dengan pelarutan prekursor logam dalam pelarut organik, atau dengan pelarutan garam anorganik dalam air; (ii) mengubah larutan homogen ke sol dengan perlakuan pereaksi yang sesuai (umumnya air dengan atau tanpa asam/basa); (iii) *aging*; (iv) pembentukan gel; dan (v) *firing* (Danks dkk., 2016).



Gambar 1.2. Skema metode Sol-Gel (Kumar dkk., 2015)

Precursor atau bahan awal dalam pembuatannya adalah alkoksida logam (M-O-R) atau logam klorida (M-Cl), yang kemudian mengalami reaksi hidrolisis dan reaksi polikondensasi untuk membentuk koloid. Pembentukan material padatan dengan metode sol gel sangat berkaitan dengan laju dari proses pembentukan sol menjadi gel (*sol-gelling*). Parameter-parameter yang digunakan untuk mengendalikan pembentukan gel ini adalah konsentrasi bahan awal, pH larutan, temperatur dalam proses *firing*, dan waktu proses *firing* (Danks dkk., 2016).

Proses sol gel dapat terjadi di bawah kondisi yang berbeda dan unik yang dapat memfasilitasi penggabungan komponen organik ke dalam struktur polimer anorganik dalam larutan di bawah kondisi termal yang rendah, homogenitasnya dan kemurnian lebih baik, sintesis rendah karena pada material tertentu dapat dilakukan dalam suhu ruang, struktur berpori dari lapisan sol gel memberikan area permukaan yang luas, ukuran kristal relatif kecil sekitar 100 nm karena distribusi ukuran dapat dikontrol. Salah satu kelemahan dari metode sol-gel adalah bahan baku yang mahal dan juga proses pengeringan dan *sintering*-nya membutuhkan waktu yang lama (Kumar dkk., 2015).

Sintesis bismut oksida menggunakan metode sol gel dengan bismut nitrat pentahidrat ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) sebagai prekursor dan HNO_3 sebagai pelarut kemudian ditambahkan dengan asam sitrat ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) sebagai agen pengompleks, kemudian ditambahkan polietilen glikol (PEG 6000) sebagai agen pendispersi yang mencegah terjadinya aglomerasi atau penggumpalan produk (Jiang dan Wang, 2015). Mula-mula, campuran berupa larutan tak berwarna. Setelah dipanaskan selama 20 jam, larutan berubah warna menjadi kuning kecokelatan dengan tingkat viskositas yang lebih tinggi dibandingkan larutan awal. Setelah pendiaman proses *ageing* selama 12 jam, warna kuning larutan menjadi memudar. Pada proses ini, viskositas larutan lebih tinggi dibandingkan. Diduga, proses *ageing* ini menyebabkan larutan membentuk gel. Selanjutnya gel yang terbentuk dikeringkan dengan oven pada suhu 100°C selama 12 jam yang bertujuan untuk menghilangkan pelarut pada produk sintesis. Hasil yang diperoleh berupa xerogel berwarna kuning agak kecokelatan yang menggelembung atau mengalami *swelling* akibat adanya gas NO_3 . Xerogel yang terbentuk dari proses pengeringan kemudian memasuki proses kalsinasi. Hasil akhir

menunjukkan bismut oksida yang terbentuk berwarna kuning dan berupa serbuk. Tahapan-tahapan sintesis bismut oksida dengan menggunakan metode sol gel dapat dilihat pada Gambar 1.3.



Gambar 1.3. Tahapan sintesis bismut oksida menggunakan metode sol gel

1.4. Latihan Soal

1. Tuliskan pengertian koloid dari aspek campuran dan ukuran partikel!
2. Koloid terbagi ke dalam beberapa jenis berdasarkan fasa pendispersi dan terdispersi, jelaskan jenis-jenis koloid dan beri contoh!
3. Apa yang dimaksud koloid makromolekul dan koloid asosiasi?
4. Tuliskan komposisi dari cat!
5. Mentega dan mayonaise mempunyai bahan *emulsifier*, tuliskan bahan tersebut!

Daftar Pustaka

- Danks, A., Hall, S. dan Schnepf, Z., 2016, The Evolution of 'Sol-Gel' chemistry as a Technique for Materials Synthesis. *Materials Horizons* **3**(2): 91-112.
- Emriadi, 2006, *Kimia Koloid dan Permukaan*, Universitas Andalas, Padang.

- Jiang, Z. dan Wang, Y., 2015, *Preparation of Porous Bismuth Oxide by Sol-Gel Method Using Citric Acid*. Material Science and Environmental Engineering: Proceedings of the 3rd Annual 2015 International Conference on Material Science and Environmental Engineering (ICMSEE2015, Wuhan, Hubei, China, 5-6 June 2015), CRC Press.
- Kumar, A., Yadav, N., Bhatt, M., Mishra, N. K., Chaudhary, P. dan Singh, R., 2015, Sol-Gel Derived Nanomaterials and It's Applications: A Review. *Research Journal of Chemical Sciences ISSN 2231: 606X*.
- Shaw, D.J., *Introduction to colloid and surface chemistry*. 1992., Elsevier Science Ltd.: Oxford UK.
- Thomas scientific, Tensiometer Du Nouy, https://www.thomassci.com/Instruments/Tensiometers/_/TENSIOMETER-DU-NOUY, diakses pada tanggal 2 Mei 2019

BAB II. SIFAT KOLOID

2.1. Deskripsi Singkat

Tiga sifat koloid yaitu sifat kinetik seperti gerak Brown, sifat optik yaitu efek Tyndal dimana koloid dapat menghamburkan cahaya dan sifat alir (reologi) misalnya aliran Newton dan bukan Newton dijelaskan pada bab sifat-sifat koloid.

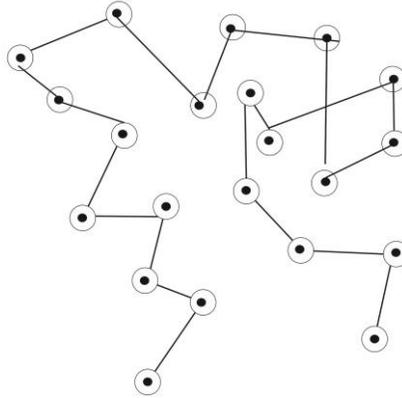
2.2. Capaian Pembelajaran Pokok Bahasan

Mampu memahami (C2), mengkonstruksi (P4) dan mendiskusikan (A2) tentang sifat koloid

2.3. Penyajian

Koloid mempunyai sifat antaranya sifat kinetik, sifat optik dan sifat alir (reologi). Sifat kinetik meliputi sedimentasi akibat gravitasi (bumi dan buatan) dan akibat gerakan termal maka sifat kinetik koloid berupa gerak Brown, difusi, tekanan osmosis, sedimentasi.

Gerak Brown (skala mikroskopik) yaitu gerak partikel koloid secara zig-zag dan garis lurus akibat tumbukan partikel koloid tersebut dengan molekul tersuspensi, seperti terlihat pada gambar 2.1.



Gambar 2.1. Gerak Brown

Persamaan Einstein:

$$\bar{x} = (2Dt)^{1/2}$$

dimana: \bar{x} : pergerakan Brown rata-rata suatu partikel dari tempatnya semula dalam sumbu tertentu setelah waktu t dan D adalah koefisien difusi.

Sedimentasi terjadi akibat gravitasi dan akan lebih cepat bila sentrifuge, salah satu teknik sentrifuge adalah ultrasentrifuge dan sentrifuge dengan kecepatan tinggi yang dilengkapi dengan sistem optik dan dapat memberikan informasi sistem koloid (protein, asam nukleat, dan virus) dan dapat menentukan berat molekul senyawa dengan persamaan:

$$M = \frac{RTs}{D(1 - v\rho)}$$

M sebagai berat molekul dan s sebagai koefisien sedimentasi

Pada skala makroskopik, gerakan termal dapat menyebabkan terjadinya difusi dan osmosis. Difusi adalah perpindahan materi di daerah dengan konsentrasi tinggi ke daerah dengan konsentrasi rendah, merupakan hasil langsung dari gerak Brown. Untuk sistem yang mengandung partikel sferik maka D (koefisien difusi) adalah mengikuti persamaan berikut:

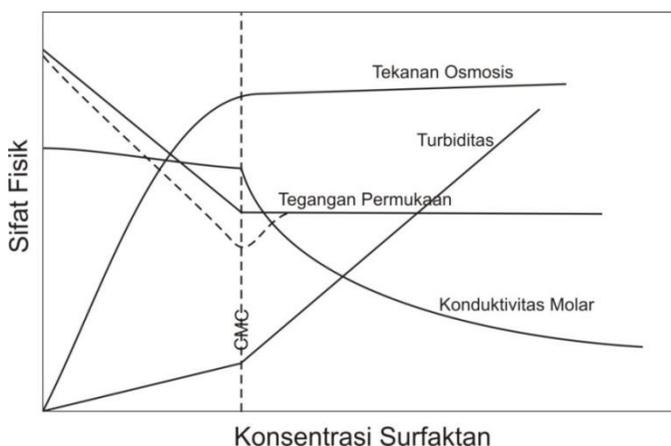
$$D = \frac{RT}{6 \pi \eta a N_A} \quad \eta \text{ adalah koefisien viskositas}$$

Osmosis adalah proses berpindahnya molekul-molekul pelarut dari pelarut murni ke larutan melalui membran semipermeabel sedangkan tekanan osmosis adalah tekanan yang mencegah terjadinya osmosis. Prosedur baku untuk penentuan berat molekul zat terlarut adalah dengan pengukuran sifat koligatif yaitu sifat yang ditentukan oleh jumlah molekul zat terlarut bukan dipengaruhi oleh jenis zat terlarut. Sifat koligatif adalah kenaikan titik didih, penurunan titik beku, dan penurunan tekanan uap, dan tekanan osmosis. Diantara sifat-sifat tersebut, hanya tekanan osmosis satu-satunya yang dapat digunakan untuk mengkaji makromolekul.

Persamaan Vant' Hoff:

$$\pi V = n R T \quad \pi \text{ adalah tekanan osmosis}$$

Sifat optik sistem koloid adalah hamburan cahaya, penghamburan berkas cahaya oleh dispersi koloid dikenal dengan efek Tyndal. Efek ini bisa diamati dalam kehidupan sehari-hari misalnya pada berkas sinar proyektor film di bioskop dan cahaya lampu mobil pada malam hari berkabut. Efek Tyndal diaplikasikan pada pengukuran kekeruhan pada suatu larutan karena koloid dapat menghamburkan cahaya. Gambar 2.2. menjelaskan hubungan konsentrasi dengan sifat fisik larutan misalnya larutan surfaktan.



Gambar 2.2. Hubungan konsentrasi dengan sifat fisik larutan (D.J. Shaw, 1992)

Misel adalah koloid asosiasi yang mulai terbentuk pada konsentrasi tertentu (CMC = *critical micelle concentration*) sehingga pada gambar 2.2. terlihat kenaikan turbiditas di atas CMC.

Teori hamburan cahaya dapat dibagi dalam tiga kelompok yaitu teori hamburan Rayleigh, menurut teori ini partikel yang menghamburkan cahaya ini cukup kecil untuk bertindak sebagai sumber cahaya yang terhamburkan. Teori yang kedua yaitu hamburan Debye, partikel relatif besar tetapi perbedaan indeks biasnya dengan indeks bias medium pendispersinya kecil. Teori hamburan Mie adalah teori yang ketiga, partikel relatif besar dan perbedaan indeks bias kedua fasa cukup berbeda.

Sifat alir (reologi) sistem koloid penting sekali dalam bidang teknologi dan industri koloid seperti karet, cat plastik, makanan, kosmetik, obat-obatan, dan tekstil. Reologi berkaitan dengan aliran atau deformasi akibat gaya mekanik yang diberikan dari luar. Sifat alir ini dipengaruhi oleh viskositas medium pendispersi, konsentrasi partikel, bentuk dan ukuran partikel, serta interaksi partikel-partikel dan partikel medium pendispersi.

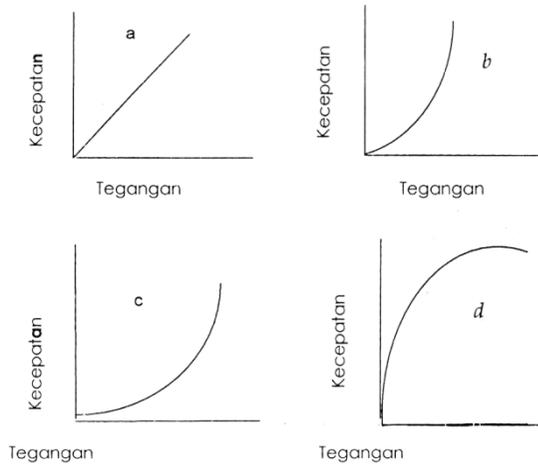
Menurut jenis alir dan deformasi maka zat dibagi menjadi dua yaitu sistem Newton dan sistem bukan Newton. Sistem Newton mengikuti hukum aliran Newton.

$$\eta = \frac{F}{G} \quad G \text{ adalah kecepatan geser dan } F \text{ adalah tekanan geser}$$

Sistem bukan Newton adalah zat yang tidak mengikuti persamaan sistem Newton, contohnya sistem dispersi heterogen cair padat seperti larutan koloidal, emulsi dan suspensi cair. Zat bukan Newton dianalisis dengan viskometer putar dan hasilnya dibuat grafik dan grafik ini menunjukkan jenis aliran: aliran plastik, aliran pseudoplastik, dan aliran dilatan.

Aliran plastik disebut juga tubuh Bingham untuk menghormati perintis reologi dan penemu zat-zat plastik secara sistematis. Beberapa produk industri kimia menunjukkan pseudoplastik, misalnya dispersi cair dari natrium alginat, metil selulosa, dan karboksi metil selulosa, umumnya aliran pseudoplastik ditunjukkan oleh polimer-polimer dalam larutan, kebalikan dari sistem plastik yang tersusun dari partikel-partikel terflokulasi dalam suspensi. Aliran dilatan adalah kebalikan dari aliran pseudoplastik.

Bentuk-bentuk kurva alir dari berbagai macam zat digambarkan sebagaimana gambar 2.3.



Gambar 2.3. Kurva alir berbagai macam zat: a. Aliran Newton, b. Aliran plastik, c. Aliran pseudoplastik, d. Aliran dilatan

2.4. Latihan Soal

1. Tuliskan tiga sifat koloid!
2. Persamaan siapa yang menjelaskan gerak Brown dari partikel koloid?
3. Hasil langsung dari gerak Brown adalah difusi, mengapa demikian?
4. Efek Tyndal merupakan prinsip pengukuran kekeruhan, apa hubungan keduanya?
5. Jelaskan sifat reologi koloid!

Daftar Pustaka

- Rosen J.M., 2004, *Surfactant and Interfacial Phenomena*, John Wiley&Sons, New York.
- Schwartz M. Anthony, 1958, *Surface Active Agents and Detergent*, Interscience Publisher Inc, New York.
- Shaw, D.J., *Introduction to colloid and surface chemistry*. 1992., Elsevier Science Ltd.: Oxford UK.

BAB III. KESTABILAN KOLOID

3.1. Deskripsi Singkat

Kestabilan koloid dipelajari untuk mengetahui antaraksi antara partikel-partikel dan bagaimana penggabungan partikel koloid, apa faktor yang mempengaruhi kestabilan koloid dan bahan-bahan penstabil koloid. Bab ini juga menjelaskan tentang muatan koloid dan bagaimana partikel koloid memperoleh muatan tersebut.

3.2. Capaian Pembelajaran Pokok Bahasan

Mampu memahami (C2), mengkonstruksi (P4) dan mendiskusikan (A2) tentang kestabilan koloid.

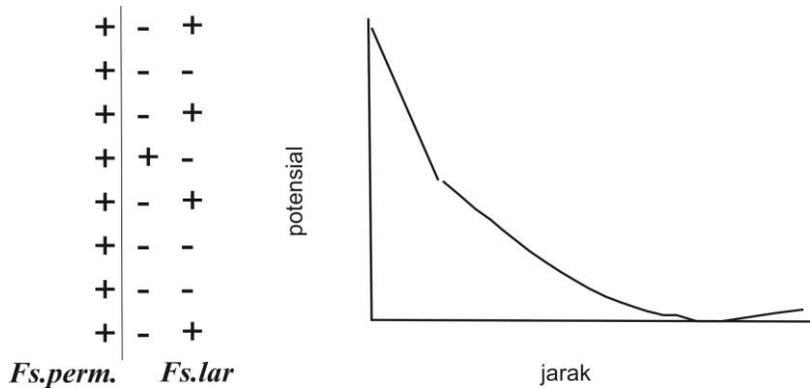
3.3. Penyajian

Kestabilan dispersi koloid sangat penting dipelajari, kestabilan ditentukan oleh bagaimana terjadinya interaksi antara partikel-partikel. Penggabungan partikel-partikel koloid dinamakan juga proses agregasi, agregasi dapat dilakukan dengan penambahan koagulan, hal ini sangat penting di bidang pertanian, pengolahan air minum, dan lain-lain. Penambahan sedikit elektrolit (koagulan) menyebabkan partikel koloid akan terkoagulasi. Konsentrasi elektrolit yang hanya cukup untuk mengkoagulasi koloid sampai kadar dan waktu tertentu dinamakan konsentrasi koagulasi kritik (kkk). Pada praktiknya konsentrasi koagulasi tidak tergantung pada sifat spesifik berbagai ion, muatan co-ion, dan konsentrasi koloid tetapi hanya sedikit tergantung pada jenis ion, hal ini dinamakan aturan Schulze-Hardy.

Deryagin, Landau, dan Verwey-Overbeek telah mengembangkan teori kualitatif tentang kestabilan sol liofobik terutama berkaitan dengan penambahan elektrolit ditinjau dari perubahan energi bila partikel

mendekat satu sama lain. Teori ini menyangkut perkiraan energi interaksi lapis rangkap listrik dan energi London-Van der Waals.

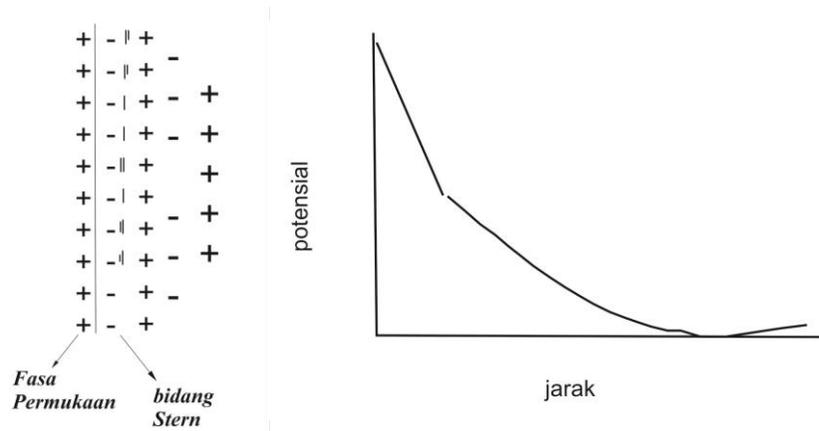
Perhitungan energi interaksi, V_R yang dihasilkan akibat tumpang tindih bagian difusi lapis rangkap listrik sekitar dua partikel sferik (Gouy-Chapman) cukup rumit. Teori lapis rangkap listrik yang dikemukakan oleh Gouy-Chapman seperti gambar 3.1 menunjukkan bahwa ion lawan akan terdistribusi pada fasa permukaan.



Gambar 3.1. Teori lapis rangkap listrik yang dikemukakan oleh Gouy-Chapman

$$V_R = \frac{32 \pi \epsilon k T \gamma_1 \gamma_2}{e^2 z^2} \exp[-\kappa H] \quad \text{untuk partikel sferik yang sama.}$$

dimana: ϵ adalah permitiviti, k tetapan Planck, γ tegangan permukaan, H jarak yang paling dekat antara lapisan Stern, z jumlah muatan ion lawan, dan e adalah muatan elektron. Lapisan Stern dapat dijelaskan seperti pada gambar 3.2.



Gambar 3.2. Lapisan Stern

Gaya Van Der Waals antara partikel koloid adalah gaya tarik menarik yang lemah.

1. Disebabkan dipol permanen antara dua molekul
2. Molekul dipol menginduksi dipol dalam molekul lain sehingga menghasilkan tarikan
3. Gaya tarik yang terjadi antara molekul-molekul non polar, gaya tarik ini secara umum dinamakan gaya dispersi London

Dengan pengecualian terhadap bahan-bahan yang sangat polar, gaya dispersi London dapat menerangkan hampir seluruh gaya tarik Van Der Waals. Energi tarik London antara dua molekul dengan jarak sangat pendek, sangat bervariasi secara terbalik dengan pangkat 6 jarak antar molekul. Untuk sekumpulan molekul energi interaksi Van Der Waals adalah penjumlahan gaya tarik antaran semua pasangan molekul antaraksi.

Untuk kasus dua partikel yang sferik dengan jari-jari a_1 dan a_2 yang terpisah dengan jarak terdekat H , Hamaker menurunkan energi dispersi London dalam persamaan berikut:

$$V_A = -\frac{A}{12} \left[\frac{y}{x^2 + xy + x} + \frac{y}{x^2 + xy + x + y} + 2 \ln \left(\frac{x^2 + xy + x}{x^2 + xy + x + y} \right) \right]$$

dengan: $x = \frac{H}{a_1 + a_2}$ dan $y = \frac{a_1^3}{a_2^3}$

A adalah konstanta yang disebut dengan tetapan Hamaker.

Penstabil koloid

1. Larutan makromolekul distabilkan oleh gabungan interaksi lapis rangkap listrik dan solvasi.
2. Dispersi yang mengandung zat penstabil. Kestabilan sol liofobik dapat ditingkatkan dengan penambahan zat liofilik yang akan teradsorpsi pada permukaan partikel.
3. Efek pada interaksi lapis rangkap listrik dan van der Waals.
Fungsinya:
 - Bidang Stern akan menjauhi permukaan
 - Penolakan lapis rangkap listrik bertambah
 - Tetapan Hamaker berkurang
 - Gaya tarik Van der Waals antar partikel melemah sehingga koloid stabil.
4. Stabilisasi sterik; stabilisasi yang melibatkan makro molekul yang teradsorpsi pada partikel koloid.

