

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Senyawa Fenol

Senyawa fenol merupakan suatu senyawa hidroksi dari bensen dan merupakan senyawa aromatik. Fenol pertama kali diisolasi dari ter batubara oleh Runge pada tahun 1834 dan diberi nama asam karbolat yang juga masih dipakai hingga sekarang. Pada sekitar perang dunia II fenol hanya dihasilkan dari isolasi ter batubara tetapi sekarang ini lebih dari 95% senyawa fenol dan turunannya dihasilkan dari sintesa.

Saat ini telah banyak turunan fenol telah dikenal, disintesa dan digunakan oleh manusia. Turunan fenol yang sekarang telah dikenal manusia sudah lebih dari 70 senyawa.

2.1.1 Sifat-sifat senyawa fenol^(10,11)

Sifat-sifat fisik fenol yang telah diketahui antara lain :

- titik beku ($^{\circ}\text{C}$)	40,80
- titik didih ($^{\circ}\text{C}$)	131,75
- kerapatan (pada suhu 4°C)	1,05760
- indeks refraksi	1,05425
- tekanan uap (pada suhu $t^{\circ}\text{C}$)	

$$\log p = 7,84376 - \frac{2043,0}{t + 230,1}$$

- panas penggabungan (kkal/mol) 25,37
- panas pembakaran (kkal/mol) 732
- kelarutan dalam air di 25°C (1/100) 9,3
- Senyawa fenol yang mengandung 1 gugus hidroksi semuanya larut dalam etanol, dietil eter, kloroform, sedangkan senyawa fenol yang mengandung lebih dari 1 gugus hidroksi larut dalam etanol dan dietil eter tetapi tidak larut dalam bensen, kloroform dan karbon disulfida.
- senyawa fenol mengalami reaksi penggantian/substitusi .
- senyawa fenol dapat mengalami reaksi esterifikasi apabila direaksikan dengan asam karboksilat.
- senyawa fenol dapat dioksidasi membentuk di/tri-hidroksi bensen, bifenol, difenilena.
- reduksi fenol dengan destilasi menghasilkan reaksi kondensasi dengan etilena oksida dalam suasana basa kuat menghasilkan polioksietilat.
- senyawa fenol adalah senyawa yang sangat berbahaya karena merupakan zat yang sangat beracun.

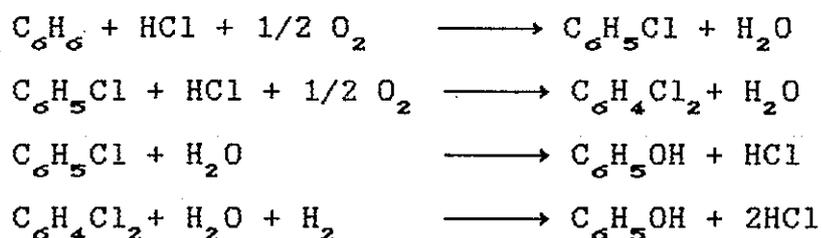
2.1.2 Pembuatan senyawa fenol⁽¹⁰⁾

Ada beberapa proses yang biasa digunakan untuk membuat fenol diantaranya adalah :

a. Proses Rasching-Hokker

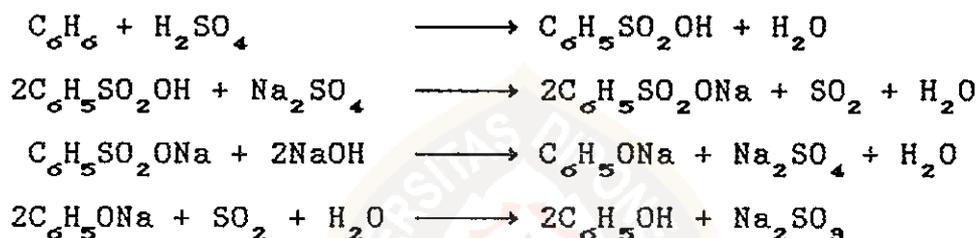
Ditemukan pertama kali oleh Rasching dan Hokker pada tahun 1930 di Jerman. Reaksi yang terjadi adalah sebagai

berikut :



b. Proses Sulfonasi Bensen

Ditemukan di Amerika Serikat pada tahun 1960. Reaksi yang terjadi adalah :



