PENGARUH ION KLORIDA DAN NITRAT TERHADAP PEMISAHAN SENYAWA FENOL DALAM AIR DENGAN TEKNIK EMULSI MEMBRAN CAIR

Refinel, Rahmayeni dan Zaharasmi Kahar

Laboratorium Kimia Fisika Jurusan Kimia
FMIPA Universitas Andalas

INTISARI

Pemakaian teknik emulsi membran cair untuk pemisahan senyawa fenol dari dalam air disamping adanya ion klorida dan nitrat sebagai HCl, KCl dan HNO_3, KNO_3 diuji terhadap perubahan persen efisiensi ekstraksinya. Fasa membran yang digunakan adalah larutan parafin dan kerosin sebagai pelarut, campuran span-60 dan tween-80 sebagai surfaktan dan NaOH sebagai fasa internal. Efisiensi ekstraksi ditentukan dari konsentrasi fenol yang terekstrak ke dalam membran yang ditentukan secara spektrofotometri dengan menggunakan metoda 4-aminoantipirin pada λ_{max} 510 nm. Dari hasil penelitian didapatkan bahwa untuk ekstraksi 100 ppm fenol dari dalam air disamping adanya ion klorida, sebagai asam, ion klorida tidak mempengaruhi persen efisiensi ekstraksi fenol. Sebaliknya sebagai garam KCl, sama seperti HNO_3 dan KNO_3 pada penambahan konsentrasi 10 – 600 ppm akan terjadi penurunan efisiensi ekstraksi fenol dari 95,4% menjadi 82,86%, 89,61% dan 83,03%.

ABSTRACT

Utilization of the liquid membrane emulsion technique for separating phenol compound from water containing chloric and nitrate ions as HCl, KCl, HNO3 and KNO3 was tested about changes of percentage of extract yield. The membrane phase used was paraffin and kerosene solution as solvent, span-60 and tween-80 as surfactant and NaOH as internal phase. Efficiency of extraction was determined as the phenol concentration extracted into membrane by using spectrophotometer with 4-aminoantipirine at λ_{max} 510 nm.
Result revealed that 100-ppm phenol extraction from water containing chloric ion, as chloric acid did not affect the percentage of phenol extraction efficieney. KCl salt as well as HNO3 and KNO3, however, tended to decrease the efficieney of phenol extraction, namely, from 95% to lower percents: 82.86 %, 89.61% and 83.03%

PENDAHULUAN

Dewasa ini penggunaan teknik membran cair telah dikembangkan untuk proses pemisahan, pemurnian, pemekatan senyawa ataupun ion–ion dalam larutan dan analisa kasus untuk pencemaran lingkungan. Teknik ini pertama kali dikembangkan oleh Lee`„ dkk untuk memisahkan senyawa hidrokarbon. Kemudian metoda ini dicobakan untuk pemisahan ion-ion tertentu dan senyawa fenol yang sering merupakan limbah pencemaran diperairan . Pada dasarnya senyawa fenol sering berada dalam air bersama ion–ion lain. Hiratani[2], telah melakukan pemisahan ion Pb^{2+} melalui teknik membran cair ini. Selanjutnya Zaharasmi[3], (1999) telah mempublikasikan pengaruh kation Pb dan Cd terhadap ektraksi fenol dalam air.

Membran cair merupakan sistem air dalam minyak (a/m) yang dapat diaplikasikan untuk pemisahan senyawa fenol dari dalam air, dimana air yang mengandung zat aseptor berfungsi sebagai fasa internal atau penerima (a) dan minyak berfungsi sebagai fasa membran (m). Untuk meningkatkan kestabilan emulsi, kedalam membran yang berupa minyak sebagai pelarut organik ditambahkan surfaktan sebagai emulgator. Persen rekoveri fenol yang pernah diperoleh melalui teknik emulsi membran cair ini mencapai 95,4 %. Pemakaian emulgator gabungan akan dapat memperoleh suatu daerah kesetimbangan hidrofilik dan lipofilik yang lebih tepat untuk menstabilkan sistem emulsi membran cair. Berdasarkan teori film Duplex, juga dinyatakan bahwa kekuatan film antar muka fasa hidrofilik dan lipofilik sangat dipengaruhi oleh orientasi molekul sufaktan pada antar muka cair–cair yang membentuk sistem emulsi. Dengan demikian melalui pengabungan emulgator yang tepat akan diperoleh suatu membran cair yang sangat selektif, efektif dengan permeabilitasnya yang tinggi.[4,5]

