

REVIEW

METODE MEMBRAN CAIR UNTUK PEMISAHAN FENOL

Agung Abadi Kiswandono

Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Lampung Bandar Lampung, 35145

agung.abadi@unila.fmipa.ac.id

Artikel Info

Diterima
tanggal
17.06.2016

Disetujui
publikasi
tanggal
16.09.2016

Kata kunci :
BLM, Fenol,
Membran cair,
Polieugenol,
PIM

ABSTRAK

Beberapa penelitian tentang membran untuk transpor, baik logam berat maupun polutan organik misalnya fenol sudah banyak dilakukan. Pemisahan fenol dapat dilakukan dengan menggunakan membran cair yang mengandung polieugenol sebagai senyawa pembawa. Membran cair tersebut dapat digunakan karena keduanya, yakni fenol dan senyawa pembawa memiliki sisi aktif yang sama. Pemisahan fenol menggunakan membran cair dapat dilakukan dengan beberapa metode, yakni metode *bulk liquid membrane* (BLM), *supported liquid membrane* (SLM), *emulsion liquid membrane* (ELM) ataupun *polymer inclusion membrane* (PIM). Pada prakteknya, pemisahan fenol ini biasanya menggunakan sebuah *chamber* sebagai alat transpor yang memisahkan antara fase sumber dan fase penerima. Review ini membahas beberapa teknik pemisahan fenol, pemisahan fenol menggunakan membran cair, jenis-jenis membran cair dan interaksi fenol dengan senyawa polieugenol sebagai senyawa pembawa.

PENDAHULUAN

Fenol dikenal juga sebagai monohidroksibenzena merupakan kristal putih dengan titik leleh 40,85 °C dan titik didih 182 °C. Fenol larut dalam air pada temperatur kamar. Setiap 1 gram fenol larut dalam 15 mL air, larut dalam 12 mL benzena dan sangat larut dalam alkohol, kloroform, eter, gliserol dan karbon disulfida. Fenol merupakan asam lemah dengan pKa 9,98 (Cichy dan Szymanowski, 2002). Fenol adalah asam yang lebih kuat dari alkohol dan air, karena ion fenoksida dimantapkan oleh resonansi. Jika muatan negatif pada hidroksida atau alkoksida tetap tinggal pada atom oksigen, tetapi pada fenoksida muatan ini dapat didelokalisasi pada posisi-posisi orto dan para pada cincin benzena melalui resonansi. Pada rumah tangga, fenol digunakan sebagai zat pembersih, *deodorant* dan desinfektan (Goldfrank, 1990).

Fenol merupakan senyawa yang banyak digunakan pada berbagai bidang, sehingga fenol termasuk senyawa kimia yang diproduksi cukup besar. Pada skala rumah tangga, fenol digunakan

sebagai zat pembersih, *deodorant* dan desinfektan, pada skala laboratorium, fenol dapat digunakan sebagai bahan dasar untuk sintesis C-metil-4,10,16,22-tetrametoksikaliks(4)arena dengan menggunakan BF_3 -metanol sebagai katalis (Jumina dkk., 2005), sedangkan pada skala industri, fenol digunakan untuk pembuatan resin fenolik seperti resin fenol-formaldehid (Streckova dkk., 2012). Fenol juga digunakan dalam perusahaan herbisida, kresol, anilina dan alkilfenol, dalam farmasi obat, seperti salep, antiseptik, *lotion*, obat kumur, obat batuk, analgesik gosok serta beberapa industri yang lainnya. Fenol sebagian besar digunakan untuk pembuatan resin fenolik seperti resin fenol-formaldehid. Resin ini digunakan untuk bahan perekat di industri *plywood*, industri kontruksi, dan otomotif. Fenol juga digunakan dalam perusahaan herbisida, kresol, anilina dan alkilfenol, dalam farmasi obat, seperti salep, antiseptik, *lotion*, obat kumur, obat batuk, analgesik gosok serta beberapa industri yang lainnya.

Senyawa fenol bersifat korosif, beracun dan karsinogenik. Fenol sangat berbahaya bagi organisme dan kesehatan manusia pada konsentrasi rendah (5–25 mg/L). Senyawa ini dapat mengakibatkan kerusakan hati, ginjal, penurunan tekanan darah, pelemahan detak jantung hingga kematian (Alva dan Peyton, 2003), oleh karena itu fenol digolongkan sebagai bahan beracun dan berbahaya (B3). Badan Perlindungan Lingkungan USA (*United State Environment Protected Agent*, US-EPA) memasukkan fenol dalam daftar prioritas senyawa toksik pencemar daerah perairan (Mortaheb dkk., 2008).

Pemakaian fenol yang amat luas ini mempunyai potensi untuk terbuang ke lingkungan air sebagai polutan organik. Kehadiran fenol di dalam lingkungan air dapat menyebabkan masalah yang serius, karena beberapa senyawa turunan fenol yang juga berbahaya dapat terbentuk dengan hadirnya senyawa fenol di lingkungan. Contohnya, senyawa klorofenol dapat terbentuk antara fenol dan klorin, diantaranya 2,4-diklorofenol, 2,6-diklorofenol. Senyawa-senyawa turunan fenol dapat menyebabkan bau dan rasa dalam air dan senyawa 2,4,6-triklorofenol merupakan senyawa karsinogenik. Sehubungan dengan efek berbahaya dari kontaminan senyawa-senyawa organik tersebut, berbagai metode telah digunakan untuk meminimalkan polutan fenol atau mengambil kembali fenol dari limbah. Proses konvensional untuk ekstraksi fenol dari air limbah industri diantaranya adalah ekstraksi, adsorpsi pada karbon aktif, bakteri dan oksidasi kimia, teknik elektrokimia, iradiasi, dan menggunakan mikroorganisme (Li dkk., 2009, Viraraghavan dan Alfaro, 1998, Li dan Lee, 1997).

