PENGARUH ASAM TERHADAP PEMISAHAN SENYAWA FENOL DENGAN TEKNIK EMULSI MEMBRAN CAIR MODIFIKASI

Rahmayeni , Zaharasuni dan Gusfi Yesi
Laboratorium Kimia Fisika Jurusan Kimia FMIPA Unand

Inti Sari

Telah dilakukan penelitian tentang pengaruh asam terhadap pemisahan senyawa fenol dalam air dengan teknik emulsi membran cair modifikasi. Dalam sistem ini parafin, kerosen dan surfaktan gabungan pada kondisi optimum berfungsi sebagai fasa organik atau membran, larutan NaOH sebagai fasa internal dan larutan fenol sebagai fasa eksternal. . Modifikasi dan kondisi optimum dari sistem emulsi membran cair yang digunakan, diperoleh dari penelitian sebelumnya. Proses ekstraksi fenol dilakukan melalui pengadukan sistim pada kecepatan tertentu. Asam-asam yang akan ditentukan pengaruhnya terhadap ekstraksi fenol ditambahkan ke dalam fasa eksternal. Jumlah fenol yang terekstrak ke dalam fasa internal dan yang tertinggal di dalam fasa eksternal ditentukan secara spektrofotometri dengan menggunakan 4-aminoantipirin pada panjang gelombang 510 nm. Dari empat asam yang digunakan yaitu asam klorida, asam nitrat, asam format dan asam asetat ternyata asam format dan asam klorida tidak memberikan efek negatif terhadap ekstraksi fenol. Masing-masing asam memberikan efisiensi ekstraksi 94, 89 dan 96,77%. Sedangkan asam nitrat dan asam asam asetat menurunkan efisiensi ekstraksi, maksimum hanya mencapai 66.89 dan 81,10%.

Abstract

The influence of acids on separation of phenol compounds from water phase has been conducted using the modification emulsion liquid membranes technique. In earlier work, had been obtained the optimal condition of emulsion liquid membranes. These system consists of paraffin in kerosene as organic phase, mixture of Span 60 and Tween 80 as surfactants, NaOH solution as internal phase and phenol solution as external phase. In order to investigate the influence of acids on separation of phenol, a small amount of acid was added into external phase. Phenols that extracted from external phase to internal phase can be determined by spectrophotometer at 510 nm using 4-aminoantipyrine. The results show that formic and chloride acids were not giving negative effect on separation of phenol between four acids were used in the present work (chloride, nitric, acetic and formic acids) . The extraction efficiency of each acids are 94,89 and 96,77 %, respectively. On the other hand, nitric and acetic acids decreasing the extraction efficiency. Optimal condition reached for each acids only 66,89 and 81,10 %, respectively.

PENDAHULUAN

Sistim emulsi membran cair dapat digunakan untuk pemisahan senyawa fenol dalam air. Metoda ini pertama kali dikembangkan oleh Li. N. N. dan kawan-kawan tahun 1968 . Membran cair biasanya dibuat melalui pembentukan emulsi dari dua fasa yang tidak saling larut kemudian didispersikan ke dalam fasa yang eksternal (fasa kontinu). Ada dua jenis sistim emulsi yaitu emulsi dengan fasa internalnya minyak dan fasa kontinunya air (emulsi m/a) dan emulsi dengan fasa internal air dan fasa kontinu minyak (emulsi a/m).

Saat ini metoda membran cair telah banyak digunakan dalam berbagai keperluan seperti untuk pengolahan dan pemurnian produk-produk biomedis dan mengekstrak logam-logam berat seperti tembaga, nikel dan seng dari limbah cair. Ada beberapa keuntungan penggunaan teknik membran cair antara lain larutan organik yang digunakan lebih sedikit, mudah didapatkan dan membran yang sudah dipakai dapat didaur ulang.[2,3]

Kestabilan suatu emulsi sangat menentukan umur dari suatu emulsi dan berpengaruh terhadap proses ekstraksi. Untuk mendapatkan efesiensi ekstraksi yang lebih baik dapat dilakukan dengan memodifikasi teknik emulsi membran cair . Modifikasi dapat dilakukan dengan menggunakan dua emulgator (surfaktan) gabungan yang berfungsi sebagai penstabil emulsi. Menurut Lee, KH (1994) pemakaian surfaktan gabungan dapat mengatasi kelemahan yang terdapat pada penggunaan satu

surfaktan karena range KHL (Kesetimbangan Hidrofilik Lipofilik) lebih luas. [2,5]

Dalam penelitian ini sistim emulsi membran cair yang dipakai terdiri dari larutan NaOH(fasa internal), paraffin cair yang dicampur dengan kerosen dan surfaktan gabungan (fasa membran atau organik), dan larutan fenol (fasa eksternal). Proses ekstraksi fenol dengan sistim ini adalah sebagai berikut; fenol dalam bentuk molekul dari fasa eksternal akan masuk ke dalam membran kemudian NaOH yang ada dalam fasa internal akan menarik fenol dari fasa membran masuk ke fasa internal membentuk natrium fenolat. Natrium fenolat yang terbentuk dalam fasa internal tidak dapat balik lagi ke fasa membran. Fasa eksternal lalu dipisahkan dari fasa membran. Fenol dalam fasa internal didapatkan dengan cara memecah sistim emulsi kemudian ditentukan konsentrasinya secara spektrofotometri menggunakan 4-aminoantipirin.

