

FOTODEGRADASI FENOL MENGGUNAKAN FOTOKATALIS TiO₂-Zeolit DAN SINAR UV

Yeslia Utubira¹, Melvie Talakua¹

¹Department of Chemistry, FKIP, Pattimura University, Poka-Ambon

Hp. 085243669476

Diterima 15 Oktober 2010/Disetujui 2 Nopember 2010

ABSTRACT

The photodegradation of Phenol using TiO₂-Zeolite and UV systems have been investigated. The preparation of titan oxide-zeolite composite has been done by dispersing oligocation of titanium solution into suspension of natural zeolite and the solid phase was heating by microwave oven at 800 Watt for 5 minutes. Characterization results exhibited that the formation of TiO₂ on internal as well as external surfaces of zeolite could not be detected with x-ray diffractometry and FT-IR spectrophotometry, however elemented analysis result with XRF indicated titan content increased from 0.26% (w/w) in zeolite to 2.80% (w/w) in TiO₂-zeolite. Characterization result by GSA exhibited the increased of specific surface area from 19.57 m²/g in zeolite to 67.96 m²/g in TiO₂-zeolite; total pore volume from 20.64 x 10⁻³ mL/g in zeolite to 49.561 x 10⁻³ mL/g in TiO₂-zeolite; pore radius average decreased from 21.10 Å in zeolite to 14.58 Å in TiO₂-zeolite. Photocatalytic activity of TiO₂-zeolite for degradation phenol showed that in 75 minutes UV radiation resulted in the decreased concentrate up to 44.29%. Meanwhile the sorption study showed that photocatalyst TiO₂-zeolite caused the decrease of concentrate up to 17.9%.

Keywords: Photodegradation, Phenol, Photocatalyst TiO₂-zeolie.

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian tentang fotodegradasi fenol menggunakan TiO₂-Zeolit dengan sinar ultra violet. TiO₂-Zeolit disintesis dengan cara inklusi larutan oligokation titan ke dalam zeolit alam dan dilanjutkan dengan pemanasan menggunakan *microwave oven* 800 watt selama 5 menit. Hasil karakterisasi dengan XRD dan FTIR tidak menunjukkan terbentuknya TiO₂ dalam zeolit secara berarti. Namun hasil analisis unsur dengan XRF menunjukkan peningkatan kandungan titan dari 0,26% (b/b) pada zeolit menjadi 2,80% (b/b) pada TiO₂-zeolit. Hasil karakterisasi dengan *gas sorption analyzer* menunjukkan peningkatan luas permukaan spesifik dari 19,565 m²/g pada zeolit menjadi 67,964 m²/g pada TiO₂-zeolit; volume total pori dari 20,640 x 10⁻³ mL/g menjadi 49,561 x 10⁻³ mL/g pada TiO₂-zeolit; penurunan rerata jejari pori dari 21,099 Å pada zeolit menjadi 14,584 Å pada TiO₂-zeolit. Aktivitas fotokatalitik TiO₂-zeolit terhadap degradasi fenol menunjukkan bahwa selama 75 menit penyinaran UV terjadi penurunan konsentrasi fenol sebesar 44.29%. Sedangkan pada perlakuan yang sama penurunan konsentrasi adsorpsi fenol menggunakan fotokatalis TiO₂-zeolit sebesar 17,9%.

Kata Kunci: Fotodegradasi, Fenol, Fotokatalis TiO₂-Zeolit.

PENDAHULUAN

Dewasa ini masalah pencemaran akibat perkembangan industri menjadi masalah yang sangat serius di dunia. Perkembangan industri dan penggunaan senyawa-senyawa organik untuk keperluan industri memberikan dampak negatif bagi lingkungan sekitar terutama tercemarnya sumber daya air permukaan dan air tanah. Pencemar organik dari limbah industri umumnya merupakan senyawa organik non biodegradable misalnya senyawa fenol, zat warna, surfaktan, senyawa poli vinyl alcohol

(PVA) serta logam-logam berat misalnya As, Cd, Cr, Pb, Cu serta Zn (Anonim, 2005). Keberadaan fenol sebagai polutan biasanya berasal dari industri petroleum dan migas, industri pulp dan kertas, industri tekstil, rumah sakit, industri plastic dan industri kayu, dengan demikian fenol potensial untuk mencemari lingkungan perairan.