TEKNIK PEMISAHAN FENOL

Penelitian dengan beberapa metode telah dilakukan dalam rangka mencari solusi mengatasi limbah fenol, salah satu metode tersebut adalah adsorpsi. Li dkk. (2009) telah melakukan adsorpsi fenol menggunakan adsorben kitosan tersambung silang polimer β -siklodekstrin. Moraitopoulos dkk. (2009) juga melakukan adsorpsi fenol dengan menggunakan karbon aktif komersil dengan sistem *semi-batch* dan kontinyu menggunakan *reflux*. Molva (2004) memisahkan fenol dari air limbah menggunakan batubara muda (*lignitic coals*). Hasil penelitiannya diperoleh kemampuan adsorpsi sebesar 43% - 60%. Moraitopoulos dkk. (2009) juga melakukan adsorpsi fenol dengan menggunakan karbon aktif komersil dengan sistem *semi-batch* dan kontinyu menggunakan *reflux*, hasilnya adalah setelah satu jam sistem kontinyu lebih baik dibandingkan sistem *semi-batch*. Viraraghavan dan Alfaro (1998) memisahkan fenol menggunakan tanah gambut, abu terbang dan bentonite. Selanjutnya Banat dkk. (2000) memisahkan fenol menggunakan bentonite dan Uddin (2007) menggunakan abu enceng gondok.

Teknik lain untuk pemisahan fenol, yaitu ekstraksi padat-cair yang telah dilakukan oleh Li dan Lee (1997). Terdapat dua mekanisme dalam penelitian ini, yaitu penukar ion dan interaksi hidrofob, sedang Wirawan (2001) melakukan penentuan fenol dengan ekstraksi padat-cair menggunakan *extrelut 3* sehingga didapatkan adsorpsi maksimum sebesar 0,05486 mg per gram adsorben dihitung dengan persamaan Langmuir. Penghilangan fenol dari air juga dipelajari dengan teknik ozon dan dikatalitik *ozonation* dengan titanium oksida. Efisiensi degradasi katalitik fenol dipelajari pada interval pH 3–9,5 kemudian dianalisis menggunakan spektrofotometer UV-Vis dan HPLC (*high-performance liquid chromatography*). Katalitik *ozonation* lebih efektif daripada katalitik sederhana dan efek terbaik diperoleh pada pH 6 (Mozhdehvare dkk., 2009).

Metode fotokatalisis menggunakan TiO_2 telah dilakukan oleh Desrosiers, dkk. (2006) dan Zainuddin dkk. (2008). Fotokatalisis adalah salah satu teknologi untuk mengoksidasi senyawa organik fenol yang ada di aliran limbah tanpa meninggalkan residu. Dalam studi ini, peneliti menggunakan adsorben berbasis fotokatalisis TiO_2 dan dalam suatu reaktor semikonduktor fotokatalisis dengan sistem *batch*.

Stanisavljević dan Nidic (2004) mengemukakan bahwa metode-metode tersebut di atas mempunyai kekurangan, seperti biaya operasional yang tinggi, pembentukan produk samping yang berbahaya, efisiensi dan konsentrasi terbatas untuk metode tertentu dan tidak ekonomis

karena membutuhkan bahan, biaya dan energi yang besar (Sun dkk., 2007). Salah satu metode yang ramah lingkungan untuk *recovery* atau mengambil fenol kembali dari lingkungan adalah menggunakan teknologi membran. Kusumastuti (2006) menyatakan bahwa hasil pemisahan menggunakan membran lebih ekonomis dibanding metode ekstraksi cair-cair, karena untuk mengolah 2800 m³/hari umpan (fenol) dengan konsentrasi awal 20000 ppm dibutuhkan biaya modal sebesar US\$ 2,1 juta dan biaya produksi per 1000 galon bisa mencapai US\$ 5,9.

PEMISAHAN FENOL MENGGUNAKAN MEMBRAN CAIR

Berdasarkan struktur dan prinsip pemisahan, membran dapat dibedakan menjadi 3 jenis yaitu membran berpori (*porous membrane*), membran tidak berpori (*non porous membrane*) dan membran cair (*liquid/carrier membrane*) (Mulder, 1996). Prinsip membran berpori adalah didasarkan pada perbedaan ukuran partikel dengan ukuran pori membran, ukuran pori membran mempunyai peranan penting dalam pemisahan dengan menggunakan membran berpori, membran dengan jenis ini biasanya digunakan untuk mikrofiltrasi (melewarkan air, menahan mikroba) dan ultrafiltrasi (melewarkan air menahan garam mineral).

Pada membran tidak berpori, prinsip pemisahan didasarkan pada perbedaan kelarutan dan kemampuan untuk difusi. Sifat intrinsik polimer membran akan mempengaruhi tingkat selektifitas dan permeabilitas membran. Penggunaan membran jenis ini banyak diaplikasikan untuk gas, pervaporasi, dan dialisis. Pada membran cair prinsip pemisahan tidak ditentukan oleh membran itu sendiri, tetapi oleh sifat molekul pembawa spesifik. Molekul pembawa (*carrier*) berada tetap di dalam membran dan dapat bergerak jika dilarutkan dalam cairan. *Carrier* juga harus menunjukkan afinitas yang sangat spesifik terhadap satu komponen pada fase umpan sehingga diperoleh selektifitas yang tinggi. Selain itu *permselectivity* komponen sangat tergantung pada spesifikasi bahan pembawa tersebut. Komponen yang dapat dipisahkan dapat berupa gas atau cair, ionik atau non ionik (Mulder, 1996).

