BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Fenol

Fenol adalah senyawa aromatik berbau khas dengan rumus C_6H_5OH . Ada beberapa proses yang dapat digunakan untuk pembuatan fenol yaitu Rasching - Hokker dan proses sulfonasi benzena. (4)

Senyawa fenol yang mengandung 1 gugus hidroksil semuanya larut dalam etanol, dietil eter, dan kloroform. Sedangkan senyawa fenol yang mengandung lebih dari satu gugus hidroksil larut dalam etanol dan dietil eter.

Sifat-sifat fisik senyawa fenol (5)

- berat molekul	94,11 g/mol
- titik leleh	40,6°C
-titik didih	182 ° C
-massa jenis	1,072 g/liter
-kelarutan dalam air pada 25 ⁰ C	9,3
panas pembakaran	ARA 732 kkal/mol

Beberapa industri menggunakan senyawa fenol dalam proses maupun sebagai salah satu bahan dasar, seperti dalam berbagai produk resin, nilon, antioksidan,bahan tambahan pada minyak dan antiseptik.⁽¹⁾

Senyawa fenol mudah larut dalam air, terlarutnya fenol dalam air buangan mengakibatkan tercemarnya perairan tersebut. Senyawa ini bersifat toksik terhadap kehidupan sekitarnya dan menurunkan kualitas air sehingga dapat mengganggu ekosistem. Terjadinya pencemaran fenol dapat berasal dari bermacam-macam sumber baik langsung maupun tidak langsung. Sebagai sumber utama pencemaran berasal dari limbah buangan industri yang menggunakan atau menghasilkan fenol didalam prosesnya. Hal ini berkaitan dengan fungsi atau kegunaan dari fenol. Adanya sifat toksik dari fenol, maka senyawa ini sering digunakan sebagai desinfektan pada suatu kegiatan atau proses maupaun sarana guna membebaskan dari pengaruh mikrobia. Sisa fenol sebagai desinfektan dapat menjadi pencemar perairan disekitarnya. Pada industri plastik yaitu pada pabrik fenol - formaldehid resin, air limbah industri ini dapat mengandung fenol 4-5 % dan formaldehid 0-5 %. Fenol yang terdapat dalam limbah industri ini akan diambil kembali melalui suatu proses ekstraksi sehingga dalam air buangan terdapat konsentrasi fenol sekitar 170 ppm. ⁽⁶⁾

Pada proses catalytic cracking, air dari unit peralatan proses mengandung fenol sekitar 300 - 400 ppm. Dalam poses tersebut dilakukan penarikan kembali kandungan fenol sampai mencapai lebih dari 90 %. Sisa fenol yang terbawa dalam limbah tinggal sekitar 30 - 40 ppm.®

Keberadaan fenol dalam air buangan dapat menyebabkan gangguan serius pada perairan. Pada konsentrasi 0.1 ppm dapat membunuh ikan-ikan, sedangkan pada konsentrasi lebih rendah fenol bersifat toksik terhadap organisme seperti plankton dan mikroba yang hidup di air.

Pada konsentrasi lebih tinggi fenol dapat mengganggu kesehatan ternak, burung dan manusia. Daya toksik fenol akan menyerang susunan saraf pusat, sehingga organisme yang terkena akan pingsan. Fenol juga mengakibatkan kerusakan organ tubuh, diantaranya ginjal, hati dan kulit. Konsentrasi fenol yang terkandung dalam air minum maupun limbah sangat kecil, untuk air minum kadar maksimum yang diperbolehkan 2 ppb, sedangkan pada air limbah adalah 1 ppm.

2.2.. Oksidasi Fenol

Untuk menangani pencemaran oleh fenol dapat dilakukan dengan oksidasi menggunakan sistem H_2O_2 - FeSO₄ dengan reaksi sebagai berikut :

Fe³⁺ + 3Cl⁻
$$\longrightarrow$$
 FeCl₃

Fe³⁺ + H₂O₂ \longrightarrow 2°OH + Fe²⁺

Fe²⁺ + °OH \longrightarrow OH + Fe³⁺

Campuran ini dinamakan pereaksi Fenton dan dalam sistem ini pengoksidasinya berupa radikal hidroksil yang berperan secara baik mengambil hidrogen, dengan adanya reaksi adisi O₂ serta terjadi pembentukan radikal hidroksil yang menyerang fenol pada akhirnya akan membentuk CO₂ dan H₂O.