Fenol bersifat asam lemah, dalam air akan terurai sebagian menjadi ion-ionnya. Penambahan asam atau perubahan pH dapat menggeser kesetimbangan fenol dalam air sehingga akan memperkecil jumlah fenol yang terionisasi. Akibatnya jumlah fenol yang terekstrak ke fasa membran lebih banyak.

Asam-asam tertentu mempunyai kelarutan yang baik dalam membran dan dapat terdifusi dalam bentuk yang tidak terdisosiasi ke fasa internal [4]. Berdasarkan hal ini dilakukan penelitian tentang pengaruh asam terhadap pemisahan senyawa fenol dengan teknik emulsi membran cair yang telah dimodifikasi. Dalam penelitian ini akan dilihat pengaruh beberapa asam terhadap proses ekstraksi senyawa fenol dengan menggunakan tehnik membran cair emulsi yang telah dimodifikasi. Asam yang digunakan dimasukan ke dalam fasa eksternal yang mengandung fenol.

METODOLOGI

Bahan Kimia dan Peralatan yang Digunakan

Dalam penelitian ini bahan yang digunakan adalah NH_4OH pekat, K_2HPO_4 p.a, 4-amino-antipirin p.a, NaOH, $K_3Fe(CN)_6$ p.a, Span-60, Tween 80, parafin cair, kerosen, HCl, HNO_3, asam format, asam asetat, asam oksalat dan indikator PP.

Pengukuran konsentrasi fenol dilakukan dengan spektrofotometer Spektronik-20 D. Peralatan lain meliputi pH-meter, stopwatch, corong pisah, mixer, sentrifuge dan peralatan gelas yang relevan.

Prosedur Kerja

Proses ekstraksi fenol

Pembuatan membran cair dalam penelitian dilakukan pada kondisi optimum yang telah diperoleh sebelumnya. Sebanyak 6 mL larutan NaOH 0,2 M (a_1) sebagai fasa internal dicampurkan dengan 24 mL fasa membran (terdiri dari 1% parafin, 4% kerosen serta gabungan surfaktan Span 60 dan Tween 80 perbandingan 99 : 1) kemudian diaduk dengan mixer pada kecepatan 600 rpm selama 7 menit. Hasil pengadukan berupa emulsi stabil air/minyak (a_1/m). Selanjutnya 30 mL emulsi tersebut didispersikan ke dalam 150 mL fasa eksternal (a_2) yang mengandung 100 ppm senyawa fenol. Melalui pengadukan pada kecepatan 500 rpm selama 15 menit akan didapatkan emulsi air/minyak/air (a_1/m/a_2). Emulsi lalu didiamkan selama 20 menit. Setelah didiamkan emulsi (a_1/m/a_2) akan terpisah menjadi fasa eksternal (a_2) dan emulsi a_1/m yang telah mengandung natrium fenolat. Kedua fasa dipisahkan dengan menggunakan corong pisah. Kemudian emulsi a_1/m dipecah dengan sentrifuge untuk mendapatkan fasa internal yang mengandung Na-fenolat.

Penentuan jumlah fenol dalam fasa eksternal dan internal

Fenol yang terekstrak ke dalam fasa internal dan yang tertinggal di fasa eksternal ditentukan secara spektrofotometri memakai 4-aminoantipirin pada λ maksimum 510 nm. Sebanyak 20 mL larutan fenol dari fasa eksternal atau internal ditambahkan 10 mL NH_4OH sehingga pH larutan mencapai 10.

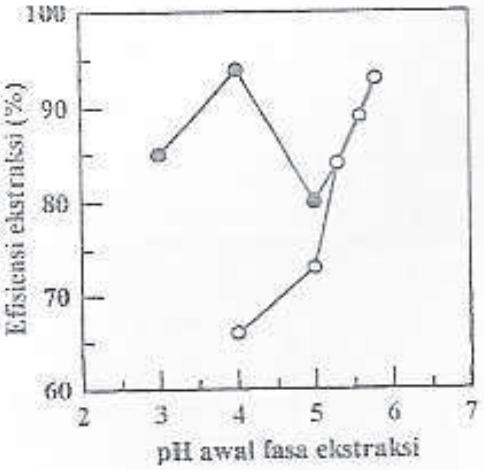
Kemudian ditambahkan 0,5 mL $K_3Fe(CN)_6$ 0,24 M dan 0,5 mL 4-aminoantipirin 0,1 M. Larutan tersebut diukur serapannya pada panjang gelombang 510 nm.

