

FOTODEGRADASI KLOROFEROL OLEH ADANYA ION Fe (III)

ENDANG TRI WAHYUNI¹, EKO SUGIHARTO², IQMAL TAHIR²

¹ Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta

² Pusat Studi Lingkungan Hidup Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta

INTISARI

Dalam rangka pengolahan polutan klorofenol yang beracun yang efektif, dalam penelitian ini telah dilakukan kajian fotodegradasi klorofenol oleh adanya ion Fe(III). Fotodegradasi dilakukan dalam suatu reaktor tertutup yang dilengkapi dengan lampu UV sebagai sumber foton. Dalam langkah ini telah dipelajari pengaruh waktu penyinaran, konsentrasi ion Fe(III), dan pH larutan terhadap jumlah klorofenol yang mengalami fotodegradasi. Konsentrasi klorofenol ditentukan dengan alat kromatografi gas. Senyawa hasil fotodegradasi juga ditentukan, yaitu dengan metode HPLC.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa waktu penyinaran yang semakin lama menghasilkan degradasi yang semakin besar. Penambahan ion Fe(III) dalam larutan dapat meningkatkan efektivitas fotodegradasi klorofenol secara nyata, yang sebanding dengan konsentrasi ion Fe(III) tersebut. Kenaikkan pH larutan sampai dengan 3 telah memberikan peningkatan hasil degradasi, sedangkan kenaikan pH dari 3-7 tidak memberikan perbedaan efektivitas, namun kenaikan pH dari 7 sampai dengan 10 ternyata menurunkan hasil degradasi. Reaksi fotodegradasi klorofenol menghasilkan senyawa etanol, propanol, dan hidrokuinon yang aman bagi lingkungan, dan ion Fe(II) sebagai hasil fotoreduksi Fe(III).

I. PENDAHULUAN

Senyawa turunan fenol seperti klorofenol dapat tersebar di lingkungan perairan karena pembuangan air limbah industri pengolahan kayu lapis, pengolahan minyak bumi, rumah sakit, dan industri kimia lainnya. Senyawa klorofenol bersifat racun pada konsentrasi yang relatif rendah dan bersifat karsinogenik. Oleh karena itu keberadaan senyawa ini dalam perairan tidak diperbolehkan lebih tinggi dari 1 ppm. Hal ini mendorong dilakukannya berbagai penelitian dengan tujuan untuk menurunkan konsentrasi atau bahkan menghilangkan senyawa tersebut di perairan. Metode-metode yang telah sering digunakan adalah adsorpsi dengan karbon aktif maupun zeolit, oksidasi, biodegradasi, maupun fotodegradasi.

Pada dasarnya klorofenol dapat mengalami degradasi/perusakan oleh adanya cahaya matahari yang disebut dengan fotodegradasi. Namun karena intensitas sinar matahari yang sampai ke permukaan bumi relatif lemah maka reaksi fotodegradasi kurang efektif atau berlangsung lambat. Akibatnya, laju akumulasi klorofenol lebih tinggi daripada laju degradasinya, yang pada akhirnya konsentrasi klorofenol akan semakin meningkat sehingga melebihi batas ambang yang diperbolehkan. Proses ini dapat dipercepat oleh adanya oksida logam seperti TiO₂, CuO, ZnO, CdO, Fe₂O₃, dan sebagainya yang dapat bertindak sebagai fotokatalis atau *sensitizers* yang dapat

meningkatkan efektivitas reaksi fotodegradasi fenol.

Peran fotokatalis oksida logam dalam reaksi fotodegradasi adalah menyediakan radikal OH yang dihasilkannya jika oksida tersebut dikenai radiasi foton (cahaya matahari atau sinar lampu UV). Radikal ini akan bertindak sebagai oksidator yang sangat efektif untuk mendegradasi senyawa-senyawa organik seperti fenol (Hoffmann, *et al.*, 1995). Aktivitas fotokatalitik oksida besi telah dibuktikan cukup efektif dalam mendegradasi fenol, namun kemampuan besi sebagai ion Fe(III) dalam mempercepat reaksi fotodegradasi belum banyak dikaji. Dalam larutan, ion Fe(III) akan membentuk FeOH yang jika menyerap radiasi foton maka akan menghasilkan radikal OH pada permukaan besi tersebut. Dengan demikian, sangat mungkin ion Fe(III) juga dapat meningkatkan efektivitas reaksi fotodegradasi fenol. Dalam proses tersebut, jika klorofenol terdegradasi sempurna maka akan terbentuk CO₂ dan H₂O, sedangkan ion Fe(II) mengalami fotoreduksi menjadi Fe(II).