Pada senyawa aromatik, tempat penyerangan tergantung pada struktur molekul. Fenol adalah senyawa aromatik yang atom H pada gugus -OH merupakan gugus pergi yang baik, tetapi radikal yang terjadi mempunyai kereaktifan rendah sehingga mampu bertindak sebagai penghambat terjadinya reaksi oksidasi. Karena gugus -OH yang terikat pada kar-

bon cincin aromatik, merupakan antioksidan yang efektif, produk radikal bebas senyawa ini terstabilkan secara resonansi dan tidak reaktif.

Reaksi adisi O₂ sangat cepat, tetapi radikal pereaksi biasanya berkereaktifan rendah, maka selektif dalam mengambil posisi untuk melakukan penarikan atom H. Sehingga serangan awal terjadi pada ikatan C - H pada posisi α terhadap atom oksigen yang menghasilkan radikal. Pengambilan H oleh oksigen dari cincin oleh efek induktif, sehingga gugus elektronegatif diharapkan mengurangi rapat elektron cincin dan menyebabkan cincin kurang menarik bagi elektron yang akan masuk. Dimana diimbangi oleh pelepasan elektron karena resonansi. (9)

2.3. Pereaksi 4 Aminoantipirin (10)

Fenol adalah senyawa yang tidak berwarna, agar dapat ditentukan secara kolorimetri, maka fenol harus direaksikan dengan pereaksi yang menghasilkan senyawa berwarna. Pereaksi yang dapat digunakan untuk menentukan fenol adalah pereaksi 4-Aminoantipirin, meskipun senyawa fenol yang tersubstitusi oleh gugus aril, alkil, nitro, benzoil, dan nitroso pada posisi para tidak bereaksi. Sedangkan untuk fenol yang tersubstitusi halogen, metoksil, karboksil, sulfonat dan hidroksi dapat bereaksi membentuk senyawa antipirin.

Reaksi senyawa 4-Aminoantipirin dengan fenol dapat terjadi pada suhu kamar, suasana basa dan menggunakan katalis. Suasana basa pada rekasi fenol dan 4-aminoantipirin digunakan NH₄OH serta distabilkan oleh buffer amoniak dengan katalis K₃Fe(CN)₆.

Reaksi yang terjadi adalah:

$$C_{s}H_{s}$$

$$OH + H_{s}C - H C = 0$$

$$H_{s}C - C = 0$$

$$A-AAP$$

$$C_{s}H_{s}$$

$$C_{s}H_{s}$$

2.4. Ekstraksi (11)

2.4.1. Prinsip Dasar Ekstraksi

Menurut hukum fasa Gibbs:

$$P+V=C+2$$

dimana P adalah jumlah fasa, V adalah derajat kebebasan, C adalah banyaknya komponen. Pada ekstraksi pelarut maka P adalah 2 yaitu fasa air pelarut I dan fasa pelarut yang ditambahkan pelarut II, C adalah 1 karena hanya ada satu 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 I dan X_2 adalah konsentrasi zat terlarut dalam fase II, maka pada kesetimbangan dengan rumus :

$$K_{D} = \frac{Konsentrasi total zat terlarut pada fasa I}{Konsentrasi total zat terlarut pada fasa II}$$

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

$$K_D = \frac{\left[\frac{V_W}{V_O}\right]E}{(100 - E)}$$

dimana V_w adalah volume fasa I dan V_0 adalah volume fase II. Bila volume fasa I = volume fasa II maka,

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

ekstraksi akan berjalan sempurna jika E = 100.

2.4.2. Teknik Ekstraksi

Metode dasar ekstraksi cair-cair yang dipakai adalah ekstraksi bertahap. Ekstraksi bertahap dilakukan dengan menambahkan pelarut pengekstraksi yang tidak bercampur dengan pelarut mula-mula kemudian dilakukan pengocokan sehingga terjadi kesetimbangan konsentrasi zat terlarut dalam kedua larutan. Hasil ekstraksi yang diperoleh makin baik jika ekstrasi yang dilakukan berulang - ulang. Hal ini dapat dibuktikan : jika V mL larutan fasa I mengandung W gram zat terlarut diekstraksi dengan S mL pelarut lain (fasa II),