Penentuan pengaruh asam terhadap ekstraksi fenol

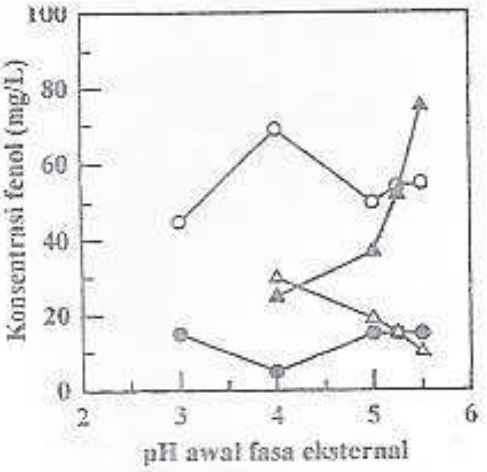
Pengaruh asam klorida, asam nitrat, asam format dan asam asetat terhadap ekstraksi fenol dengan teknik emulsi membran cair ini dilakukan dengan penambahan asam pada fasa eksternal dalam jumlah yang bervariasi sehingga diperoleh pH fasa eksternal yang bervariasi pula. Selanjutnya dilakukan cara yang sama seperti penentuan jumlah fenol di atas.

HASIL DAN DISKUSI

Pengaruh asam terhadap efesiensi ekstraksi fenol dalam air untuk asam format dan asetat dapat dilihat dalam Gambar 1.



Gambar 1. Hubungan pH awal fasa eksternal terhadap efesiensi ekstraksi senyawa fenol untuk asam format dan asetat (O = asam asetat, ■ = asam format)



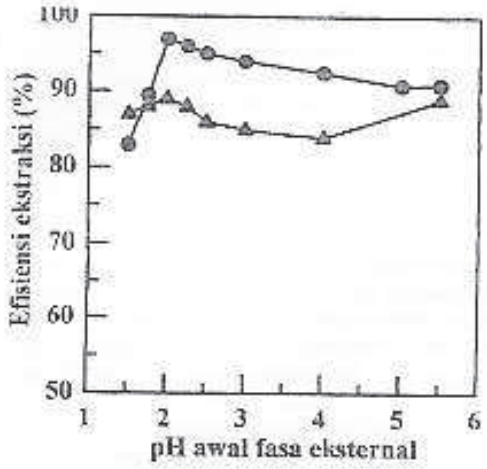
Gambar 2. Hubungan pH awal fasa eksternal dengan konsentrasi fenol pada fasa eksternal dan internal untuk asam format dan asetat (O = eksternal asam asetat, ■ = internal asam, ▸ eksternal asam asetat, ▷ = eksternal asam asetat)

Dari Gambar 1. dan 2. terlihat penambahan asam format memberikan efisiensi ekstraksi maksimum 94,89 %pada pH 4. Tanpa pengasaman range efesiensi ekstraksi adalah 93-97%. Pada pH 4 konsentrasi H^+ yang terbentuk dari disosiasi asam format cukup besar untuk menggeser kesetimbangan fenol ke arah bentuk molekulnya sehingga efisiensi ekstarksi cukup tinggi.

Dibandingkan dengan asam asetat dan fenol kekuatan asam format lebih besar sehingga pergeseran kesetimbangan fenol ke arah molekulnya lebih besar akibatnya jumlah fenol yang masuk ke dalam membran semakin banyak. Di atas pH 4 konsentrasi H^+ yang tersedia tidak cukup untuk menggeser kesetimbangan ke arah molekul fenol. Di samping itu asam format yang masih berbentuk molekul akan menghalangi fenol masuk ke membran sehingga jumlah fenol yang tersisa dalam fasa eksternal lebih banyak dan efesiensi ekstraksi menurun. Pada pH di bawah 4 kondisi fasa eksternal sudah sangat asam, asam format akan cenderung masuk ke dalam membran. Peristiwa ini menyebabkan jumlah fenol yang tersisa dalam fasa eksternal akan lebih banyak dan dengan demikian efisiensi ekstraksi menurun.

Berbeda halnya dengan asam asetat yang merupakan asam lebih lemah dari asam format, jumlah asam asetat yang terion tidak begitu banyak.