Keberadaan fenol maupun fenol terklorinasi diperairan dapat berbahaya bagi lingkungan. Fenol mempunyai bau yang khas. Bau fenol mulai tercium di udara bila konsentrasinya 40 ppb, dan bau fenol dalam air mulai tercium bila konsentrasinya 1-8 ppm. Dalam konsentrasi yang rendah dapat menyebabkan iritasi saluran pernafasan, pusing, kerusakan hati serta mengurangi kekebalan tubuh dan diare. Sedangkan pada konsentrasi yang tinggi menyebabkan kematian. Beberapa cara pengolahan limbah fenol secara konvensional telah dilakukan misalnya adsorpsi dengan menggunakan karbon aktif sebagai agen pengadsorpsi, klorinasi, ozonisasi, maupun biodegradasi dan memberikan hasil yang cukup memuaskan. Namun beberapa kelemahan dari metode-metode tersebut yang ditemui diantaranya yaitu terutama menyangkut biaya dan teknik operasionalnya serta ongkos teknologinya yang sangat mahal dalam industri, menyebabkan metode ini kurang efektif. Untuk proses adsorpsi kurang efektif karena limbah organik yang teradsorpsi masih terakumulasi didalam adsorben yang pada suatu saat akan menimbulkan masalah baru bagi lingkungan. Pengolahan limbah dengan cara klorinasi masih memerlukan tahap pengolahan berikutnya untuk menghilangkan kelebihan bahan yang digunakan (Chen dan Ray, 1999). Oleh sebab itu dikembangkan metode fotodegradasi untuk penanganan limbah organik tersebut.

Keberhasilan metode fotodegradasi ini bertumpu pada fotokatalis yakni bahan padatan yang memiliki sifat semikonduktor, umumnya yang digunakan yaitu logam transisi misalnya Ti, Zr, Zn, dan Fe. Oksidasi senyawa organik terjadi pada permukaan semikonduktor saat disinari oleh sinar UV dan mineralisasinya terjadi melalui oksidasi fotokatalitik. Dibandingkan jenis logam lain, oksida logam Ti paling banyak digunakan didasarkan pada sifat efektifitas semikonduktornya karena memiliki energi *band gap* (E_g) relatif besar, serta TiO_2 relatif stabil dan murah. (Ekimov *et al*, 1985). Kemampuan TiO_2 sebagai fotokatalis akan meningkat pada distribusi yang merata pada padatan. Hal ini dikarenakan peningkatan efektifitas semikonduktor suatu padatan pada ukuran partikel yang kecil atau dalam skala nanometer (Corrent *et al*, 2001). Hasil penelitian Purnaningrum (2004) menunjukkan fotokatalis TiO_2 /Zeolit yang dipreparasi secara DPP (Dispersi padat-padat) mampu mendegradasikan fenol sebanyak 38,53% dalam selang waktu 70 menit.

Dengan mendispersikan bahan TiO_2 kedalam pori-pori zeolit, maka penggunaan bahan menjadi lebih irit dan juga lebih mudah menanganinya. Penggunaan zeolit sebagai *host material* untuk oksida logam TiO_2 telah banyak dilaporkan (Durgakumari *et al*, 2002). Pemanfaatan zeolit sebagai matriks untuk sintesis oksida-oksida logam disebabkan karena zeolit mempunyai pori-pori yang berdimensi nanometer sehingga dapat dimanfaatkan sebagai pembatas pertumbuhan partikel untuk

Dalam penelitian ini dikaji sifat-sifat fisik dan kimia (luas permukaan, volume total pori, rerata jejari pori serta ukuran pori) dari zeolit alam yang termodifikasi titan dioksida (TiO_2 -Zeolit) yang disintesis dengan cara inklusi larutan oligokation titan serta kemampuan fotokatalis tersebut dalam mendegradasikan fenol dengan bantuan sinar ultra violet dari lat peradioasi sinar UV khususnya dalam menurunkan konsentrasi fenol.