setelah kesetimbangan akan didapat W₁ yaitu berat / gram zat terlarut yang masih tersisa difasa I. Maka:

$$W_1 = W \left[\frac{V}{(DS + V)} \right]$$

jika dari fasa I dilakukan lagi ekstraksi dengan S mL fase II maka W₂ adalah zat terlarut yang masih tersisa pada fasa setelah dilakukan 2 kali ekstraksi. Maka :

$$W_2 = W \left[\frac{V}{(DS + V)} \right]^2$$

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

$$W_{n} = W \left[\frac{V}{(DS + V)} \right]^{n}$$

Ini berarti bahwa ekstraksi semakin baik jika S kecil dan n besar, dengan kata lain ekstraksi pada kondisi volume sama ekstraksi dilakukan berulang-ulang.

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

2.5. Spektrofotometri UV- Visibel (12)

Serapan molekul di daerah UV-Vis tergantung pada struktur elektronik dari molekul. Penyerapan sejumlah energi, menghasilkan percepatan elektron dalam orbital tingkat dasar ke orbital yang berenergi lebih tinggi pada keadaan tereksitasi. Spektrofotometer UV-Vis dibatasi pada senyawa terkonjugasi. Suatu keuntungan adalah selektifitas -

nya gugus yang khas dapat dikenal di dalam molekul dengan kerumitan yang bervariasi. Absorpsi cahaya mengakibatkan transisi elektronik, promosi elektron dari keadaan dasar ke keadaan tereksitasi.

Panjang gelombang UV-Vis tergantung pada mudahnya promosi elektron. Molekulmolekul yang memerlukan lebih banyak energi untuk promosi elektron akan menyerap pada
panjang gelombang yang lebih pendek. Molekul yang memerlukan energi lebih sedikit akan
menyerap pada panjang gelombag yang lebih panjang. Energi yang diserap dihasilkan dari
transisi elektron valensi didalam molekul. Transisi ini terdiri dari eksitasi elektron orbital
dasar ke orbital yang energinya lebih tinggi. Baik orbital σ maupun Π dibentuk dari
tumpang tindih dua orbital atom. Oleh karena itu masing-masing orbital molekul ini mempunyai suatu orbital σ^* atan Π^* antibonding yang terkait dengannya. Suatu orbital yang
mengandung n elektron tidak mempunyai suatu orbital antibonding. Transisi elektron mencakup promosi suatu elektron dari salah satu tiga tingkat dasar ke salah satu dari dua
keadaan eksitasi.

Prinsip dari suatu pita serapan adalah letak dan intensitasnya. Letak dari serapan berhubungan dengan panjang gelombang dari radiasi yang mempunyai energi sama dengan yang dibutuhkan oleh transisi elektronik. Intensitas dari serspan sebagian besar tergantung pada dua faktor yaitu interaksi antara dua energi pancaran dengan sistem elektronik serta perbedaan antara tingkat dasar dan tingkat tereksitasi. Serapan yang kuat timbul bila transisi disertai dengan perubahan besar didalam momen transisi. Serapan dengan harga $\epsilon_{maks} > 10^4$ adalah serapan tinggi, serapan intensitas rendah adalah $\epsilon_{maks} > 10^3$. Intensitas dari serapan dapat dinyatakan sebagai transmitans (T), yang dirumuskan dengan :

$$T = \frac{I}{I_0}$$

I adalah intensitas dari energi pancaran yang mengenai cuplikan

Io adalah intensitas pancaran yang keluar dari cuplikan

Rumusan intensitas serapan diturunkan dari hukum Lambert-Beer yang memantapkan hubungan antara transmisi dengan tebalnya cuplikan, dan konsentrasi dari bahan yang menyerap. Hubungan ini dapat dinyatakan sebagai berikut:

$$\log \frac{I_o}{I} = \text{kcb} = A$$

k adalah suatu tetapan khas dari bahan larutan

c adalah konsentrasi dari larutan

b adalah panjang jalur

A adalah absorbansi

Bila c dinyatakan dalam mol per liter, dan panjang jalur b dinyatakan dalam sentimeter, persamaan menjadi :

$$A = \epsilon c b$$

s diketahui sebagai absorptifitas molar. Bila c adalah konsentrasi larutan yang didefinisikan dalam g/liter, persamaan menjadi :

$$A = abc$$

dimana a adalah absorptifitas.