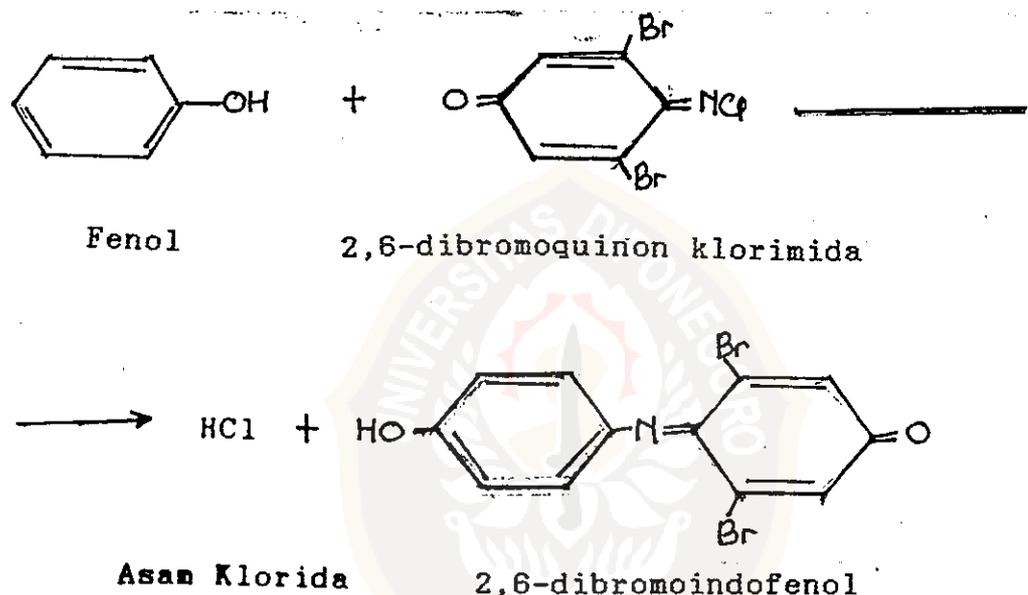
2.2 Penentuan Fenol

Secara umum untuk menentukan fenol total dalam air digunakan metoda kolorimetri. Karena senyawa fenol tidak berwarna maka fenol sulit ditentukan langsung, sehingga harus terlebih dahulu direaksikan dengan menggunakan pereaksi yang dapat membentuk senyawa berwarna dengan fenol. Jika warna yang terbentuk cukup terang maka dapat langsung diukur absorbansinya, tapi jika warna yang terbentuk tidak cukup cerah maka diekstraksi dulu dengan menggunakan pereaksi yang sesuai, baru diukur absorbansinya.⁽¹¹⁾

Ada beberapa pereaksi yang dapat bereaksi dengan fenol membentuk senyawa berwarna diantaranya adalah :

2.2.1 Pereaksi Gibbs

Sejak tahun 1930, pereaksi yang umum digunakan untuk menentukan fenol total dalam limbah cair, bahkan sekarang masih dipakai sebagai salah satu metoda standar adalah pereaksi Gibbs (2,6-dibromoquinon klorimida). Pereaksi Gibbs dengan senyawa fenol dalam suasana basa serta dengan adanya buffer boraks akan membentuk senyawa 2,6-dibromoindofenol yang berwarna. Reaksi yang terjadi adalah:



Gambar 2.1 Reaksi fenol dengan pereaksi Gibbs

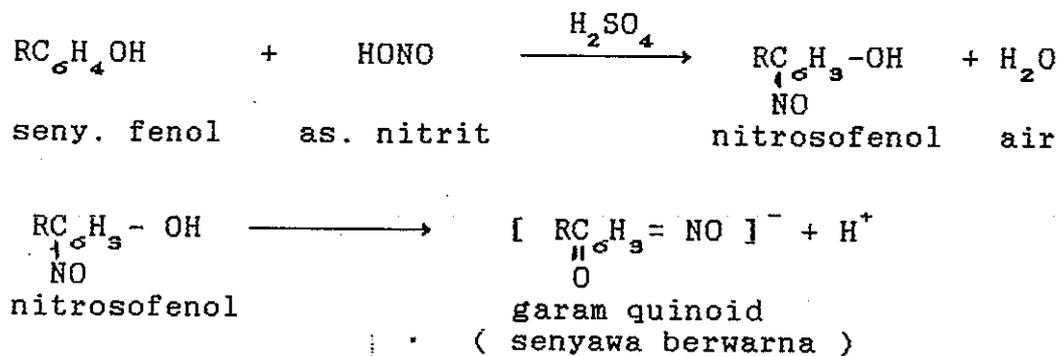
Dalam kadar ppm, senyawa warna yang terbentuk dapat langsung ditentukan absorbansinya pada panjang gelombang 610 - 630 nm. Sedangkan pada kadar ppb senyawa kompleks berwarna yang terbentuk harus diekstraksi dengan n-butil alkohol sebelum ditentukan absorbansinya pada panjang gelombang sekitar 670 nm.⁽¹²⁾