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut : seperangkat peralatan gelas, thermometer, pengayak 250 *mesh* merk Fisher, cawan porselin, lumpang dan mortar porselin, pengaduk magnet, *hotplate*, tabung *centrifuge*, *centrifuge* merk Kokusan Ogawa Seiki Co. LTD, pipet

tetes, pipet volum 10 mL, sendok sunggu, pengering, seperangkat alat refluks, buret, timbangan analit tipe Mettler-AT 200, oven, *microwave oven* dan lampu UV. Peralatan instrumen meliputi : Difraktometer sinar-X Philips model PW 3710 BASED, *Gas Sorption Analyzer* NOVA 1000 (P3TM, BATAN Yogyakarta), X-Ray *Fluorescent Analyzer* tipe EG & ORTEG 7001 (P3TM, BATAN Yogyakarta,

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah : TiCl_4 [99 %(v/v), B_j 1,73 kg/L] (Merck), Zeolit alam yang dibeli dari PT Prima Zeolita DIY, air bebas ion, larutan AgNO_3 (Merck), indikator universal, kertas saring Whatman 42, kertas aluminium, HCl 6 M, (32 %(v/v)) (Merck), serta larutan fenol (p.a).

Prosedur Kerja

1. Sintesis TiO_2 -zeolit

Fotokatalis TiO_2 -Zeolit dibuat dengan metode *inklusi* larutan oligokation Ti dalam pori-pori zeolit. Untuk mensintesis fotokatalis TiO_2 -zeolit dibuat dengan cara 18 gr zeolit didispersikan ke dalam 2L air bebas ion (*deionized water*) dan diaduk dengan pengaduk magnet selama 5 jam. Kemudian dituangkan sedikit demi sedikit larutan kompleks oligokation Ti 0,82 M sampai perbandingan 10 mmol Ti/gr zeolit sambil diaduk kuat dengan pengaduk magnet selama 18 jam. Hasil yang diperoleh *dicentrifuge* selama 30 menit. Endapannya diambil dan dicuci dengan air bebas ion sambil disaring dengan menggunakan kertas saring Whatman 42. Pencucian dilakukan berkali-kali untuk membebaskan ion Cl^- . Keberadaan ion Cl^- dalam filtrat diuji dengan larutan AgNO_3 sampai tidak terdapat endapan putih AgCl . Zeolit yang terinterkalasi kompleks Ti dikeringkan dalam oven pada temperatur 110°C-130°C, selanjutnya digerus sampai halus kemudian diayak menggunakan ayakan 250 *mesh*, hasilnya dipanaskan menggunakan *microwave oven* 800 watt selama 5 menit. Hasil pemanasan yang diperoleh diberi nama fotokatalis titan dioksida-zeolit (TiO_2 -zeolit) dan dianalisis dengan XRD, XRF, *Gas Sorption Analyzer*.