Mekanisme:

- Oleh karena proses adsorpsi ΔG negatif (spontan) dan desorpsi ΔG positif sehingga koloid stabil. Walaupun proses adsorpsi dan desorpsi lebih lambat dari waktu bertemunya partikel-partikel, tetapi kemungkinan koagulasi kecil.
- ΔS berkurang dan ΔG bertambah, koloid stabil
- Lapisan teradsorpsi antara partikel-partikel dapat saling berpenetrasi sehingga menambah konsentrasi polimer yang teradsorpsi, koloid stabil

Muatan permukaan koloid

1. Ionisasi

Misal: protein mengalami ionisasi menghasilkan ion COO^- dan NH_3^+ tergantung pH, pada pH rendah protein bermuatan + dan pada pH tinggi protein bermuatan negatif. Protein tidak bermuatan pada titik Isoelektrik.

2. Adsorpsi ion

Adsorpsi ion dapat melibatkan konsentrasi lebih permukaan positif atau negatif. Permukaan koloid dalam medium air akan bermuatan negatif karena menyerap anion, kation lebih terhidrat, misalnya tetesan minyak hidrokarbon dan gelembung udara.

3. Pelarutan ion

Misalnya AgI akan bermuatan negatif bila dilarutkan dalam I berlebihan.

3.4. Latihan Soal

1. Mengapa koloid harus distabilkan?
2. Faktor-faktor apa yang mempengaruhi kestabilan koloid?
3. Apa yang dimaksud dengan lapis rangkap listrik jelaskan?
4. Apa hubungan lapis rangkap listrik dengan kestabilan koloid?
5. Partikel koloid bisa bermuatan positif atau negatif, jelaskan dengan contoh!

Daftar Pustaka

- Rosen J.M., 2004, *Surfactant and Interfacial Phenomena*, John Wiley & Sons, New York.
- Shaw, D.J., *Introduction to colloid and surface chemistry*. 1992., Elsevier Science Ltd.: Oxford UK.
- Emriadi, 2006, *Kimia Koloid dan Permukaan*, Universitas Andalas, Padang.

BAB IV. ANTARMUKA CAIR-GAS DAN CAIR-CAIR

4.1. Deskripsi Singkat

Bab antarmuka cair-gas dan cair-cair menjelaskan tentang pengertian, metode pengukuran dan faktor yang mempengaruhi tegangan permukaan, serta menjelaskan gaya intermolekuler pada fasa antarmuka, termodinamika dan isoterm adsorpsi gibbs yang berlaku pada fasa antarmuka cair-gas dan cair-cair.

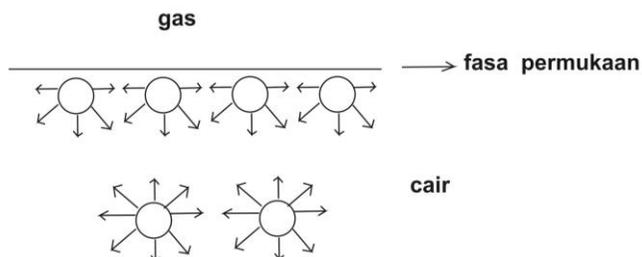
4.2. Capaian Pembelajaran Pokok Bahasan

Mampu memahami (C2), mengkonstruksi (P4) dan mendiskusikan (A2) tentang antarmuka cair-gas dan cair-cair

4.3. Penyajian

4.3.1. Tegangan Permukaan

Fenomena tegangan permukaan timbul karena adanya ketidakseimbangan gaya yang dialami oleh molekul cairan yang berada pada permukaan, perhatikan gambar 4.1 berikut:



Gambar 4.1. Fenomena tegangan permukaan

Ada dua istilah yaitu tegangan permukaan (untuk antarmuka cair-gas) dan tegangan antarmuka (untuk antarmuka cair-cair) atau dua fasa yang terlibat merupakan fasa selain gas.

Tegangan permukaan disimbolkan dengan γ yang merupakan energi bebas persatuan luas atau gaya persatuan panjang dan dirumuskan sebagai berikut:

$$\gamma = \left(\frac{dG}{dA} \right)_{T,P,A} = G_s = \text{energi permukaan}$$

Faktor-faktor yang mempengaruhi tegangan permukaan adalah temperatur, tekanan uap permukaan lengkung, energi adhesi dan kohesi, umur larutan dan zat aditif (elektrolit atau surfaktan).

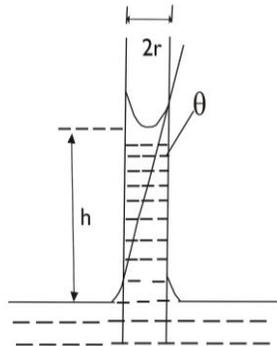
Ada beberapa metoda untuk menentukan tegangan permukaan yaitu metode kenaikan kapiler, metode berat tetes, metode pelepasan dan lain-lain. Metoda kenaikan kapiler dan berat tetes sama-sama menggunakan pipa kapiler, yang diukur pada metode kenaikan kapiler adalah tinggi cairan di dalam kapiler dari permukaan cairan dalam wadah (kapiler dimasukkan ke dalam wadah yang telah berisi cairan) dan tegangan permukaan dapat dihitung menggunakan persamaan: $\gamma = \frac{1}{2} h g d r$

dimana h: Tinggi

d: Rapat cairan

r: Jari-jari kapiler

g: gravitasi



Gambar 4.2. Metode kenaikan kapiler (D.J. Shaw, 1992)

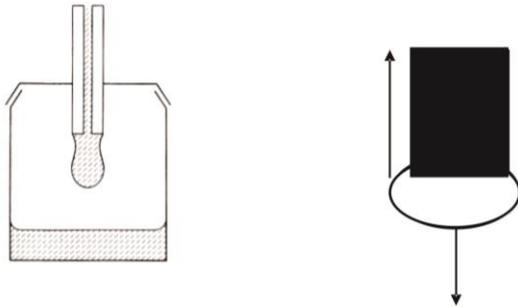
Metode berat tetes (gambar 4.3) adalah metode yang mengukur berat satu tetes cairan yang keluar dari kapiler. $\gamma = \frac{m \cdot g}{2\pi \cdot r \cdot f}$

dimana m: Massa satu tetes cairan

g: Gaya gravitasi

r: Jari-jari kapiler

f: Faktor koreksi



Gambar 4.3. Metode berat tetes dalam penentuan tegangan permukaan

Metode pelepasan ada dua jenis yaitu cara Wilhelmy dan cara cincin du Nouy, gunakan persamaan-persamaan berikut:

$$\gamma = \frac{W_{total} - W}{2(X+Y)} \quad (\text{Metode Wilhelmy})$$

dimana W_{total} : berat plat dan cairan yang menempel pada plat

W : berat plat, X dan Y adalah panjang dan lebar plat

Alat tensiometer cincin du Nouy dapat dilihat pada gambar 4.4.



Gambar 4.4. Alat tensiometer cincin du Nouy (thomassci.com)

$$\gamma = \gamma_{alat} \times F_{\gamma} \quad (\text{Metoda cincin})$$

F_{γ} : Faktor koreksi

4.3.2. Isoterm Adsorpsi Gibbs

Bila ditinjau sistem antarmuka cair-cair dan cair-gas maka dapat dikategorikan ke dalam sistem terbuka (ingat termodinamika kimia) dan untuk sistem ini berlaku persamaan berikut:

$$-SdT + VdP - Ad\gamma - \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (\text{Persamaan Gibbs-Duhem})$$

Pada P dan T tetap maka: $-Ad\gamma = \sum_i n_i d\mu_i$

karena: $\frac{n_f}{A} = \Gamma_f$

maka: $-d\gamma = \sum_f \Gamma_f d\mu_f$ (isotherm adsorpsi Gibbs)

dimana: Γ_i : Kelebihan konsentrasi zat terlarut pada permukaan (mol/cm^2)

μ_i : potensial kimia

Dari nilai: Γ_i dapat diketahui apakah suatu zat terkonsentrasi pada permukaan atau terkonsentrasi pada fasa ruah (dalam cairan), bila Γ_i positif (+) maka zat terlarut akan terkonsentrasi pada permukaan, hal ini dijumpai pada larutan surfaktan dan dinamakan juga adsorpsi positif sedangkan bila negatif (-) maka zat terlarut akan terkonsentrasi pada fasa dalam cairan (ruah) dan hal ini dijumpai pada larutan elektrolit atau adsorpsi negatif.

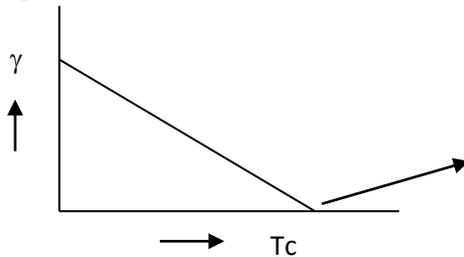
Persamaan isotherm adsorpsi Gibbs dapat diturunkan lagi untuk larutan yang encer ($\leq 10^{-2}$ M) sebagai berikut:

$$d\gamma = -RT\Gamma_2 d \ln C_2$$

dimana: R adalah tetapan gas, T adalah temperatur absolut dan C adalah konsentrasi zat terlarut, angka dua adalah notasi untuk zat terlarut.

Faktor yang mempengaruhi tegangan permukaan:

1. Temperatur



$$\gamma(\bar{V})^{2/3} = k(T_c - T) \text{ Persamaan Eötvös}$$

2. Tekanan uap permukaan lengkung

$$RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{2\gamma\mathcal{V}}{r} \quad \text{Persamaan Kelvin}$$

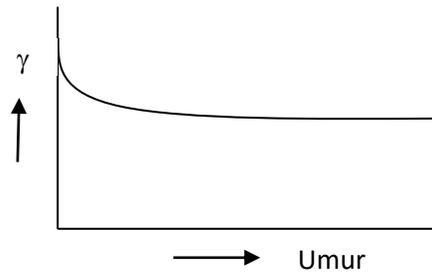
P : tekanan uap di atas permukaan lengkung

P_0 : tekanan uap normal cairan

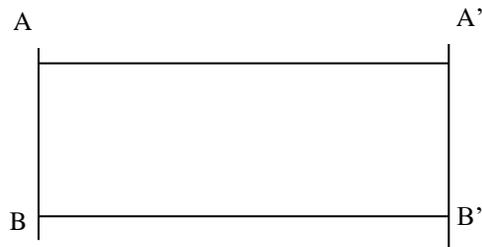
3. Energi kohesi

$$W_c = 2\gamma_A \quad W_A = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$$

4. Umur



Termodinamika antarmuka

Kerja tegak lurus bidang $AA' - BB'$

$$W = PAdr$$

Kerja sejajar bidang $AA' - BB'$

$$W = (Pr - \gamma)dA$$

Kerja total = $PAdr + (Pr - \gamma)dA = PdV^s - \gamma dA$ Karena: $V^s = A r$

Menurut Gugenheim – Hill:

$$H = E + PV - \gamma A \quad G = H - TS \quad G = E + PV - TS - \gamma A$$

Energi termodinamika fasa permukaan:

$$E = TS^s - PV^s + \gamma A + \sum_i \mu_i n_i^s$$

$$dG = VdP - SdT - Ad\gamma \quad (\text{sistem tertutup})$$

$$dG = VdP - SdT - Ad\gamma + \sum_i \mu_i dn_i \quad (\text{sistem terbuka})$$

$$G = \sum_i \mu_i n_i$$

Jadi: $-SdT + VdP - Ad\gamma - \sum_i n_i d\mu_i = 0$ (Pers Gibbs-Duhem)

Pada P dan T tetap :

$$- Ad\gamma - \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad \text{atau} \quad - Ad\gamma = \sum_i n_i d\mu_i$$

$$- d\gamma = \sum_i n_i / Ad\mu_i$$

Gibbs isotherm $- d\gamma = \sum_i \Gamma_i d\mu_i$ *surface excess*
adsorpsi

Bila dalam larutan ada dua senyawa: pelarut (1) dan satu zat terlarut (2)

$$- d\gamma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2$$

Pada kesetimbangan: $d\mu_i = RT d \ln a_i$

$$- d\gamma = RT (\Gamma_1 d \ln a_1 + \Gamma_2 d \ln a_2)$$

Untuk larutan encer: $\leq 10^{-2} M$

$$a_1 \text{ konstan} \quad a_2 \propto C_2$$

$$\text{jadi : } - d\gamma = RT \Gamma_2 d \ln C_2$$

Gaya intermolekuler pada antarmuka

1. Molekul air pada antar muka ditarik ke dalam oleh interaksi air-air dan keluar oleh interaksi air- minyak.
2. Molekul minyak pada antar muka ditarik ke dalam oleh interaksi air-minyak dan keluar oleh interaksi minyak- minyak.

$$\gamma_w = \gamma_w^d + \gamma_w^h \quad \text{dan} \quad \gamma_{Hg} = \gamma_{Hg}^d + \gamma_{Hg}^1$$

$$\text{Fowkes: } \gamma_{ow} = \gamma_o^d + (\gamma_w^d + \gamma_w^h) - 2(\gamma_w^d \times \gamma_o^d)^{1/2}$$

4.4. Latihan Soal

1. Mengapa timbul fenomena tegangan permukaan?
2. Beberapa metode dapat digunakan untuk mengukur tegangan permukaan, tuliskan metoda tersebut!
3. Tuliskan isotherm adsorpsi Gibbs dan jelaskan kegunaannya pada fasa antarmuka cair-gas dan cair-cair!
4. Bagaimana persamaan Fowkes untuk fasa antarmuka cair-gas dan cair-cair?

5. Tuliskan gaya yang diperoleh molekul-molekul antarmuka cair-gas dan cair-cair!

Daftar Pustaka

- Adamson A.W., 1982, *Physical Chemistry of Surface*, John Wiley&Sons, New York.
- Rosen J.M., 2004, *Surfactant and Interfacial Phenomena*, John Wiley&Sons, New York.
- Shaw, D.J., *Introduction to colloid and surface chemistry*. 1992., Elsevier Science Ltd.: Oxford UK.
- Thomas scientific, Tensiometer Du Nouy, https://www.thomassci.com/Instruments/Tensiometers/_/TENSIOMETER-DU-NOUY, diakses pada tanggal 2 Mei 2019.

BAB V. ANTARMUKA PADAT-GAS

5.1. Deskripsi Singkat

Bab V ini menjelaskan tentang fenomena apa saja yang terlibat pada antarmuka padat-gas seperti adsorpsi gas pada permukaan padatan, isoterm adsorpsi Langmuir, Freundlich dan BET. Bab Antarmuka padat-gas juga menjelaskan perhitungan luas permukaan padatan menggunakan persamaan BET serta menjelaskan pengaruh temperatur, tekanan dan luas permukaan pada proses adsorpsi.

5.2. Capaian Pembelajaran Pokok Bahasan

Mampu memahami (C2), mengkonstruksi (P4) dan mendiskusikan (A2) tentang antarmuka padat-gas

5.3. Penyajian

5.3.1. Isoterm Adsorpsi

a. Isoterm adsorpsi Langmuir

Langmuir mengemukakan hipotesa mengenai adsorpsi padat-gas yaitu tumbukan antara adsorbat dan adsorben bersifat kenyal, tidak ada pertukaran energi, laju adsorpsi sama dengan laju desorpsi, bersifat monolayer, antaraksi antara molekul-molekul adsorbat diabaikan dan permukaan adsorben dianggap homogen, adsorpsi yang dikemukakan Langmuir dinamakan juga dengan adsorpsi ideal.

$$\text{Persamaan Langmuir : } S_1 = \frac{k_1 P}{k_2 + k_1 P}$$

dimana: S_1 : bagian permukaan adsorben yang tertutup adsorbat

k_1 : tetapan laju adsorpsi

k_2 : tetapan laju desorpsi dan P : tekanan

b. Isoterm adsorpsi Freundlich

Freundlich mengemukakan persamaan isoterm adsorpsi sebagai berikut:

$$V = k P^{1/n}$$

dimana V adalah volume adsorbat yang teradsorpsi sedangkan k dan n adalah tetapan.

c. Isoterm adsorpsi BET (Brunauer Emmet Teller)

Menurut BET adsorpsi bersifat multilayer atau lapisan adsorbat yang teradsorpsi adalah ganda dan persamaan yang dikemukakan adalah:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m(C)} + \frac{C - 1}{V_m(C)} \cdot \frac{P}{P_0}$$

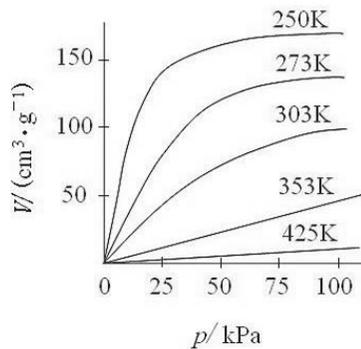
dimana: P_0 : Tekanan uap jenuh

C : $\text{Exp}(\Delta H_{\text{kondensasi}} - \Delta H_{\text{adsorpsi}}/RT)$

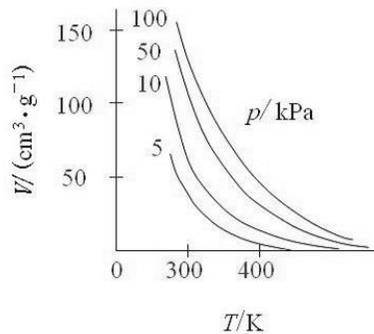
V_m : kapasitas lapisan tunggal

5.3.2. Adsorpsi Gas pada Permukaan Padat

Adsorpsi antara padat sebagai adsorben dan gas sebagai adsorbat dapat dipengaruhi oleh beberapa hal yaitu: temperatur, tekanan gas, dan luas permukaan efektif adsorben. Pengaruh temperatur atau kurva isoterm adsorpsi amonia pada karbon dapat dilihat dari kurva 5.1 dan kurva isobar adsorpsi amonia pada karbon pada kurva 5.2.



Gambar 5.1. Kurva isoterm adsorpsi amonia pada karbon (D. J. Shaw, 1992)

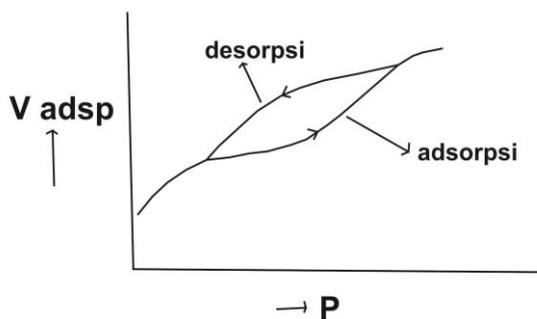


Gambar 5.2. Kurva isobar adsorpsi amonia pada karbon (D. J. Shaw, 1992)

Kapasitas adsorpsi berbanding lurus dengan luas permukaan, semakin luas permukaan adsorben semakin banyak adsorbat yang teradsorpsi dan luas permukaan berbanding terbalik dengan ukuran partikel. Ukuran partikel kecil maka partikel tersebut mempunyai luas permukaan yang besar.

5.3.3. Histeresis

Histeresis adalah fenomena yang terjadi pada adsorpsi gas dalam pori zat padat, fenomena ini terjadi apabila pori-pori adsorben berbentuk botol tinta, hal ini akan menyebabkan jalannya adsorpsi tidak sama dengan jalannya desorpsi seperti terlihat pada gambar 5.3.



Gambar 5.3. Histeresis pada proses adsorpsi gas dalam pori zat padat

5.4. Latihan Soal

1. Jelaskan perbedaan adsorpsi fisik dan kimia!
2. Apa faktor yang berpengaruh pada proses adsorpsi?
3. Tuliskan persamaan isoterm adsorpsi pada fasa antarmuka padat-gas!
4. Bagaimana caranya menentukan luas permukaan zat padat?
5. Apa yang dimaksud dengan histeresis?

Daftar Pustaka

- Shaw, D.J., *Introduction to colloid and surface chemistry*. 1992., Elsevier Science Ltd.: Oxford UK.
- Rosen J.M., 2004, *Surfactant and Interfacial Phenomena*, John Wiley&Sons, New York.
- Adamson A.W., 1982, *Physical Chemistry of Surface*, John Wiley&Sons, New York.

BAB VI. ANTARMUKA PADAT-CAIR

6.1. Deskripsi Singkat

Fenomena yang terjadi pada antarmuka padat-cair yaitu pembasahan dan flotasi bijih, keduanya ini dijelaskan pada bab ini. Pembasahan lebih dirinci dengan definisi dan jenis serta persamaan yang terlibat. Pengertian, prinsip, kegunaan dan cara flotasi bijih juga dibahas pada bab Antarmuka padat-cair ini.

6.2. Capaian Pembelajaran Pokok Bahasan

Mampu memahami (C2), mengkonstruksi (P4) dan mendiskusikan (A2) tentang antarmuka padat-cair.

6.3. Penyajian

6.3.1. Pembasahan

Pembasahan adalah penyebaran suatu cairan pada permukaan substrat atau penggantian suatu fluida oleh fluida lain. Proses pembasahan dapat dilihat pada gambar berikut dimana pembasahan sempurna bila sudut kontak antara cairan dengan substrat sebesar 0° .

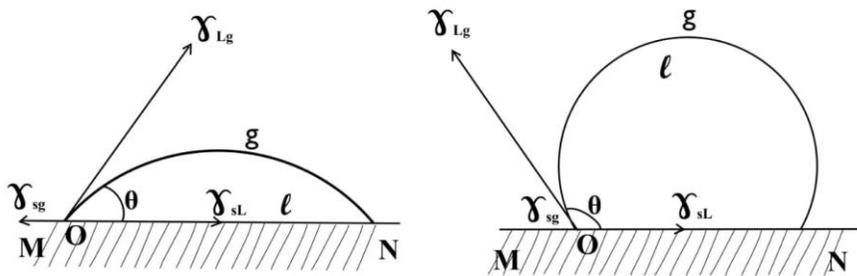


Gambar 6.1. Tiga tipe proses pembasahan pada permukaan substrat

Pembasahan dapat ditinjau dari tiga aspek, yaitu:

1. Pembasahan karena penyebaran.

Zat cair (L) menyebar pada permukaan substrat (S) dari posisi O ke N atau dari M ke N (gambar 6.2) sehingga menutupi permukaan zat padat seluas a (gambar 6.1), pada proses ini penurunan energi bebas sistem karena berkurangnya luas antarmuka substrat-udara adalah $a \times \gamma_{SG}$ dimana γ_{SG} adalah tegangan permukaan substrat. Pada waktu bersamaan energi bebas sistem naik karena bertambahnya antarmuka cairan-substrat dan cairan-udara sebesar $a \times \gamma_{SL}$ dan $a \times \gamma_{LG}$.