Baker (2000) menyebutkan bahwa senyawa *carrier* berinteraksi dan membantu transpor suatu komponen pada fase sumber melewati membran menuju fase pelucut. Pada transpor membran terfasilitasi, membran cair yang mengandung senyawa *carrier* memiliki interaksi kimia dengan senyawa yang akan ditranspor. Transpor terfasilitasi senyawa *carrier* biasanya melibatkan membran cair sehingga disebut transpor membran cair. Transpor melalui membran cair

terinspirasi dari sistem alami yaitu kemampuan untuk memompa ion secara selektif melewati membran biologis. Pada sistem membran cair yang berupa fase organik dapat memisahkan dua fase larutan berair yaitu antara fase sumber dengan fase pelucut (Pellegrino dkk., 1990).

Pemisahan dengan teknologi membran memungkinkan pemisahan senyawa target menggunakan lapis tipis membran polimer dalam larutan organik. Membran ini berfungsi sebagai perantara pemisahan fase umpan yang berisi senyawa kimia yang akan dipisahkan dan fase penerima. Keunggulan metode ini bila dibandingkan dengan ekstraksi cair-cair adalah penggunaan bahan organik yang minimal dan ekstraktan yang spesifik, sehingga limbah yang dihasilkan juga sangat sedikit sehingga lingkungan terhindar dari kontaminasi polutan.

Membran cair yang dipakai dalam penelitian Garea dkk. (1983), Cichy dan Szymanowski (2002) dapat memisahkan senyawa fenol dengan metode *supported liquid membrane* (SLM) menggunakan campuran kerosin dan *cyanex* 923, sedangkan hasil eksperimen Kusumastuti (2007) menunjukkan bahwa *recovery* fenol dari air limbah menggunakan membran cair kerosen dan fase pelucut NaOH 0,1 M dengan metode *emulsion liquid membrane* (ELM) adalah lebih dari 90%. Kemudian Park dkk. (2006) memisahkan fenol dan turunan fenol dengan konsentrasi tinggi (1000 ppm) menggunakan teknik ELM. Pemisahan fenol dan turunannya ini dipengaruhi oleh pH fase eksternal (fenol dan turunannya), surfaktan, penambahan konsentrasi polimer *poliisobutilene* (PIB), volume fraksi eksternal dan kecepatan agitasi. Mortaheb dkk. (2008) telah mempelajari jenis surfaktan baru untuk memisahkan fenol menggunakan membran cair. Surfaktan yang dipakai adalah polimina. Hasil penelitian menunjukkan stabilitas dan kinerja yang lebih baik dalam proses pemisahan fenol dibandingkan dengan menggunakan span 80. Beberapa parameter yang dipelajari adalah konsentrasi *emulsifier*, konsentrasi NaOH, jenis pelarut dan konsentrasi *stabilizer*.

Menurut Feraz dkk. (2007) mekanisme transpor senyawa melewati membran cair dibagi menjadi beberapa tahap :

1. Penyerapan pada permukaan fase sumber
2. Terjadinya reaksi kompleks dengan senyawa pembawa (*carrier*)
3. Difusi antara senyawa target atau kompleks senyawa target dengan pembawa melewati membran cair
4. Penguraian kompleks pembawa pada permukaan fase pelucut
5. Pelepasan senyawa target

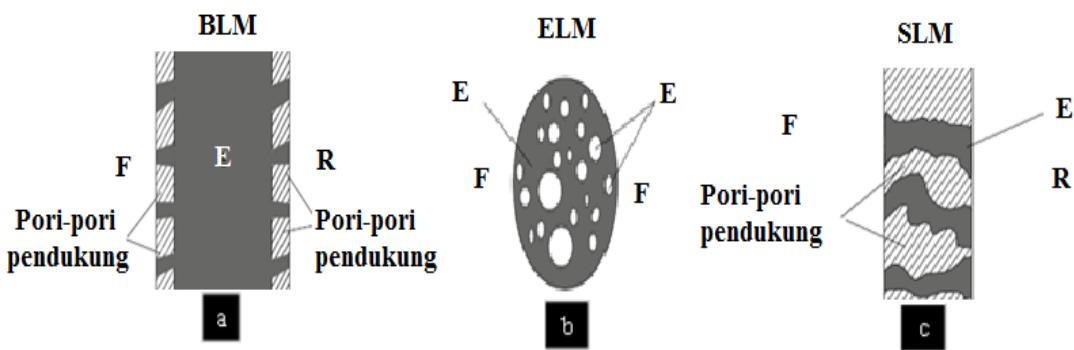
Proses keseluruhan dari transpor membran meliputi 2 tahap yaitu transfer senyawa target melewati 2 permukaan yaitu permukaan fase sumber dan permukaan senyawa pembawa dan difusi melewati membran. Tahap pertama, senyawa target yang telah berdifusi pada fase sumber bereaksi dengan senyawa pembawa (*carrier*) membentuk kompleks yang selanjutnya akan ditranspor melewati membran cair menuju fase pelucut atau larutan penerima. Selanjutnya kompleks antara senyawa target dan senyawa pembawa terpisah dan senyawa target terlepas menuju fase pelucut atau larutan penerima, sehingga reaksi ini dapat terjadi secara terus menerus (Nghiem dkk., 2006).