Kelemahan metode ini adalah :

- a. Untuk menentukan kadar sampai ppb, suhu sampel harus sama dengan larutan standar yang digunakan.
- b. Waktu yang digunakan untuk membentuk senyawa berwarna lama yaitu 6 -24 jam.
- c. *p*-kresol tidak dapat ditentukan karena tak dapat bereaksi dengan pereaksi Gibbs.
- d. Variasi pH sangat berpengaruh pada pembentukan senyawa berwarna.
- e. Keakuratannya untuk menentukan kadar dalam ppb diragukan.^(2,7)

2.2.2 Pereaksi nitrosofenol

Pereaksi ini biasanya dipakai untuk menentukan senyawa fenol yang tersubstitusi baik pada posisi para, meta, maupun orto. Biasanya pereaksi nitrosofenol diperoleh dengan cara menambahkan NaSO_4 ke dalam larutan yang mengandung asam asetat glasial, KOH 10%, dan air, dengan adanya asam sulfat dan asam nitrit maka fenol akan membentuk nitrosofenol. Nitrosofenol yang terbentuk didinginkan, dengan adanya alkohol dan amonium hidroksida akan membentuk garam quinoid yang berwarna. Reaksi yang terjadi :



Gambar 2.2 Reaksi fenol dengan pereaksi nitrosofenol

Warna yang terbentuk adalah hijau-kekuningan sampai kuning-oranye dan langsung dapat diukur absorbansinya pada panjang gelombang 420 nm jika warna yang terbentuk cerah sedangkan jika warna yang terbentuk tidak cerah senyawa berwarnanya harus diekstraksi dulu dengan pelarut eter. Setelah eter diuapkan, warna yang terbentuk dapat diukur absorbansinya pada panjang gelombang 465 nm.⁽¹²⁾

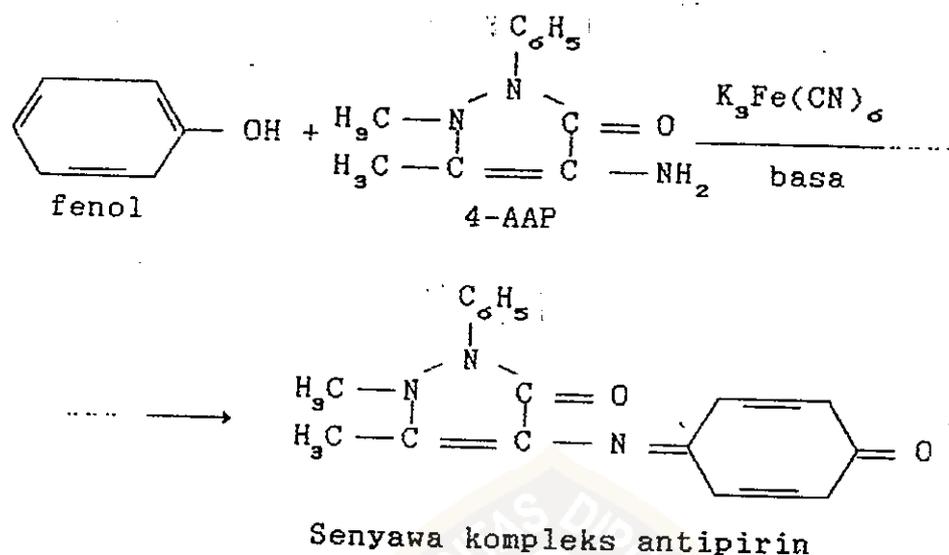
Pereaksi ini mempunyai beberapa kelemahan diantaranya adalah sbb:

- Garam anorganik, anilin dan xilidin dapat mengganggu pengukuran.
- Waktu yang digunakan untuk membentuk senyawa berwarna lama yaitu 4 - 24 jam.
- Perolehan kembali dari ekstraksinya rendah.
- Memerlukan suhu yang dingin.
- Senyawa berwarna yang terbentuk tidak stabil.^(2,7)

