

Evaluasi Deklorinasi dan Pemecahan Cincin Aromatis Selama Degradasi Pentaklorofenol Secara Fotokatalisis Pada Permukaan Lapisan Tipis Titanium Dioksida

Jarnuzi Gunlazuardi¹, dan Winarti Andayani²

¹Department of Chemistry, University of Indonesia, Kampus Baru UI-Depok 16424,
Indonesia

jarnuzi@makara.cso.ui.ac.id

² Center for Research and Development of Isotopes and Radiation Technologies
National Nuclear Energy Agency, Jakarta, Indonesia

ABSTRAK

Telah dilakukan degradasi fotokatalisis larutan pentaklorofenol (PCP) dengan menggunakan lapisan tipis TiO_2 yang dilekatkan pada logam titanium. Percobaan dilakukan dengan menggunakan reaktor "batch" berukuran $25 \times 11 \times 17 \text{ cm}^3$, yang didalamnya ditempatkan dua unit katalis berukuran $5 \times 5 \text{ cm}^2$ dan sumber sinar "uv black light". Terhadap larutan PCP 10 ppm dan $\text{pH} = 6$ dilakukan penyinaran selama selang waktu tertentu dengan pengamatan terlama selama 16 jam. Sejalan dengan penurunan kadar PCP terjadi kenaikan nilai konduktifitas larutan, penurunan nilai pH, kemunculan ion klorida dan asam organik. Menarik untuk dikemukakan bahwa pada percobaan fotolisis (tanpa kehadiran katalis TiO_2) penurunan kadar PCP hanya disertai kenaikan sedikit ion klorida dan ada indikasi tanpa disertai pemecahan cincin aromatis. Sedangkan pada percobaan fotokatalisis penurunan kadar PCP disertai dengan deklorinasi penuh dan pemecahan cincin aromatis. Pemecahan cincin aromatis menghasilkan asam organik alifatik dan secara konsisten asam oksalat dapat diidentifikasi dan dipecah lebih lanjut menjadi senyawa yang lebih sederhana. Disimpulkan bahwa dengan input sinar berenergi rendah (UV-A) dan bantuan katalis TiO_2 senyawa organoklorin seperti PCP dapat didegradasi menjadi senyawa yang lebih sederhana.

Kata kunci: fotokatalisis, lapisan tipis TiO_2 , pentaklorofenol, dan ion klorida

ABSTRACT

Photocatalytic degradation of pentachlorophenol (PCP) was investigated employing TiO_2 thin film coated on to titanium metal sheet. The experiment was conducted in a batch reactor ($25 \times 11 \times 17 \text{ cm}^3$) containing two catalyst sheets ($5 \times 5 \text{ cm}^2$) and a uv black light (uv-A) as a photon source. A tested solution containing 10 ppm PCP and $\text{pH} = 6$ was irradiated for a period of times with the longest observation was 16 hours. In line with the PCP concentration decreasing it was observed that the conductivity of the solution, chloride ion and organic acid concentration were increased while the pH was decreased. Interesting to note that in the photolysis experiment (without TiO_2 catalyst) the decreasing of PCP only be followed by slight increase in chloride ion concentration and showed no appearance of simple organic acid, which indicate no breakdown of aromatic moiety. On the other hand in the photocatalysis experiment the decreasing of PCP was

likely followed by full dechlorination and aromatic moiety brokedown to produce simple aliphatic organic acid. Therefore the oxalic acid was consistently identified in photocatalysis experiments. It can be inferred that only with an input of low energy uv light (uv-A) and in present of TiO_2 catalyst the organochlorine, *eg* PCP could be degraded to a more simple compounds.

Key words: photocatalysis, TiO_2 film , pentachlorophenol, and chloride ion.