JENIS MEMBRAN CAIR

Membran cair mempunyai lapisan membran berupa cairan. Cairan ini dapat dipakai sebagai membran dengan beberapa syarat, yaitu: (1) tidak larut dalam fase umpan, (2) dapat larut dalam fase membran, (3) harus dapat berikatan dengan analit (komponen zat) dan dapat dilepaskan kembali, dan (4) harus dapat melepaskan kembali analit ke fase penerima. Mulder (1996) membagi membran menjadi tiga jenis berdasarkan pada struktur dan prinsip pemisahannya antara lain adalah membran berpori, membran tidak berpori, dan membran cair. Beberapa peneliti mengklasifikasikan membran cair menjadi lima tipe, yaitu membran cair ruah (BLM, *Bulk Liquid Membrane*), membran cair emulsi (ELM, *Emulsion Liquid Membrane*), membran cair berpendukung (SLM, *Supported Liquid Membrane*), membran cair terisi (CLM) dan *electrostatic pseudo liquid membrane* (ESPLIM). Yang dkk. (2003) menyebutkan ada 3 jenis membran, yakni membran cair ruah (*bulk liquid membrane*, BLM), membran cair berpendukung (*supported liquid membrane*, SLM) dan membran cair berisi (*contained liquid membrane*, CLM) sedangkan Wang, dkk. (2000) menyebutkan ada 4 jenis membran cair yaitu membran cair emulsi (*emulsion liquid membrane*, ELM), membran cair berpendukung gel (*gelled supported liquid membrane*, GSLM), membran cair polimer (*polymer liquid membrane*, PLM), *bulk liquid membrane*, dan *supported liquid membrane*.

Proses membran cair merupakan penggabungan tahap ekstraksi cair-cair dengan tahap penerimaan dalam satu kali proses yang berkelanjutan. Senyawa yang terekstraksi merupakan larutan yang larut dalam air, stagnan atau mengalir di antara dua larutan air yang berada di fase sumber dan fase penerima. Fase sumber dan penerima merupakan larutan cair dan fase membran merupakan larutan organik, akan tetapi sistem yang berkebalikan juga pernah dilakukan. Polimer

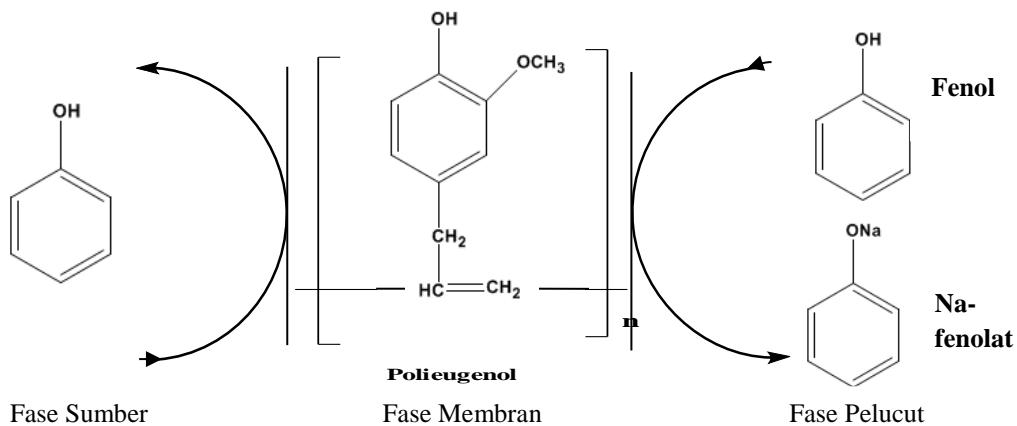
atau membran pendukung berpori dapat juga digunakan sebagai pembawa (sebagaimana yang digunakan dalam SLM) atau penghalang (dalam BLM) atau tidak digunakan, sebagaimana dalam sistem ELM dan BLM berlapis. Perbedaan ketiga jenis membran ini terlihat pada Gambar 1. Membran cair ruah biasanya terdiri dari fase sumber dan fase penerima yang dipisahkan oleh fase organik yang tidak dapat bercampur dengan keduanya dalam suatu pipa U. Sistem BLM biasanya digunakan untuk mempelajari sifat transpor senyawa dengan luas permukaan yang kecil. Oleh karena itu, penggunaan BLM hanya terbatas pada skala laboratorium. Hal ini diperkuat oleh pernyataan Gardner dkk. (2006) yang meninjau dari aspek ekonomis, bahwa BLM tidak dapat digunakan dalam skala industri.



Gambar 1. Tiga tipe dari membran cair, yaitu (a) BLM, (b) ELM dan (c) SLM.
(F : fase sumber, R : fase penerima dan E : fase membran) (Kislik, 2010)

TRANSPOR FENOL MELALUI MEMBRAN CAIR

Transpor solut melalui membran terjadi melalui mekanisme transpor akibat gradien konsentrasi (perbedaan konsentrasi) solut pada fase internal dan fase kontinu. Transpor balik solut ke fase kontinu dicegah dengan menambahkan *striping agent* ke dalam fase internal. *Striping agent* bekerja mengkonversi solut menjadi senyawa turunannya dan menjebak senyawa tersebut dalam fase internal sehingga tidak kembali ke fase kontinu (Mortaheb dkk., 2008). Laju transpor dapat dipertahankan karena masih terjadi gradien konsentrasi antara fase diam dan fase gerak.



Gambar 2. Skema transpor fenol menggunakan membran cair (Kiswandono, 2010)

Transpor senyawa fenol ditentukan oleh suatu mekanisme siklis yang melibatkan pembentukan kompleks pada fase sumber dengan membran dan pelepasan pada fase pelucut. Daya penggerak itu adalah perbedaan konsentrasi proton (pH) antara kedua fase (Canet dan Seta, 2001). Transpor senyawa fenol terjadi karena perbedaan kondisi dari dua fase yaitu fase donor yang mempunyai sifat keasaman lemah dan fase akseptor (pelucut) yang mempunyai sifat basa. Skema transpor yang terjadi pada pemisahan fenol disajikan pada Gambar 2.