2.2.3 Pereaksi 4-aminoantipirin (4-AAP)

Dalam suasana basa dengan katalis $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, fenol

dengan 4-AAP akan membentuk senyawa antipirin yang berwarna kuning kemerahan. Biasanya pH dikontrol dengan buffer amonium. Reaksi yang terjadi :



Gambar 2.3 Reaksi antara fenol dengan 4-AAP

Pada kadar 0,1 - 2 ppm, warna yang terbentuk dapat langsung ditentukan absorbansinya pada panjang gelombang 510 nm, untuk kadar ppb warna yang terbentuk harus diekstraksi dengan pelarut kloroform atau karbon tetraklorida baru diukur absorbansi/serapannya pada panjang gelombang (λ) 440 - 460 nm. ⁽¹²⁾

Kelebihan pereaksi 4-AAP dibanding pereaksi yang lain adalah :

- a. Senyawa berwarna yang terbentuk relatif stabil
- b. Mempunyai hasil perolehan kembali yang baik untuk metoda yang digunakan, baik metoda destilasi maupun ekstraksi
- c. Range konsentrasinya lebar.

- d. Mempunyai akurasi yang tinggi baik untuk menentukan kadar dalam ppm maupun ppb. Sedangkan kelemahannya adalah sensitif terhadap variasi pH.^(2,7)

2.3 Spektroskopi

Beberapa hal yang perlu diketahui tentang spektroskopi adalah hukum dasar spektroskopi dan peralatan spektrofotometri UV-vis.

2.3.1 Hukum dasar spektroskopi⁽¹³⁾

A. Hukum Lambert Bouger

Hukum Lambert bouger mempelajari hubungan intensitas cahaya/radiasi terhadap jarak lewat larutan/kuvet dengan menyatakan bahwa jika suatu media transparan, maka turunnya intensitas cahaya sebanding dengan tebalnya media. Jika besarnya radiasi mula-mula P_0 dan besarnya radiasi setelah melewati larutan P maka hubungan diatas dapat dirumuskan secara matematik dengan :

$$- \frac{dP}{db} \propto P$$

$$- \frac{dP}{db} = k_1 P$$

$$- \frac{dP}{P} = k_1 db \quad , \text{ jika diintegrasikan maka}$$

$$- \int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = k_1 \int db$$

$$- \left[\ln P \right]_{P_0}^P = k_1 \left[b \right]_{b_0}^b$$

$$\ln P_0 - \ln P = k_1 b, \text{ maka}$$

$$\ln \frac{P_0}{P} = k_1 b \quad 2 \dots \dots \text{persamaan lambert bouger}$$

dengan k_1 adalah konstanta lambert bouger dan b adalah tebal kuvet.

B. Hukum Beer

Hukum Beer mempelajari hubungan antara konsentrasi larutan yang dilewati oleh cahaya dengan turunnya intensitas cahaya. Secara matematika dan dirumuskan sebagai berikut :

$$- \frac{dP}{dc} \propto P \text{ atau } - \frac{dP}{dc} = k_2 P$$

$$- \frac{dP}{P} = k_2 dc, \text{ jika diintegrasikan maka}$$

$$- \int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = k_2 \int_{c_0}^c dc$$

$$- \left[\ln P \right]_{P_0}^P = k_2 \left[c \right]_{c_0}^c$$

$$\ln P_0 - \ln P = k_2 c, \text{ sehingga}$$

$$\ln \frac{P_0}{P} = k_2 c \quad 3 \dots \dots \text{persamaan beer dengan}$$

k_2 konstanta beer dan c adalah konsentrasi.