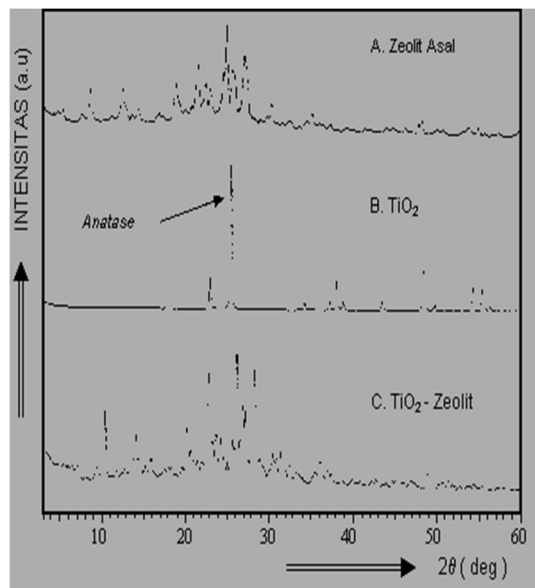
b. Fotodegradasi Fenol

Fotokatalis TiO_2 -Zeolit selanjutnya diuji aktivitasnya dalam mendegradi fenol. Sebanyak 50mL larutan fenol didegradasi dengan menggunakan 50mg TiO_2 -Zeolit tersuspensi dan disinari oleh sinar UV. Dibuat variasi waktu penyinaranyaitu 15,30,45,60 dan 75 menit. Filtrat diukur absorbansinya dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada daerah UV dengan panjang gelombang optimal yaitu 211nm. Sebagai pembanding dilakukan proses yang sama menggunakan TiO_2 -Zeolit tanpa penyinaran.

HASIL PENELITIAN

1. Karakterisasi Fotokatalis TiO_2 -Zeolit

Dari hasil analisis XRD yang diperoleh dapat diketahui bahwa zeolit alam yang digunakan pada penelitian ini mengandung campuran mineral mordenit dan klinoptilolit. Hal ini dibuktikan dari difraktogram XRD dimana munculnya refleksi dengan intensitas yang tinggi pd $2\theta = 13,50^\circ$; $19,71^\circ$; $25,70^\circ$; $27,80^\circ$; $28,08^\circ$ ($d=6,55 \text{ \AA}$; $4,49 \text{ \AA}$; $3,46 \text{ \AA}$; $3,20 \text{ \AA}$; $3,17 \text{ \AA}$) serta $2\theta = 9,85^\circ$ dan $22,34^\circ$ ($d= 8,96 \text{ \AA}$ dan $3,97 \text{ \AA}$).



Gambar 1. Difraktogram (A) Zeolit Alam, (B) Kristal TiO₂, (C) TiO₂ – Zeolit

Dari difraktogram TiO₂-Zeolit tidak terlihat refleksi TiO₂ secara jelas di daerah $2\theta = 20$ sampai 25° . Hal ini mungkin disebabkan oleh tumpang tindihnya refleksi TiO₂ dengan zeolit. Namun dari difraktogram terlihat puncak-puncak kecil yang mungkin disebabkan oleh refleksi TiO₂ anatase pada daerah $2\theta = 35,78^\circ$; $48,54^\circ$ dan $56,91^\circ$ dengan jarak dasar $d = 2,50 \text{ \AA}$; $1,87 \text{ \AA}$ dan $1,61 \text{ \AA}$ yang sebelumnya tidak muncul pada difraktogram zeolit alam. Dari difraktogram ini belum dapat dipastikan apakah TiO₂ telah terdispersi di dalam pori-pori atau permukaan eksternal zeolit

Karakterisasi gugus-gugus fungsional secara kualitatif dipelajari dengan spektrofotometer FTIR. Spektra FTIR TiO₂-zeolit yang diperoleh menunjukkan adanya pergeseran serapan bilangan gelombang ($\tilde{\nu}$) pada $3436,9 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan serapan ikatan O-H regang yang menunjukkan terjadinya dehidrasi akibat proses pemanasan dengan *microwave oven*. Pada spektra TiO₂-Zeolit muncul kembali bilangan gelombang ($\tilde{\nu}$) $1639,4 \text{ cm}^{-1}$ yang berarti ikatan O-H stabil terhadap vibrasi tekukannya. Dari hasil analisis FTIR ini belum dapat dipastikan terbentuknya TiO₂ pada permukaan zeolit baik eksternal maupun internal, yaitu dengan tidak munculnya serapan pada daerah sekitar 2300 cm^{-1} , 690 cm^{-1} dan 420 cm^{-1} yang merupakan karakter TiO₂ pada spektra TiO₂-Zeolit.

