



Fotodegradasi Fenol dengan Katalis Titanium Oksida dan Titanium Silikat Mesopori-Mesostruktur

Phenol photodegradation using Titanium Oxide Catalysts and Titanium Silicate Mesoporous - Mesostructure

HARI SUTRISNO¹*, RETNO ARIANINGRUM¹, ARISWAN²

¹ Jurusan Pendidikan Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Yogyakarta 55281.

² Jurusan Pendidikan Fisika, FMIPA, Universitas Negeri Yogyakarta 55281.

Diterima: 13 Mei 2006. Disetujui: 18 Agustus 2006.

ABSTRACT

The objective of this research is to study the fotodegradation of phenol by titanium dioxide and titanium silicate mesoporous-mesostructure accelerated by hydrogen peroxide (H₂O₂). Photodegradations were carried out in stirred slurries of mesoporous-mesostructure titanium dioxide and titanium silicate: 0.15 g TiO₂-layered macrostructure, 0.35 g TiO₂/MCM-41 and 0,5 g Ti-MCM-41 in deionized water respectively. Phenol solution (0,5 g/L) was illuminated by 160 W from mercury lamp at times various: 20, 40, 60 and 80 minute. The results show that TiO₂-layered mesostructure followed by TiO₂/MCM-41 are the two most active photocatalyst, while Ti-MCM-41 is not active photocatalyst. Organic substances produced from phenol fotodegradation include phenol → p-benzoquinon, hydroquinon → catecol → maleic acid → acetic acid and formic acid → water and carbon dioxide.

Keywords: Photodegradation, phenol, mesoporous-mesostructure, titanium dioxide, titanium silicate.

♥ **Alamat korespondensi:**
Jl. Colombo, Karangmalang
Yogyakarta 55281.
Tel. & Fax.: +62-274- 586168

PENDAHULUAN

Pencemaran perairan berbahaya umumnya berasal dari senyawa organik yang berasal rumah tangga dan industri. Detergent merupakan salah satu contoh jenis pencemar kimia dari rumah tangga, sedangkan fenol dan turunannya berasal dari industri kimia, industri pulp, kertas, kayu lapis, migas, plastik, tekstil dan rumah sakit. Grup fenol dan kresol merupakan salah satu grup senyawa dari sembilan grup senyawa organik yang sangat diproteksi dilindungi oleh United States EPA (*Environmental Protection Agency*) (Ollis *et al.*, 1986). Konsentrasi fenol yang dapat dibolehkan diperairan sebesar 0,005-0,010 g/L (Sulaeman and Hermawan, 2002), sedangkan konsentrasi fenol yang ada dalam limbah cair pada berbagai

macam proses industri berkisar 0,035-8,000 g/L. Senyawa fenol bersifat karsinogenik dan terurai sangat lambat oleh sinar matahari. Fenol diperairan masuk ke dalam tubuh manusia melalui ikan yang dimakan manusia atau air minum yang diolah dari perairan, kemudian terakumulasi dalam tubuh dan dapat mengganggu metabolisme tubuh. Efek toksik fenol terhadap manusia dengan menyerang organ: ginjal, hati, limpa, pankreas, paru-paru dan otak (Ollis *et al.*, 1986).

Usaha yang telah dilakukan untuk mengatasi polutan fenol di atas, antara lain: dengan adsorpsi dengan karbon aktif, oksidasi kimiawi, dan oksidasi secara biologi. Adsorpsi dengan karbon aktif hanya menyerap polutan tetapi tidak dapat menghilangkannya, oksidasi secara biologi digunakan terbatas dan berlangsung

secara lambat, sedangkan oksidasi kimiawi hanya tepat untuk polutan yang memiliki konsentrasi tinggi padahal fenol dengan konsentrasi rendah sangat berbahaya. Fenol dalam lingkungan perairan teroksidasi secara sangat lambat oleh oksigen, sehingga untuk mempercepat reaksi degradasi diperlukan suatu katalis yang efektif dan efisien untuk polutan dengan konsentrasi rendah. TiO_2 merupakan senyawa semikonduktor yang stabil dan bertindak sebagai katalis untuk degradasi senyawa organik dengan konsentrasi rendah, karena melibatkan spesies radikal aktif. Berdasarkan hal di atas, sangat menarik merekayasa struktural dan porositas TiO_2 dan turunannya yang efektif dan efisien sebagai pendegradasi polutan fenol atau organik di lingkungan perairan.