C. Hukum Lambert Bouger - Beer

Hukum ini mempelajari hubungan penurunan intensitas cahaya/radiasi terhadap tebal kuvet dan konsentrasi

larutan. Untuk mempelajari hubungan jarak lewat larutan/kuvet dengan penurunan intensitas maka konsentrasi larutan dibuat tetap sedangkan untuk mempelajari hubungan penurunan intensitas dengan konsentrasi maka tebal kuvet dibuat tetap. Sehingga $k_1 = f(c)$ dan $k_2 = f(b)$, maka :

$$\log \frac{P_o}{P} = k_1 b \text{ menjadi } \log \frac{P_o}{P} = f(c) b \text{ dan}$$

$$\log \frac{P_o}{P} = k_2 c \text{ menjadi } \log \frac{P_o}{P} = f(b) c$$

sehingga untuk semua titik berlaku,

$$f(c) b = f(b) c = k$$

$$\frac{f(c)}{c} = \frac{f(b)}{b}$$

agar 2 fungsi variabel dapat menjadi sama maka keduanya sama dengan suatu tetapan :

$$\frac{f(c)}{c} = \frac{f(b)}{b} = K \text{ atau } f(c) = K c \text{ dan } f(b) = K b$$

Jika persamaan lambert bouger dan beer disubstitusi maka menghasilkan persamaan yang sama ,

$$\log \frac{P_o}{P} = f(c) b \text{ menjadi } \log \frac{P_o}{P} = K c b \text{ dan}$$

$$\log \frac{P_o}{P} = f(b) c \text{ menjadi } \log \frac{P_o}{P} = K b c. \quad 4$$

Karena,

$$\log \frac{P_o}{P} = A \text{ maka } A = K b c, \text{ persamaan lambert}$$

bouger-Beer dengan b tebal kuvet, c konsentrasi dan

K konstanta yang satuannya tergantung pada sistem konsentrasi yang dipakai, jika c adalah g/lt maka K disebut absorptivitas dengan lambang a , jika c adalah mol/lt maka K disebut absorptivitas molar dengan lambang ϵ .

2.3.2 Spektrofotometri uv-visible

Spektrofotometri uv-visible adalah cara analisa dengan menggunakan peralatan spektrofotometer uv-visible. Spektrofotometer uv-visible adalah alat yang digunakan untuk mengukur energi secara relatif pada panjang gelombang ultra violet sampai panjang gelombang sinar tampak yaitu pada panjang gelombang 200 -800 nm.

Spektrofotometer terdiri atas dua bagian pokok yaitu spektrometer dan fotometer. Spektrometer berfungsi menghasilkan sinar ultra violet (uv) atau tampak. Sedangkan fotometer berfungsi mengukur intensitas cahaya / radiasi yang telah diserap atau yang ditransmisikan.

Secara umum peralatan spektrofotometer tersusun atas bagian berikut :

1. Sumber Sinar

Alat yang digunakan untuk menghasilkan sinar. Sumber sinar yang biasa dipakai adalah lampu wolfram untuk sinar tampak dan lampu hidrogen/deuteron untuk sinar uv. Sumber sinar yang baik adalah :

- harus mampu memancarkan sinar dengan intensitas yang cukup.

- memancarkan radiasi kontinu, artinya spektrum harus mengandung semua panjang gelombang dalam wilayah yang akan dipakai.
- kekuatan sinar radiasi harus konstan pada panjang gelombang yang akan digunakan.

2. Wavelength selector (monokromator)

Alat yang digunakan untuk menghasilkan sinar monokromatis/homogen. biasanya peralatan yang dipakai adalah prisma yang dapat tersusun dengan susunan korm dan susunan littrow. Tipe corm menggunakan prisma dengan sudut optik 60° sedangkan tipe littrow menggunakan prisma dengan sudut optik 30° .

3. Sel Absorben / Kuvet

Sel absorben yang sering disebut dengan kuvet adalah tempat sampel yang akan ditentukan absorbansinya. Sel absorben harus dibuat dari bahan yang meneruskan sinar dan tidak menyerap radiasi pada λ yang dipakai.

4. Detektor

Peranan detektor adalah memberikan respon dari cahaya pada berbagai panjang gelombang yang ditransmitasikan atau diserap. Detektor bekerja berdasarkan respon terhadap radiasi foton atau respon terhadap panas. Detektor yang bekerja berdasarkan respon terhadap foton misalnya sel fotovoltaiik, tabung foto, penguat sinar semikonduktor dan dioda silikon. Sedangkan detektor yang bekerja berdasarkan respon terhadap panas misalnya holometer dan termokopel. Detektor sebaiknya mampu

merespon pada energi radiasi dalam λ yang luas, peka terhadap radiasi yang lemah dan mampu merespon dengan cepat.⁽¹⁴⁾

5. Prosesor Signal dan Readout.

Prosesor signal adalah alat yang berfungsi untuk meningkatkan sinyal listrik dari detektor dengan mengubah arus DC menjadi arus AC. Visualisasinya bisa dilihat pada uv-meter atau pada monitor. Signal yang dihasilkan harus berbanding langsung dengan kekuatan sinar yang ada.