Pada teknik ini dicoba menggabung dua surfaktan span 60 – tween 80 sebagai emulgator melalui pengaturan nilai KHL tertentu untuk memperlancar transportasi

molekul pada antar muka membran dari fasa eksternal kefasa internal. Didalam fasa internal dipakai larutan NaOH yang mampu mengikat dan menarik fenol dari fasa eksternal bila melewati fasa membran membentuk Natrium Fenolat yang tidak dapat terdifusi balik ke fasa eksternal karena tidak larut dalam fasa tersebut. Terjadinya perubahan konsentrasi fenol pada permukaan dalam dan luar membran akan menyebabkan laju difusi dalam membran menjadi besar, sehingga pemisahan atau transportasi akan berlangsung lebih baik. Keberhasilan pemisahan fenol dari fasa eksternal diuji dengan merekoveri kembali senyawa tersebut difasa eksternal setelah ditransportasi sedemikian rupa kefasa internal membran cair ini kemudian diuji terhadap adanya anion & kation tertentu. Penelitian yang pernah dilakukan adalah terhadap kation Cd(II) dimana ternyata kation ini dapat menghambat proses difusi sedangkan kation Pb(II) sebaliknya dapat meningkatkan jumlah fenol yang ditranportasi. Penelitian Mempelajari pengaruh anion klorida dan nitrat serta kation garamnya terhadap ekstraksi fenol dengan memakai emulgator gabungan.

METODOLOGI

Bahan dan peralatan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini mempunyai spesifikasi p.a, yaitu fenol, parafin cair, NH_4OH pekat, buffer pH 6,8 (campuran KH_2PO_4, K_2HPO_4), 4- aminoantipirin 0,1 M K_3FeCN_6, NaOH, sorbitan monostearat (span 60), polioksetilen sorbitan monooleat (tween-80), KCl dan KNO_3. Khusus untuk kerosin didistilasi dahulu sebelum digunakan.
Alat yang dipakai adalah spektrofotometer uv/vis spektronik 20 D, pH stick fisons, motor pengaduk merek Crown Hand Mixer type CM-200, stopwatch, neraca mettler PM 4000, serta peralatan gelas lainnya.

Metoda penelitian:

Pembuatan emulsi

Emulsi air dalam minyak (a_1/m_2) dibuat dengan mendispersikan 6 ml larutan NaOH 0,2 M kedalam 24 ml fase membran. Fasa membran terdiri dari perafin 1 % dan 4 % emulgator gabungan span 60 – tween 80 dengan KHL 4,8 yang dilarutkan dalam kerosin pada suhu 50° C. Setelah dingin kedua fasa dikocok selama 7 menit dengan kecepatan 600 rpm.

2.*Proses Ekstraksi dengan Teknik Emulsi Membran Cair*

50 emulsi (a_1 / m) yang telah stabil didispersikan ke dalam 150 ml fasa eksternal (a_2) yang mengandung 100 ppm fenol (perbandingan volume 1 : 5) sehingga terbentuk emulsi air, minyak, air (a_1m/a_2). Melalui pengadukan selama 15 menit dengan kecepatan 600 rpm akan terjadi permeasi fenol dari fasa eksternal ke fasa internal melalui membran. Diamkan selama 20 menit, jumlah fenol yang terekstrasi dapat ditentukan langsung dari fenol yang tersisa dalam fasa eksternal dengan cara memisahkan larutan eksternal dari fasa emulsi dengan corong pisah.

Pengukuran Konsentrasi Fenol dalam Fasa Eksternal

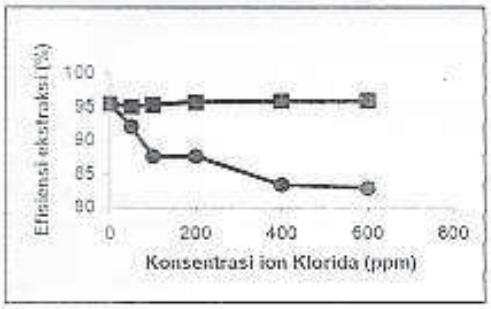
Pengukuran konsentrasi fenol dalam fasa eksternal dilakukan melalui metoda spektrofotometri pada λ_{maks} 510 nm dengan 4-aminoantipirin (Venkateswarlu, 1995). 20 ml larutan yang mengandung fenol ditambahkan 2 ml larutan buffer pospat (pH – 6,8) dan 10 ml NH_4OH sehingga pH larutan menjadi 10. Kemudian ditambahkan 0,5 ml $K_3Fe(CN)_6$ 0,24 M dan 0,5 ml 4-aminoantipirin 0,1 M, diukur absorbansnya pada λ_{maks} 510 nm.