Material mesopori-mesostruktur menjadi perhatian para peneliti pada tahun 1990-an setelah peneliti-peneliti dari group Mobil Oil menggunakan konsep baru dalam sintesis material silikat berpori. Mereka menggunakan surfaktan sebagai agen strukturasi dan berhasil mendapatkan material silikat dan alumino silikat dengan struktur lapis (*lamellar*), heksagonal dan kubik (Alfredson *et al.*, 1994; Kresge *et al.*, 1992). Penemuan tersebut mendorong untuk mengembangkan material mesopori-mesostruktur dari logam titanium oksida dan campuran titanium-silikon oksida (Hari Sutrisno, Retno Arianingrum dan Ariswan, 2005). Senyawa titanium oksida dan titanium silikat mesopori-mesostruktur yang dihasilkan diaplikasikan untuk degradasi senyawa fenol secara simulasi dan senyawa organik di lingkungan perairan. Berdasarkan latar belakang di atas penelitian ini bertujuan untuk mempelajari fotodegradasi larutan fenol tanpa maupun adanya kehadiran hidrogen peroksida (H_2O_2) dengan fotokatalis titanium oksida dan titanium silikat mesopori-mesostruktur.

BAHAN DAN METODE

Bahan dan alat

Bahan-bahan yang diperlukan dalam penelitian ini: air, fenol, H_2O_2 , kloroform, sedangkan alat-alat yang digunakan: peralatan gelas, sinar UV, penyaring Buchner, timbangan, pengaduk magnet, labu ukur, reaktor fotokatalitik dilengkapi dengan lampu Hg (merk Osram, 160 watt), pompa vakum. Instrumen yang digunakan untuk karakterisasi, meliputi:

spektrofotometer UV-Vis cair, dan GC (*Gas Chromatography*).

Cara kerja

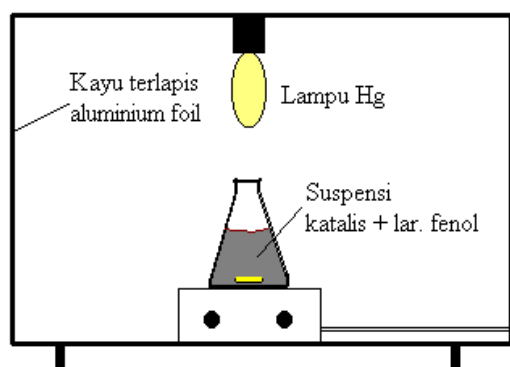
Degradasi fenol oleh TiO_2 -layer mesostruktur, $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ dan Ti-MCM-41

Senyawa organik yang digunakan untuk studi degradasi dengan katalis titanium silikat dan titanium oksida mesopori-mesostruktur yaitu fenol. Dibuat larutan fenol berkadar 0,5 g/L dengan cara dilarutkan 0,25 g fenol dalam akuades 500 ml dalam labu ukur, ternyata larutan ini memiliki pH sebesar 5. Larutan tersebut dibagi menjadi 5 bagian, masing-masing sebanyak 100 ml dalam labu erlenmeyer berukuran 100 ml. Erlenmeyer pertama yang berisi 100 ml larutan fenol, ditambahkan sebanyak 0,15 g TiO_2 -layer mesostruktur dan kemudian diaduk agar homogen selama 10 menit. Selanjutnya larutan disaring dan filtratnya diambil sebanyak 50 ml untuk analisis kuantitatif kadar fenol dengan kromatografi gas dan spektrofotometer UV-Vis. Erlenmeyer kedua yang berisi 100 ml larutan fenol, ditambahkan sebanyak 0,15 g TiO_2 -layer mesostruktur dan kemudian diaduk agar homogen selama 10 menit. Selanjutnya dilakukan uji degradasi melalui penyinaran dengan sinar UV selama 20 menit. Setelah penyinaran dengan sinar UV, larutan disaring dan filtratnya diambil sebanyak 50 ml untuk analisis kuantitatif kadar fenol dengan kromatografi gas dan spektrofotometer UV-Vis. Prosedur di atas diulang pada bagian tahap penyinaran dengan sinar UV masing-masing selama: 40, 60 dan 80 menit.