Laju transfer massa bergantung pada gaya dorong akibat perbedaan konsentrasi solut, diffusivitas solut, dan permeabilitas membran. Kemampuan solut melewati fase membran dapat ditingkatkan dengan menambahkan *carrier agent* (senyawa yang dapat berikatan khusus dengan solut) (Frankenfeld dan Li, 1987). Pelarut organik yang dipakai dalam sistem transpor membran yaitu kloroform, toluena, xilene, diklorometana, ataupun oktanol dan yang paling umum digunakan adalah kloroform. Fase akseptor untuk transpor fenol biasanya pada kondisi pH basa, yaitu dengan menggunakan NaOH. Pemisahan fenol yang selektif dan optimal dapat dicapai dengan mengoptimasi faktor-faktor yang mempengaruhinya seperti pH fase sumber, konsentrasi fase pelucut, waktu transpor dan konsentrasi membran.

PEMISAHAN FENOL BERBASIS TURUNAN POLIEUGENOL

Beberapa turunan polieugenol telah disintesis oleh beberapa peneliti lain dan diaplikasikan sebagai senyawa *carrier*. Harwati (2002) dan Harimu dkk. (2009) telah melakukan sintesis polieugenilosiaset dan telah diaplikasikan sebagai senyawa *carrier* dan ekstraksi ion logam. Polieugenol dapat diaplikasikan sebagai senyawa *carrier* untuk pemisahan atau *recovery* senyawa logam maupun senyawa organik sederhana. Kartikawati (2007) dan Ulumuddin (2009) menggunakan polieugenol sebagai senyawa *carrier* dalam pemisahan logam dengan metode membran cair ruah (*Bulk Liquid Membrane*, BLM). Kiswandono dkk. (2012), Kiswandono dkk. (2013), Kiswandono dkk. (2014) telah menggunakan polieugenol sebagai senyawa *carrier* untuk transpor senyawa organik sederhana fenol, selanjutnya dan Dewi (2010) juga menggunakan polieugenol sebagai senyawa *carrier* untuk transpor senyawa etanol dengan metode BLM. Prinsip pemisahan pada membran cair tidak ditentukan oleh membran itu sendiri, tetapi oleh sifat molekul pembawa spesifik. Molekul pembawa (*carrier*) tetap berada di dalam membran dan dapat bergerak jika dilarutkan dalam cairan. Senyawa *carrier* juga harus menunjukkan afinitas yang sangat spesifik terhadap satu komponen pada fasa umpan sehingga diperoleh selektifitas yang tinggi. Selain itu *permiselectivity* komponen sangat tergantung pada spesifikasi bahan pembawa tersebut. Komponen yang dapat dipisahkan dapat berupa gas atau cair, ionik atau non ionik.

Senyawa *carrier* berinteraksi dan dapat membantu transpor suatu komponen pada fasa sumber melewati membran menuju fasa pelucut. Pada transpor membran terfasilitasi, membran cair yang mengandung senyawa *carrier* memiliki interaksi kimia dengan senyawa yang akan ditranspor. Transpor melalui membran cair terinspirasi dari sistem alami yaitu kemampuan untuk memompa ion secara selektif melewati membran biologis. Pada sistem membran cair yang berupa fase organik dapat memisahkan dua fase larutan berair yaitu antara fase sumber dengan fase pelucut.

Finch (1996) menjelaskan, bahwa interaksi antara polimer dengan senyawa target dibedakan menjadi beberapa tipe, antara lain sebagai berikut:

1. Ikatan hidrogen

Ikatan ini terjadi antara atom yang parsial positif dari satu molekul ditarik oleh pasangan elektron menyendiri dari atom suatu molekul lain yang elektronegatif. Senyawa yang khas mengandung ikatan hidrogen adalah NH, OH dan FH.

2. Interaksi hidrofobik

Interaksi ini terjadi antara rantai polimer yang memiliki permukaan hidrofobik.

3. Interaksi elektrostatik

Interaksi ini terjadi pada polielektrolit baik itu polimer anionik maupun polimer kationik yang mampu mengikat senyawa dengan muatan yang berbeda. Interaksi antara keduanya membentuk gaya tarik elektrostatik.