Gambar 6.2. Model Pembasahan karena penyebaran pada antarmuka padat-cair (a) tak terbatas, (b) terbatas (Ren, dkk, 2017)

Dalam hal ini berlaku persamaan Young:

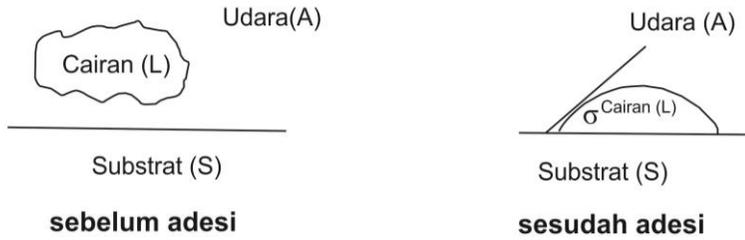
$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta$$

Koefisien penyebaran dapat ditulis: $S = -\Delta G_s = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} - \gamma_{lg}$

Pembasahan akan spontan bila S (koefisien penyebaran) positif.

2. Pembasahan karena gaya adesi

Proses pembasahan tipe ini dapat dijelaskan melalui diagram pada gambar 6.3.



Gambar 6.3. Model pembasahan karena gaya adhesi

Dalam kasus ini perubahan energi bebas permukaan adalah

$$-\Delta G = a (\gamma_{SG} + \gamma_{SL} - \gamma_{LG})$$

Dimana a adalah luas permukaan substrat yang tertutup oleh cairan setelah adhesi dan $\gamma_{SG} + \gamma_{SL} - \gamma_{LG}$ didefinisikan sebagai kerja adhesi (W_a).

Sudut kontak antara cairan dan substrat disimbolkan dengan θ , karena cairan membentuk sudut dengan substrat maka hubungan sudut kontak dengan tegangan permukaan adalah:

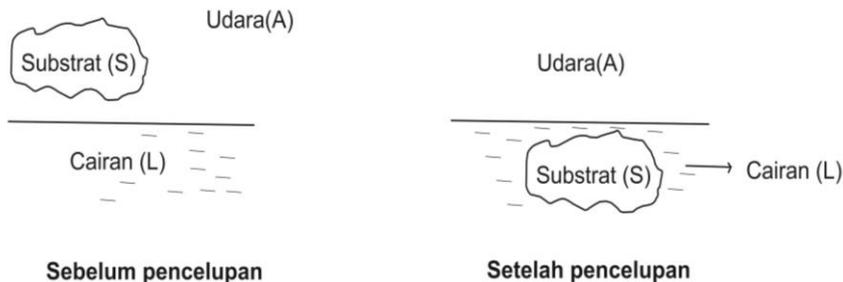
$$\gamma_{LA} \cos \theta = \gamma_{SA} - \gamma_{SL}$$

3. Pembasahan karena pencelupan

Perubahan energi bebas per unit luas adalah:

$$-\Delta G/a = \gamma_{SG} - \gamma_{SL}$$

Proses pembasahan dapat dilihat pada gambar 6.4 berikut:



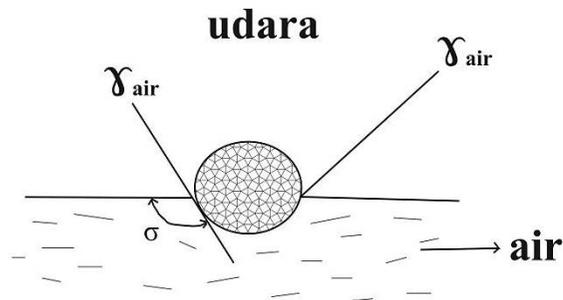
Gambar 6.4. Model pembasahan karena pencelupan

6.3.2. Flotasi Bijih

Proses flotasi sangat penting tetapi aplikasinya pada kimia permukaan agak kompleks. Guna proses ini adalah memisahkan tipe-tipe partikel zat padat yang bervariasi satu sama lain dalam suatu campuran.

Metode flotasi sangat penting pada industri pertambangan baik dalam skala besar maupun kecil, aplikasi orisinil hanya digunakan untuk memisahkan bijih-bijih sulfida dan oksida, sekarang tidak hanya untuk bijih-bijih tersebut tetapi juga untuk nikel, emas, kalsit, flurit, barit scheelit, mangankarbonat, dan oksida, besi oksida, silica, dan silikat, coal, grafit, sulfur, silvit, dan lain sebagainya. Hal ini telah diperkirakan 10^9 ton/tahun telah diambil melalui proses flotasi.

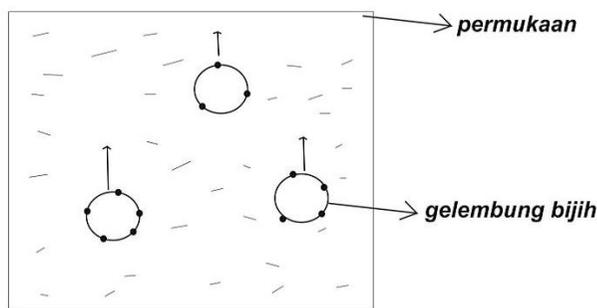
Partikel zat padat supaya dapat mengapung di permukaan zat cair, harus mempunyai gaya tarikan ke atas yang seimbang dengan berat partikel tersebut, contoh jarum lilin bisa mengapung pada permukaan air dan kemudian dapat ditenggelamkan lagi dengan penambahan surfaktan (gambar 6.5).



Gambar 6.5. Partikel lilin dapat mengapung pada permukaan air dan dapat ditenggelamkan dengan penambahan surfaktan

Flotasi partikel zat padat dapat dilakukan tergantung kepada sudut kontak antara partikel tersebut dengan zat cair, bila sudut kontaknya kecil atau mendekati nol maka dikatakan bahwa partikel ini sangat terbasahi oleh air atau suka air, sehingga pada proses flotasi, sudut kontak harus dimodifikasi misalnya dengan penambahan surfaktan dan kondisi flotasi juga dapat dikontrol.

Pada prinsipnya suatu bijih dapat dipisahkan dari bijih lainnya bila mempunyai sifat yang berbeda terutama kemampuannya untuk mengapung atau lari dari air, suatu bijih akan dapat lari dari air atau tidak suka air bila mempunyai permukaan yang berdifat hidrofob oleh karena itu pada proses flotasi, permukaan bijih yang akan dipisahkan tersebut dibuat menjadi hidrofob dan modifikasi ini dapat dilakukan dengan penambahan zat aditif. Zat aditif yang memegang peranan penting adalah kolektor yang akan mengumpulkan bijih dan zat pembusa yang akan membantu mengangkat bijih ke permukaan air dan busa-busa pada permukaan air dapat diambil (gambar 6.6).



Gambar 6.6. Proses Flotasi Bijih

1). *Prosedur Flotasi Bijih*

Kira-kira tahun 1920 prosedur yang dilakukan adalah sangat sederhana dan ada beberapa zat aditif yang ditambahkan, seperti:

1. Kolektor
Kolektor berfungsi mengadsorpsi partikel-partikel mineral sehingga sudut kontak dapat dimodifikasi menjadi sudut yang memungkinkan dilakukannya flotasi.
2. Aktivator
Aktivator ditambahkan untuk menambah keselectifan dari kolektor.
3. Depresan untuk mengurangi aksi kolektor secara selektif
4. Zat pembusa untuk membentuk busa

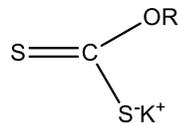
Proses flotasi dapat dilakukan yaitu bijih-bijih digerus dan diayak ke dalam air dengan ukuran diameter partikel 0,01 – 0,1 mm, sejumlah kecil

kolektor ditambahkan selama penggerusan, selain kolektor ditambahkan juga zat-zat lain (kolektor minyak dapat mengadsorpsi dengan kuat bijih-bijih logam dan membuat sudut kontak partikel-air naik sampai titik dimana flotasi dimungkinkan. Kolektor minyak ini tidak dapat mengadsorpsi material yang mengandung silika karena partikel ini akan tetap terbasahi oleh air dan tidak akan dapat terangkat ke permukaan). Udara dialirkan dan campuran diaduk sehingga partikel yang menempel pada busa akan menuju udara dan dapat dikumpulkan.

Molekul-molekul kolektor minyak bersifat ampifilik dengan gugus polarnya menunjukkan beberapa afinitas untuk bijih logam, kolektor surfaktan juga dapat digunakan bisa berupa surfaktan anion, kation, dan nonion.

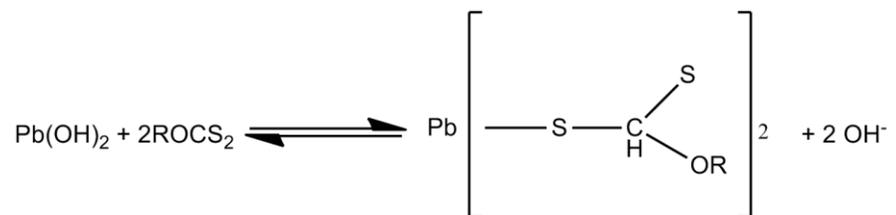
Pada proses flotasi bijih sudah jelas bahwa sudut kontak yang besar antara partikel-partikel larutan- udara sangatlah penting. Beberapa mineral seperti grafit adalah hidrofob secara alami dan ini merupakan keuntungan sehingga dapat dijadikan material tambahan ke sistem untuk mengadsorpsi bijih sehingga terbentuk film antarmuka yang hidrofob dengan mineral yang bersifat hidrofil seperti silika.

Penggunaan xantat untuk bijih Pb dan tembaga sudah sangat meluas, rumus molekul xantat dapat dilihat pada gambar 6.7.



Gambar 6.7. Rumus molekul xantat

Reaksi yang terjadi dapat dilihat pada skema 6.1.



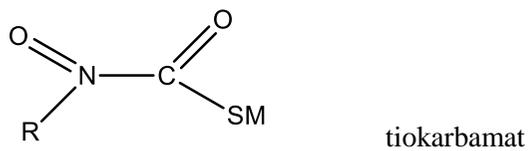
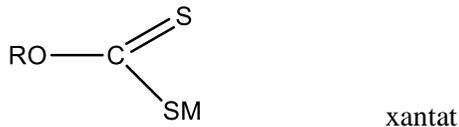
Skema 6.1. Reaksi antara bijih Pb dengan xantat

Bijih seng tidak terflotasi oleh xantat, oleh karena itu penambahan CuSO_4 ke dalam sistem akan membantu proses flotasi, CuSO_4 akan membuat lapis tipis Cu pada partikel mineral sehingga dapat teradsorpsi oleh xantat.

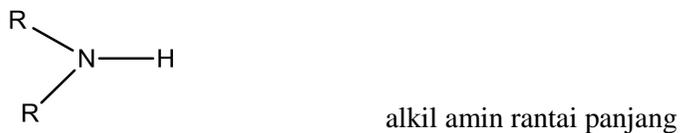
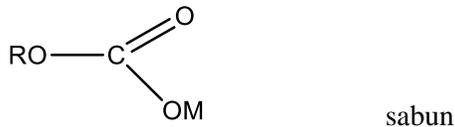
Bijih yang terdiri dari campuran mineral besi, seng, dan timah hitam dengan sianida akan menghambat adsorpsi kolektor pada besi dan seng tapi tidak terhadap timah hitam, sehingga sianida dinamakan depresan.

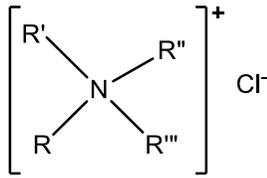
Ada dua jenis kolektor yaitu jenis tio dan non tio.

1. Jenis tio adalah:



2. Golongan non tio adalah sebagai berikut:





garam amonium kuarterner

Zat pembusa ditambahkan ke dalam sistem dan akan menghasilkan busa yang akan digunakan untuk membawa partikel ke permukaan. Zat pembusa yang dapat digunakan adalah:

$C_{10}H_{17}OH$	minyak pinus
$C_5H_{11}OH$	amil alkohol

Peranan busa juga sangat penting pada proses flotasi, dari suatu zat pembusa diharapkan dapat menstabilkan busa dan memberikan busa yang banyak, kadangkala penggabungan dua zat pembusa juga diperlukan misalnya alkohol rantai panjang dan minyak pinus.

6.4. Latihan Soal

1. Apa pengertian pembasahan?
2. Tuliskan macam-macam pembasahan!
3. Apa hubungan pembasahan dengan kerja adesi dan kohesi?
4. Flotasi bijih berguna untuk pertambang, apa prinsip dari flotasi bijih, jelaskan!
5. Banyak bahan-bahan yang dibutuhkan untuk flotasi bijih, tuliskan bahan-bahan tersebut beserta fungsinya!

Daftar Pustaka

- Adamson A.W., 1982, *Physical Chemistry of Surface*, John Wiley&Sons, New York.
- Ren, Y., et al., The reactive wetting kinetics of interfacial tension: a reaction-limited model. *RSC Advances*, 2017. 7(21): p. 13003-13009.
- Rosen J.M., 2004, *Surfactant and Interfacial Phenomena*, John Wiley&Sons, New York.
- Shaw, D.J., *Introduction to colloid and surface chemistry*. 1992., Elsevier Science Ltd.: Oxford UK.

BAB VII. SURFAKTAN DAN APLIKASI

7.1. Deskripsi Singkat

Bab ke-tujuh pada buku ajar ini adalah mengenai surfaktan dan aplikasinya, bab ini menjelaskan tentang definisi, jenis, sifat dan aplikasi surfaktan seperti detergensi, emulsifikasi dan solubilisasi serta cara pengambilan kembali surfaktan dalam larutan (solubilisasi) dan menjelaskan juga tentang misel, konsentrasi misel kritik (CMC), busa dan anti busa. Pada akhir bab, dibahas mengenai adsorpsi surfaktan pada karbon aktif dalam pembentukan *surface modified activated carbon* (SMAC) dan proses sublimasi (pengambilan surfaktan).

7.2. Capaian Pembelajaran Pokok Bahasan

Mampu memahami (C2), mengkonstruksi (P4) dan mendiskusikan (A2) tentang surfaktan dan aplikasinya.

7.3. Penyajian

7.3.1. Pengertian Surfaktan

Surfaktan adalah zat aktif permukaan yang mempunyai gugus liofil dan liofob yang terpisah. Struktur kimia surfaktan yang mengandung gugus-gugus tersebut sesuai dengan pelarut dan kondisi yang digunakan. Di dalam pelarut air, gugus liofil dinamakan gugus hidrofil yang menghadap ke air adalah gugus ionik atau gugus polar dan gugus liofob dinamakan juga gugus hidrofob menghadap ke fasa yang kurang polar, gugus hidrofob adalah rantai hidrokarbon atau fluorokarbon atau siloksan, sedangkan dalam pelarut yang kurang polar gugus hidrofob yang cocok adalah rantai fluorokarbon dan siloksan di dalam polipropilen glikol, dengan adanya gugus-gugus ini maka surfaktan mempunyai sifat dapat terkonsentrasi pada permukaan dan dapat menurunkan tegangan

permukaan air. Molekul-molekul surfaktan dapat terkonsentrasi pada permukaan dan berusaha memperluas permukaan, hal ini membutuhkan kerja sebesar:

$$W_{\min} = \gamma \times A$$

W_{\min} adalah kerja minimum yang dibutuhkan untuk membawa molekul-molekul surfaktan dari fasa ruah ke permukaan untuk meningkatkan luas permukaan, γ adalah tegangan permukaan dan A adalah luas permukaan.

Sifat surfaktan yang dapat terkonsentrasi pada permukaan akan menyebabkan konsentrasi pada permukaan lebih besar dibandingkan konsentrasi pada fasa ruah, hal ini dapat dijelaskan dengan persamaan dasar tentang fenomena permukaan yang dikemukakan oleh Gibbs dikenal dengan persamaan isoterm adsorpsi Gibbs (Bab III). Dalam hal ini semakin banyak molekul surfaktan pada permukaan, semakin turun tegangan permukaan air. Persamaan ini dikenal juga dengan nama *surface excess* dan merupakan persamaan dasar dalam fenomena permukaan.

7.3.2. Jenis Surfaktan

Surfaktan dapat digolongkan ke dalam 4 golongan berdasarkan gugus hidrofilnya yaitu: surfaktan anion, surfaktan kation, surfaktan nonion, dan amfoter.

1. Surfaktan Anion

a. Golongan garam asam karboksilat : $\text{RSO}_3^-\text{Na}^+$

Yang termasuk ke dalam golongan ini adalah pertama garam natrium atau kalium dari asam lemak yang mempunyai rantai lurus atau yang lebih dikenal dengan sabun. Golongan ini dikonsumsi di USA sebanyak 25% dan mempunyai sifat antara lain dapat larut dalam air (jumlah atom C = 10), sedangkan bila rantai alkilnya terdiri dari 20 atom karbon maka produk ini tidak larut dalam air. Keuntungan surfaktan ini adalah mudah dibuat dari asam lemak bebas dan saponifikasi trigliserida tetapi rentan terhadap elektrolit, air keras dan sebagainya.

Jenis lainnya adalah trietanolamin digunakan untuk pelarut non polar, garam amin yang lain adalah garam amin yang mudah

menguap digunakan untuk semir. N-Lauril sarkosida digunakan di dalam pasta gigi, mempunyai busa yang kuat dan inhibitor enzim. Polipeptida yang terasilasi dapat digunakan untuk bahan sampo.

b. Golongan Garam Asam Sulfonat : $RC_6H_4SO_3^- Na^+$

Surfaktan yang termasuk ke dalam golongan ini adalah linier alkil benzen sulfonat (LAS) dan alkil benzen sulfonat (ABS). Kedua jenis ini berbeda dalam gugus hidrofobiknya, LAS mempunyai gugus hidrofobik dengan rantai lurus sedangkan ABS terdiri dari rantai alkil bercabang. Kedua surfaktan tersebut tahap terhadap air sadah dan elektrolit dan tidak dapat larut dalam pelarut organik kecuali alkohol. LAS dapat terbiodegradasi sedangkan ABS tidak dapat terbiodegradasi. Kegunaan surfaktan ini adalah untuk detergen.

Petroleum sulfonat adalah surfaktan lain yang digunakan dalam proses flotasi bijih, alkilnaftalensulfonat digunakan untuk zat pembasah pada bubuk pestisida, sulfosuksinat ester digunakan untuk zat pembasah dalam cat, tinta, tekstil, dan lain-lain. Golongan ini mudah dibuat dari alkohol dengan $ClSO_3H$. Bila surfaktan berasal dari turunan alkohol kelapa dapat digunakan dalam bidang farmasi.

2. Surfaktan Kation : $RNH_3^+ Cl^-$

Surfaktan kation dapat digunakan untuk berbagai keperluan tergantung substratnya seperti pada tabel 7.1.

Tabel 7.1. Beberapa kegunaan surfaktan kation

SUBSTRAT	KEGUNAAN
Serat alam dan sintetik	Pelembut dan antiseptik
Pupuk	Zat anti cracking
Rumput	Herbisida
Agregat	Aditif aspal
Logam	Inhibitor korosi
Pigmen	Dispersan
Plastik	Antiseptik
Kulit, keratin	Kondisioner rambut
Bijih	Zat flotasi
Mikroorganisme	Germisida

Yang termasuk jenis ini antara lain adalah garam amin rantai panjang digunakan untuk zat pengemulsi, anti korosi, dan lain-lain. Garam diamini dan poli amin digunakan untuk pelembut tekstil dan garam amonium kuarterner digunakan untuk zat pengemulsi dan pelembut tekstil.

3. Surfaktan nonion: $R_1R_2C(OH)C=CC(OH)R_1R_2$ (USA mengkonsumsi 21%)

Secara umum surfaktan nonion dapat digunakan dalam air dengan kesadahan tinggi. Larut dalam air dan pelarut organik termasuk hidrokarbon, disamping itu produk surfaktan ini berupa cairan atau pasta, mempunyai busa sedikit dan tidak mempunyai efek listrik. Alkilfenol etoksilat, alkohol etoksilat, ester asam karboksilat rantai panjang dan alkanolamida adalah beberapa contoh surfaktan nonion, antara lain kegunaan surfaktan nonion adalah sebagai emulgator, detergen, shampoo, dan lain-lain.

4. Surfaktan amfoter

Yang termasuk ke dalam golongan ini adalah asam alkanol amin propionat ($RN^+H_2CHCH_2COO^-$) yang dapat digunakan untuk inhibitor korosi, bakterisida, kosmetik dan N-alkil betain ($RN^+(CH_3)_2CH_2COO^-$), kegunaannya sama dengan asam alkanol amin propionat.

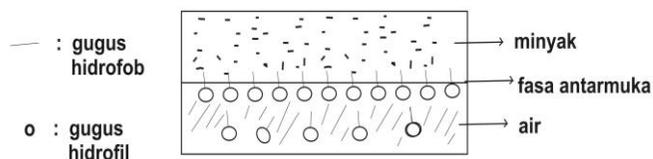
7.3.3. Sifat-Sifat Surfaktan

- a. Larutan surfaktan berbentuk koloid

Koloid adalah campuran heterogen yang mengandung partikel dengan ukuran 10^{-7} sampai 10^{-10} Å.

- b. Surfaktan dapat terkonsentrasi pada permukaan atau antarmuka

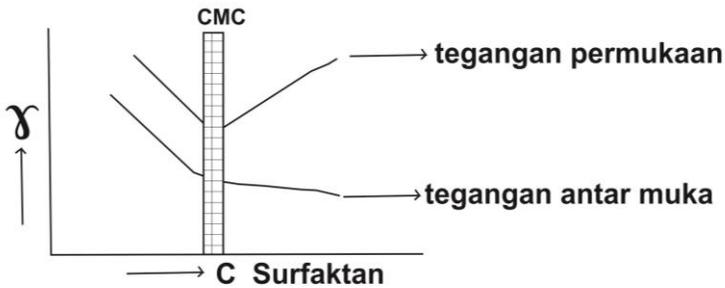
Gugus hidrofob akan terorientasi ke fasa non polar dan gugus hidrofil terorientasi ke fasa polar (gambar 7.1), contoh antarmuka air-minyak.