1. Pendahuluan

Fotokatalis semikonduktor TiO_2 telah banyak diteliti untuk aplikasi dalam berbagai permasalahan kontaminasi air. Telah banyak dilaporkan bahwa fotokatalisis dengan menggunakan TiO_2 sangat mampu mematikan mikroorganisme, menghilangkan senyawa penyebab bau, dan degradasi polutan organik.¹⁻⁶ Jika TiO_2 (anatase atau rutil) menyerap cahaya uv dengan $\lambda \leq 400$ nm akan menghasilkan pasangan elektron dan *positive hole* (h^+) pada permukaannya, yang mampu menginisiasi reaksi redoks dengan bahan kimia yang kontak dengannya. Telah dilaporkan bahwa didalam media air sistem tersebut mampu menghasilkan radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$).⁶ Radikal hidroksil adalah spesi pengoksidasi kuat, pada pH = 1 mempunyai beda potensial oksidasi sebesar 2,8 V relatif terhadap elektroda hidrogen. Dengan potensial sebesar itu hampir kebanyakan senyawa organik didalam air dapat dioksidasi menjadi senyawa yang lebih sederhana. Telah dilaporkan bahwa senyawa organoklor seperti penta kloro fenol (PCP) dapat dioksidasi menjadai karbon dioksida, meskipun masih menyisakan asam format dan asam asetat sebagai produk intermediet.⁷ Pada awalnya para peneliti menggunakan teknik slurry, yakni menggunakan TiO_2 yang disuspensikan kedalam larutan yang diolah. Namun dengan teknik ini muncul kesulitan pemisahan kembali katalis setelah pengolahan selesai. Untuk mengatasi ini para peneliti mengenalkan sistim imobilisasi, dimana TiO_2 dilekatkan sebagai lapisan tipis pada bahan penunjang, sehingga tidak ada lagi problem pengambilan kembali katalis seperti pada sistem suspensi.

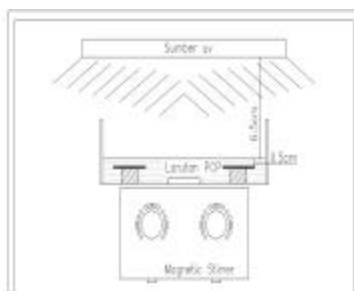
Pentaklorofenol (PCP) telah lama dikenal dan banyak digunakan sebagai biosida. PCP termasuk kelompok senyawa beracun dan karsinogenik terhadap tumbuhan, hewan dan manusia.⁸ Telah lama dikenal bahwa PCP dapat menjadi prekursor pembentukan senyawa yang lebih sangat beracun yaitu dibenzo-p-dioksin terklorinasi jamak (PCDD) dan dibenzofuran terklorinasi jamak (PCDF).⁹ Bahkan banyak dugaan bahwa sistem pengolahan air dengan menggunakan oksidasi atau pemanasan yang tidak sempurna dari suatu limbah yang mengandung PCP dapat memberikan peluang kepada terbentuknya PCDD dan PCDF.

Dalam penelitian ini telah dilakukan oksidasi fotokatalitik larutan PCP dengan menggunakan lapisan tipis film TiO_2 yang dilekatkan pada logam titanium. Konsiderasi akan dilakukan untuk melihat tahapan terjadinya deklorinasi dan pemecahan cincin aromatis serta produk intermediet zat organik yang masih ada.

2. Percobaan

Reaktor fotokatalis yang digunakan adalah reaktor "batch" yaitu berupa wadah gelas, 25 x 11 x 17 cm^3 , yang didalamnya diletakkan dua pelat logam titanium (Good fellows, UK) berlapis film TiO_2 masing-masing dengan ukuran 5 x 5 cm^2 . Diatas wadah tersebut dipasang dua buah lampu UV "black light" @ 10 watt (TOKI, Japan), yang memancarkan sinar dengan intensitas antara 1,4 s/d 2,3 mwatt/cm^2 . Pelapisan katalis

film TiO₂ dilakukan dengan metoda sol-gel menggunakan prekursor larutan titanium bisasetilasetonat (TAA, Aldrich) dalam etanol dan isopropanol ekivolum, dan kalsinasi pada temperature 525^o C. Dengan cara ini dapat diperoleh film dengan ketebalan 24,7 μm (prediksi dari foto SEM) dan mempunyai dominasi bentuk kristal anatase (indikasi dari data XRD).

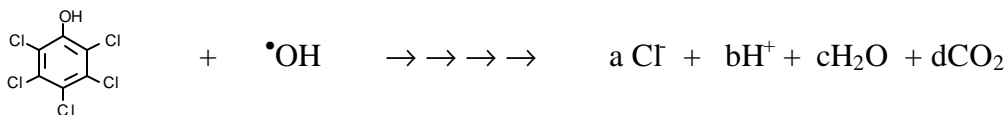
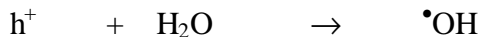


Gambar 1. Reaktor fotokatalisis “batch”

Dengan reaktor seperti diatas dilakukan percobaan degradasi larutan PCP didalam air. Konsentrasi PCP selama percobaan ditentukan dengan HLPC (Shimadzu LC-9A), detektor UV pada 215 nm, kolom C-18 (phenomenex column), pelarut pembawa methanol 90% dalam buffer fosfat (pH=3,4) dengan kecepatan aliran 1 ml/menit. Analisis senyawa organik intermediet dilakukan dengan HPLC yang sama namun detektor diatur pada 210 nm, kolom shodex KC-811, pelarut pembawa 0,005% asam fosfat dengan kecepatan alir 1 ml/menit. Selama percobaan spektra UV-Vis dari larutan percobaan diukur dengan spectrometer HP-8453 diode array, sedangkan ion klorida ditentukan dengan metoda tiosianat dan spektrometri.