4. Ikatan ion

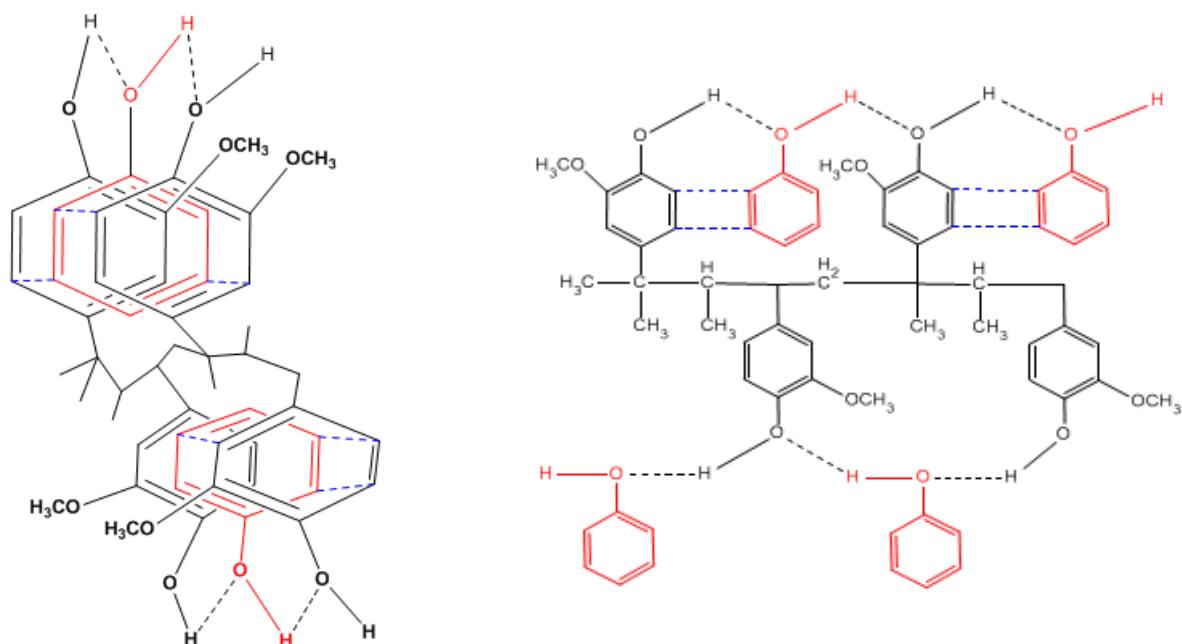
Hal ini dimungkinkan ketika polielektrolit berada pada permukaan yang memiliki muatan yang sama seperti muatan polimer tersebut. misalnya polimer anionik berada pada permukaan negatif dengan keberadaan ion yang sesuai. Misalnya ion kalsium dapat berinteraksi dengan poliakrilamid yang terhidrolisis menjadi partikel yang bermuatan negatif.

Atom hidrogen dari suatu molekul yang bersifat parsial positif dapat ditarik oleh pasangan elektron menyendiri dari atom suatu molekul lain yang bersifat elektronegatif. Tarikan ini disebut ikatan hidrogen (Fessenden dan Fessenden, 1990). Ikatan hidrogen dapat terjadi antara atom H dengan atom yang memiliki elektronegatifitas yang tinggi seperti atom N, O, dan F sehingga membentuk ikatan -NH, -OH, dan -FH.

Satu pendekatan untuk menerangkan konsep terhadap interaksi antara fenol dan polieugenol adalah melalui ikatan hidrogen dan interaksi π (gambar 3). Atom H pada gugus -OH senyawa fenol dapat membentuk interaksi yaitu berikatan hidrogen dengan atom O pada gugus -OH dari polieugenol. Ikatan hidrogen yang terbentuk merupakan ikatan hidrogen intramolekuler. Ikatan hidrogen yang terbentuk bersifat relatif lemah. Akan tetapi, ikatan hidrogen yang terbentuk adalah ikatan hidrogen antara polieugenol dan fenol yang merupakan molekul besar. Semua molekul tersebut berinteraksi dan dapat membentuk sejumlah besar ikatan hidrogen sehingga meningkatkan kekuatan ikatan hidrogennya (Fessenden dan Fessenden, 1990).

Fenol dan polieugenol adalah dua senyawa yang sama-sama memiliki gugus -OH, sehingga dimungkinkan interaksi yang terjadi dikarenakan terbentuknya ikatan hidrogen antara ke dua gugus -OH tersebut, sehingga semua molekul fenol dan polieugenol bersama-sama membentuk sejumlah besar ikatan hidrogen. Meskipun ikatan hidrogen tunggal sendiri adalah

lemah (Fesenden dan Fesenden, 1990), tetapi kombinasi elektron dari kedua molekul menyebabkan terjadinya ikatan hidrogen yang cukup kuat, sehingga dalam spektra inframerah dapat memberikan kekhasan pada fenol-polieugenol dibandingkan inframerah fenol maupun polieugenolnya sendiri. Polieugenol dan fenol juga sama-sama mempunyai cincin benzena, sehingga dimungkinkan keduanya membentuk interaksi dengan interaksi π . Suatu polimer yang mempunyai kemampuan untuk membentuk interaksi π dengan senyawa lain akan membentuk suatu interaksi yang lebih stabil. Polieugenol dapat membentuk interaksi π karena mempunyai dua atau lebih cincin benzena, sehingga dimungkinkan fenol dan polieugenol juga dapat berinteraksi karena adanya ikatan π .



Gambar 3. Prediksi interaksi antara polieugenol dan fenol karena adanya ikatan hidrogen dan interaksi π (Kiswandono, 2010)

Ikatan π adalah orbital molekul bercuping dua yang mengandung sepasang elektron dan mempunyai simpul pada kedudukan ikatan sigma. Hanya terdapat satu bidang simpul dari orbital yang melewati dua inti atom. Ikatan π biasanya lebih lemah dari ikatan sigma karena rapatan elektronnya lebih jauh dari inti atom yang bermuatan positif, sehingga memerlukan lebih banyak

energi. Pada sudut pandang mekanika kuantum, kelemahan ikatan ini dijelaskan oleh ketumpangtindihan yang sangat sedikit di antara orbital p oleh karena orientasinya yang paralel. Walaupun ikatan π lebih lemah dari ikatan sigma, tetapi ikatan π seringkali merupakan komponen dari ikatan rangkap bersamaan dengan ikatan sigma. Kombinasi dari ikatan sigma dan π lebih kuat dari ikatan π dan sigma yang berdiri sendiri.