Prosedur di atas diperlakukan juga untuk katalis lain: 0,35 g $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ dan 0,50 g Ti-MCM-41 . Katalis $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ berisi sekitar 30 % berat TiO_2 , sedangkan katalis Ti-MCM-41 mengandung sekitar 5 % berat TiO_2 .

Uji degradasi dilakukan dalam reaktor fotokatalitik (Gambar 1), dengan bantuan penyinaran sinar UV dari lampu UV yang berasal dari lampu merkuri 160 W merk Osram. Reaktor fotokatalitik berupa kotak kayu berukuran 50x75x75 cm^3 yang didalamnya dilapisi oleh aluminium foil.

Analisis kadar fenol dilakukan melalui ekstraksi 50 ml filtrat dengan kloroform, kemudian dirotavapor hingga mendapatkan fenol pekat. Sebelum diekstraksi dengan kloroform, pH filtrat larutan diturunkan hingga pH = 2 melalui penambahan H_2SO_4 pekat.



Gambar 1. Reaktor fotokatalitik

Kehadiran hidrogen peroksida (H_2O_2) pada degradasi fenol dengan katalis TiO_2 -layer mesostruktur, $TiO_2/MCM-41$ dan $Ti-MCM-41$

Studi pengaruh penambahan H_2O_2 pada degradasi fenol dengan TiO_2 -layer mesostruktur, $TiO_2/MCM-41$ dan $Ti-MCM-41$ melalui prosedur yang sama sebagaimana pada studi degradasi fenol di atas. Perbedaannya pada studi ini dilakukan penambahan H_2O_2 dengan konsentrasi tertentu dalam larutan fenol yang berkadar 0,5 g/L. Sebanyak 0,25 g fenol dan 0,5 g larutan 30% H_2O_2 dimasukkan ke dalam labu ukur 500 ml, kemudian ditambahkan akuades sampai tanda dan selanjutnya larutan tersebut dibagi menjadi 5 bagian, selanjutnya diperlakukan sebagaimana prosedur di atas, melalui penyinaran dengan sinar UV masing-masing selama: 0, 20, 40, 60 dan 80 menit untuk masing-masing katalis: TiO_2 -layer mesostruktur, $TiO_2/MCM-41$ dan $Ti-MCM-41$. Karakterisasi hanya dilakukan dengan spektrofotometer sinar UV, tidak dilakukan dengan GC.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Larutan fenol telah banyak digunakan oleh berbagai peneliti sebagai tes fotokatalik dari sifat katalis titanium oksida. Molekul ini merupakan perwakilan yang baik sebagai polutan organik aromatik di dalam air. Rekaman spektra UV pada berbagai waktu penyinaran untuk katalis TiO_2 -layer mesostruktur, $TiO_2/MCM-41$ dan $Ti-MCM-41$ dalam proses degradasi larutan fenol. Semua spektra UV pada panjang gelombang 200-500 nm untuk larutan fenol dengan konsentrasi 0,5 g/L sebelum dan sesudah penyinaran menunjukkan adanya pita absorpsi lebar antara 240 sampai 290 nm berupa dua puncak sekitar 270 nm.