3. Hasil dan Pembahasan

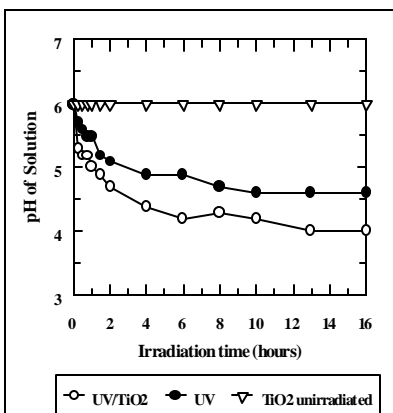
Secara umum dapat diterima bahwa reaksi oksidasi fotokatalitik organoklor dengan menggunakan katalis TiO₂ dapat digambarkan sebagai berikut:



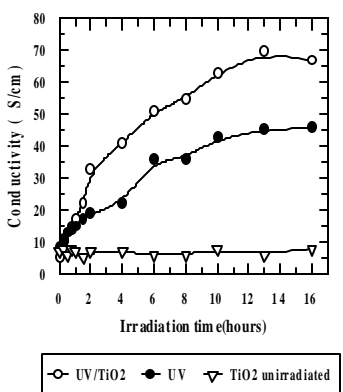
Sepanjang rentang waktu reaksi oksidasi dapat difahami kalau terjadi penurunan nilai pH, terbentuknya ion klorida dan produk antara. Berikut ini akan ditampilkan hasil pengamatan dinamika yang terjadi selama proses oksidasi fotokatalitik.

3.1. Dinamika nilai pH, ion klorida dan konduktifitas larutan percobaan.

Dinamika pH, ion klorida dan konduktifitas larutan 10 ppm PCP dalam air diamati dengan variasi kondisi percobaan dengan UV dan TiO₂ (fotokatalisis), UV tanpa TiO₂ (fotolisis), dan dengan keberadaan TiO₂ tetapi dalam keadaan gelap (Gambar 2; 3 dan 4). Secara umum dapat digambarkan bahwa pada keadaan gelap meskipun dengan keberadaan TiO₂ praktis tidak terjadi perubahan yang berarti dari pH, konduktifitas larutan dan tidak nampak terjadinya penambahan ion klorida. Dapat dikatakan tanpa adanya cahaya tidak terjadi aktifitas kimiawi pada permukaan TiO₂ sehingga hampir tidak terjadi perubahan apapun selama 16 jam waktu pengamatan, meskipun adsorpsi fisis mungkin saja terjadi namun nampaknya pada fraksi yang kecil sekali.



Gambar 2. Dinamika nilai pH selama oksidasi fotokatalitik larutan 10 ppm PCP dalam air.



Gambar 3. Dinamika nilai konduktifitas selama oksidasi fotokatalitik larutan 10 ppm PCP dalam air.