Mengingat ion Fe(III) dapat ditemukan di perairan dalam jumlah yang cukup, maka pengaruh adanya ion Fe(III) terhadap hasil fotodegradasi klorofenol menarik untuk dikaji. Dalam rangka menguji aktivitas ion Fe(III) pada reaksi fotodegradasi klorofenol, dalam penelitian telah dipelajari pengaruh waktu reaksi,

konsentrasi larutan Fe(III), dan pH larutan klorofenol terhadap hasil reaksi. Penentuan fotoproduk dari reaksi fotodegradasi klorofenol juga telah dilakukan yaitu dengan metode HPLC.

II. METODE PENELITIAN

II.1 Bahan yang digunakan

Garam FeCl₃, klorofenol serbuk, HCl-PA, dan NaOH PA.

II.2 Alat yang digunakan

Satu unit reaktor/tempat reaksi fotokimia yang dilengkapi dengan lampu UV, kromatografi gas Shimadzu, HPLC Perkin-Elmer.

II.3 Cara penelitian

Proses fotodegradasi dilakukan dengan menyinari larutan yang mengandung klorofenol dan Fe(III) yang telah dialiri oksigen hingga jenuh, sambil dilakukan pengadukan di dalam suatu reaktor yang tertutup yang dilengkapi dengan lampu UV. Setelah periode waktu tertentu, larutan dianalisis dengan kromatografi gas guna penentuan konsentrasi klorofenol yang tersisa dan dengan spektrofotometer UV-Visibel guna penentuan konsentrasi ion Fe(II) yang terbentuk dengan pengompleks 1,10-orto-fenantrolin. Langkah ini dilakukan untuk waktu reaksi, konsentrasi Fe(III), dan pH larutan yang bervariasi.

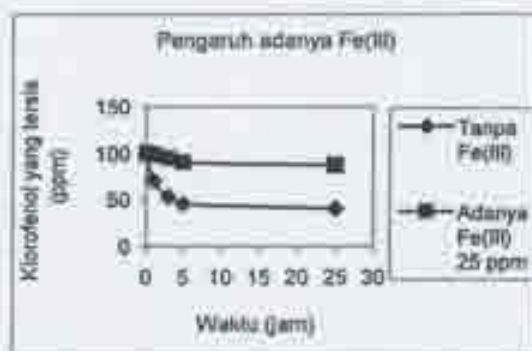
III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Dalam penelitian ini telah dikaji efek ion Fe(III), pengaruh konsentrasi larutan

Fe(III), dan pengaruh pH larutan terhadap efektivitas reaksi fotodegradasi klorofenol.

III.1 Efek Adanya Ion Fe(III) terhadap Fotodegradasi Klorofenol

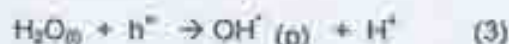
Efek adanya ion Fe(III) terhadap hasil fotodegradasi klorofenol dipelajari dengan menentukan konsentrasi klorofenol yang tak terdegradasi, baik tanpa maupun dengan adanya ion Fe(III) dalam larutan pada berbagai waktu reaksi. Hasilnya disajikan sebagai gambar 1. Gambar 1 secara umum memperlihatkan bahwa dalam waktu 5 jam, terjadi penurunan konsentrasi klorofenol secara nyata, baik tanpa maupun dengan adanya ion Fe(III), namun penurunan konsentrasi relatif tidak berbeda untuk waktu reaksi 5-25 jam. Dengan adanya ion Fe(III), penurunan konsentrasi klorofenol meningkat tajam, yang menunjukkan peningkatan efektivitas reaksi fotodegradasi.



Gambar 1. Efek ion Fe(III) dalam larutan terhadap hasil fotodegradasi klorofenol

Reaksi fotodegradasi klorofenol dapat berlangsung jika ada cahaya. Dalam penelitian ini yang digunakan sebagai sumber cahaya adalah lampu UV. Setelah