Rekaman spektra UV pada berbagai waktu penyinaran untuk katalis TiO_2 -layer mesostruktur, $TiO_2/MCM-41$ dan $Ti-MCM-41$ dalam proses degradasi larutan fenol dengan kehadiran H_2O_2 . Degradasi fenol dengan katalis TiO_2 -layer mesostruktur menunjukkan adanya pita absorpsi UV yang lebar antara 240 sampai 290 nm berupa dua puncak sekitar 270 nm, sedangkan katalis $TiO_2/MCM-41$, disamping kemunculan dua puncak disekitar 270 nm, juga suatu puncak sekitar 290 dan 359 nm. Pita absorpsi UV pada panjang gelombang sekitar 270, 359 dan 381 nm diperoleh pada degradasi fenol dengan katalis $Ti-MCM-41$.

Kromatografi Gas

Analisis secara kuantitatif menggunakan kromatografi gas menunjukkan adanya penurunan konsentrasi fenol seiring peningkatan lamanya penyinaran (Tabel 1). Berdasarkan hasil kromatografi gas menunjukkan bahwa terjadi penurunan kuantitas larutan fenol secara tajam pada penggunaan katalis TiO_2 -layer mesostruktur dan $TiO_2/MCM-41$ dengan waktu penyinaran yang sama, sedangkan $Ti-MCM-41$ penurunan yang sangat lambat.

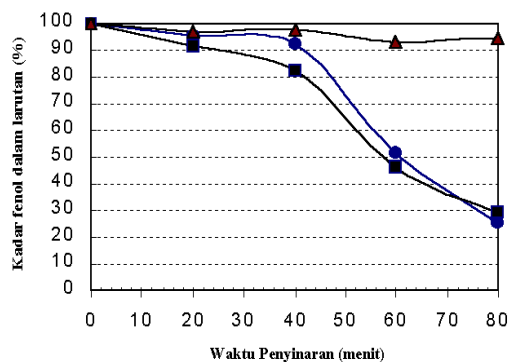
Tabel 1. Konsentrasi dalam larutan setelah variasi waktu penyinaran

Lama Penyinaran (menit)	Jenis Katalis		
	TiO_2 -layer Kadar fenol (%)	$TiO_2/MCM-41$ Kadar fenol (%)	$Ti-MCM-41$ Kadar fenol (%)
0	100,0	100,0	100,0
20	95,6	91,2	96,7
40	92,0	82,0	97,6
60	51,2	45,8	93,3
80	25,6	28,6	94,1

Pita absorpsi UV berupa dua puncak sekitar 270 nm pada waktu penyinaran 0 menit menunjukkan adanya larutan fenol, yang teridentifikasi pada panjang gelombang 270 nm. Kemunculan absorpsi pada panjang gelombang 290 nm merupakan absorpsi dari campuran senyawa p-bensokuinon, hidroksibensokuinoin dan hidrokuinon. Absorpsi hidrokuinon murni terjadi antara 250 dan 310 nm dengan panjang gelombang maksimal 285 nm, p-bensokuinon mengabsorpsi sangat kuat dibawah 260 nm dan pada daerah dengan panjang gelombang maksimal 290 nm (Znaidi *et al.*, 2001). Spektra absorpsi yang sangat berbeda terjadi dengan katalis $Ti-MCM-41$ yaitu munculnya pita absorpsi sekitar 359 dan 810 nm. Hal ini

mengindikasikan terbentuknya suatu senyawa antara (transisi) yang lain. Fotodegradasi fenol oleh titanium oksida yang teremban silika menghasilkan hidrokuinon, katekol, asam maleat, selanjutnya teroksidasi menjadi asam asetat dan asam format, kemudian berubah menjadi air dan karbon dioksida.

Hubungan fenol yang tersisa dengan waktu penyinaran digambarkan seperti pada Gambar 2. Berdasarkan grafik tersebut, hubungan konsentrasi fenol dengan waktu penyinaran, degradasi fenol dengan katalis TiO₂-layer mesostruktur, TiO₂/MCM-41, dan Ti-MCM-41 mengikuti persamaan adsorpsi Langmuir-Hinshelwood (Ollis *et al.*, 1986). Proses yang terjadi pada waktu penyinaran hingga 40 menit berjalan lambat karena adanya proses pembangkitan muatan-transfer muatan antar muka dan degradasi fenol dipermukaan, sedangkan setelah waktu penyinaran 40 menit berlangsung cepat akibat proses degradasi telah berlangsung dipermukaan dan dipori-pori.