Keberhasilan pengembanan TiO₂ pada zeolit dapat dibuktikan dengan pengukuran kandungan Titan pada zeolit, yaitu dengan menggunakan analisis XRF. Hasil analisis dengan XRF diperoleh terjadi peningkatan titan dalam bentuk oksidanya sebesar 2.54 %. Hal ini mengindikasikan berhasilnya proses inklusi larutan kompleks oligokation Titan dengan kation terhidrat dalam zeolit.

Hasil analisis luas permukaan dan volume total pori terhadap TiO₂-zeolit dan zeolit alam yang ditampilkan dalam tabel 1 menunjukkan bahwa formasi TiO₂ di permukaan dalam dan luar zeolit mengakibatkan peningkatan luas permukaan spesifik dan volume total pori yang cukup signifikan pada TiO₂-zeolit. Peningkatan luas permukaan dan volume total pori diperkirakan berasal dari TiO₂ yang terdistribusi di permukaan eksternal zeolit.

Tabel .1. Hasil Analisis Serapan Gas

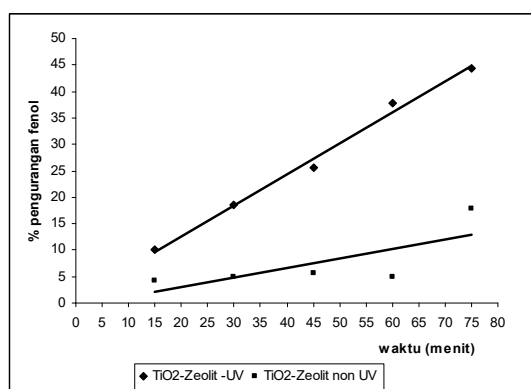
Sampel	Luas Permukaan Spesifik, m ² /g	Volume Pori Total, x 10 ⁻³ mL/g	Rerata Jejari Pori, Å
Zeolit	19,57	20,64	21,10
TiO ₂ – Zeolit	67,96	49,56	14,58

Pembentukan TiO₂ juga meningkatkan jumlah mesopori (diameter sekitar 50 Angstrom) pada TiO₂-zeolit. Peningkatan sifat-sifat fisikokimia zeolit akibat pembentukan TiO₂ diharapkan dapat menaikkan performa fotokatalitik bahan tersebut. Dari hasil karakterisasi yang telah dikemukakan di atas dapat diyakini bahwa TiO₂ telah terbentuk dipermukaan eksternal maupun internal zeolit asal.

2. Fotodegradasi Fenol

Reaksi fotodegradasi atau reaksi penguraian senyawa organik pada dasarnya merupakan reaksi oksidasi yang diinduksi oleh cahaya ultra violet. Reaksi tersebut dapat berlangsung apabila dalam suatu sistem terdapat sumber cahaya (*foton*), substrat organik, oksigen dan fotokatalis. Oksidasi fenol secara fotokatalitik dilakukan dengan menggunakan sistem *batch*. Pengadukan selama proses oksidasi fotokatalitik memungkinkan seluruh bagian dapat terkena sinar UV. Jumlah fotokatalis yang dipergunakan sebesar 50mg/50mL fenol serta lama waktu penyinaran adalah 15-75 menit dengan selang waktu 15 menit dan proses dilakukan pada suhu kamar. Hasil oksidasi secara fotokatalitik dapat dilihat pada gambar 3.

Dari gambar 2 terlihat bahwa berkurangnya konsentrasi fenol terbesar diperoleh dengan menggunakan fotokatalis TiO₂-zeolit yang disinari sinar UV. Sedangkan untuk sistem yang menggunakan TiO₂-zeolit tanpa sinar UV proses yang terjadi yaitu adsorpsi bukan degradasi fotokatalitik. Kecilnya adsorpsi fenol pada TiO₂-zeolit menunjukkan fotokatalitik oksidasi pada TiO₂-zeolit lebih dominan bila dibandingkan dengan proses adsorpsinya.