Gambar 7.1. Orientasi molekul surfaktan pada antarmuka air-minyak

c. Surfaktan dapat menurunkan tegangan permukaan ($>CMC$)

Penurunan tegangan permukaan dipengaruhi oleh konsentrasi surfaktan. Hubungan antara tegangan permukaan dan antarmuka dengan konsentrasi surfaktan dapat dilihat pada gambar 7.2.



Gambar 7.2. Hubungan tegangan permukaan dan antarmuka dengan konsentrasi surfaktan

d. Surfaktan dapat menstabilkan busa

Busa adalah dispersi gas dalam cair, cairan yang mengelilingi gas berupa film permukaan dan akan stabil karena adanya surfaktan.

e. Surfaktan dapat membentuk emulsi, misel, dan membantu proses solubilisasi dan pembasahan

7.3.4. Modifikasi Pembasahan oleh Surfaktan

Air yang mempunyai tegangan permukaan 72 dyne/cm tidak akan menyebar secara spontan pada substrat bila substrat tersebut mempunyai energi bebas permukaan lebih kecil dari 72 erg/cm². Penambahan surfaktan ke dalam air akan memodifikasi tegangan antarmuka sistem sehingga air dapat membasahi substrat. Air dapat membasahi substrat secara spontan bila koefisien penyebaran positif atau

$$S_{w/s} = \gamma_{SG} - (\gamma_{sw} + \gamma_{WG}) \text{ positif}$$

Surfaktan yang ditambahkan ke dalam air akan menurunkan γ_{WA} dan diharapkan juga dapat menurunkan γ_{sw} , hal ini akan menyebabkan nilai koefisien penyebaran menjadi positif dan pembasahan spontan dimungkinkan.

Kebalikan dari modifikasi di atas, penambahan surfaktan ke dalam air tidak selalu akan meningkatkan pembasahan tetapi dapat menurunkan pembasahan atau proses pembasahan akan sukar terjadi. Hal ini akan terjadi bila substrat mempunyai pori berbentuk kapiler, pembasahan menjadi sukar terjadi karena pengaruh dari tekanan kapiler (ΔP), tekanan kapiler semakin kecil akan menyebabkan semakin sukar air untuk membasahi substrat tersebut.

$$\Delta P = 2(\gamma_{SA} - \gamma_{SL}) / r = 2 \gamma_{LA} \cos \theta / r \text{ (persamaan Laplace)}$$

γ_{LA} akan semakin turun dengan penambahan surfaktan sehingga tekanan kapiler akan semakin turun pula.

Permukaan keras dan tidak berpori akan dibasahi oleh cairan relatif kecil, supaya pembasahan sempurna maka nilai γ_{LA} harus dikurangi dan sama dengan $\gamma_{SA} - \gamma_{SL}$ sehingga koefisien penyebaran bisa semakin positif.

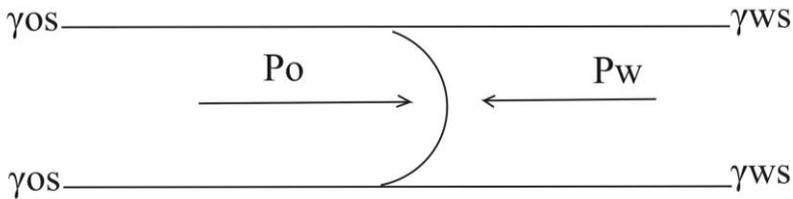
Tekstil mempunyai luas permukaan yang besar dan kecepatan pembasahan umumnya menjadi faktor yang lebih penting. Kemampuan surfaktan dapat dievaluasi dengan menentukan:

1. Efisiensi zat pembasah yaitu konsentrasi minimum surfaktan yang akan memberikan sejumlah pembasahan dalam waktu tertentu dan temperatur spesifik
2. Efektifitas zat pembasah yaitu waktu minimum yang dibutuhkan untuk proses pembasahan oleh surfaktan dengan konsentrasi tertentu.
3. Waktu pembasahan pada konsentrasi surfaktan yang digunakan pada temperatur spesifik, biasanya surfaktan yang digunakan 0,1 % pada suhu 25 °C.

Contoh surfaktan $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25} \text{SO}_4^- \text{Na}^+$ pada konsentrasi 0,025% di dalam air pada suhu 25°C mempunyai waktu pembasahan lebih besar dari 300 menit, sedangkan pada konsentrasi 0,5% mempunyai waktu pembasahan 39,9 menit dan bila konsentrasinya dinaikkan menjadi 10% maka waktu pembasahan hanya 7,5 menit.

Penggunaan surfaktan untuk menurunkan pembasahan cairan pada permukaan telah diterapkan pada proses pengurusan minyak bumi dari dalam batuan. Proses ini didasarkan pada persamaan Laplace dan Young.

Persamaan Laplace telah dikembangkan untuk sistem minyak-air seperti terlihat pada gambar 7.3.



Gambar 7.3. Hubungan antara tegangan permukaan dengan tekanan kapiler

Hubungan antara tegangan permukaan dengan tekanan kapiler dapat dirumuskan sebagai berikut:

$$P_O - P_W = 2(\gamma_{OW} \cos \theta) / r$$

dimana P_O dan P_W adalah tekanan kapiler minyak dan tekanan kapiler air, γ_{OW} adalah tegangan antarmuka minyak air dan r adalah jari-jari kapiler. Keberadaan surfaktan di dalam sistem minyak-air akan dapat menurunkan tegangan antarmuka minyak-air dan akan mengurangi perbedaan tekanan antara minyak dan air dan diharapkan tekanan kapiler minyak akan menurun dan minyak dapat didesak keluar batuan.

Adanya zat aditif di dalam larutan surfaktan umumnya dapat menaikkan pembasahan seperti elektrolit (Na_2SO_4 , NaCl , dan KCl) dapat mempengaruhi penurunan tegangan permukaan oleh surfaktan, solubilitas surfaktan dalam air dan konsentrasi kritik misel (CMC) dan akibatnya dapat menaikkan pembasahan. Penambahan alkohol rantai panjang pada larutan surfaktan anion dan nonion telah dilaporkan dapat menaikkan pembasahan dan sabun logam khususnya logam alkali tanah dapat menaikkan pembasahan surfaktan dodesipiridinium klorida.

7.3.5. Detergensi

Detergensi adalah proses terlepasnya kotoran dari substrat dengan bantuan detergen melalui proses kimia fisik. Tiga unsur yang selalu terlibat dalam proses detergensi yaitu substrat, kotoran, dan larutan pencuci dan secara umum proses detergensi meliputi dua proses yaitu terlepasnya

kotoran dari substrat dan suspensi kotoran yang sudah terlepas sehingga tidak mengendap kembali.

Terlepasnya kotoran dari substrat oleh surfaktan dapat melalui mekanisme tertentu, mekanisme untuk kotoran pada berbeda dengan kotoran cair. Kotoran padat akan terlepas dari substrat melalui proses pembasahan, surfaktan akan teradsorpsi pada kotoran dan substrat dan akan menurunkan tegangan permukaan larutan (γ_l), tegangan antarmuka substrat-larutan (γ_{sl}) dan tegangan antarmuka kotoran-larutan (γ_{ol}) sehingga pembasahan terjadi secara spontan, hal ini dapat dijelaskan dengan persamaan berikut ini:

$$S_{l/s} = \gamma_s - \gamma_{sl} - \gamma_l$$

$$S_{l/o} = \gamma_o - \gamma_{ol} - \gamma_l$$

dimana, s : substrat

l : cairan atau larutan pencuci

o : kotoran

$S_{s/l}$: koefisien penyebaran cairan pada substrat

$S_{l/o}$: koefisien penyebaran cairan pada kotoran

Pembasahan akan spontan bila koefisien penyebaran positif, hal ini dapat dicapai dengan adanya adsorpsi surfaktan pada kotoran dan substrat. Bila ditinjau dari kerja adesi antara substrat dan kotoran, maka dengan adanya surfaktan maka tegangan antarmuka kotoran-cairan dan tegangan antarmuka substrat-cairan akan rendah sehingga kerja adesi substrat-kotoran akan menurun, kerja adesi substrat-kotoran dapat dilihat seperti persamaan berikut:

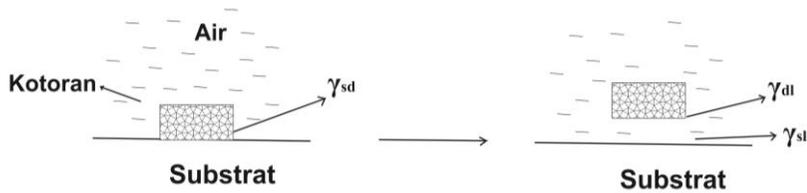
$$W_{sd} = \gamma_{dl} + \gamma_{sl} - \gamma_{sd}$$

dimana : W_{sd} : kerja adesi substrat-kotoran

γ_{dl} : tegangan antarmuka kotoran-cairan

γ_{sl} : tegangan antarmuka substrat-cairan

γ_{sd} : tegangan antarmuka substrat-kotoran



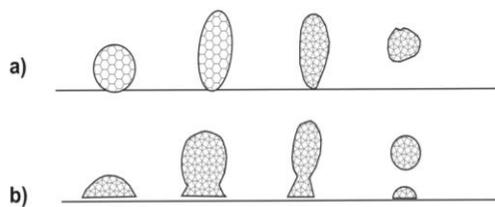
Gambar 7.4. Proses detergensi

Gambar 7.4 menunjukkan melekatnya kotoran pada substrat disebabkan oleh adanya kerja adesi. Kotoran cair akan terlepas dari substrat melalui mekanisme penggulungan (*Roll Batch Mechanism*), hal ini dapat dijelaskan dengan persamaan Young sebagai berikut:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sl} - \gamma_{so}}{\gamma_{lo}}$$

θ adalah sudut kontak antara kotoran dan substrat

Kotoran akan terlepas bila sudut kontak 180° , hal ini dapat dicapai karena adanya adsorpsi surfaktan sehingga γ_{sl} akan berkurang. Kotoran yang membentuk sudut kontak dengan substrat kecil dari 90° lebih susah dilepaskan atau digulung dari kotoran yang membentuk sudut kontak besar dari 90° seperti terlihat pada gambar 7.5.

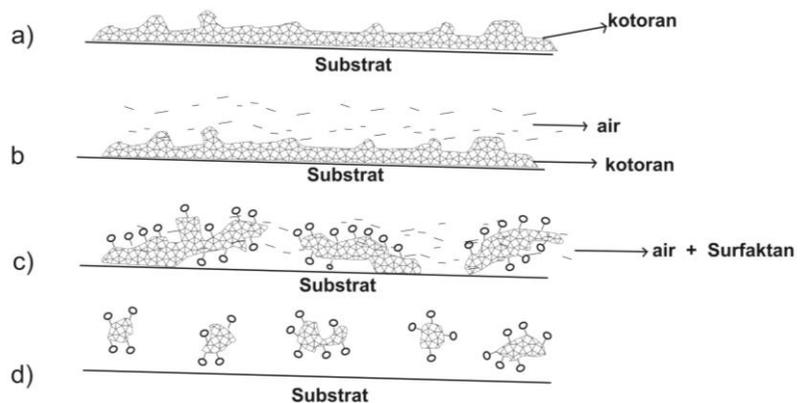


Gambar 7.5. Proses Penggulungan kotoran cair, a) Sudut kontak $>90^\circ$, b) Sudut kontak $<90^\circ$

Aksi mekanik dari surfaktan pada proses pencucian dapat dilihat pada gambar 7.6 yang menunjukkan bahwa permukaan substrat ditutupi oleh kotoran, substrat yang kotor dimasukkan ke dalam air ditunjukkan oleh gambar b), sedangkan gambar c) menunjukkan adanya aksi dari surfaktan setelah ditambahkan ke dalam air yang berisi substrat kotor,

gugus hidrofob dari surfaktan akan menghadap ke kotoran dan substrat sedangkan gugus hidrofil akan menghadap ke air sehingga dapat mengurangi daya tarik kotoran ke substrat dan gambar d) menunjukkan kotoran dapat tersuspensi di dalam larutan karena molekul surfaktan membentuk lapisan yang teradsorpsi pada permukaan substrat yang telah bersih.

Banyak faktor yang mempengaruhi detergensi seperti sifat substrat, ada substrat kasar, halus, dan berpori, selain itu sifat kotoran yang menempel pada substrat, kotoran polar atau non polar, cair atau padat, serta ikatan antara kotoran dan substrat (ikatan hidrogen, ikatan minyak, gaya mekanik, gaya listrik, dan lain-lain), susunan larutan pencuci dan gaya mekanik juga ikut mempengaruhi detergensi.



Gambar 7.6. Terlepasnya kotoran dari permukaan substrat oleh surfaktan

Suspensi dari kotoran yang sudah terlepas dan mencegah terendapnya kembali partikel kotoran merupakan hal yang sangat penting yang kedua pada proses pencucian (detergensi), ada tiga cara menstabilkan suspensi partikel kotoran yaitu yang pertama pembentukan penghalang listrik dan ruang sehingga dapat mencegah terjadinya aglomerasi partikel. Yang kedua adalah solubilisasi di dalam misel surfaktan, karena surfaktan dapat membentuk misel pada konsentrasi tertentu dan partikel kotoran

dapat masuk ke dalam misel dan yang ketiga adalah emulsifikasi oleh surfaktan.

1). Peran Surfaktan pada Detergensi

Peran surfaktan dalam proses detergensi adalah meningkatkan pembasahan, menurunkan kerja adesi kotoran-substrat, meningkatkan sudut kontak kotoran-substrat dan mencegah pengendapan kembali kotoran yang sudah terlepas.

Surfaktan dapat meningkatkan pembasahan hal ini dapat dijelaskan dari koefisien pembasahan, karena adanya gugus hidrofil dan hidrofob pada surfaktan dimana gugus hidrofob akan mengarah baik ke permukaan kotoran maupun ke permukaan substrat dan gugus hidrofil akan menghadap ke larutan sehingga permukaan-permukaan tersebut akan bersifat polar dan akan lebih mudah terbasahi oleh air. Adsorpsi surfaktan pada antarmuka substrat-air dan kotoran-air akan menurunkan kerja yang dibutuhkan untuk melepaskan kotoran dari substrat karena perubahan energi bebas per unit area dinyatakan dengan kerja adesi (W_a). Hubungan kerja adesi dengan tegangan permukaan dinyatakan dengan persamaan berikut:

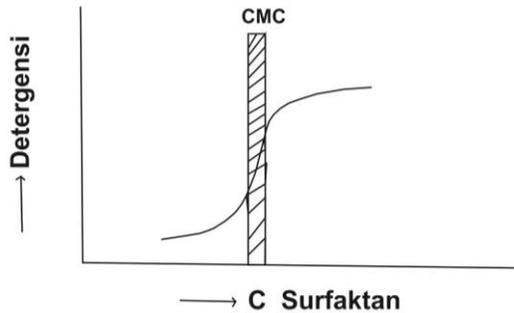
$$W_a = \gamma_{SB} + \gamma_{PB} - \gamma_{SP}$$

Adsorpsi surfaktan pada kedua antarmuka tersebut, akan mengurangi γ_{SB} dan γ_{PB} akibatnya kerja yang dibutuhkan untuk melepaskan kotoran dari substrat juga akan berkurang.

Kotoran dapat terlepas dari substrat bila sudut kontak antara kotoran dan substrat mencapai 180° , ini dapat dicapai karena pengaruh surfaktan pada proses detergensi. Hal ini dinyatakan dengan persamaan Young.

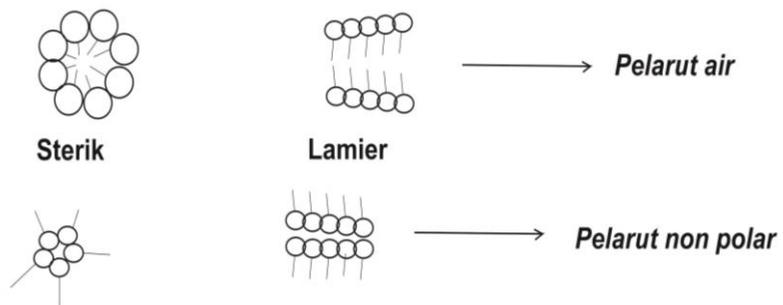
Surfaktan dapat mencegah pengendapan kembali kotoran yang sudah terlepas karena surfaktan mampu menstabilkan emulsi dan surfaktan mempunyai sifat dapat melarutkan (solubilisasi) kotoran-kotoran di dalam struktur misel. Misel adalah bentuk penggabungan monomer-monomer surfaktan dan dapat terbentuk pada suatu konsentrasi tertentu dari surfaktan, oleh karena itu proses detergensi akan lebih sempurna pada konsentrasi ini, konsentrasi surfaktan dimana terjadi perubahan fisik mendadak dinamakan konsentrasi kritik misel ($CMC = \textit{Critical Micelle}$

Concentration). Gambar 7.7 menunjukkan terjadinya perubahan mendadak dalam proses detergensi pada CMC.



Gambar 7.7. Hubungan detergensi dengan konsentrasi surfaktan

Bentuk misel ada dua macam yang dapat dipengaruhi oleh pelarut yang digunakan, bentuk sferik dan lamelar (terjadi pada konsentrasi surfaktan 10 x CMC) seperti digambarkan pada gambar 7.8.



Gambar 7.8. Jenis-jenis misel sesuai pelarutnya

Energi yang dibutuhkan untuk membentuk misel dari 1 mol surfaktan dapat dihitung dengan persamaan berikut ini:

$$\Delta H^{\circ} = -RT^2 \frac{d \ln \text{CMC}}{dT}$$

Penentuan CMC sangat penting pada penggunaan-penggunaan surfaktan karena pada CMC ini surfaktan yang digunakan efisien. Oleh karena itu, faktor-faktor yang mempengaruhi CMC harus juga diketahui

seperti struktur surfaktan itu sendiri (faktor pertama), dengan bertambahnya atom karbon pada gugus hidrofob akan menyebabkan CMC surfaktan tersebut menurun, di dalam larutan berair surfaktan anionik mempunyai CMC lebih tinggi dari surfaktan nonionik bila mempunyai gugus hidrofob yang sama. Faktor kedua adalah adanya elektrolit ini akan lebih jelas atau nyata untuk surfaktan jenis anion dan kation, tetapi kurang berpengaruh untuk surfaktan jenis nonion dan amfoter, data eksperimen menunjukkan bahwa efek konsentrasi elektrolit terhadap CMC dinyatakan dengan persamaan berikut:

$$\text{Log CMC} = -a \log C_i + b$$

dimana: a dan b adalah konstanta

C_i adalah konsentrasi elektrolit

Faktor ketiga adalah adanya zat aditif organik, adanya sejumlah kecil zat organik dalam larutan akan dapat mempengaruhi nilai CMC, adanya senyawa organik polar akan menurunkan nilai CMC.

2). *Faktor-Faktor yang Mempengaruhi Detergensi*

Banyak faktor yang dapat mempengaruhi detergensi karena ada tiga unsur yang terlibat, yaitu substrat, kotoran dan larutan pencuci selain itu faktor lingkungan juga mempengaruhi.

1. Substrat

Berdasarkan sifat fisiknya, ada substrat dengan permukaan rata dan halus, kasar dan berserat atau tekstil. Dari ketiga jenis substrat ini maka substrat dengan permukaan rata dan halus adalah permukaan yang paling mudah untuk membersihkannya sedangkan tekstil adalah substrat yang paling sulit membersihkannya secara sempurna karena kotoran dapat terserap sampai ke dalam (pori). Berdasarkan sifat kepolarannya, substrat digolongkan ke dalam dua golongan yaitu polar dan non polar atau hidofil (suka air) dan hidrofob (tidak suka air). Kotoran polar lebih sukar dihilangkan dari permukaan yang bersifat hidofil dibandingkan dari permukaan yang bersifat hidrofob.

2. Kotoran

Kotoran bisa berupa padat, cair, maupun campuran tergantung proses pengotorannya (tempat dan aktivitas), ada kotoran polar (bisa

bermuatan positif dan negatif) dan ada yang bersifat non polar dan berdasarkan ukuran partikel (khusus untuk kotoran padat) ada kotoran dengan partikel besar dan kecil. Kotoran dengan ukuran partikel kecil dari $0,1 \mu$ tidak dapat dihilangkan meskipun menggunakan detergen yang baik.

3. Ikatan antara substrat dan kotoran

Ikatan kotoran-substrat adalah merupakan faktor yang ketiga, ikatan yang terjadi adalah:

- a. Ikatan mekanik yaitu kotoran dapat berpenetrasi ke dalam sistem kapiler tekstil atau ikatan kotoran dengan substrat yang dipengaruhi oleh permukaan (permukaan kasar lebih banyak menyerap kotoran daripada permukaan halus dan rata)
- b. Ikatan minyak terjadi bila kotoran bersifat menolak air
- c. Gaya listrik yaitu ikatan antara kotoran dan substrat melibatkan muatan. Contohnya selulosa dan protein akan bermuatan positif dan negatif pada pH tertentu dan ikatan selanjutnya adalah ikatan hidrogen, contohnya tanah liat dapat berikatan hidrogen dengan selulosa.

4. Susunan larutan pencuci

Susunan larutan pencuci adalah faktor yang keempat yang tak kalah pentingnya, bisa dilihat dari struktur surfaktan, konsentrasi surfaktan yang digunakan maupun zat tambahan pada produk detergen. Gugus hidrofob surfaktan sangat berpengaruh pada detergensi, hidrofob yang mempunyai rantai alkil yang panjang dan lurus akan memberikan detergensi yang besar dibandingkan rantai alkil yang bercabang dan bila gugus hidrofil terletak di tengah rantai alkil, maka detergensinya lebih kecil dari surfaktan dengan gugus hidrofil di ujung rantai alkil. Pemilihan gugus hidrofil (ionik dan nonionik) pada surfaktan juga harus diperhatikan karena surfaktan ionik kurang efektif digunakan untuk melepaskan kotoran dari substrat dengan muatan yang berlawanan contohnya surfaktan anionik kurang efektif digunakan pada substrat yang bermuatan positif dan sebaliknya.