Asam asetat lebih cenderung berbentuk molekul dan pasangan ion. Dalam bentuk seperti ini asam asetat akan berkompetisi dengan fenol masuk ke dalam membran. Asam asetat dengan konstanta disosiasi kecil dan kelarutan yang lebih baik dalam membran, bersama dengan fenol akan terkumpul di bagian dalam emulsi. Dalam emulsi, asam asetat akan menurunkan kepolaran surfaktan dan membran menjadi tidak stabil akibatnya sulit ditembus oleh molekul fenol. Dengan demikian efisiensi ekstraksi akan turun dengan naiknya konsentrasi asam asetat. Pada pH 3,0 semua asam asetat dan fasa eksternal terkurung dalam membran dan tidak dapat dipisahkan. Konsentrasi fenol yang tersisa pada fasa eksternal dan yang terekstrak ke fasa internal tidak dapat diukur karena semua fasa menjadi padat.



Gambar 3. Pengaruh HCl dan HNO_3 terhadap efesiensi ekstraksi fenol (● = HCl, ▲ = HNO_3)

Pada Gambar 3. terlihat bahwa pengasaman larutan fenol dengan HCL pada pH 2- 4 menaikkan efisiensi ekstraksi, yang optimum terjadi pada pH 2,0. Naiknya efisiensi ekstraksi karena konsentrasi H^+ dari HCl mampu menggeser kesetimbangan fenol ke arah bentuk molekul. Di bawah pH 2 membran menjadi pecah akibat pH terlalu asam untuk membran. Sedangkan di atas pH 4 konsentrasi H^+ tidak cukup untuk menggeser kesetimbangan fenol. Selain itu juga terjadi osmosis molekul air dari fasa eksternal ke fasa internal sehingga membran makin tipis dan akhirnya pecah, fenol yang telah masuk ke fasa internal keluar lagi. Pengukuran konsentrasi fenol yang ada di fasa internal menunjukan hampir semua fenol terdifusi ke fasa internal. Ini berarti bahwa HCl tidak terlalu menghalangi fenol untuk berdifusi ke fasa internal.

Asam nitrat memberikan efek negatif terhadap efesiensi ekstraksi yang maksimum hanya mencapai 66,89%. Penurunan ini terjadi karena asam nitrat bereaksi dengan fenol dimana fenol mengalami nitrifikasi. Asam nitrat encer bereaksi dengan fenol pada suhu di atas 20 ^{0}C membentuk o-nitrifenol dan p-nitrofenol. Kedua senyawa ini lebih asam dibanding fenol sehingga akan lebih banyak yang terdisosiasi ke bentuk ionnya. Akibatnya jumlah fenol dalam bentuk molekul yang terekstrak ke fasa membran lebih sedikit.

KESIMPULAN DAN SARAN

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa asam format dan klorida tidak begitu berpengaruh terhadap efesiensi ekstraksi. Kondisi pengasaman yang paling baik adalah pada pH 4 untuk asam format dengan efesiensi ekstraksi maksimum mencapai 94,89% sedangkan asam klorida pada pH 2 dengan efesiensi ekstraksi maksimum 96,77%. Penambahan asam asetat dan nitrat cendrung menurunkan efesiensi ekstraksi dimana untuk asam asetat maksimum hanya mencapai 66,89% sedangkan asam nitrat maksimum 84,1%. Uji fasa internal menunjukan tidak semua fenol yang masuk ke fasa membran terdifusi ke fasa internal, sebagian kecil masih terperangkap di dalam membran terutama untuk asam organik.

Disarankan untuk melanjutkan penelitian cara untuk mengatasi fenol yang terperangkap di dalam membran dan penggunaan suatu senyawa pembawa untuk ektraksi fenol .

DAFTAR PUSTAKA

1. Ragkurahman, B.J., et.al., *Environ. Sci. Technol*, 29, 979-984, 1995.
2. Lee, K.H., et. al., *J. Chem. Tech. Biotechnol*, 59, 365-370,1994.
3. Lee, C.J., et. al, *J Chem. Tech. Biotechnol*, 59, 371-376, 1994.
4. Hiratani, K., et. al, *Anal. Chem.* 69, 3002-30007,1997
5. Refinel, Rahmayeni, Mofliarti," Optimasi kestabilan emulsi membran cair untuk ekstraksi fenol dalam air", *J. Kimia Andalas*, Vol 5, No.2, hal 104-109, 1999.
6. Adamson, A. Y., *Physical Chemistry of Surface*, 5th ed., New York, John Willey and sons, Inc., 525-546, 1990.
7. Barbara, Elvers, et. al, *,Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol A 16, Germani, VCH, 225-226, 1990.
8. Ismuyanto, B. dan B. Peerwadi, *J. Penelitian ilmu-ilmu teknik*, 9, 75-81, 1997.