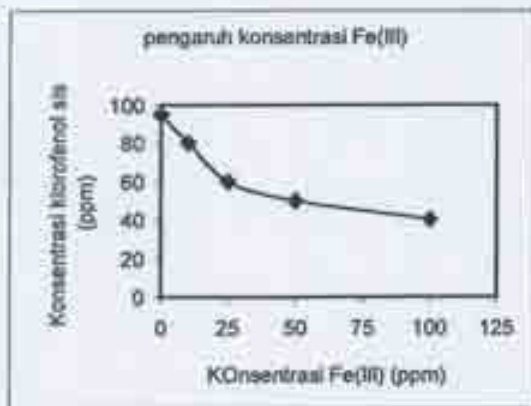
klorofenol menyerap cahaya atau radiasi foton maka senyawa tersebut akan teraktifkan sebagai senyawa radikal, yang selanjutnya akan terdegradasi menjadi CO_2 , HCl , dan H_2O (Fox and Daulay, 1993). Efektivitas reaksi tersebut relatif lemah, yang dapat meningkat nyata dengan adanya ion Fe(III), sebagaimana terlihat pada gambar-1. Ion Fe(III) pada pH reaksi yaitu sekitar 5 akan membentuk koloid $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Peran Fe(III) yang telah membentuk koloid, adalah menyediakan radikal OH yang berindak sebagai oksidator yang kuat. Radikal ini terbentuk setelah $\text{Fe}(\text{OH})_3$ menyerap radiasi foton seperti yang tertulis pada persamaan reaksi (1), (2) dan (3) (Fox and Dulay, 1993; Hoffmann, *et al.*, 1995):



Adanya radikal OH akan meningkatkan efektivitas reaksi oksidasi/fotodegradasi.

III.2 Pengaruh Konsentrasi Larutan Fe(III) terhadap Fotodegradasi Klorofenol

Untuk mempelajari pengaruh konsentrasi ion Fe(III) terhadap hasil fotodegradasi klorofenol telah ditentukan konsentrasi klorofenol yang tak terdegradasi dengan adanya ion Fe(III) dalam larutan dengan berbagai konsentrasi. Hasil penentuan terlihat sebagai gambar 2.

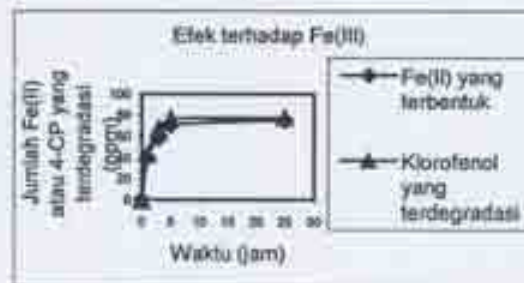


Gambar 2. Pengaruh Konsentrasi Larutan Fe(III) terhadap fotodegradasi

Gambar tersebut secara umum menunjukkan bahwa kenaikan konsentrasi larutan Fe(III) sampai dengan 50 ppm telah meningkatkan penurunan konsentrasi klorofenol dalam larutan yang tajam. Namun peningkatan konsentrasi larutan yang lebih tinggi lagi : 50-100 ppm hanya memberikan penurunan konsentrasi klorofenol yang relatif lebih kecil. Secara umum hal ini mengindikasikan terjadinya peningkatan efektivitas reaksi fotodegradasi klorofenol.

Bertambahnya konsentrasi Fe(III) akan menambah jumlah radikal OH yang terbentuk sehingga efektivitas reaksi fotodegradasi meningkat tajam. Kenaikkan konsentrasi Fe(III) yang lebih tinggi lagi, yang berarti jumlah $>Fe-OH$ semakin banyak, kemungkinan tidak meningkatkan efisiensi absorpsi cahaya (Hoffmann *et al.*, 1995). Akibatnya jumlah radikal OH yang terbentuk relatif tetap sehingga hasil fotodegradasi juga tidak berbeda secara berarti.

Pada proses pembentukan radikal OH, permukaan $>Fe(III)-OH$ juga menghasilkan electron yang dapat ditangkap kembali oleh permukaan koloid tersebut. Akibatnya Fe(III) akan mengalami reduksi menjadi Fe(II), yang disebut proses fotoreduksi. Untuk membuktikan hal itu, telah ditentukan konsentrasi ion Fe(II) yang terbentuk dengan metode spektrofotometri UV-Visibel sebagai kompleks o-fenantrolin. Hasil pengamatan disajikan sebagai gambar 3. Gambar tersebut menunjukkan hubungan antara konsentrasi Fe(III) yang terbentuk dan klorofenol yang tersisa dalam larutan pada berbagai waktu reaksi.



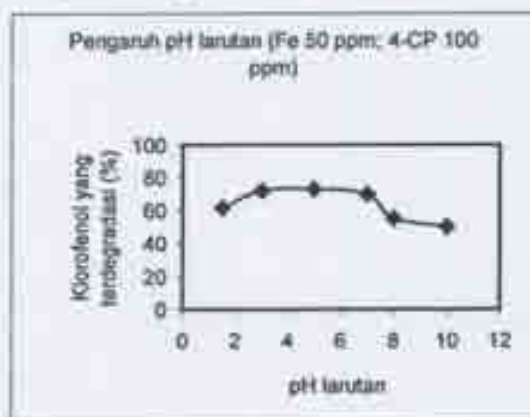
Gambar 3. Hubungan konsentrasi Fe(III) yang terbentuk dan klorofenol yang tersisa dalam larutan pada berbagai waktu reaksi.