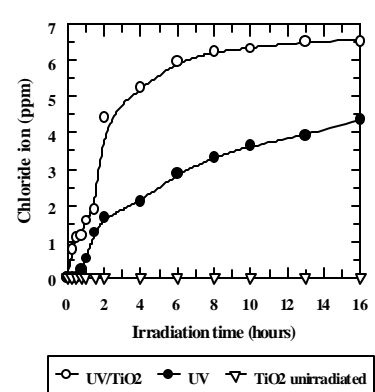


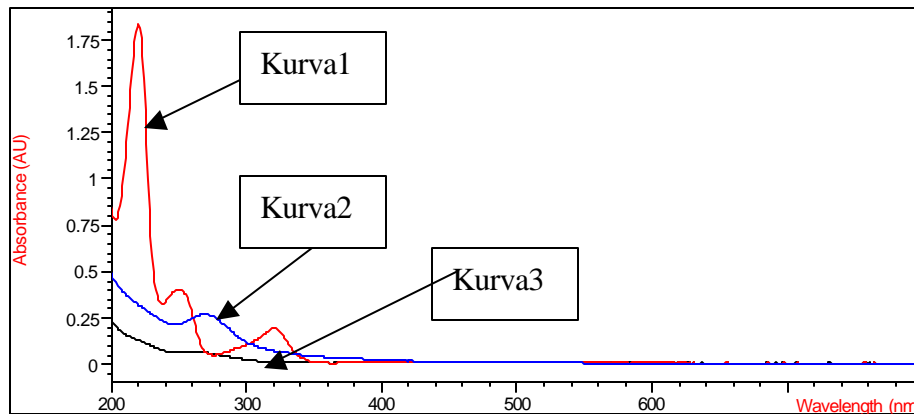
Figure 4. Dinamika pembentukan ion klorida selama oksidasi fotokatalitik larutan 10 ppm PCP dalam air.

Pada kondisi disinari UV tanpa keberadaan TiO₂ diamati terjadi penurunan nilai pH sampai kira-kira mendekati 4,5, menandakan terjadinya konversi secara fotolisis menghasilkan spesi bersifat lebih asam dibandingkan PCP. Patut diduga terjadi fotolisis yang menyebabkan terjadinya deklorinasi sebagian dan substitusi gugus hidroksi pada cincin aromatis. Terjadinya deklorinasi sebagian ditandai dengan munculnya ion klorida dengan tren masuk menaik pada rentang waktu pengamatan. Pada keadaan itu nilai konduktifitas juga semakin menaik berkaitan dengan bertambahnya spesi ionik pada larutan. Dugaan ini diperkuat dengan dinamika pada kondisi percobaan dengan UV dan adanya katalis TiO₂. Pada kondisi ini penurunan pH semakin besar, penambahan ion klorida dan konduktifitas larutan juga semakin besar. Hal ini dapat diinterpretasikan karena terjadinya reaksi oksidasi fotokatalisis dimana sangat mungkin semua klor pada PCP diubah menjadi ion klorida dan cincin aromatis dipecah menjadi intermediet asam organik. Dugaan pemecahan cincin aromatis mendapat dukungan pengamatan spektra UV-Vis dari larutan percobaan yang akan disampaikan pada seksi berikutnya.

3.2. Dinamika spektra UV-Vis dari larutan PCP selama percobaan

Spektrum UV-Vis larutan PCP menunjukkan serapan yang kuat pada λ 220 nm, yang berkaitan dengan transisi elektronik $\pi \rightarrow \pi^*$ dari ikatan rangkap pada cincin aromatis. Diamati pula serapan yang agak lemah pada 250 nm dan 320 nm. Pola

spektrum ini relatif tidak berubah selama waktu pengamatan (kondisi dalam keadaan tidak terkena sinar). Namun iluminasi larutan PCP tersebut dengan sinar UV-A, maka secara gradasi timbul perubahan pola serapan yaitu dengan mengesernya serapan pada puncak 220 nm dan semakin lama semakin kecil nilai serapannya. Keadaan lebih dramatis lagi jika penyinaran UV disertai keberadaan katalis TiO_2 , dimana pada akhir pengamatan hampir tidak dijumpai lagi adanya serapan yang signifikan. Pengamatan ini kembali menjelaskan bahwa pada kondisi oksidasi fotokatalisis terjadi perusakan PCP yang sangat mungkin disertai pemecahan cincin aromatisnya.



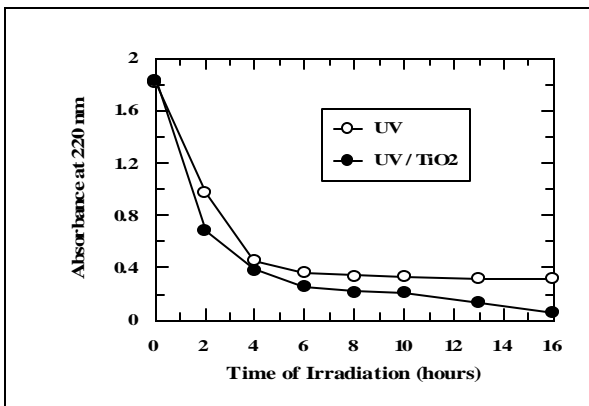
Gambar 5. Dinamika spektra UV-Vis dari larutan PCP (10 ppm, pH = 6). Kurve 1: gelap/tanpa cahaya, kurva 2: hanya dengan penyinaran UV-A setelah 16 jam, kurva 3: dengan keberadaan TiO_2 dan sinar UV-A setelah 16 jam. [spektrum pada setiap selang waktu tidak ditampilkan untuk menjaga klaritas gambar]