Penentuan Pengaruh Ion Klorida dan Nitrat terhadap Ekstraksi Fenol.

Pengaruh ion klorida dan nitrat terhadap ekstraksi fenol melalui teknik emulsi membran cair diteliti dengan menambahkan ion klorida dan ion nitrat dalam bentuk senyawa garam dan asam ke dalam larutan fenol 100 ppm. Percobaan selanjutnya dilakukan sama dengan prosedur diatas.

HASIL DAN DISKUSI

Konsentrasi fenol yang terekstraksi melalui teknik emulsi membran cair dimonitor secara spektrofotometri pada λ_{maks} 510 nm dengan memakai metoda 4-aminoantipirin[7]. Adanya pengaruh ion klorida terhadap efisiensi ekstraksi fenol pada sistem pemisahan dipelajari dengan penambahan senyawa HCl dan KCl kedalam larutan fenol 100 ppm sebagai sampel. Pada penelitian ini konsentrasi ion klorida divariasikan 50 – 600 ppm dan percobaan dilakukan pada kondisi optimum yang pernah dilakukan sebelumnya.



Gambar 1. Hubungan konsentrasi ion klorida dari KCl (•) dan HCl (♦) dengan persen efisiensi ekstraksi fenol

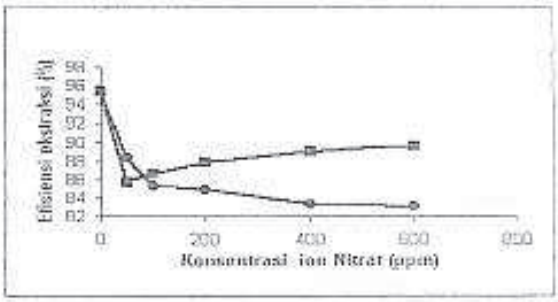
. Gambar 1 memperlihatkan efisiensi ekstraksi fenol dalam air mengalami penurunan yang tajam akibat adanya ion klorida yang berasal dari garam KCl . Hal ini disebabkan terdapatnya interaksi awal antara kation K^+ dari KCl dengan fenol didalam fasa eksternal sehingga terjadi pergeseran kesetimbangan ion kearah terbentuknya ion fenolat

$$C_6H_5OH \rightleftharpoons C_6H_5O^- + H^+$$

Gambar 2. Reaksi kesetimbangan fenol dalam bentuk molekuler menjadi ion fenolat

Ion fenolat tidak dapat menembus membran, sehingga semakin besar konsentrasi KCl makin besar pula jumlah ion fenol yang tersisa difasa eksternal. Konsekuensinya terjadi penurunan efisiensi ekstraksi fenol kedalam membran. Ini sesuai dengan pendapat Mulder,M[8] yang menyatakan kecendrungan fenol untuk selalu berinteraksi dengan kation K^+ atau Na^+. Dilain pihak ion klorida yang berasal dari HCl dapat menurunkan pH fasa eksternal dan akan menggeser kesetimbangan reaksi diatas kearah pembentukan fenol molekuler yang dapat menembus membran masuk kefasa internal. Berdasarkan hal diatas dapat disimpulkan bahwa ion klorida tidak mempengaruhi pemisahan fenol tetapi yang memberikan pengaruh adalah kation asal dari senyawa kloridanya..

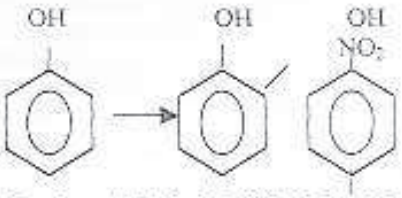
Sama halnya dengan ion klorida maka untuk mempelajari pengaruh ion nitrat digunakan senyawa KNO_3 dan HNO_3, konsentrasi ion nitrat divariasikan dari 50 – 600 ppm. Percobaan juga dilakukan pada kondisi optimum yang pernah dilakukan sama seperti ion klorida. dan hasil yang diperoleh dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Hubungan konsentrasi ion nitrat dari KNO_3 (•) dan HNO_3 (♦) dengan persen efisiensi ekstraksi fenol