Gambar 2. Hubungan konsentrasi fenol yang tersisa (g/L) dengan waktu penyinaran (●: TiO₂-layer, ■: TiO₂/MCM-41, dan ▲: Ti-MCM-41) tanpa kehadiran H₂O₂

Perhitungan harga konstanta kecepatan reaksi (k) degradasi fenol masing-masing dengan katalis TiO₂-layer mesostruktur dan TiO₂/MCM-41 ditentukan berdasarkan waktu paruhnya. Waktu paruh degradasi fenol dengan katalis TiO₂-layer mesostruktur sebesar 57 menit, sedangkan dengan katalis TiO₂/MCM-41 sebesar 60,5 menit. Dengan demikian harga konstanta kecepatan reaksi (k) degradasi fenol dengan katalis TiO₂-layer mesostruktur dan TiO₂/MCM-41 secara berurutan: $1,216 \times 10^{-2}$ dan $1,145 \times 10^{-2}$ menit⁻¹.

Berdasarkan kehadiran senyawa yang terjadi melalui karakterisasi dengan spektrofotometer

UV, mekanisme reaksi degradasi fenol dengan atau tanpa kehadiran H₂O₂ meliputi: fenol → p-bensokuinon, hidrokuinon → katekol → asam maleat → asam asetat, asam format → air dan karbon dioksida.

KESIMPULAN

Fenol dapat terdegradasi menjadi senyawa lain yang tidak berbahaya dengan katalis TiO₂-mesostruktur (TiO₂-layer), TiO₂/MCM-41 dan Ti-MCM-41. Kecepatan degradasi fenol tanpa kehadiran H₂O₂, paling besar pada katalis TiO₂-mesostruktur (TiO₂-layer), diikuti TiO₂/MCM-41 dan terkecil pada Ti-MCM-41 (non aktif). Reaksi yang terjadi pada degradasi fenol dengan atau tanpa kehadiran H₂O₂ meliputi: fenol → p-bensokuinon, hidrokuinon → katekol → asam maleat → asam asetat dan asam format → air dan karbon dioksida.

UCAPAN TERIMA KASIH

Peneliti mengucapkan banyak terima kasih sebesar-besarnya kepada Dit. LITABMAS-Ditjen DIKTI, Depdiknas melalui Proyek Penelitian Hibah Bersaing tahun 2004/2005 dengan surat perjanjian penelitian: 035/SPPP/PP/DP3M/IV/2005.

DAFTAR PUSTAKA

- Alfredson, V., Keung, M., Monnier, A., Stucky, G. D., Unger, K. K. & Schüth, F. (1994). High-Resolution Transmission Electron Microscopy of Mesoporous MCM-41 Type Materials. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 921-922.
- Hari Sutrisno, Ariswan & Retno Arianingrum. (2005). Silikat dan Titanium Silikat Mesopori-mesostruktur Berbasis Struktur Heksagonal dan Kubik. *Jurnal Matematika dan Sains (JMS)*, 10(2): 69-74.
- Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. & Beck, J. S. (1992). Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-crystal Template Mechanism. *Nature*. (359) : 710-712.
- Ollis, D.F., Pelizzetti, E., & Serpone, N. (1986). Heterogeneous Photocatalysis in the Environment: Application to Water Purification. *Chemical Review*. 18 : 603-637.
- Sulaiman, U., Hermawan D. (2002). Degradasi Fotokatalitik Fenol Dalam Sampel Air Sungai Donan Cilacap. *Prosiding Semnas Kimia 2002 dalam rangka Dies Natalis 46 Jurdik Kimia FMIPA UNY*. 84-88.
- Znaidi, L., Seraphimova, R., Bocquet, J.F., Colbeau-Justin, C., & Pommier, C. (2001). A Semi-Continuous Process for the Synthesis of Nanosize TiO₂ Powders and Their Use as Photocatalysts. *Materials research Bulletin*. (36) : 811-825.