Detil dinamika nilai serapan pada panjang gelombang tertentu (Gambar 6) memberikan gambaran menarik, yakni, nilai serapan pada λ 220 nm baik hanya dengan UV saja maupun UV + TiO_2 memperlihatkan penurunan yang tajam pada empat jam pertama, dan relatif tidak berubah sampai 16 jam berikutnya. Jika diamati dinamika serapan pada λ 270 nm terlihat bahwa terjadi kenaikan yang tajam pada empat jam pertama pada kedua kondisi percobaan, namun pada jam-jam berikutnya kedua kondisi percobaan memiliki perilaku yang berbeda. Pada kondisi hanya dengan UV saja setelah empat jam tidak terjadi perubahan nilai serapan yang berarti, sebaliknya pada kondisi dengan UV dan TiO_2 terjadi penurunan tajam sampai akhirnya relatif tidak berubah setelah jam ke sepuluh.

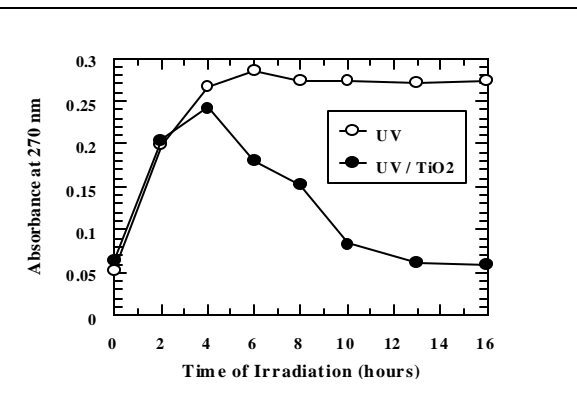
Pengamatan diatas memperkuat bahwa fotolisis (dengan UV-A) hanya merubah sedikit struktur PCP menghasilkan hasil antara masih berupa senyawa organik (mungkin masih mengandung hetero atom) yang sampai jam ke 16 pun tidak berubah. Sedangkan fotokatalisis (UV-A/ TiO_2) merubah/merusak cukup signifikan struktur PCP bahkan mungkin menjadi senyawa yang sangat sederhana.

Analisis dengan HPLC dapat mendokumentasikan dinamika konsentrasi PCP dan kemunculan asam organik alifatik sederhana, yakni asam oksalat yang dapat diidentifikasi selama rentang waktu pengamatan. Baik pada kondisi percobaan dengan UV saja maupun pada percobaan dengan UV dan TiO_2 terjadi penurunan konsentrasi PCP yang cepat pada empat jam pertama. Sedangkan kemunculan asam oksalat tidak diamati pada percobaan dengan UV saja (Gambar 8), sebaliknya pada kondisi percobaan dengan UV dan TiO_2

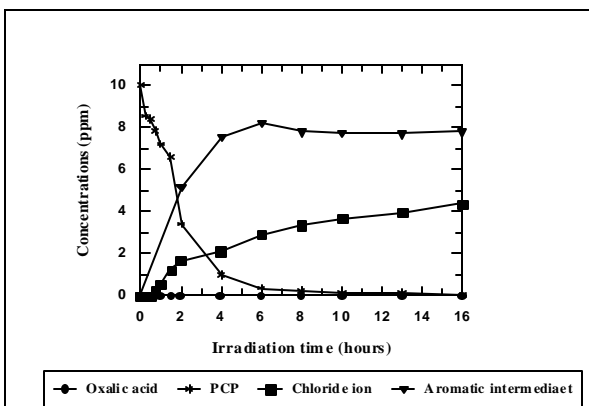
pada jam ke 4 mulai dapat diidentifikasi kemunculan asam oksalat yang terus bertambah pada jam-jam berikutnya (Gambar 9) dan juga deklorinasi penuh. Ada indikasi bahwa asam oksalat juga mulai berkurang kembali pada jam ke enam belas. Pengamatan ini semakin memperkuat bahwa dengan fotokatalisis menggunakan TiO_2 PCP dapat dipecah menjadi senyawa yang sederhana dan nampaknya tanpa menyisakan intermediet organik terklorinasi.