Gambar tersebut memperlihatkan bahwa konsentrasi ion Fe(II) hasil fotoreduksi sebanding dengan konsentrasi klorofenol yang tersisa pada berbagai waktu reaksi. Hal ini membuktikan bahwa ion Fe(III) menyediakan radikal OH sebagai oksidator yang mengoksidasi klorofenol dan akan mengalami reduksi karena menyerap elektron pada permukaannya. Dengan demikian dapat dikatakan bahwa

telah terjadi proses fotooksidasi klorofenol dan fotoreduksi Fe(III) secara sinergi.

III.3 Pengaruh pH larutan terhadap hasil fotodegradasi klorofenol

Spesies ion Fe(III) dalam larutan sangat dipengaruhi oleh pH larutan, sehingga dapat juga mempengaruhi efektivitas reaksi fotodegradasi. Oleh karena itu dalam penelitian ini telah dilakukan pengamatan pengaruh pH larutan terhadap hasil fotodegradasi, sebagaimana tersaji dalam gambar 4.



Gambar 4. Pengaruh pH larutan terhadap hasil fotodegradasi klorofenol dengan adanya ion Fe(III)

Dari gambar tersebut dapat dilihat bahwa kenaikan pH larutan sampai dengan 3 menghasilkan penurunan konsentrasi klorofenol yang cukup nyata. Namun kenaikan pH larutan dari 3 sampai 7 terlihat tidak memberikan efek yang berbeda terhadap penurunan konsentrasi klorofenol, sedangkan kenaikan pH dari 7 sampai dengan 11 ternyata menyebabkan penurunan efektivitas fotodegradasi. Data di atas dapat diterangkan berdasarkan

spesiasi ion Fe(III) sebagai fungsi pH larutan.

Pada pH 1-2, besi (III) dalam larutan berada sebagai kation yang terhidrat yaitu $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ yang larut, sedangkan pada pH 3-7 besi (III) mengalami pembentukan koloid $\text{Fe}(\text{OH})_3$, dan pada pH lebih tinggi dari 8 ion Fe(III) membentuk seri anion $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ dan $\text{Fe}(\text{OH})_5^{2-}$ (Baes and Mesmer, 1976). Setelah menyerap radiasi foton yang dipancarkan dari lampu UV, spesies besi tersebut diharapkan akan membentuk radikal OH pada permukaannya. Namun demikian, untuk spesies $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ yang terlarut hanya dapat menghasilkan radikal OH yang relatif sedikit. Sebaliknya koloid $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dapat membentuk radikal OH^\cdot dalam jumlah yang relatif banyak. Sementara anion $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ dan $\text{Fe}(\text{OH})_5^{2-}$ sulit untuk membentuk radikal OH. Seperti yang telah dikemukakan, bahwa jumlah radikal OH sebanding dengan efektivitas reaksi fotodegradasi.

IV. KESIMPULAN

Dari hasil penelitian dan pembahasan yang telah dikemukakan dapat diambil beberapa kesimpulan sebagai berikut:

1. Adanya ion Fe(III) dapat meningkatkan laju fotodegradasi klorofenol secara nyata, yang sejalan dengan konsentrasi larutan Fe(III).

2. Efektivitas fotodegradasi klorofenol tertinggi dengan adanya ion Fe(III) tercapai pada pH larutan 3 - 7.
3. Selama proses fotodegradasi, Fe(III) mengalami reduksi menjadi Fe(II), yang jumlahnya sebanding dengan jumlah klorofenol yang terdegradasi.

UCAPAN TERIMA KASIH

Disampaikan kepada Direktorat Jenderal P3M DIKTI, DEPDIKNAS RI atas dana penelitian yang telah diberikan, dan Sdr. Purbaka Zulianta atas kontribusinya dalam eksperimen fotodegradasi.

DAFTAR PUSTAKA

- Baes, C., and Mesmer, R.E., 1974, *The Hydrolysis of Cations*, John Wiley and Sons, New York
- Fox, M.A., and Dulay, M., T., 1993, *Heterogeneous Photocatalysis*, *Chem.Rev.*, 93, 341-357.
- Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi,W, and Bahnemann, D.W., 1995, *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*, *Chem. Rev.*, 95, 69-96.