$$G = k I + k'' \quad 6$$

dengan G = respon detektor dalam satuan foton.

k = konstanta yang menjadi ukuran kepekaan detektor

k'' = konstanta jika tak ada radiasi

I = intensitas sinar yang diterima detektor.

dengan menggunakan sirkuit kompensator maka akan memberikan signal yang akan meredusir sehingga konstanta k'' akan menjadi nol. Sehingga persamaan diatas menjadi sebagai berikut :

$$G = k I \longrightarrow I = \frac{1}{k} \times G$$

untuk intensitas mula-mula I_0 ,

$$G_0 = k I_0 \longrightarrow I = \frac{1}{k} \times G$$

$$\text{sehingga, } \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{k}{k} \times \frac{G_0}{G} = \log \frac{G_0}{G} = A$$

2.4 Ekstraksi⁽¹⁴⁾

2.4.1 Prinsip dasar ekstraksi

Menurut hukum fase Gibbs =

$$P + V = C + 2 \quad 7$$

dimana P adalah fase, V adalah derajat kebebasan dan C adalah banyaknya komponen. Pada ekstraksi pelarut maka P adalah 2 yaitu fase air pelarut I dan fase pelarut yang ditambahkan pelarut II, C adalah 1, karena hanya ada 1 zat terlarut dan V adalah 1 karena pada suhu dan tekanan tetap. Sehingga didapatkan :

$$2 + 1 = 1 + 2$$

jadi ekstraksi pelarut sesuai dengan hukum Gibbs.

Sedangkan hukum distribusi Nernst menyatakan, jika X_1 adalah konsentrasi zat terlarut dalam fase 1 dan X_2 adalah konsentrasi zat terlarut dalam fase 2, maka pada kesetimbangan :

$$KD = \frac{X_2}{X_1} \quad 8$$

dimana KD adalah koefisien partisi/distribusi. Koefisien distribusi tak tergantung pada konsentrasi total pada kedua fase tersebut. Oleh karena itu istilah yang sering dipakai adalah perbandingan distribusi (D) yang diperoleh dengan memperhitungkan konsentrasi total zat terlarut dalam kedua fase.

$$D = \frac{\text{Konsentrasi total zat terlarut pada fase 1}}{\text{Konsentrasi total zat terlarut pada fase 2}}$$

Jika tak terjadi asosiasi, disosiasi atau polimerisasi pada fase-fase tersebut maka harga KD sama dengan D. Untuk tujuan praktis sebagai ganti KD / D bisa dipakai persen ekstraksi (E).

$$D = \frac{\left(\frac{V_w}{V_o} \right) E}{(100 - E)} \quad 9$$

dimana V_w volume fase 1 dan V_o volume fase 2. Bila volume fase 1 sama dengan fase 2 maka ,

$$D = \frac{E}{100 - E}$$

ekstraksi akan berjalan sempurna jika $E = 100$ sehingga

$$D = \frac{100}{100 - 100} = \frac{100}{0} = \text{tak terhingga.}$$

2.4.2 Teknik ekstraksi⁽¹⁴⁾

Ada 3 metode dasar ekstraksi cair-cair yaitu ekstraksi bertahap, ekstraksi kontinu dan ekstraksi counter current. Ekstraksi bertahap merupakan cara ekstraksi yang paling sederhana. caranya dengan menambahkan pelarut pengekstraksi yang tak bercampur dengan pelarut mula-mula kemudian dilakukan pengocokan sehingga terjadi kesetimbangan konsentrasi zat terlarut dalam kedua larutan. Lalu didiamkan dan dipisahkan. Apabila koefisien distribusi zat terlarut tidak sangat kecil /tidak sangat besar maka hasil ekstraksi sangat dipengaruhi oleh banyaknya ekstraksi yang dilakukan. Hasil ekstraksi yang diperoleh makin baik jika jumlah ekstraksi yang dilakukan makin banyak dengan

jumlah pelarut sedikit-sedikit. Hal tersebut dapat dibuktikan :