Konsentrasi surfaktan harus digunakan seminimal mungkin karena detergensi akan baik terjadi pada CMC (*gambar 7.7*). Untuk

meningkatkan daya cuci (detergensi), maka ke dalam produk detergen ditambahkan zat aditif yang terdiri dari zat pembangun (*builder*) yaitu zat non aktif permukaan yang ditambahkan untuk memperbaiki sifat surfaktan seperti natrium tripoli fosfat, zat pencegah endap ulang misalnya karboksi metil selulosa, zat anti korosi, zat pemutih, parfum zat warna dan lain sebagainya.

4.1 Zat Pembangun (*Builder*)

Zat pembangun adalah zat non surfaktan yang ditambahkan untuk memperbaiki sifat surfaktan misalnya natrium tripolifosfat, senyawa silikat. Dengan penambahan zat ini maka ion kalsium dan magnesium dapat diikat sehingga surfaktan lebih efektif. Selain itu zat ini berfungsi mempertahankan pH pencucian (10 – 11,5), mestabilkan koloid, mencegah penggumpalan detergen serbuk, meningkatkan daya cuci dan dapat menekan biaya produksi.

4.2 Zat Pencegah Endap Ulang

Karboksi metil selulosa biasa ditambahkan ke dalam produk detergen untuk mencegah mengendapnya kembali kotoran yang sudah terlepas.

4.3 Zat Anti Korosi

Zat anti korosi seperti senyawa silikat alkalis dapat melindungi perabotan rumah tangga dari korosi.

4.4 Zat Pemutih

Zat pemutih misalnya senyawa kalsium hipoklorit yang dapat mengimbangi warna kuning bahan karena sinar UV yang jatuh pada kain akan menyebabkan pergeseran panjang gelombang kearah panjang gelombang yang lebih panjang.

4.5 Parfum dan Pewarna

Parfum dan pewarna juga ditambahkan untuk memperbaiki penampilan suatu produk detergen.

5. Gerakan mekanik

Faktor ini dikemukakan oleh Bacon & Smith seperti persamaan berikut:

$$S = k (C.F.T)^n$$

dimana S adalah hasil penghilangan kotoran, C adalah konsentrasi, F adalah gerakan mekanik, T adalah waktu, k dan n adalah konstanta, nilai n selalu positif dan lebih besar dari satu.

3). *Analisa Detergensi*

Proses detergensi dapat dipelajari dengan cara yang sangat sederhana yaitu dengan membandingkan berat kain bersih, berat kain kotor, dan berat kain setelah dicuci dengan detergen. Kain bawah (awal) yang sudah diketahui beratnya dikotori dengan kotoran standar yang terdiri dari kaolin, Fe_2O_3 , bensin, lemak, karbon hitam dilarutkan dalam aseton, dikeringkan dan ditimbang. Kain kotor dicuci dengan larutan detergen (waktu tertentu), dibilas, dikeringkan, dan ditimbang.

Kain yang digunakan pada detergensi bisa bervariasi, ada yang bersifat polar (katun) dan non polar (Wool) karena jenis substrat akan mempengaruhi pengotoran dan pencucian.

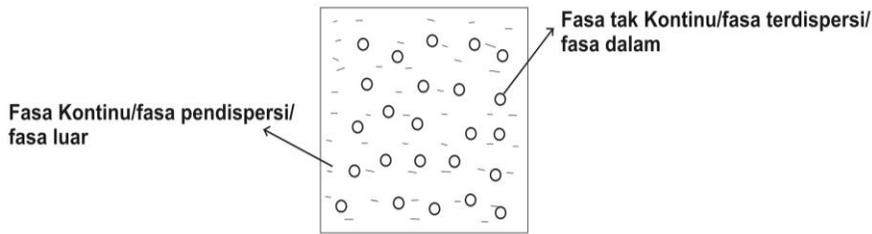
Detergensi dinyatakan dengan persentase penghilangan kotoran seperti persamaan berikut:

$$\begin{aligned} \text{PK} &= (\text{BKK} - \text{BBB}) / \text{BBB} \times 100\% \\ \text{PK}^* &= (\text{BKK} - \text{BBB}^*) / \text{BBB} \times 100\% \\ \text{Detergensi} &= \text{PK}^* / \text{PK} \times 100\% \end{aligned}$$

dimana: PK : Persen kotoran yang melekat pada kain
 PK* : Persen berkurangnya kotoran setelah detergensi
 BKK : Berat Kain Kotor
 BBB* : Berat Kain Bersih setelah detergensi

7.3.6. Emulsifikasi

Emulsi adalah koloid dispersi cair dalam cair dan emulsi terbentuk dari dua zat cair yang tidak saling bercampur, emulsifikasi merupakan peran yang sangat penting dari surfaktan dan hal ini dapat dilihat dari bermacam-macam produk seperti cat, semir, pestisida, minyak pemotong logam, margarin, es krim, kosmetik, pembersih logam, dan minyak untuk *prosesing* tekstil. Semua ini adalah emulsi atau dalam bentuk teremulsifikasi. Sistem koloid dalam bentuk emulsi terlihat pada gambar 7.9.



Gambar 7.9. Sistem koloid dalam bentuk emulsi

Emulsi dapat dibagi ke dalam beberapa jenis, berdasarkan ukuran partikel (fasa terdispersi) maka ada emulsi makro dengan ukuran 0,2 – 50 μm dan jenis ini mudah dilihat dibawah mikroskop sedangkan emulsi mikro berukuran 0,01 – 0,2 μm . Berdasarkan jenis fasa terdispersi, emulsi dibedakan ke dalam jenis o/w (minyak dalam air) dan w/o (air dalam minyak). Jenis o/w adalah jenis emulsi yang terdiri dari fasa terdispersi berupa minyak (zat non polar) dan fasa pendispersi adalah air dan sebaliknya sistem w/o adalah sistem dengan fasa terdispersi berupa air dan fasa pendispersi berupa minyak. Kedua jenis emulsi (o/w dan w/o) mudah untuk diidentifikasi antara lain dengan cara berikut:

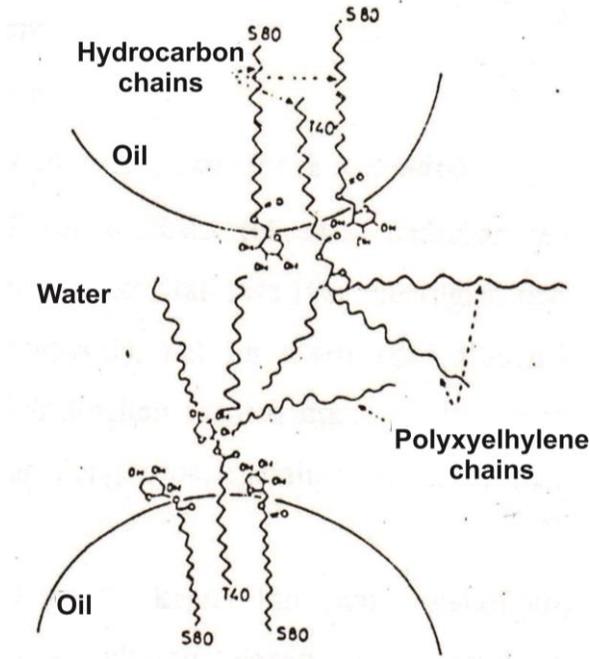
1. Uji pengenceran, pada uji ini dilakukan pengenceran dengan air, bila emulsi segera bercampur maka jenis ini adalah jenis o/w, bila tidak bercampur maka jenis emulsi tersebut adalah jenis w/o.
2. Uji zat warna, zat warna yang akan dilakukan dipilih terlebih dahulu, apakah zat warna yang larut dalam air atau larut dalam minyak, campuran emulsi dengan zat warna dikocok dan diamati dibawah mikroskop. Sudan III digunakan untuk jenis emulsi o/w sehingga akan terlihat bintik merah di atas dasar putih sedangkan untuk jenis w/o digunakan metilen biru (zat warna yang larut dalam air) dan akan terlihat bintik biru di atas dasar putih.
3. Uji hantaran listrik, emulsi jenis o/w dapat menghantarkan arus listrik sedangkan jenis w/o tidak dapat menghantarkan arus listrik.

1). *Kestabilan Emulsi*

Dispersi koloid merupakan sistem heterogen yang tidak stabil secara termodinamik, untuk mempelajari kestabilan emulsi maka faktor-faktor yang mempengaruhi kestabilan tersebut harus diperhatikan. Faktor yang

mempengaruhi kestabilan emulsi antara lain adalah sifat fisik film permukaan, penghalang ruang dan listrik diantara dua tetesan dasa terdispersi, viskositas fasa kontinu, distribusi ukuran tetesan, ratio volum fasa dan temperatur.

Faktor yang pertama adalah sifat fisik film permukaan, dua tetesan emulsi adalah bentuk konstan dan mempunyai frekuensi tumbukan diantara mereka, jika terjadi tumbukan maka film antar dua tetesan tersebut akan pecah dan dua tetesan tersebut akan bergabung membentuk tetesan yang lebih besar karena berkurangnya energi bebas sistem dan bila hal ini berlanjut akan menyebabkan emulsi akan pecah. Kekuatan mekanik film antarmuka merupakan faktor utama yang menentukan kestabilan emulsi. Kestabilan mekanik maksimum terjadi jika molekul-molekul surfaktan yang teradsorpsi terkondensasi oleh gaya antar molekul yang kuat dan menghasilkan film antarmuka dengan keelastisan tinggi. Surfaktan murni pada umumnya menghasilkan film antarmuka yang tidak rapat, sehingga tidak memberikan kekuatan mekanik yang kuat. Untuk membentuk film antarmuka yang kuat, digunakan campuran dua surfaktan dalam pembentukan emulsi, salah satu surfaktan larut dalam air dan yang lain larut dalam minyak dan bentuk sistem emulsinya, misalnya campuran suatu sorbitol ester (*span*) yang larut dalam fasa minyak dan suatu polioksi teretilenasi sorbitol ester (*tween*) yang larut dalam fasa air (lihat gambar 7.10.).



Gambar 7.10. Pembentukan kompleks antara span dan tween pada antarmuka minyak/air (Boyd, dkk., 1972)

Faktor yang kedua adalah adanya penghalang listrik dan ruang yang akan mencegah terjadinya penggabungan antara tetesan fasa terdispersi. Adanya muatan pada tetesan terdispersinya merupakan halangan listrik untuk penggabungan tetesan tersebut, hal ini terutama merupakan faktor yang berarti untuk emulsi o/w, sumber muatan pada tetesan terdispersi berasal dari lapisan surfaktan yang teradsorpsi dengan gugus hidrofiliknya terorientasi ke fasa air. Dalam emulsi yang distabilkan oleh surfaktan ionik, tanda muatan pada fasa terdispersi selalu ion amfipatik. Dalam emulsi yang distabilkan surfaktan nonionik, muatan pada fasa terdispersi timbul dari adsorpsi ion dari fasa air atau dari kontak gesekan antara globula dan fasa air. Dalam hal terakhir, fasa dengan tetapan dielektrik lebih tinggi akan bermuatan positif.

Viskositas fasa kontinu adalah faktor yang ketiga yang dapat mempengaruhi kestabilan emulsi, kenaikan viskositas fasa kontinu akan

menurunkan koefisien difusi tetesan terdispersi dapat dilihat pada persamaan berikut:

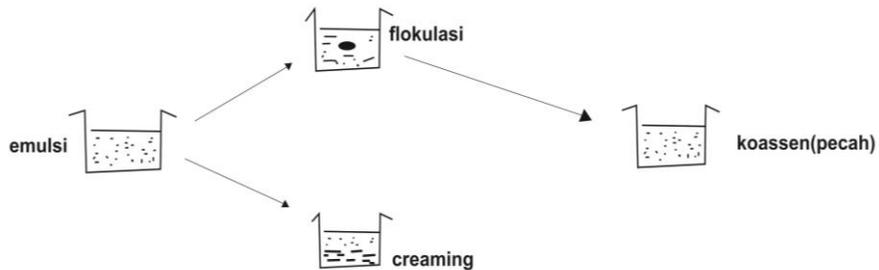
$$D = k T / 6\pi \eta a$$

dimana D : koefisien difusi
 k : konstanta Boltzmann
 T : temperatur
 a : jari-jari tetesan dan η : viskositas fasa kontinu

Dengan berkurangnya koefisien difusi, frekuensi tumbukan tetesan-tetesan dan kecepatan penggabungan juga berkurang. Viskositas fasa luar meningkat dengan bertambahnya suspensi partikel (tetesan yang terdispersi). Hal ini merupakan alasan bahwa emulsi lebih stabil di dalam larutan kental dibandingkan larutan encer. Viskositas fasa luar (kontinu) dalam emulsi seringkali membesar dengan penambahan bahan tertentu seperti zat pengental alam atau sintetik.

Faktor yang mempengaruhi kestabilan emulsi selanjutnya adalah distribusi ukuran tetesan, lebih sempit distribusi ukuran tetesan, emulsi lebih stabil, karena tetesan-tetesan besar mempunyai luas permukaan persatuan volume yang lebih kecil daripada tetesan dengan ukuran yang kecil maka di dalam sistem emulsi makro mereka lebih stabil.

Ketidakstabilan emulsi ditandai dengan gejala-gejala terjadinya flokulasi dimana tetesan-tetesan akan melekat satu sama lain dalam bentuk bebas (tetesan masih mempertahankan bentuknya), koalesen (pecah) yaitu pecahnya emulsi membentuk partikel yang lebih besar karena tumbukan tetesan-tetesan, tahap ini adalah tahap lambat dan tahap penentu kestabilan emulsi dan gejala lain adalah *creaming* akibat perbedaan rapat massa kedua fasa sistem dispersi. Tahapan pemecahan emulsi dapat dilihat pada gambar 7.11.



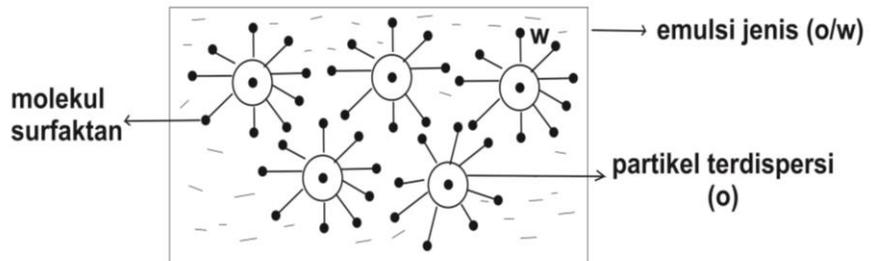
Gambar 7.11. Tahapan pemecahan emulsi

Hubungan struktur kimia zat aktif permukaan dan daya emulsifikasinya sangat kompleks karena fasa-fasa yang terlibat (air dan minyak) mempunyai komposisi yang bervariasi, hal ini berbeda dengan gejala pembasahan yang salah satu fasanya adalah udara dimana komposisinya lebih tetap sehingga beberapa hubungan spesifik antara struktur dan keaktifannya lebih dapat diungkapkan. Selain itu konsentrasi pengemulsi tidak hanya menentukan daya pengemulsian tetapi juga jenis emulsi yang terbentuk, walaupun demikian terdapat petunjuk umum yang dapat membantu dalam memilih surfaktan sebagai pengemulsi.

Fungsi surfaktan pada proses emulsifikasi adalah sebagai berikut:

1. Surfaktan harus memperlihatkan keaktifan permukaan yang baik dan menghasilkan tegangan antarmuka yang rendah diantara kedua fasa sistem dispersi. Hal ini berarti dia harus mempunyai kecenderungan untuk berpisah ke antarmuka daripada tetap tinggal dalam salah satu fasa ruah oleh karena itu harus ada perimbangan dari gugus hidrofil dan hidrofob yang dengan perimbangan tersebut akan menyusun struktur kedua fasa yang menstabilkan emulsi. Surfaktan akan membantu pembentukan emulsi dan menstabilkan emulsi tersebut, emulgator akan membentuk film yang teradsorpsi pada antarmuka globula terdispersi dan fasa terdispersi (gambar 7.12) dan berfungsi untuk menurunkan tegangan antarmuka fasa terdispersi-pendispersi sehingga proses emulsi bisa berlangsung lebih cepat selain itu surfaktan dapat menurunkan laju koalesen

dengan terbentuknya penghalang ruang atau penghalang listrik di sekeliling globula terdispersi.



Gambar 7.12. Emulsi jenis minyak/air (o/w)

2. Surfaktan harus membentuk film antarmuka yang terkondensasi baik oleh dirinya sendiri maupun dengan molekul-molekul yang teradsorpsi lainnya pada antarmuka, hal ini berarti bahwa untuk menstabilkan makro emulsi o/w gugus hidrofob pada film antarmuka harus berinteraksi dengan kuat sedangkan untuk makro emulsi w/o gugus hidrofil harus berinteraksi dengan kuat.
3. Surfaktan harus berpindah ke antarmuka dengan kecepatan tertentu selama pembentukan emulsi yang menyebabkan tegangan antarmuka berkurang sampai pada nilai yang rendah selama pengemulsian, kecepatan perpindahan suatu surfaktan ke antarmuka biasanya tergantung pada fasa pembawa surfaktan tersebut.

Berdasarkan pada pembahasan di atas terdapat beberapa petunjuk umum yang menghubungkan kelakuan pengemulsi dengan jenis emulsi yang distabilkannya yaitu zat pengemulsi yang larut dalam fasa minyak akan membentuk emulsi w/o, suatu campuran surfaktan yang terdiri dari surfaktan yang larut dalam fasa minyak dan yang larut dalam fasa air seringkali menghasilkan emulsi yang lebih stabil dari emulsi yang hanya menggunakan salah satu pengemulsi di atas dan lebih polar fasa minyak lebih hidrofil pengemulsi yang diperlukan, lebih non polar minyak yang akan diemulsikan lebih lipofil pengemulsi yang digunakan.

Konsep-konsep dalam memilih surfaktan dan kegunaannya:

1. Konsep empirik Hidrofil-Lipofil Balance (HLB)

Jenis emulsi ditentukan oleh zat pengemulsi yang digunakan, salah satu konsep yang berguna untuk mengontrol jenis emulsi dengan cara pemilihan zat pengemulsi ialah cara HLB. HLB adalah keseimbangan gugus hidrofil dan hidrofob pada suatu surfaktan, HLB dihitung berdasarkan ukuran dan kekuatan hidrofil dan lipofil (hidrofob). Surfaktan akan bersifat hidrofob bila mempunyai nilai HLB kecil sedang bila nilai HLB besar maka surfaktan tersebut bersifat hidrofil. Nilai HLB berkisar antara 1 – 40 dan titik tengahnya adalah 10. Tabel 7.2 menunjukkan nilai HLB beberapa zat: sebagai contoh asam oleat mempunyai nilai HLB 1, Na-oleat 18, K-oleat 20, dan Na-lauril sulfat 40.

Tabel 7.2. Nilai HLB dari beberapa zat

SENYAWA	NILAI HLB
Asam Oleat	1
Gliserol monostearat	3,8
Sorbitan monostearat	5,9
Sorbitan monopalmitat	6,7
Sorbitan monolaurat	8,6
Natrium oleat	18
Kalium oleat	20
Natrium lauril sulfat	40

Bila dua atau lebih zat pengemulsi dicampurkan, nilai HLB merupakan nilai rata-rata dari HLB campuran. Sistem HLB ialah suatu konsep empirik, tiap minyak yang akan diemulsikan dan tiap pengemulsi diberi nilai HLB berdasarkan pada suatu deret uji pengemulsian untuk pemberian nilai HLB.

Persamaan yang mengungkapkan hubungan antara nilai HLB dari gabungan pengemulsi dan HLB yang diperlukan minyak ialah:

$$\frac{W_A \times HLB_A + W_B \times HLB_B}{W_A + W_B} = HLB_{minyak}$$

dimana : W_A dan W_B adalah berat pengemulsi A dan B yang diperlukan untuk menstabilkan emulsi minyak tertentu. HLB_A dan HLB_B adalah nilai

HLB pengemulsi A dan B dan HLBB minyak adalah HLB yang diperlukan minyak untuk suatu jenis emulsi. Hubungan nilai HLB dengan kegunaan surfaktan dapat dilihat pada Tabel 7.3.

Tabel 7.3. Hubungan nilai HLB dengan kegunaan surfaktan

NILAI HLB SURFAKTAN	KEGUNAAN SURFAKTAN
4-6	Pengemulsi w/o
7-9	Pembasah
8-13	Pengemulsi o/w
13-15	Detergensi
15-18	Solubilisator

Nilai HLB Campuran surfaktan dapat dihitung melalui perhitungan berikut contohnya campuran 20% parafin (HLB = 10) dengan 80% minyak mineral aromatik (HLB =13) akan mempunyai nilai HLB = $(10 \times 0,2) + (13 \times 0,8) = 12,4$ dan campuran ini dapat digunakan sebagai pengemulsi o/w.

Sistem HLB membantu dalam memberikan informasi sehubungan dengan perbandingan berbagai kombinasi pengemulsi, tetapi sistem HLB tidak memberikan informasi mengenai pengemulsi spesifik atau jenis pengemulsi yang akan menghasilkan kestabilan emulsi paling tinggi. Untuk mendapatkan pengemulsi yang dapat diterima secara komersil diperlukan sejumlah besar kombinasi pengemulsi.

2. Metode PIT

Kekurangan metode HLB dalam memilih surfaktan sebagai pengemulsi untuk suatu sistem tertentu adalah tidak mempertimbangkan pengaruh temperatur pada nilai HLB, dengan naiknya temperatur, derajat hidrasi gugus hidrofil dalam molekul surfaktan (terutama rantai polioksi teretilenasi) berkurang dan surfaktan menjadi kurang hidrofil akibatnya nilai HLB harus turun. PIT adalah singkatan dari *Phase Inversion Temperature* yaitu metode pemilihan surfaktan dengan memperhatikan pengaruh temperatur dan metode ini melengkapi metode HLB.