Ikatan π dihasilkan dari tumpang tindih orbital-orbital. Ikatan π memiliki sifat yang lebih baur dari pada ikatan sigma. Elektron-elektron pada ikatan π kadang kala dirujuk sebagai elektron π . Fragmen molekul yang dihubungkan dengan ikatan π tidak dapat diputar tanpa memutuskan ikatan π tersebut, karena perputaran akan merusak orientasi paralel dari orbital-orbital p yang membentuk ikatan π . Benzena dengan struktur Kekulé mempunyai sistem yang sempurna dengan ikatan tunggal dan ikatan rangkap dua yang berselang-seling di seluruh bagian molekul. Konjugasi ini memberikan sistem π yang terdelokalisasi. Delokalisasi juga dapat meluas di luar ikatan π , yang melibatkan pasangan elektron bebas seperti pada atom oksigen, misalnya pada fenol. Ikatan tunggal dan ikatan rangkap dua berselang-seling sepanjang cincin benzena. Konjugasi ini menyebabkan sistem delokalisasi elektron seperti dalam benzena, tetapi delokalisasi tidak terhenti pada cincin saja. Delokalisasi meluas ke atom oksigen, karena ada satu pasangan elektron bebas pada atom oksigen. Satu pasangan elektron bebas dari oksigen bertumpang-tindih dengan elektron cincin (Fessenden dan Fessenden, 1990).

DAFTAR PUSTAKA

- Alva, V.A., and Peyton, B.M., 2003, Phenol and Catechol Biodegradation by the Haloalkaliphile Halomonas Campialis: Influence of pH and Salinity, *Environ. Sci. Technol.*, 37(19), 4397-4402.
- Baker, R.W., 2000, *Membrane Technology and Application*, Mc Graw-Hill, New York.
- Banat, F.A., Al-Bashir, B., Al-Asheh, S., and Hayajneh, O., 2000, Adsorption of Phenol by Bentonite, *Environ. Pollut.*, 107, 391-398.
- Canet, L., and Seta, P., 2001, Extraction and Separation of Metal Cation in Solution by Supported Liquid Membrane Using Lasalocid a as Carrier, *Pure. Appl. Chem.*, 73, 2039-2046.
- Cichy, W., and Szymanowski, J., 2002, Recovery of Phenol from Aqueous Streams in Hollow Fiber Modules, *Environ. Sci. Technol.*, 36(9), 2088-2093.
- Desrosiers, K., Ingraham, W., and Mate, V.A., 2006, TiO₂ Photocatalysis for Organics, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 4(1), 19-25.

- Dewi, T.K., 2010, Studi Transpor Etanol Melewati Membran Cair Polieugenol, Tesis, Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Feraz, H.C., Duarte, L.T., Alves, M.D., Habert, A.C., dan Borges, C.P., 2007, Recent Achievements in Facilitated Transport Membrane For Separation Processes, *Braz. J. Chem. Eng.*, 24(1).
- Fessenden, R.J., dan Fessenden, J.S., 1990, *Kimia Organik jilid 1 edisi 3, Alih bahasa A.H., Pudjaatmaka*, Erlangga, Jakarta.
- Frankenfeld, J.W., and Li, N.N., 1987, *Recent Advances in Liquid Membrane Technology, Handbook of Separation Process Technology*, 840-861, John Wiley and Sons Inc., United States of America.
- Gardner, J.S., Peterson, Q.P., Walker, J.O., Jensen, B.D., Adhikary, B., Harrison, R.G., dan Lamb, J.D., 2005, Anion Transport Trough Polymer Inclusion Membranes Facilitated by Transition Metal Containing Carriers, *J. Membr. Sci.*, 277, 165–167.
- Garea, A., Urtiaga, A.M., Ortiz, M.I., Alonso, A.I., and Irabien, J.A., 1983, Phenol Recovery with SLM Using Cyanex 923, *Chem. Eng. Comm.*, 120, 85–97.
- Goldfrank, LR., 1990, *Toxicologic Emergencies*, 4th edition, Prentice-Hall International Inc., New York.
- Harimu, L., Matsjeh, S., Siswanta, D., dan Santosa, S.J., 2009, Sintesis Polieugenil Oksiasetat Sebagai Pengembangan untuk Pemisahan Ion Logam Berat Fe (III), Cr(III), Cu(II), Ni(II), Co(II) dan Pb(II) Menggunakan Metode Ekstraksi Pelarut, *Indo. J. Chem.*, 9(2), 261-266.
- Harwati, T.U., 2002, Sintesis Asam Poli(Eugenil oksiasetat) dan Studi Selektivitasnya terhadap Cu(II) dalam Transpor Membran Cair Kloroform, Tesis Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Jumina, Triwulandari, E., dan Anwar, C., 2005, Synthesis of C-methyl-4-10-16-22-Tetramethoxycalix[4]Arena, *Indo. J. Chem.*, 5(1), 58-65.
- Kartikawati, N.G., 2007, Pemisahan Logam Berat Dengan Polieugenol Sebagai Carrier Menggunakan Teknik BLM (Bulk Liquid Membrane), Skripsi, Jurusan Kimia FMIPA UNDIP.
- Kislik, V.S., 2010, *Liquid Membranes: Principles and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment*, Elsevier, Inggris
- Kiswandono, A.A., 2010, *Studi Transpor Fenol dengan Menggunakan Membran Cair Polieugenol*, Tesis, Jurusan Kimia Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Kiswandono, A.A., Santosa, S.J., Siswanta, D., dan Aprilita, N.H., 2012, Preparation of Copoly(Eugenol-DVB) as Membrane Carrier for Transport Phenol by Inclusion Polymer Membrane (PIM), *Indo. J. Chem.*, 12(2), 105-112.