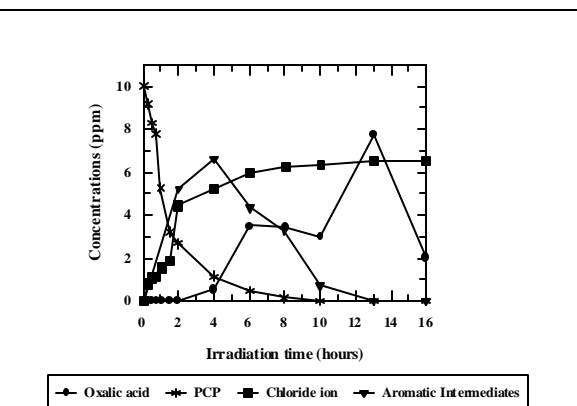
Gambar 6. Dinamika Absorbansi λ 220 nm pada fotolisis (UV-A) dan fotokatalisis (UV/ TiO_2)



Gambar 7. Dinamika Absorbansi λ 270 nm pada fotolisis (UV-A) dan fotokatalisis (UV/ TiO_2)



Gambar 8. Dinamika konsentrasi Asam oksalat, PCP, ion klorida dan intermediet aromatis (A pada λ 270 nm) pada percobaan dengan UV-A saja (fotolisis)



Gambar 9. Dinamika konsentrasi Asam oksalat, PCP, ion klorida dan intermediet aromatis (A pada λ 270 nm) pada percobaan dengan UV-A dan TiO_2 (fotokatalisis)

4. Kesimpulan

Dari penelitian ini dapat disimpulkan bahwa degradasi PCP secara fotokatalisis menggunakan TiO_2 menghasilkan deklorinasi dan perusakan menyeluruh struktur PCP menjadi senyawa yang sederhana. Intermediet berupa asam organik masih dijumpai dan salah satunya asam oksalat merupakan intermediet yang paling dominan. Ada indikasi asam oksalatpun akan dioksidasi lebih lanjut menjadi senyawa yang lebih sederhana pada rentang waktu fotokatalisis yang lebih lama. Konsekuensi logis dari ini adalah mungkin cukup aman untuk menduga bahwa oksidasi fotokatalisis PCP dengan menggunakan TiO_2 tidak akan menghasilkan produk samping senyawa yang lebih beracun, seperti

PCDD dan PCDF. Kalau benar, maka teknologi berbasis fotokatalisis dengan TiO₂ merupakan teknologi alternatif pengolahan limbah organoklor yang cukup memiliki prospek untuk bersaing dengan teknologi yang sudah lebih mapan.

5. Ucapan terimakasih

P3M-DIKTI-DIKNAS, melalui dana Hibah Bersaing yang membiayai sebagian rangkaian penelitian ini.

Daftar pustaka

1. Weavers, L.K., N. Malmstadt, and M.R. Hoffmann, Kinetics and mechanism of pentachlorophenol degradation by sonication, ozonation, and sonolytic ozonation, *Environ. Sci. Technol.*, 34, (2000), 1280-1285.
2. Wu, J, Xingwang F, Yongke H, Jun L, Oxidative decomposition of pentachlorophenol in aqueous solution, *Radiat. Phys. Chem.*, 54 (4), (1998), 411-415.
3. Getoff, N., Radiation-induced degradation of water pollutants-state of art, *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 47 (4), (1996), 581-593.
4. Ruppert, G., and R. Bauer, UV-O₃, UV-H₂O₂, UV-TiO₂ and the photo-fenton reaction comparison of advanced oxidation processes for waste water treatment, *Chemosphere*, Vol 28 (8), (1994), 1447-1454.
5. Linsebigler, A.L., L Guangquan, and J.T. Yates. Jr., Photocatalysis on TiO₂ surfaces : Principles, Mechanism, and Selected Results, *Chem. Rev*, 95, (1995), 735-758
6. Hoffmann, M.R., S.T.Martin, W. Choi, and D.W. Bahnemann, Environmental application of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev*, 95, (1995), 69-96.
7. Dumitriu, D., A.R. Bally, C. Ballif, P. Hones, P.E. Schmid, R. Sanjines, F. Levy, V.I. Parvulescu, Photocatalytic degradation of phenol by TiO₂ thin films prepared by sputtering, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 25 (S, 2, 3), (2000), 83-92.
8. Hayes, W.J., and E.R. Laws, Handbook of Pesticide Toxicology, Classes of Pesticides, Vol. 3, Academic Press, Inc., 1991, p. 1206-1216.
9. Harnly, M.E., M.E. Petreas, J. Flattery, and L.R. Goldman, Polychlorinated dibenzo-p-dioxin and Polychlorinated dibenzofuran contamination in soil and home-produced chicken eggs near pentachlorophenol sources, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000), 1143-1149.