Jenis emulsi dipengaruhi oleh temperatur, pada temperatur tertentu akan terjadi pembalikan jenis emulsi yaitu bila pada emulsi jenis o/w ditingkatkan temperaturnya dari semula maka akan terjadi pembalikan

menjadi jenis w/o dan sebaliknya. Temperatur pada saat terjadi inversi ini dinamakan *Phase Inversion Temperature*. Menurut metode PIT, emulgator yang cocok untuk emulsi jenis o/w mempunyai PIT 20 – 60⁰ lebih tinggi dari temperatur penyimpangan emulsi tersebut dan untuk jenis w/o disarankan menggunakan surfaktan yang mempunyai nilai PIT 10 – 40⁰ lebih rendah dari temperatur penyimpangan emulsi.

Shimada dan Saito menyarankan untuk mendapatkan kestabilan yang optimum maka pengemulsian dengan metode PIT dibuat pada temperatur 2 - 4°C dibawah PIT kemudian didinginkan pada temperatur penyimpanan (untuk emulsi o/w), karena emulsi yang dibuat di dekat PIT mempunyai ukuran partikel rata-rata halus, walaupun tidak sangat stabil terhadap koalesen. Pendinginan sistem dibawah PIT akan meningkatkan kestabilannya tanpa menimbulkan pembesaran ukuran partikel yang berarti.

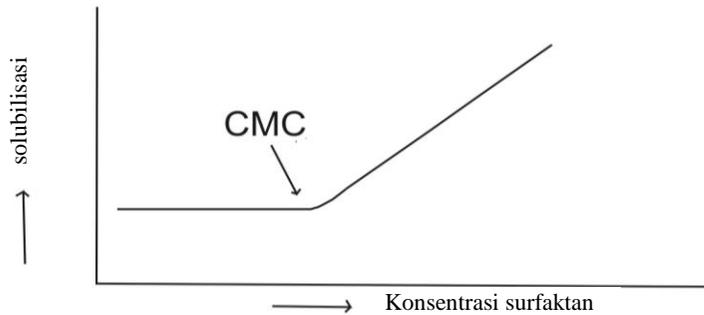
3. Metode CER (*Cohesive Energy Ratio*)

Metode ini melibatkan perpaduan tidak hanya HLB minyak dan emulgator tapi juga melibatkan volume molekuler, bentuk dan sifat kimianya.

7.3.7. Solubilisasi

Solubilisasi adalah pelarutan spontan substansi (zat padat, cair, atau gas) oleh interaksi reversibel dengan misel surfaktan dalam pelarut untuk membentuk larutan yang isotrop stabil secara termodinamika dengan mengurangi aktivitas termodinamika material yang tersolubilisasi. Proses solubilisasi dibutuhkan untuk melarutkan senyawa yang tidak larut di dalam air, sebagai contoh etilbenzen tidak larut di dalam air, maka untuk melarutkan 5 g etilbenzen diperlukan larutan yang mengandung kalium heksadekanoat 0,3 M, jadi diperlukan adanya zat tambahan di dalam air untuk membantu proses pelarutan etilbenzen, hal ini merupakan sifat yang sangat penting dari surfaktan yang berhubungan langsung dengan misel. Solubilisasi dapat dibedakan ke dalam dua golongan berdasarkan jenis pelarut yaitu solubilisasi pada medium berair yang dapat digunakan dalam proses detergensi dan solubilisasi dalam larutan nonair yang dijumpai pada proses *dry cleaning*.

Proses solubilisasi melibatkan misel surfaktan sehingga konsentrasi surfaktan sangat mempengaruhi solubilisasi seperti terlihat pada gambar 7.13.



Gambar 7.13. Hubungan antara solubilisasi dengan konsentrasi surfaktan

1). *Lokasi Solubilisasi*

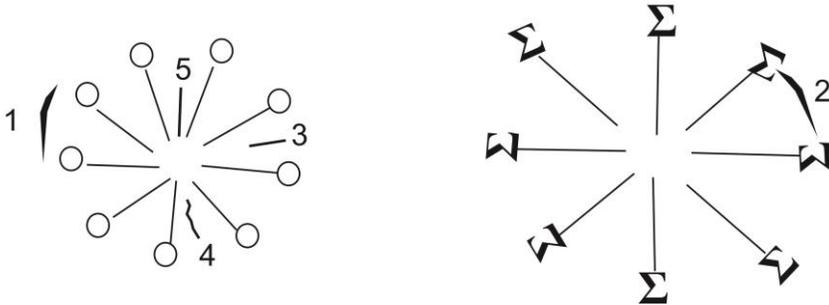
Lokasi yang tepat terjadinya solubilisasi didalam misel dinamakan lokus solubilisasi, lokasi ini bervariasi tergantung senyawa dan sangat penting untuk menentukan interaksi antara surfaktan dengan senyawa yang tersolubilisasi (solubilizat). Lokasi solubilisasi ini ditentukan dengan beberapa metode seperti:

1. Difraksi sinar-X, dilakukan terhadap surfaktan sebelum dan sesudah solubilisasi untuk menentukan perubahan dimensi misel.
2. Spektroskopi UV dan NMR digunakan untuk menentukan perubahan lingkungan solubilizat sesudah solubilisasi.

Dari cara-cara di atas maka dapat ditentukan lokus solubilisasi sebagai berikut:

1. Pada permukaan misel, pada antarmuka pelarut-misel
2. Diantara kepala gugus hidrofilik (contoh di dalam material yang terpolioksietilen)
3. Di dalam lapisan palisade yaitu antara gugus hidrofil dengan atom karbon pertama pada gugus hidrofob
4. Lebih dalam dari lapisan palisade
5. Di bagian dalam misel

Lokus ini dapat dilihat pada gambar 7.14.



Gambar 7.14. Lokasi solubilisasi (Elworthy, P.H, dkk. 1968)

Senyawa hidrokarbon alifatik jenuh dan alisiklik tersolubilisasi di bagian dalam misel ini ditunjukkan oleh hasil spektroskopi UV dan NMR bahwa ada lingkungan nonpolar dari ujung gugus hidrofob sampai ke bagian dalam misel.

Molekul polar yang besar seperti alkohol rantai panjang di solubilisi di lapisan palisade dengan gugus polar solubilizat terorientasi pada gugus polar surfaktan dan bagian nonpolar terorientasi ke bagian dalam misel, interaksi disini terjadi karena adanya ikatan hidrogen atau dipol-dipol antara gugus polar zat terlarut dan surfaktan, sedangkan molekul polar yang kecil akan tersolubilisasi pada palisade atau pada atarmuka misel dengan pelarut, hal ini dibuktikan dengan spektroskopi UV dan NMR, pada lapisan ini terdapat lingkungan yang polar.

Ke dalam penetrasi dalam lapisan palisade tergantung pada perbandingan kepolaran molekul zat terlarut. Rantai yang lebih panjang dan senyawa yang kurang polar menembus ke bagian yang lebih pendek dalam misel dibandingkan dengan rantai yang pendek dan lebih polar.

Sifat khas dari proses pelarutan dengan menggunakan surfaktan adalah pada temperatur konstan, kelarutan bertambah dengan naiknya konsentrasi surfaktan. Makin besar ukuran gugus polar suatu surfaktan, makin semakin besar pula kemampuannya dalam membantu proses solubilisasi, disamping itu berhubungan pula dengan tegangan permukaan. Tegangan permukaan surfaktan yang ditambah solubilizat mula-mula menurun, namun pada kenaikan konsentrasi surfaktan lebih lanjut,

tegangan permukaan mulai konstan dan turun kembali pada konsentrasi surfaktan yang lebih tinggi. Gejala ini diperkirakan sebagai akibat dari terbentuknya kompleks surfaktan-surfaktan.

Proses solubilisasi dapat digunakan untuk detergensi baik dalam larutan berair maupun nonair, selain itu dapat juga digunakan dalam proses pencelupan tekstil, misel surfaktan akan membantu proses pelarutan zat warna yang kurang larut dalam air, dengan adanya proses ini maka penyerapan zat warna oleh serat semakin baik.

2). *Faktor-Faktor yang Menentukan Tingkat Solubilisasi*

Karena pentingnya solubilisasi dalam pembersihan kotoran berminyak oleh detergen, dalam obat-obat farmasi, kosmetika, insektisida, dll, banyak kerja telah dilakukan pada penguraian faktor-faktor yang menentukan jumlah solubilizat yang dapat dilarutkan dengan jenis surfaktan yang bermacam-macam. Keadaannya dipengaruhi oleh adanya tempat-tempat yang berbeda untuk solubilisasi jenis-jenis materi yang berbeda oleh karena itu koreksi demikian hanya berlaku untuk solubilisasi pada lokus khusus untuk solubilisasi.

1. Struktur Surfaktan

Untuk hidrokarbon dan senyawa polar rantai panjang yang larut di bagian dalam misel dan dalam lapisan palisade, jumlah materi yang dilarutkan umumnya meningkat dengan meningkatnya ukuran misel. Oleh karena itu, faktor apa saja yang menyebabkan peningkatan dalam diameter misel maupun bilangan agregasiya dapat diharapkan menghasilkan solubilisasi yang meningkat untuk jenis materi ini. Karena bilangan agregasi meningkat dengan naiknya derajat “perbedaan” antara pelarut dan surfaktan, peningkatan dalam panjang rantai bagian hidrofob dari surfaktan umumnya menghasilkan solubilisasi yang meningkat untuk hidrokarbon di bagian dalam misel, dalam medium encer.

Logam bivalen alkil sulfat nampaknya menunjukkan daya melarutkan yang lebih besar daripada garam-garam iodium yang berhubungan untuk hidrokarbon mungkin menunjukkan bilangan-bilangan agregasi misel yang lebih besar dan volume pembentuk dibandingkan dengan yang akhir.

Surfaktan rantai bercabang nampaknya mempunyai daya melarutkan yang lebih kecil untuk hidrokarbon daripada senyawa rantai lurus isomer karena panjang rantai efektifnya lebih pendek. Ini dapat juga menerangkan pengamatan bahwa sabun-sabun tak jenuh mempunyai daya melarutkan yang lebih kecil untuk hidrokarbon daripada sabun jenuh yang berhubungan.

Dalam larutan encer nonionik polioksietilen, tingkat solubilisasi untuk hidrokarbon alifatik pada temperatur tertentu nampaknya meningkat karena panjang gugus hidrofob meningkat dan panjang rantai polioksietilen yang berkurang, menunjukkan peningkatan bilangan agregasi misal yang dihasilkan oleh perubahan-perubahan ini.

Surfaktan nonionik, karena konsentrasi misel kritis yang lebih rendah, melarutkan agen-agen lebih baik daripada ionik dalam larutan yang sangat encer. Umumnya, urutan daya melarutkan untuk hidrokarbon dan senyawa polar yang dilarutkan pada inti bagian dalam sbb: nonionik > kationik > anionik, untuk surfaktan dengan panjang rantai hidrofob yang sama, daya melarutkan yang lebih besar untuk kationik, dibandingkan dengan anionik untuk panjang rantai hidrofob yang sama, mungkin disebabkan *Packing* yang goyah dari molekul-molekul surfaktan dalam misel-misel pembentuk.

Surfaktan amonium kuarterner polimerik, dibuat dari n-dodesil bromida dan poli(2-vinilpiridin) adalah *solubilizer* yang baik untuk hidrokarbon alifatik dan aromatik daripada N-lauril piridinium klorida, dengan tingkat solubilisasi yang meningkat karena kandungan alkil dari polimer kuarterner yang meningkat.

Untuk senyawa-senyawa polar yang larut dalam lapisan palisade misel sangat sedikit generalisasi yang menghubungkan tingkat solubilisasi struktur surfaktan yang dapat dibuat data yang ada. Metil isobutil keton dan n-alkilalkohol menunjukkan solubilisasi yang lebih besar dalam 0,1 N sodium oleat daripada dalam potassium laurat untuk konsentrasi yang sama pada 25 °C, namun oktilamin menunjukkan solubilisasi yang sama dalam keduanya. Solubilisasi kloroform dalam misel sabun meningkat dengan

naiknya jumlah atom karbon dalam sodium alkana sulfonat. Yellow OB (1-o-tolilazo-2-naftilamin), yang larut pada bagian dalam dan bagian polioksietilen dari misel dalam sodium dodesil polioksietilen sulfat, $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_xSO_4Na$, dimana $x = 1-10$, menunjukkan solubilisasi yang meningkat dengan bertambah panjangnya rantai polioksietilen dalam senyawa-senyawa ini. Solubilizat yang sama ini menunjukkan hampir tidak ada pemisahan dalam tingkat solubilisasi dengan meningkatnya panjang rantai polioksietilen dalam nonionik yang berhubungan, unsulfat dodesil polioksietilen glikol, $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_xOH$, dimana $x = 6-20$. Efek akhir ini mungkin akibat 2 faktor yang mengimbangi: peningkatan kandungan oksietilen dan penurunan bilangan agregasi. Pencelupan azo berminyak yang larut lainnya menunjukkan perubahan kecil dalam jumlah yang dilarutkan karena panjang rantai polioksietilen dan nonionik ditingkatkan. Kedua surfaktan polioksietilen nonionik dan anionik tingkat solubilisasi yellow OB jauh lebih besar daripada sodium alkil sulfat (C_8-C_{14}) tanpa rantai polioksietilen.

Surfaktan-surfaktan amonium kuarterner polimerik dibuat dari n-dodesil bromida dan poli(2-vinilpiridin) adalah *solubilizer* yang lebih baik untuk pencelup azo berminyak yang larut dan n-dekanol daripada kationik kuarterner monomerik dengan struktur (monomer) yang sama. Solubilisasi n-dekanol dalam polikation yang ditingkatkan karena kandungan rantai alkil ditingkatkan sampai maksimum pada 24% kandungan alkil dan dihasilkan, pada kandungan dekanol yang tinggi, agregasi intermolekuler dari molekul-molekul polikation.

Pengenalan molekul surfaktan untuk gugus kepala ion kedua menghasilkan pengertian lebih jauh dalam solubilisasi materi polar dan nonpolar. Suatu perbandingan 2 deret surfaktan, garam-garam monosodium dari monoester asam maleat, $ROOCCH=CHCOO^- Na^+$, dan garam-garam disodium dari monoester asam sulfosuksinat yang berhubungan, $ROOCCH_2CH(PO_3^- Na^+)COO^- Na^+$, dimana $R = C_{12} - C_{20}$, menunjukkan bahwa pengenalan gugus sulfonat ke dalam molekul menurunkan daya solubilisasinya untuk senyawa nonpolar n-oktan dan meningkatnya daya solubilisasi untuk senyawa polar n-

oktilalkohol. Ini dapat dijelaskan sbb: pengenalan gugus-gugus sulfonat meningkatkan karakter hidrofил molekul surfaktan dan akibatnya menurunkan bilangan agregasi misel. Itu juga menyebabkan tolakan meningkat antara gugus kepala dalam misel dengan urutan peningkatan dalam ruang yang tersedia untuk solubilisasi antara molekul surfaktan dalam lapisan palisade. Bilangan agregasi menurun dalam misel menyebabkan solubilisasi berkurang untuk senyawa nonpolar, namun tolakan meningkat antara gugus kepala menyebabkan solubilisasi meningkat untuk molekul polar.

2. Struktur Solubilizat

Padatan kristal umumnya menunjukkan kelarutan kecil dalam misel daripada cairan untuk struktur yang sama. Panas laten fusi agaknya melawan perubahan. Untuk hidrokarbon alifatik dan alkilaril tingkat solubilisasi nampaknya menurun dengan meningkatnya panjang rantai dan meningkat dengan ketidakjenuhan atau kristalisasi, jika hanya satu cincin terbentuk. Untuk hidrokarbon aromatik ringkas tingkat solubilisasi nampaknya menurun dengan meningkatnya ukuran molekul. Senyawa-senyawa rantai bercabang nampaknya mempunyai kelarutan yang kira-kira sama seperti isomer rantai normalnya.

Untuk solubilizat polar, keadaan dirumitkan oleh kemungkinan variasi pada kedalaman penetrasi ke dalam lapisan palisade misel seperti struktur solubilizat diubah. Jika misel lebih atau kurang berbentuk bulat, kita dapat berharap bahwa ruang akan menjadi sedikit tersedia bila misel dipenetrasi lebih dalam maka senyawa polar yang dilarutkan dekat antarmuka misel-air seharusnya terlarut pada tingkat yang lebih besar daripada solubilizat nonpolar yang berada pada inti bagian dalam. Ini adalah kasus umum, jika konsentrasi surfaktan tidak tinggi. Kita juga berharap bahwa senyawa polar yang dilarutkan lebih dalam pada lapisan palisade akan sedikit larut daripada yang tempat solubilisasinya lebih dekat ke antarmuka misel-air. Biasanya solubilizat kurang polar (atau lebih lemah interaksinya dengan kepala polar molekul surfaktan

dalam misel atau molekul air pada antarmuka misel dan panjangnya rantai cincin, lebih kecilnya tingkat solubilitasnya; ini menunjukkan penetrasinya lebih dalam ke lapisan palisade. Sebuah studi pencelup polar, menunjukkan tidak ada korelasi antar polaritas dan tingkat solubilisasi.

3. Efek Elektrolit

Penambahan sedikit elektrolit netral pada larutan surfaktan ion nampaknya meningkatkan tingkat solubilisasi hidrokarbon yang terlarut pada inti bagian dalam misel dan menurunkan tingkat solubilisasi senyawa polar yang terlarut dalam luar lapisan palisade. Pengaruh penambahan elektrolit netral pada larutan surfaktan ion adalah menurunkan tolakan antara gugus kepala surfaktan ion yang bermuatan sama, dengan demikian menurunkan CMC dan meningkatkan bilangan agregasi serta volume misel. Peningkatan bilangan agregasi misel agaknya menyebabkan peningkatan solubilitas hidrokarbon bagian dalam inti misel. Penurunan dalam tolak-menolak dari gugus kepala ion menyebabkan *packing* rapat dari molekul-molekul surfaktan dalam lapisan palisade dan hasilnya menurunkan volume yang tersedia untuk solubilisasi senyawa polar. Ini menerangkan pengurangan teramati dalam tingkat solubilisasi beberapa senyawa polar karena kurang panjang rantai senyawa polar meningkat, pengurangan kelarutan ini oleh elektrolit ini nampaknya menurun dan kelarutan n-dodekanol sedikit ditingkatkan oleh penambahan elektrolit netral. Ini dipercaya akan menyebabkan tempatnya dalam pada lapisan palisade dekat ke tempat solubilisasi materi nonpolar.

Penambahan elektrolit netral pada larutan surfatkan polioksietilen nonionik meningkatkan tingkat solubilisasi hidrokarbon pada temperatur tertentu dalam kasus-kasus ini dimana penambahan elektrolit menyebabkan meningkatnya bilangan agregasi misel. Urutan peningkatan solubilisasi nampaknya sama seperti untuk depresi titik awan (*cloud point*): $K^+ > Na^+ > Li^+$, $Ca^{2+} > Al^{3+}$, $SO_4^{2-} > Cl^-$. Pengaruh perubahan elektrolit pada solubilisasi materi polar tidak jelas.

4. Efek Aditif Organik Monomerik

Adanya hidrokarbon terlarut dalam misel surfaktan umumnya meningkatkan kelarutan senyawa polar dalam misel ini. Hidrokarbon terlarut menyebabkan misel bertambah besar, dan ini memungkinkan misel untuk memasukkan materi polar lebih banyak dalam lapisan palisade. Solubilisasi materi polar lebih banyak dalam lapisan palisade. Solubilisasi materi polar demikian seperti alkohol rantai panjang, amina, merkaptan, dan asam lemak dalam misel surfaktan nampaknya meningkatkan solubilisasi hidrokarbonnya. Makin panjang rantai senyawa polar dan makin kecil kemampuan ikatan hidrogen, makin besar nampaknya kekuatannya untuk meningkatkan solubilisasi hidrokarbon, yaitu $RSH > RNH_2 > ROH$. Sebuah penjelasan untuk ini adalah panjang rantai yang meningkat dan polaritas yang lebih rendah menyebabkan derajat yang lebih rendah untuk urutan dalam misel, dengan akibat peningkatan dalam daya solubilisasi hidrokarbon; aditif dengan rantai yang lebih panjang dan daya ikatan hidrogen yang lebih kecil dilarutkan lebih dalam pada bagian dalam misel, dan memperluas daerah ini, menghasilkan efek yang sama karena pemanjangan rantai hidrokarbon misel-molekul yang dihasilkan.

Penambahan alkohol rantai panjang pada larutan encer sodium dodesil sulfat menurunkan solubilisasi asam oleat. Tingkat solubilisasi dari penurunan akhir bila konsentrasi dan panjang rantai dari alkohol ditingkatkan. Efek-efek ini dipercaya menyebabkan persaingan antara asam oleat dan alkohol yang ditambahkan untuk tempat-tempat dalam lapisan palisade misel.

5. Efek Aditif Organik Polimerik

Senyawa-senyawa makromolekul, termasuk polimer sintetik, protein, kanji, turunan selulosa, berinteraksi dengan surfaktan membentuk kompleks dalam mana molekul surfaktan diabsorpsi pada makromolekul. Utamanya oleh interaksi listrik dan hidrofob. Bila konsentrasi surfaktan dalam kompleks cukup tinggi, kompleks surfaktan polimer menunjukkan daya solubilisasi, dalam beberapa kasus yang lebih besar-daripada daya solubilisasi surfaktan sendiri,

dan pada konsentrasi di bawah CMC surfaktan. Penambahan makromolekul dari struktur utama pada larutan surfaktan dapat meningkatkan daya solubilisasi akhirnya. Natrium alkil sulfat mengandung 10 sampai 16 atom karbon, pada konsentrasi di bawah CMC-nya, membentuk kompleks dengan serum albumin yang melarutkan pencelup azo berminyak yang larut dan isooktana. Mol pencelup yang dilarutkan per mol surfaktan nampaknya meningkat dengan peningkatan panjang rantai surfaktan. Jumlah molekul surfaktan yang diabsorpsi per mol protein dan konsentrasi protein. Jumlah yellow OB yang terlarut oleh kompleks-polimer natrium dodecil sulfat nampak meningkat dengan peningkatan sifat hidrofob polimer dan pada penambahan sedikit NaCl.