- Kiswandono, A.A., Santosa, S.J., Siswanta, D., dan Aprilita, N.H., 2013, Extending the Life Time of Polymer Inclusion Membrane Containing Copoly(Eugenol-DVB) as Carrier for Phenol Transport, *Indo. J. Chem.*, 13(3), 254-261.
- Kiswandono, A.A., Siswanta, D., dan Aprilita, N.H., Santosa, S.J., 2014, The Capability of Copoly(Eugenol-Divinylbenzene), Co-EDVB as a Carrier of Phenol Transport with Polymer Inclusion Membrane (PIM), *Journal of Environmentally Friendly Processes*, 2(2), 57-68.
- Kusumastuti, A., 2007, *Pemulihan Fenol Dari Air Limbah Dengan Membran Cair Emulsi (Abstrak)*, Tesis Magister Teknik kimia, Master Theses, <http://tf.lib.itb.ac.id/gdl.php?mod=browse&op=read&id=jbptitbpp-gdl-adhikusuma-25021>, download selasa 20 Jan. 2009 jam 15.25.
- Li, J.M., Meng, X.G., Hu, C.W., Du, J., 2009, Adsorption of phenol, p-chlorophenol and p-nitrophenol onto functional chitosan, *Biore sour. Technol.*, 100, 1168-1173.
- Li, N., and Lee, H.K., 1997, Trace Enrichment of Phenolic Compounds From Aqueous Samples by Dynamic Ion-Exchanger Soli-Phase Extraction, *Anal. Chem.*, 69, 5193-5199.
- Molva, M., 2004, *Removal of Phenol from Industrial Wastewaters Using Lignitic Coals*, Thesis, Izmir Institute of Technology Izmir, Turkey.
- Moraitopoulos, I., Ioannou, Z., and Simitzis, J., 2009, Adsorption of Phenol, 3-Nitrophenol and Dyes from Aqueous Solutions Onto an Activated Carbon Column Under Semi-batch and Continuous Operation, *World Academy of Science, Eng. Techno.*, 58, 218-221.
- Mortaheb, H.R., Amini, M.H., Sadeghian, F., Mokhtarani, B., and Daneshyar, H., 2008, Study on a New Surfactant for Removal of Phenol from Wastewater by Emulsion Liquid Membrane. *J. Hazard. Mater.*, 160, 582-588.
- Mozhdehvari, H., Tabatabaei, SM., and Tajkhalili, A., 2009, Catalytic Ozonation of Phenol Occurring in Power Plants Oily, *Waste Water 24th International Power System Conference*.
- Mulder, M., 1996, *Basic Principles of Membrans Technology*, 2nd edition, Kluwer Academic Publisher, The Nederlands.
- Nghiem, L.D., Mornane, P., Potter, I.D., Perera, J.M., Cattrall, R.W., and Kolev, S.D., 2006, Extraction and Transport of Metal Ions and Small Organic Compounds Using Polymer Inclusion Membranes (PIMs): Review, *J. Membr. Sci.*, 281, 7-41.
- Park, Y., Skelland, A.H.P., Forney, L.J., and Kim, J.H., 2006, Removal of Phenol and Substituted Phenols by Newly Developed Emulsion Liquid Membrane Process, *Water Res.*, 40, 1763-1772.
- Pellegrino, J.J., and Noble, R.D., 1990, Enhanced Transport and Liquid Membranes in Bioseparations, *Tibtechnology*, 8, 216.
- Stanisavljević, M., and Nidic, L., 2004, Removal Of Phenol from Industrial Wastewaters by Horseradish (*Cochlearia armoracia* L) Peroxidase, *Working and Living Environmental Protection* 2(4), 345 – 349.

- Strečková, M., Sopčák, T., Medvecký, L., Bureš, R., Fáberová, M., Batko, Briančin, J., 2012. Preparation, chemical and mechanical properties of microcomposite materials based on Fe powder and phenol-formaldehyde resin. *Chemical Engineering Journal*. 180, 343–353.
- Sun, H., Hankins, N.P., Azzopardi, B.J., Hilal, N., and Almeida, C.A.P., 2008, A Pilot-plant Study of the Adsorptive Micellar Flocculation Process: Optimum Design and Operation, *Puri. Technol.*, 62(2), 273-280.
- Uddin, M.T., Islam, M.S., and Abedin, M.Z., 2007, Adsorption of Phenol from Aqueous Solution by Water Hyacinth Ash, *ARPN J. Eng. App. Sci.*, 2(2), 11-17.
- Ulumuddin, I., Djunaidi, M.C., dan Khabibi, 2009, Pemisahan Kation Cu²⁺, Cd²⁺ dan Cr³⁺ Menggunakan Senyawa Carrier Poli(Metil Tiazol Etil Eugenoksi Asetat) Hasil Sintesis dengan Teknik BLM (Bulk Liquid Membrane), Kimia Analitik Jurusan Kimia Universitas Diponegoro Semarang
- Viraraghavan, T., and Flor de Maria Alfaro, F.D.M., 1998, Adsorption of Phenol from Wastewater by Peat, Fly Ash and Bentonite, *J. Hazard. Mater.*, 57, 59-70.
- Wang, L., Paimin, R., Cattrall, R.W., Shen, W., dan Kolev, S.D., 2000, The Extraction of Cadmium (Cd) and Copper (Cu) from Hydrochloric Acid Solutions Using an Aliquat 336/PVC Membrane, *J. Membr. Sci.*, 176, 105 –111.
- Wirawan, T., 2001, *Ekstraksi Fenol dari Sampel Air Menggunakan Extrelut 3*, Tesis Kimia Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Yang, X.J., Fane A.G., dan Fell, C.J.D, 2003, Instability Mechanisms of Supported Liquid Membrane Processes for Metal Separations: Permeability, Stability, and Selectivity, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42, 392 – 403.
- Zainuddin, N.F., Abdullah, A.Z., and Mohamed, A.R., 2008, Development of Supported TiO₂ Photocatalyst Based Adsorbent for Photocatalytic Degradation of Phenol, *International Conference on Environment 2008* (ICENV 2008).