Jika V ml larutan fase 1 mengandung w gr zat terlarut diekstraksi dengan S ml pelarut lain (fase 2), setelah kesetimbangan akan didapat w₁ yaitu berat/gr zat terlarut yang masih tersisa difase 1. Maka :

$$\text{konsentrasi pada fase 1} = \frac{w_1}{V} \text{ gr/ml} = C_1$$

$$\text{konsentrasi pada fase 2} = \frac{(w - w_1)}{S} \text{ gr/ml} = C_2$$

$$\text{perbandingan distribusi (D)} = \frac{C_2}{C_1}$$

$$D = \frac{C_2}{C_1} = \frac{(w - w_1)/S}{w_1/V}$$

$$w_1 = w \left[\frac{V}{(DS + V)} \right] \quad 10$$

Jika dari fase 1 dilakukan lagi ekstraksi dengan S ml fase 2 maka w₂ adalah zat terlarut yang masih tersisa pada fase setelah dilakukan 2 kali ekstraksi. maka,

$$w_2 = w_1 \left[\frac{V}{DS + V} \right] \text{ karena } w_1 = w \left[\frac{V}{DS + V} \right]$$

$$w_2 = w \left[\frac{V}{DS + V} \right] \left[\frac{V}{DS + V} \right]$$

sehingga :

$$w_2 = w \left[\frac{V}{DS + V} \right]^2, \quad 11$$

Persamaan tersebut untuk 2 kali ekstraksi, maka untuk n kali ekstraksi akan didapatkan persamaan :

$$w_n = w \left(\frac{V}{DS + V} \right)^n \quad 12$$

Ini berarti bahwa ekstraksi semakin baik jika S kecil dan n besar, dengan kata lain ekstraksi makin baik jika pelarut yang digunakan sedikit-sedikit dengan ekstraksi dilakukan berulang-ulang.

Ekstraksi kontinu biasanya dipakai bila perbandingan distribusi relatifnya kecil. Ekstraksinya berjalan beberapa tahap. Efisiensi ekstraksi kontinu yang tinggi tergantung pada viskositas fase dan faktor-faktor yang mempengaruhi tercapainya kesetimbangan.

Pada ekstraksi counter current, fase pengestraksi dialirkan dengan arah yang berlawanan dengan arah larutan yang mengandung zat yang akan diekstraksi. Biasanya digunakan untuk pemisahan zat, isolasi maupun pemurnian terutama untuk fraksionasi senyawa-senyawa organik.

Secara umum pemilihan metoda ekstraksi yang dipakai tergantung pada perbandingan distribusi zat terlarut dalam kedua fase zat pelarut dan zat-zat lain yang bercampur dan mengganggu proses pemisahan.

2.5 Metoda Pengolahan Limbah Cair^(15,16)

Pada dasarnya metoda pengolahan limbah cair dapat

dibagi menjadi :

1. Pengolahan secara fisika

Pengolahan secara fisika bertujuan untuk memisahkan zat-zat padat terlarut, zat koloid dan zat emulsi.

Pengolahan secara fisika dapat berupa ;

a. Penyaringan kasar

Bertujuan untuk memisahkan zat padat kasar dalam limbah cair. Alat yang biasa dipakai adalah kawat besi atau pelat berlubang.

b. Pengendapan

Bertujuan untuk memisahkan partikel-partikel tersuspensi dalam limbah cair dengan cara mendinginkan limbah tersebut beberapa waktu sehingga kotorannya akan terendapkan akibat gaya beratnya sendiri.

c. Pengapungan

Pengapungan bertujuan untuk memisahkan zat padat dengan zat cair melalui cara memasukkan gelembung gas ke dalam fase cairnya.

d. Destilasi

Suatu cara untuk memisahkan zat yang kita inginkan dari pengotor yang ada dengan cara menguapkan zat yang dapat diuapkan berdasarkan perbedaan titik didihnya.

2. Pengolahan secara kimia

Pengolahan secara kimia dilakukan dengan cara menambahkan zat kimia ke dalam limbah cair yang akan

diteliti dengan perlakuan-perlakuan khusus sehingga zat yang diinginkan dapat ditentukan

3. Pengolahan secara kimia

Pengolahan secara kimia dilakukan dengan cara menambahkan/memberikan mikroorganisme ke dalam limbah cair sehingga zat-zat pencemar organik dalam limbah cair menjadi terurai. Secara umum pengolahan secara biologi meliputi proses anaerobik dan aerobik. Proses aerobik adalah proses yang memerlukan oksigen dan proses anaerobik adalah proses yang tidak memerlukan oksigen.