Penambahan polietilen glikol pada larutan encer natrium dodecil sulfat dan natrium p-oktil benzenasulfonat meningkatkan daya solubilisasi untuk pencelup azo yellow OB. Bila derajat polimerisasi glikol ditingkatkan, tingkat solubilisasi pencelup meningkat. Efek ini dipercaya menyebabkan pembentukan 2 jenis kompleks antara misel surfaktan dan glikol. Berat molekul polioksietilenglikol yang rendah (derajat polimerisasi 10-15) dipercaya membentuk kompleks misel-glikol dalam mana glikol diserap pada permukaan misel dalam cara yang sama dengan senyawa polar kecil dan pencelup terlarut ditempatkan pada inti bagian dalam misel. Berat molekul glikol yang lebih besar dipercaya membentuk kompleks polimer-surfaktan yang sebenarnya dalam nama glikol dalam pembentuk gulungan acak yang mengelilingi surfaktan dengan gugus hidrofilnya yang terionisasi menuju fase encer. Disini pencelup dilarutkan dalam daerah yang kaya polioksietilen.

Umumnya, makin hidrofob polimer, makin besar adsorpsi surfaktan padanya dari air, karena gugus hidrofil pada makromolekul dapat berinteraksi dengan air dan melemahkan interaksi surfaktan-polimer. Adsorpsi surfaktan anionik pada makromolekul nonionik nampaknya mengikuti perkiraan urutan polivinilpirolidon, polipropilenglikol polivinilasetat > metil selulosa > polietilen glikol > polivinil alkohol. Amonium (aminium) klorida rantai panjang nampaknya mengikuti urutan interaksi umum yang

sama, kecuali untuk interaksi yang jauh lebih lemah dengan polivinil pirolidon (lebih kecil daripada dengan polietilenglikol). Interaksi yang sangat kuat dari surfaktan anion dan interaksi yang sangat lemah dari kation dengan polivinil pirolidon mungkin disebabkan protonasi akhir dalam larutan encer. Surfaktan nonionik banyak berinteraksi lemah dengan makromolekul nonionik.

Hubungan antara tingkat solubilisasi dan struktur solubilizat serta kompleks surfaktan-polimer tidak benar-benar jelas. Hidrokarbon aromatik nampaknya menjadi lebih terlarut daripada hidrokarbon alifatik oleh kompleks surfaktan anionik dan polimer hidrofil tanpa gugus donor proton, seperti polivinilpirolidin, tapi sifat gaya-gaya yang terlibat tidak jelas. Beberapa kompleks surfaktan kation-polimer dipecah oleh solubilisasi hidrokarbon aromatik. Itu sudah diusulkan bahwa kesesuaian struktur antara solubilizat dan polimer mungkin sebuah faktor dan fungsi surfaktan akan meningkatkan karakter hidrofil polimer dan memajukan kontak antara polimer dan *solubilizer*.

6. Misel Anionik-Nonionik Campuran

Sebuah penyelidikan solubilisasi yellow OB oleh misel campuran anionik dan anionik polioksietilen $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_9OH$, menunjukkan bahwa solubilisasi meningkat dari pencilup terjadi bila ada interaksi antara rantai polioksietilen dan gugus benzena sulfonat, $C_6H_5SO_3^-$, lebih baik daripada gugus fenil atau sulfonat sendiri. Derajat interaksi inti aromatik dengan rantai polioksietilen menurun dengan pemisahan cincin dari gugus sulfonat, memberikan urutan interaksi berikut: $C_8H_7-C_6H_4SO_3^-Na^+ > C_4H_9-C_6H_4-C_4H_8SO_3^-Na^+ > -C_6H_4-C_8H_{16}SO_3^-Na^+$. Hanya senyawa pertama yang meningkatkan tingkat solubilisasi yellow OB oleh nonionik. Penambahan $C_{10}H_{21}SO_3^-Na^+$ pada nonionik menurunkan solubilisasi yellow OB.

7. Efek Temperatur

Efek temperatur untuk surfaktan ionik umumnya menyebabkan peningkatan solubilisasi untuk kedua solubilizat polar dan nonpolar,

mungkin karena kenaikan pergerakan termal meningkatkan ruang untuk solubilisasi misel. Presentasi kenaikan dalam jumlah yang terlarut pada temperatur tinggi nampaknya berbanding terbalik pada jumlah yang terlarut pada temperatur yang rendah.

Materi non polar seperti hidrokarbon alifatik dan alkil halida yang tersolubilisasi dalam inti misel, nampak menunjukkan peningkatan solubilitas bila temperatur dinaikkan hal ini dijumpai pada surfaktan polioksietilen nonionik. Peningkatan sangat cepat apabila ada peningkatan yang besar dari bilangan agregasi misel. Kelarutan pencelup azo berminyak yang larut dalam sudan red G juga meningkat dalam kenaikan temperatur.

Berbeda dengan perilaku kelarutan molekul polar yang tersolubilisasi pada lapisan palisade, solubilisasi akan maksimum pada temperatur tertentu dan akan turun pada temperatur di atasnya atau dengan kata lain terjadi penurunan jumlah materi yang terlarut, hal ini disebabkan oleh proses dehidrasi meningkat dan terjadi penggulangan rapat dari rantai polioksietilen sehingga mengurangi ruangan yang tersedia dalam lapisan palisade.

7.3.8. Aplikasi Surfaktan Untuk Sintesis SMAC

Surfactant Modified Activated Carbon atau SMAC adalah karbon aktif yang telah dimodifikasi dengan surfaktan dan merupakan adsorben yang spesifik untuk kation logam atau anion. SMAC disintesis dari limbah pertanian seperti limbah sekam padi, tempurung kelapa, serbuk gergaji dan sebagainya, limbah pertanian terlebih dulu dikarbonisasi kemudian diaktifkan secara kimia menggunakan senyawa tertentu seperti H_3PO_4 , KOH dan $ZnCl_2$ sehingga menjadi karbon aktif.



Gambar 7.15. Mekanisme adsorpsi dengan gaya dispersi pada permukaan non polar (Safitri, 2016)

Surfaktan diadsorpsi oleh karbon aktif sehingga terbentuk SMAC. Permukaan karbon aktif bersifat sedikit polar dapat mengadsorpsi surfaktan dengan gugus hidrofob menghadap ke karbon aktif dan gugus hidrofil menghadap ke air (pelarut) sehingga sifat permukaan karbon aktif menjadi polar dan bermuatan tergantung muatan gugus hidrofil surfaktan, seperti terlihat pada gambar 7.15.

Surfaktan yang bisa digunakan dalam pembuatan SMAC dapat berupa surfaktan anionik seperti Sodium lauryl sulfat (SLS) (Safitri, 2016; Wahyuningrum, 2019) atau kationik seperti hexadecyltrimethylammonium bromida (HDTMA-Br) (Pargiman, 2018). SMAC yang dihasilkan kemudian digunakan sebagai adsorben untuk *me-recovery* limbah logam seperti logam Pb, Ni atau Cr.

7.3.9. Proses Sublasi

Metode sublasi adalah metode pemisahan yang didasarkan pada adsorpsi selektif partikel pada gelembung gas. Gelembung gas membawa bahan yang akan dipisahkan ke permukaan. Metode sublasi ini khusus untuk surfaktan, sebab senyawa ini teradsorpsi spesifik pada permukaan gas-cair. Proses sublasi dapat mengisolasi semua jenis surfaktan dari larutannya dan menghasilkan residu yang relatif bebas dari senyawa lain.

Gas nitrogen dialirkan melewati tabung yang berisi larutan etil asetat. Kemudian gas nitrogen tersebut terus dialirkan ke dalam tabung yang berisi sampel dan lapisan etil asetat di atasnya. Surfaktan akan teradsorpsi pada antarmuka gas-cair dan gelembung akan membawa ke lapisan etil asetat, sehingga surfaktan akan terlarut dalam etil asetat. Pelarut dipisahkan dengan penguapan dan surfaktan akan tertinggal sebagai residu. Meskipun senyawa selain surfaktan ditolak pada proses pemisahan ini, tetapi ada sebagian yang terbawa ke dalam etil asetat secara mekanis.

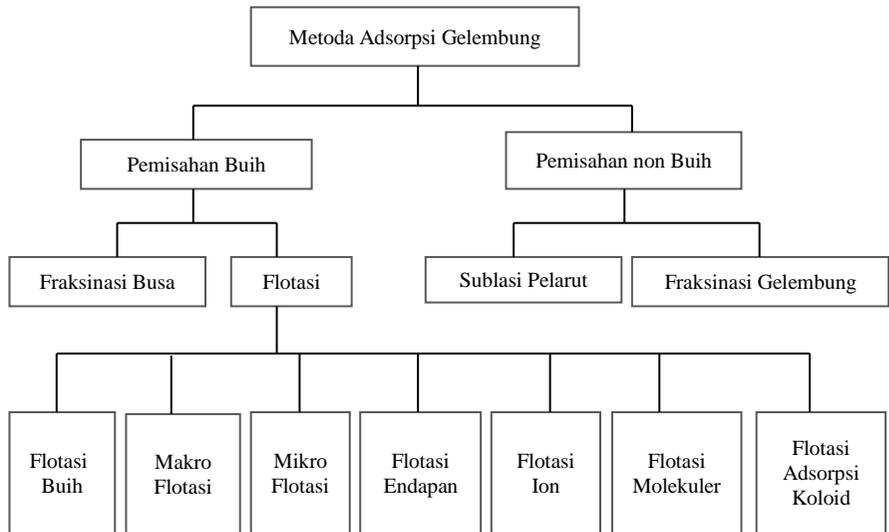
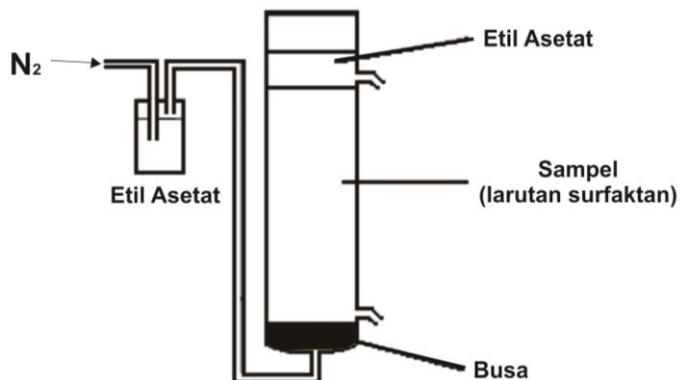


Diagram 7.16. Diagram adsorpsi gelembung

Proses sublimasi adalah proses pemisahan adsorpsi gelembung non buih, berbeda dengan flotasi yang harus ditambahkan surfaktan untuk menstabil busa dan berfungsi sebagai kolektor. Bahan yang akan dipindahkan dinamakan koligen yang bukan termasuk golongan zat aktif permukaan akan membentuk senyawa kompleks dengan kolektor dan teradsorpsi pada gelembung busa dan dapat dipisahkan. Bagan dari proses adsorpsi gelembung dapat dilihat pada diagram 7.16.



Gambar 7.17. Set alat sublimasi (D. Arini, 2008)

Pada sublimasi pelarut terdapat dua cairan yang tidak saling campur. Cairan bagian atas akan menjerat bahan yang dibawa gelembung dan cairan ini harus melarutkan atau paling tidak membasahi bahan. Dengan selektifitas yang tepat, dapat dicapai pemisahan yang lebih besar dibandingkan dengan fraksinasi gelembung. Proses sublimasi dapat mengisolasi seluruh jenis surfaktan dari fasa air dan akan diperoleh hasil yang relatif bebas dari bahan-bahan nonsurfaktan. Desain alat sublimasi terdiri dari tabung sublimator yang berisi sampel dan di atasnya ada cairan etil asetat, tabung yang berisi etil asetat, tabung gas nitrogen. Skema alat sublimasi dapat dilihat pada gambar 7.17.

Proses sublimasi dilakukan dengan membuat gelembung-gelembung yang dilewatkan melalui tabung yang berisi larutan surfaktan etil asetat yang berada pada lapisan atas karena berat jenis yang lebih kecil daripada air dan sifatnya yang semipolar. Gelembung-gelembung gas yang melewati sampel akan membawa surfaktan karena adanya adsorpsi surfaktan pada antarmuka gas-cair dan akan membawa surfaktan ke atas sampai akhirnya pecah pada fase etil asetat dan surfaktan larut pada fase tersebut. Pemisahan surfaktan dilakukan dengan cara penguapan etil asetat sehingga didapat surfaktan sebagai residu.

7.4. Latihan Soal

1. Tuliskan jenis dan definisi surfaktan!
2. Faktor-faktor apa yang mempengaruhi detegensi dan solubilisasi?
3. Pada kondisi bagaimana misel bisa terjadi, jelaskan?
4. Konsep HLB bisa digunakan untuk memilih surfaktan untuk aplikasinya, jelaskan konsep tersebut!
5. Sublimasi adalah proses pemisahan surfaktan dari larutannya, bagaimana proses tersebut?

Daftar Pustaka

- Adamson A.W., 1982, *Physical Chemistry of Surface*, John Wiley&Sons, New York.
- Arini, D., A. Arnelli, and A. Suseno, *Pengaruh Penambahan Karboksimetil Selulosa dan Buffer pada Detegensi Surfaktan*

- Hasil Sublasi Limbah Cair Cucian*. Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi, 2008. 11(3): p. 78-83.
- Boyd, J.V., Parkinson, C. and Sherman, P., 1972. *Factors affecting emulsion stability, and the HLB concept*. Journal of Colloid and Interface Science, 41(2), pp.359-370.
- Elworthy, P.H., A.T. Florence, and C.B. Macfarlane, *Solubilization by surface-active agents and its applications in chemistry and the biological sciences*. 1968.
- Rosen J.M., 2004, *Surfactant and Interfacial Phenomena*, John Wiley&Sons, New York.
- Safitri, Z. F. 2016, *pengaruh waktu kontak karbon aktif sekam padi dengan surfaktan sls pada pembuatan karbon aktif termodifikasi surfaktan*, skripsi: Departemen kimia FSM UNDIP.
- Schwartz M. Anthony, 1958, *Surface Active Agents and Detergent*, Interscience Publisher Inc, New York.

BAB VIII. SINTESIS BISMUT OKSIDA DENGAN METODE PRESIPITASI

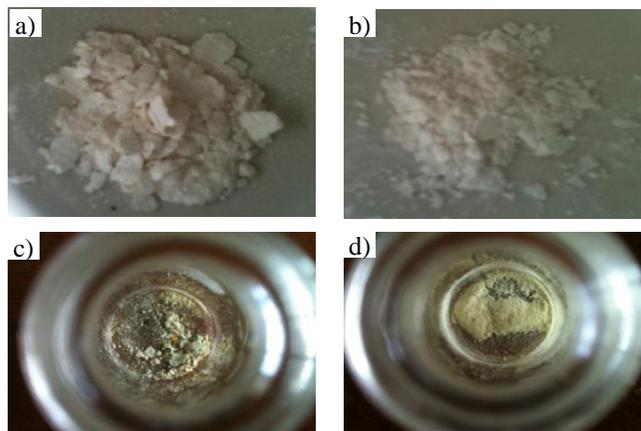
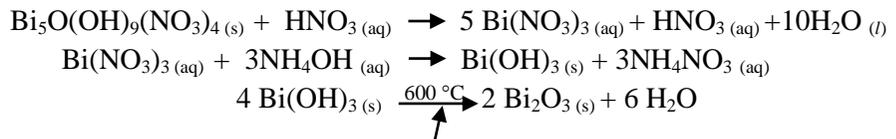
Bismuth oksida (Bi_2O_3) merupakan kristal berwarna kuning dengan titik leleh $817\text{ }^\circ\text{C}$ dan titik didih $1.890\text{ }^\circ\text{C}$ dan tidak larut dalam air. Material ini memiliki 6 polimorf kristalografi yaitu $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\varepsilon\text{-Bi}_2\text{O}_3$ dan $\omega\text{-Bi}_2\text{O}_3$. Masing-masing fase kristal tersebut memiliki struktur Kristal yang berbeda misalnya material $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ memiliki struktur kristal monoklinik sedangkan susunan kristal $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ tetragonal (Mallahi, dkk, 2014; Gomez, dkk., 2015). Sifat optik dan listrik yang baik seperti indeks bias tinggi, permitivitas dielektrik tinggi serta konduktifitas oksigen tinggi menjadikan material ini dimanfaatkan dalam beberapa aplikasi seperti elektrolit padat pada sel bahan bakar (Lee dkk., 2011), *lighting source* (Chu, dkk., 2011), baterai padat (Li, dkk. 2013), fotokatalis (Liu, dkk., 2013) dan sensor gas (Martirosyan, dkk., 2009).

Metode sintesis sangat penting dalam proses pembentukan produk material bismut oksida. Hal ini disebabkan adanya pengaruh terhadap morfologi dan karakteristik atau sifat-sifat potensial bismut oksida (Gotić, dkk., 2007; Zhou, dkk. 2009). Dari beberapa metode sintesis yang telah diperkenalkan, masing-masing memiliki keunggulan tersendiri sebagai contoh dalam metode pengendapan atau presipitasi untuk sintesis bismut oksida diperlukan suhu rendah, mudah untuk dilakukan, sederhana, waktu yang dibutuhkan relatif lebih singkat serta ukuran partikel produk bisa dikontrol dengan baik.

Pada sintesis Bi_2O_3 dengan metode pengendapan diperlukan agen pengendap untuk mempercepat pembentukan kristal. Beberapa zat yang paling umum digunakan sebagai agen pengendap dalam proses kopersipitasi adalah hidroksida (Motjope, dkk., 1999; Acharya, dkk., 2003;

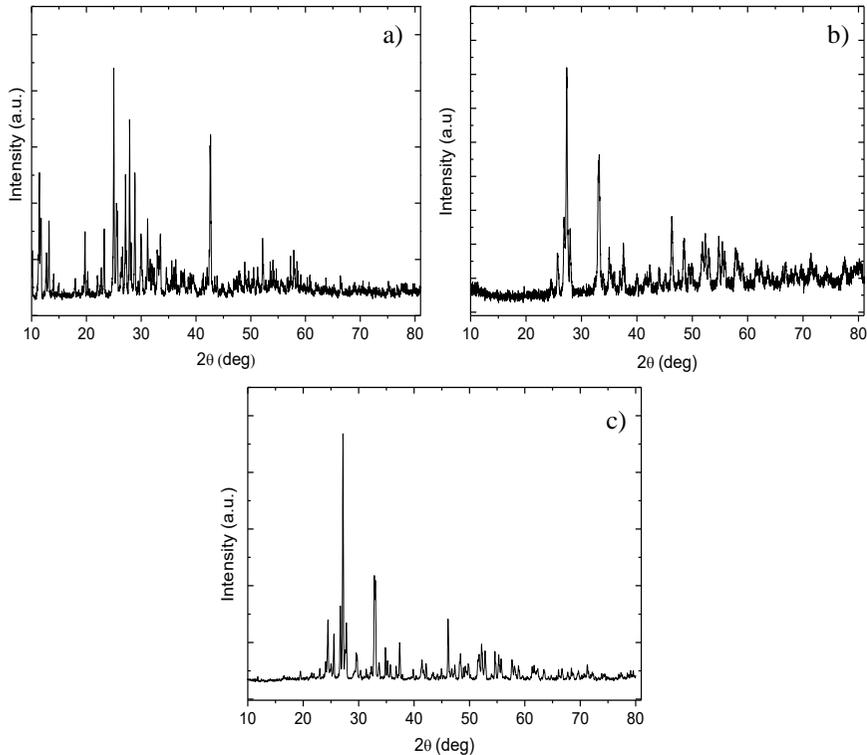
Iyyapushpam, dkk., 2014), karbonat (Motjope, dkk., 1999; Zeng, dkk., 2013), urea (Radnik, dkk., 2006), ammonia, sulfat dan oksalat. Agen pengendap dalam metode pengendapan akan berpengaruh terhadap pembentukan dan sifat material. Sebagai contoh, penggunaan agen pengendap NaOH dan urea pada sintesis nanopartikel Au menyebabkan partikel Au memiliki ukuran berturut-turut 2 nm dan 3.1 nm (Radnik, dkk., 2006). Selain itu, Acharya dkk. (2003) dalam publikasinya menyebutkan bahwa pemanfaatan natrium hidroksida sebagai agen pengendap telah menyebabkan sifat elektrolit nikel hidroksida (Ni(OH)₂) lebih baik.

Sintesis bismut oksida dengan metode pengendapan baik menggunakan agen pengendap NH₄OH maupun NaOH dihasilkan serbuk berwarna putih pucat seperti ditunjukkan pada gambar 1a dan b setelah dilakukan pengeringan dalam oven. Mekanisme reaksi yang direkomendasikan pada proses ini yaitu:



Gambar 8.1. (a) Produk (NH₄OH) setelah dipanaskan dalam oven 110 °C, (b) Produk (NaOH) setelah dipanaskan dalam oven 110 °C, (c) Produk (NH₄OH) setelah dikalsinasi pada suhu 600 °C, (d) Produk (NaOH) setelah dikalsinasi pada suhu 600 °C (Astuti, dkk., 2017)

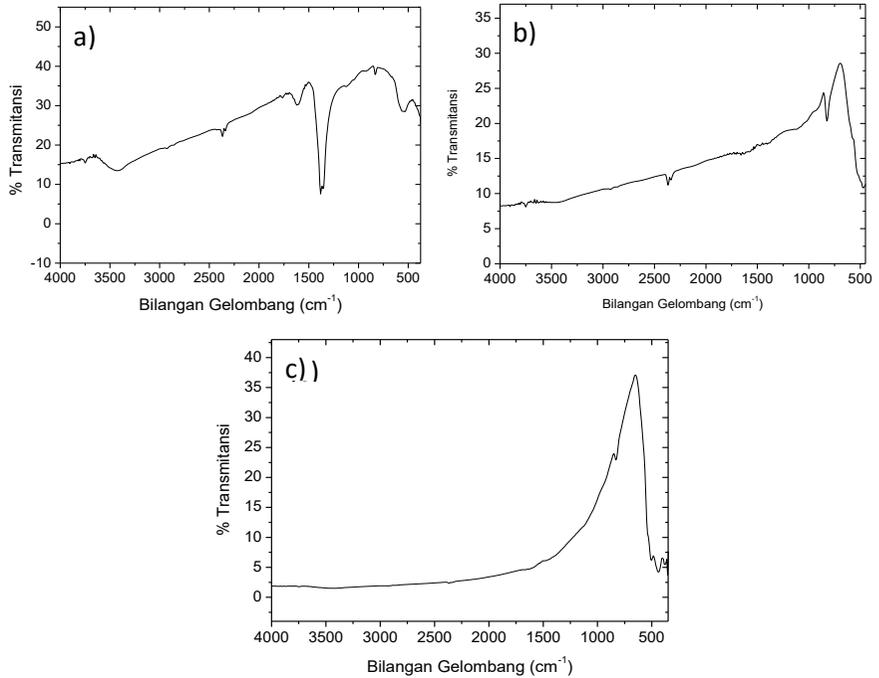
Produk hasil pengeringan dalam oven kemudian dikalsinasi pada suhu 600 °C selama 80 menit. Setelah pemanasan dalam oven, serbuk tidak mengalami perubahan warna namun setelah proses kalsinasi, serbuk berubah dari putih pucat menjadi kuning yang diasumsikan sebagai bismut oksida seperti yang di tunjukkan pada gambar 1c dan d.