Dari Gambar 3 terlihat bahwa ion nitrat, baik dalam bentuk garam KNO_3 maupun sebagai asamnya (HNO_3) menurunkan efisiensi ekstraksi fenol .Ion nitrat memberikan pengaruh yang sama seperti ion klorida dalam bentuk senyawa KNO_3 mengeser kesetimbangan ion ke arah pembentukan senyawa fenolat. Meningkatnya konsentrasi KNO_3 dalam fasa eksternal akan memperlebar jumlah fenolat yang terbentuk dalam fasa tersebut, hal ini mengakibatkan fenol sisa dalam fasa eksternal semakin besar dan efisiensi ekstraksi akan turun. Begitupun ion nitrat dalam bentuk asam HNO_3 juga menurunkan efisiensi ekstraksi fenol. Penurunan ini terjadi karena terjadi proses nitrifikasi antara asam nitrat dengan fenol .Asam nitrat encer akan bereaksi dengan fenol pada suhu diatas 20°C membentuk O-nitrofenol (44%) dan p-nitro fenol (13%)[8]. Makin pekat konsentrasi asam nitrat proses .nitrifikasi akan makin berkurang sehingga secara perlahan efisiensi ekstraksi fenol kembali naik, tapi tidak akan lebih besar dari kondisi tanpa asam HNO_3

Reaksinya sebagai berikut:



Gambar 4. Reaksi nitrifikasi fenol dengan asam nitrat membentuk senyawa nitrofenol

Senyawa o-nitrofenol merupakan asam kuat bila dibandingkan dengan fenol, dimana harga K_a nya masing-masing 600.10^{-10} dan 690.10^{-10} , sehingga senyawa asam-asam tersebut banyak mengalami disosiasi daripada yang berbentuk molekuler. Akibatnya fenol sisa dalam fasa eksternal semakin besar dan efisiensi ekstraksi menjadi turun. Dari penjelasan diatas,

dapat dinyatakan bahwa ion nitrat mempengaruhi / menurunkan efisiensi ekstraksi fenol yang terekstrak pada proses pemisahan fenol dengan teknik emulsi membran cair ini baik sebagai asam maupun sebagai garam.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan dapat diambil kesimpulan bahwa umumnya keberadaan ion klorida dan nitrat bersama fenol(100 ppm) pada daerah konsentrasi 50 – 600 ppm sangat dipengaruhi oleh kation dari ion-ion tersebut dan kecendrungan interaksinya dengan fenol. Klorida sebagai asam tidak berinteraksi dengan fenol sehingga tidak mempengaruhi ekstraksi fenol dari dalam air. Sebaliknya nitrat sebagai asam berinteraksi dengan fenol sehingga menurunkan efiensi ekstraksi fenol dari dalam air. Adanya kation kalium , baik sebagai garam klorida maupun nitrat akan memberikan interaksi awal dengan fenol di fasa eksternal sehingga terjadi penurunan efisiensi ekstrasi fenol.

Daftar Pustaka :

1. Lee.K.H et al., Penicillin-G, Exstraction from Model Media Using an Emulsion Liquid Membrane: A theorical Model of Product Decomposition, *Journal of Membrane Science*, 59, 365-370, (1994).
2. Hiratani, K.et.al., Selective Liquid Membran Transport of Lead(II) by an Acyclis Polyeter Dicarboxylic Acid, *Analyticol. Chemestry*, 69, 3002-3007, (1997).
3. Zaharasmi, Refinel, Nilam Permata Sari., Pengaruh ion Pb^{2+} dan Cd^{2+} terhadap ekstraksi fenol dalam air dengan teknik emulsi membran cair, *Jurnal Kimia Andalas*,Vol 5 ,No 1, hal 40-43, (1999).
4. Raghuraman, B.J. et al, Emulsion Liquid Membrans for Wastewater Treatment: Equilibrium Model for Lead and Cadmium-2-ethylhexyl Phosporic Acid Systems, *Environ. Sci. Technol*, 29, 979-984, (1995).
5. Ismuyanto,B dan B. Poerwadi., Pemanfaatan Membran Emulsi Cair untuk Memisahkan Kation Multikomponen dari Limbah Industri Cair, *Jurnal Penelitian Ilmu-ilmu Teknik*, No. 9 , hal 75-81, (1997).
6. Refinel, Zaharasmi, dkk., Optimasi kestabilan emulsi sebagai membran cair untuk ekstraksi fenol dalam air, *Journal Kimia Andalas*, Vol 5 ,No 2, hal 104-109, (1999).
7. Venkateswarlu, B and K.Seshalah., Sensitive Spectrophotometric Method for the Determination of Propoxur Using 4-aminoantipirine, *Talanta*, 42, 71-76, (1995).
8. Mulder, M., *Basic Prinsiples of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publisher, Dardrecht, pp 244 - 262, (1991).