Gambar 8.2. Difraktogram (a) *raw material* bismuth subnitrat, (b) dan (c) berturut-turut adalah bismut oksida hasil sintesis dengan metode pengendapan menggunakan agen pengendap NH_4OH dan NaOH (Astuti, dkk., 2017)

Difraktogram *raw material* $(\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_4)$ yang ditunjukkan pada gambar 2a mempunyai 3 puncak tertinggi dengan nilai 2θ antara lain 25,005; 27,884 dan 42,039. Difraktogram bismut oksida hasil sintesis

dengan agen pengendap NH_4OH yang ditunjukkan pada gambar 2b mempunyai 3 puncak



Gambar 8.3. Spektra FTIR (a) raw material, (b) dan (c) berturut-turut bismuth oksida hasil sintesis dengan dengan agen pengendap NH_4OH dan NaOH (Astuti, dkk., 2017)

Tertinggi dengan nilai 2θ antara lain 27,368; 33,020 dan 46,311, sedangkan pada database JCPDS dengan nomor 76-1730 untuk Bi_2O_3 dengan struktur monoklinik mempunyai nilai 2θ antara lain 27,477; 33,155 dan 46,494. Berdasarkan perbandingan data XRD hasil sintesis dengan database JCPDS dapat diketahui bahwa bismut oksida hasil sintesis mempunyai struktur kristal monoklinik ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$). Sementara itu, difraktogram bismuth oksida hasil sintesis dengan agen pengendap NaOH sebagaimana ditunjukkan pada gambar 2c, mempunyai 3 puncak tertinggi dengan nilai 2θ antara lain 27,234; 32,840 dan 46,140, sedangkan pada database JCPDS dengan nomor 76-0147 untuk Bi_2O_3 dengan struktur

kristal tetragonal primitif mempunyai nilai *d spacing* paling intens pada 3,21; 2,74 dan 1,98. Berdasarkan perbandingan data XRD hasil sintesis dengan database JCPDS dapat diketahui bahwa bismut oksida hasil sintesis mempunyai struktur kristal tetragonal primitif (Bi_2O_3).

Spektra FTIR bismut subnitrat (*raw material*) dan bismuth oksida hasil sintesis dengan metode presipitasi dengan agen pengendap NH_4OH dan NaOH berturut-turut ditunjukkan oleh gambar 3a, b dan c. Hasil analisa FTIR menunjukkan bahwa pada material awal (Gambar 3a), terdapat pita vibrasi yang cukup tajam dan intens pada bilangan gelombang $1200\text{ cm}^{-1} - 1700\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya vibrasi dari nitrat (NO_3). Puncak spektra yang mengindikasikan adanya vibrasi $-\text{OH}$ juga teramati pada pita $3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ (Bartonicikova, dkk., 2007). Selain itu, pita vibrasi teramati pada bilangan gelombang $700\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi Bi-O-Bi (Mallahi, dkk., 2014; Li, dkk., 2006). Reaksi antara bismut subnitrat dengan agen pengendap NH_4OH memberikan spektra FTIR yang cukup berbeda (lihat Gambar 3b) terutama ketiadaan pita vibrasi yang menunjukkan adanya gugus NO_3 (Liu, dkk., 2013). Hal ini mengindikasikan bahwa nitrat telah terlepas dari bismut melalui reaksi pelarutan *raw material* tersebut dalam asam nitrat. Selain itu, vibrasi gugus OH teramati kurang intens dibandingkan pada material awal sedangkan puncak $700\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ masih teramati pada material produk hasil sintesis tersebut. Berbeda dengan kedua sampel tersebut, bismut oksida hasil sintesis dengan agen pengendap NaOH sebagaimana ditunjukkan pada gambar 3c, pita-pita vibrasi yang terdeteksi pada kedua sampel sebelumnya tidak teramati pada sampel ini kecuali pita vibrasi pada bilangan gelombang $400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan vibrasi Bi-O-Bi (Mallahi, dkk., 2014; Bartonicikova, dkk., 2007).

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih atas dana penelitian dari DRPM DIKTI dan FSM UNDIP.

Daftar Pustaka

- Acharya, R., et al., *Effect of precipitating agents on the physicochemical and electrolytic characteristics of nickel hydroxide*. Materials Letters, 2003. 57(20): p. 3089-3095.
- Astuti, Y., et al., *Studying Impact of Different Precipitating Agents on Crystal Structure, Morphology and Photocatalytic Activity of Bismuth Oxide*. Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis, 2017.
- Bartonickova, E., J. Cihlar, and K. Castkova, *Microwave-assisted synthesis of bismuth oxide*. Processing and Application of Ceramics, 2007. 1(1-2): p. 29-33.
- Chu, Y.-C., et al., *Preparation of Bismuth Oxide Photocatalyst and Its Application in White-light LEDs*. Journal of Nanomaterials, 2013. 2013: p. 7.
- Gomez, C.L., et al., *Opto-electronic properties of bismuth oxide films presenting different crystallographic phases*. Thin Solid Films, 2015. 578(0): p. 103-112.
- Gotić, M., S. Popović, and S. Musić, *Influence of synthesis procedure on the morphology of bismuth oxide particles*. Materials Letters, 2007. 61(3): p. 709-714.
- Iyyapushpam, S., S.T. Nishanthi, and D. Pathinettam Padiyan, *Enhanced photocatalytic degradation of methyl orange by gamma Bi_2O_3 and its kinetics*. Journal of Alloys and Compounds, 2014. 601: p. 85-87.
- Lee, J.G., S.H. Kim, and H.H. Yoon, *Synthesis of yttria-doped bismuth oxide powder by carbonate coprecipitation for IT-SOFC electrolyte*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2011. 11(1): p. 820-823.
- Li, W., *Facile synthesis of monodisperse Bi_2O_3 nanoparticles*. Materials chemistry and physics, 2006. 99(1): p. 174-180.

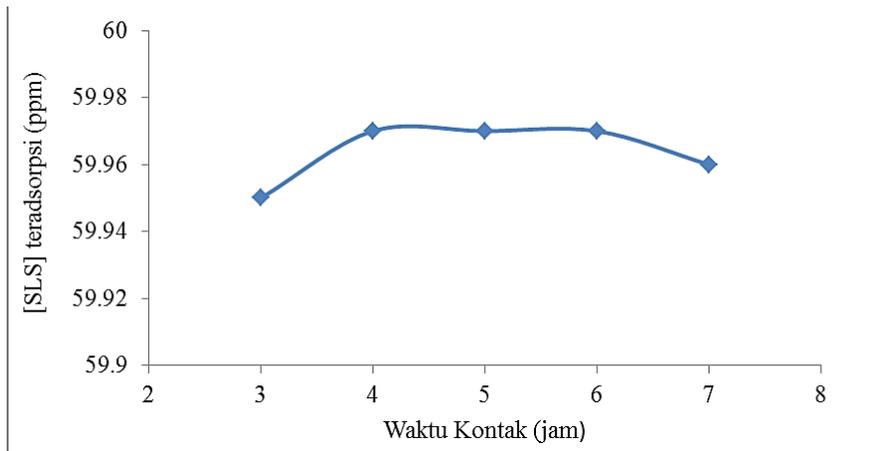
- Li, Y., et al., *Bismuth oxide: A new lithium-ion battery anode*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. 1(39): p. 12123-12127.
- Liu, X., et al., *Visible light photocatalytic degradation of dyes by bismuth oxide-reduced graphene oxide composites prepared via microwave-assisted method*. Journal of Colloid and Interface Science, 2013. 408(0): p. 145-150.
- Mallahi, M., et al., *Synthesis and characterization of Bismuth oxide nanoparticles via sol-gel method*. American Journal of Engineering Research (AJER), 2014. 03: p. 162-165.
- Martirosyan, K.S., et al., *Synthesis and performance of bismuth trioxide nanoparticles for high energy gas generator use*. Nanotechnology, 2009. 20(40).
- Motjope, T.R., et al., *Effect of precipitating agent on the catalytic behaviour of precipitated iron catalysts*. Hyperfine Interactions, 1999. 120-121(1-8): p. 763-767.
- Radnik, J., et al., *Influence of the precipitation agent in the deposition-precipitation on the formation and properties of Au nanoparticles supported on Al₂O₃*. Journal of Physical Chemistry B, 2006. 110(47): p. 23688-23693.
- Zeng, M. and Y.H. Wang, *The effect of precipitate agent in co-precipitation synthesis Y₃Al₅O₁₂ and Y₃Fe₅O₁₂ powders*, in *Advanced Materials Research*. 2013. p. 479-483.
- Zhou, L., et al., *Bi₂O₃ Hierarchical Nanostructures: Controllable Synthesis, Growth Mechanism, and their Application in Photocatalysis*. Chemistry – A European Journal, 2009. 15(7): p. 1776-1782.

BAB IX. SINTESIS *SURFACTANT-MODIFIED ACTIVE CARBON* (SMAC) DAN APLIKASINYA

9.1. Pembuatan SMAC

Karbon aktif dapat dimodifikasi menggunakan surfaktan guna meningkatkan daya serap dan kapasitas adsorpsinya (Iyyapushpam, dkk., 2013; Chen, dkk., 2013). Modifikasi ini disebut *Surfactant-Modified Activated Carbon* (SMAC). Pada prinsipnya, sistem SMAC mengubah karbon aktif dari yang bersifat hidrofobik (bersifat non-polar) menjadi hidrofilik (bersifat polar) (Agustinus dkk., 2013). Surfaktan yang dapat digunakan dalam pembuatan SMAC dapat berupa surfaktan anionik, kationik dan nonionik. Tetapi, perlu diketahui bahwa kapasitas adsorpsi surfaktan anionik, misalnya *Sodium Dodecyl Sulfate* (SDS) oleh karbon aktif $0,89 \text{ mmol g}^{-1}$ lebih besar daripada adsorpsi surfaktan kationik, misalnya *Cetyl Trimethylammonium Bromide* (CTAB) $0,51 \text{ mmol g}^{-1}$ (Krivova dkk., 2013). Selain itu, SMAC yang dimodifikasi dengan surfaktan anionik dapat diaplikasikan untuk mengadsorpsi kation-kation logam berat. Al-Latief (2015) mengaplikasikan SMAC menggunakan surfaktan anionik SLS sebagai adsorben ion Pb^{2+} .

Safitri (2016) dalam penelitiannya mensintesis SMAC dengan karbon aktif berbasis sekam padi dan surfaktan anionik SLS. Pada proses pembuatan SMAC tersebut, dilakukan variasi waktu kontak antara karbon aktif dengan surfaktan SLS untuk menentukan waktu kontak optimum karbon aktif dalam mengadsorpsi konsentrasi surfaktan SLS secara maksimum. Variasi waktu kontak yang digunakan dalam penelitian tersebut adalah 3, 4, 5, 6, dan 7 jam.

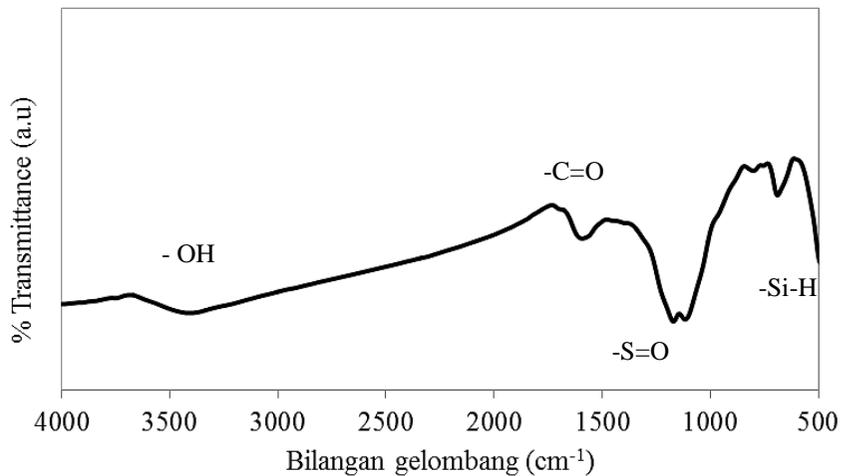


Gambar 9.1. Grafik hubungan antara waktu kontak dengan [SLS] yang teradsorpsi (Safitri, 2016)

Gambar 1 menunjukkan bahwa seiring bertambahnya waktu kontak antara karbon aktif dan SLS, terhitung dari waktu pengontakan 4 jam, konsentrasi SLS yang terserap cenderung konstan. Pada waktu kontak 3 jam, konsentrasi SLS yang teradsorpsi masih sedikit dibandingkan waktu kontak yang lain. Hal ini dimungkinkan molekul surfaktan SLS berinteraksi secara maksimal dengan karbon aktif. Sementara itu, waktu kontak antara 3 dan 4 jam terjadi peningkatan konsentrasi SLS teradsorpsi. Dimungkinkan, permukaan karbon aktif masih sedikit terjenuhi oleh surfaktan SLS. Waktu kontak 5, 6 dan 7 jam menunjukkan kemampuan adsorpsi yang konstan. Hal ini dimungkinkan permukaan karbon aktif telah dijenuhkan oleh surfaktan SLS sehingga kemampuan adsorpsinya menurun (Krivova dkk., 2013). Dalam proses adsorpsi, adsorbat akan teradsorpsi pada permukaan adsorben sampai menutupi seluruh permukaannya, sehingga ketika kesetimbangan itu tercapai, daya adsorpsinya cenderung konstan (Chen, dkk., 2013).

Bukti untuk menunjukkan bahwa SLS telah teradsorpsi pada karbon aktif, karbon aktif kemudian dikarakterisasi menggunakan FTIR. Spektrum FTIR pada Gambar 2 menunjukkan adanya vibrasi pada bilangan gelombang sekitar $1110-1182\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya vibrasi ulur gugus S=O (Abidin dkk., 2014). Keberadaan gugus fungsi tersebut

menunjukkan adanya surfaktan SLS yang telah terserap oleh karbon aktif. Namun demikian, jenis adsorpsi yang terjadi antara SLS dengan karbon aktif belum dapat dibuktikan terutama untuk adsorpsi jenis kimia. Adsorpsi kimia memungkinkan terjadinya ikatan kimia (kovalen antara SLS dengan permukaan karbon aktif). Komposisi atom atom yang sama antara kedua material sangat sulit untuk meyakinkan bahwa ada ikatan kimia antara SLS dan karbon aktif.

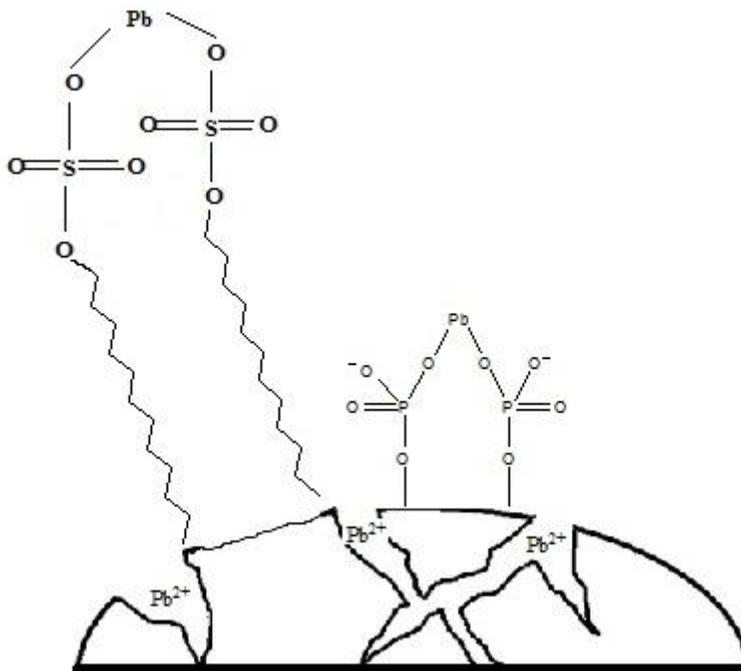


Gambar 9.2. Spektrum FTIR SMAC

9.2. Aplikasi SMAC Untuk Adsorpsi Logam

Karbon aktif yang telah dilakukan proses adsorpsi surfaktan SLS selanjutnya digunakan sebagai prototip sistem SMAC untuk mengadsorpsi ion Pb dan Cr. Aplikasi SMAC untuk adsorpsi ion Pb menunjukkan bahwa sebanyak 20 ppm larutan yang mengandung Pb (larutan dalam bentuk $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) mampu diadsorpsi oleh SMAC sebesar 19,98 ppm dengan efisiensi adsorpsi sebesar 99,89% selama 4 jam pengontakan (Reskiandini, 2015). Sementara itu, hasil analisa menggunakan *atomic absorption spectroscopy* menunjukkan bahwa 30 ppm larutan yang mengandung ion mampu diadsorpsi oleh SMAC sebesar 28,83 ppm dengan efisiensi adsorpsi sebesar 96,10% (Rebeca, 2017).

Surfaktan terjerap pada permukaan karbon aktif akan mengubah sebagian sifat permukaan karbon aktif menjadi lebih hidrofilik dan bermuatan, sehingga dapat meningkatkan daya serap karbon aktif khususnya terhadap ion logam (Agustinus dkk., 2013). Mekanisme adsorpsi polutan ionik pada umumnya adalah interaksi elektrostatik atau pertukaran ion pada permukaan yang bersifat hidrofilik, seperti pada Gambar 9.3.



Gambar 9.3. Mekanisme adsorpsi Pb^{2+} pada permukaan karbon aktif (Huang dkk., 2014)

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih atas dana penelitian dari DRPM DIKTI dan FSM UNDIP.

Daftar Pustaka

- Abidin, A.Z., Lukman, O.W., dan Christian, 2014, Konversi sampah plastic *styrofoam* menjadi bahan pembersih *sulfur light diesel oil*, Jusami, Bandung.
- Agustinus, E.T.S., Mursito, A.T., dan Sembiring, H., 2013, Peningkatan Daya Serap Karbon Aktif terhadap Ion Logam Hexavalent Chromium (Cr VI) melalui Modifikasi dengan *Cationic Surfactant (Ethylinediamine)*, *Ris.Geo.Tam*, 23(1), 15-26.
- Al Latief, D.N., Arnelli, Astuti, Y., 2015, Synthesis of sodium lauryl sulphate (SLS)-modified activated carbon from risk husk for waste lead (Pb) removal, *AIP Conf. Proc*, 1699, 060017
- Chen, Y., Zhal, S., Liu, Na., Song, Y., An, Q., Song, X., 2013. *Dye removal of activated carbons prepared from NaOH-pretreated rice husks by low-temperature solution-processed carbonization and H₃PO₄ activaion*. *Bioresource Technology*. 144, 401-409.
- Huang, Y., Li, S., Chen, J., Zhang, X., dan Chen, Y., 2014, Adsorption of Pb(II) on mesoporous activated carbons fabricated from water hyacinth using H₃PO₄ activation: Adsorption capacity, kinetic and isotherm studies, *Appl Surf Sci*, 293, 160-168.
- Iyyapushpam, S., S. Nishanthi, and D.P. Padiyan, Photocatalytic degradation of methyl orange using α -Bi₂O₃ prepared without surfactant. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013. 563: p. 104-107.
- Krivova, M.G., Grishpana, D.D., Hedin, N., 2013, Adsorption of CnTABr surfactants on activated carbons, *Colloid Surface A*, 436, 62-70.
- Rebeca, *Adsorpsi ion Cr(VI) oleh karbon aktif termodifikasi surfaktan (SMAC) berbahan dasar sekam padi dengan variasi waktu kontak adsorpsi dan konsentrasi ion Cr(VI)* Skripsi, departemen kimia FSM UNDIP, 2017.
- Reskiandini, D., *Aktivasi Karbon dari Sekam Padi Menggunakan Aktivator H₃PO₄ Sebagai Bahan Pembuat Karbon Aktif Termodifikasi*

- Surfaktan (SMAC) untuk Adsorpsi Pb²⁺*. 2015, Skripsi. Diponegoro University: Semarang.
- Safitri, Z. F., 2016, *pengaruh waktu kontak karbon aktif sekam padi dengan surfaktan sls pada pembuatan karbon aktif termodifikasi surfaktan*, skripsi: Departemen kimia FSM UNDIP.

Dra. Arnelli, M.S.
Yayuk Astuti, S.Si., Ph.D.

Kimia Koloid dan Permukaan



Penerbit Deepublish (CV BUDI UTAMA)

Jl. Rajawali, Gang Elang 6 No.3, Drono, Sardonoharjo, Ngaglik, Sleman

Jl. Kaliurang Km 9,3 Yogyakarta 55581

Telp/Fax : (0274) 4533427

Anggota IKAPI (076/DIY/2012)

✉ cs@deepublish.co.id @penerbitbuku_deepublish

f Penerbit Deepublish 🌐 www.penerbitbukudeepublish.com

Kategori : Kimia

ISBN 978-623-209-860-2



9 786232 098602