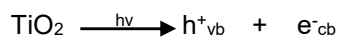


Gambar 2. Fotodegradasi fenol menggunakan TiO₂-zeolit dan sinar UV serta TiO₂-zeolit tanpa sinar UV

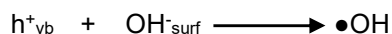
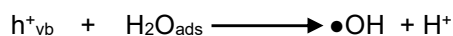
Dari gambar 2 terlihat dengan lamanya waktu penyinaran UV pada perlakuan fotodegradasi maupun adsorpsi pengurangan konsentrasi fenol cukup berarti. Hal ini menunjukkan bahwa bahan

TiO₂-zeolit selain berperan sebagai adsorben, juga mempunyai kemampuan sebagai fotokatalis dalam fotodegradasi fenol. Pengurangan konsentrasi fenol dalam sistem yang berbeda sejalan dengan lamanya waktu reaksi. Dalam waktu 75 menit sistem TiO₂-zeolit dan sinar UV mampu mendergradasi fenol dengan presentase pengurangan konsentrasi fenol sebesar 44.29%. Sedangkan dengan bahan yang sama namun tanpa sinar UV persentase pengurangan konsentrasi fenol sebesar 17.9% untuk sistem tersebut selama 75 menit (Gambar 2).

Degradasi fenol menggunakan fotokatalis TiO₂-zeolit secara umum terjadi melalui proses adsorpsi senyawa tersebut ke permukaan fotokatalis yang disertai dengan proses oksidasi katalitik terhadap senyawa tersebut. Pada saat fotokatalis tersebut terkena radiasi sinar ultra violet yang memiliki energi yang bersesuaian atau bahkan melebihi energi celah pita dari oksida titan tersebut, maka elektron-elektron dalam pita valensi dari fotokatalis tersebut akan tereksitasi ke pita konduksi yang akan menghasilkan e_{cb}⁻ dan kekosongan atau hole (h_{vb}⁺) yang berperan serbagai muatan positif (Hoffmann, *et all*, 1995).



Selanjutnya h_{vb}⁺ akan bereaksi dengan hidroksida logam yaitu hidroksida oksida titan yang terdapat dalam larutan membentuk radikal hidroksida logam yang merupakan oksidator kuat untuk mengoksidasi senyawa fenol tersebut.



Untuk elektron yang ada pada permukaan semikonduktor akan terjebak dalam hidroksida logam dan dapat bereaksi dengan H₂O atau O₂ yang ada dalam larutan membentuk radikal hidroksi (•OH) atau superoksida (•O₂⁻) yang akan mengoksidasi senyawa fenol tersebut.

Ion superoksida akan bereaksi dengan H₂O membentuk radikal (•OH)



Radikal-radikal ini akan terbentuk terus-menerus selama TiO₂-zeolit masih dikenai radiasi sinar ultra violet dan akan menyerang senyawa yang berada di permukaan katalis sehingga akan mengalami degradasi menghasilkan senyawa-senyawa yang tidak berbahaya. Jadi dengan bertambahnya radiasi sinar UV maka foton yang mengenai TiO₂-zeolit akan semakin banyak sehingga fenol yang terdegradasi akan semakin banyak.

KESIMPULAN

1. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa zeolit alam yang termodifikasi dengan titan dioksida memiliki sifat semikonduktivitas yang lebih unggul bila dibandingkan dengan zeolit alam.
2. Fotodegradasi fenol menggunakan fotokatalis TiO₂-Zeolit sebesar 50mg dalam 50 mL fenol dengan radiasi sinar UV mampu menurunkan konsentrasi fenol sebesar 44,29% dari konsentrasi awalnya selama penyinaran 75 menit.

DAFTAR PUSTAKA

- Anonim, 2005. *Pengolahan Dan Pemanfaatan Limbah*, <http://www.MENLH.90.Id/Usaha-kecil>, diakses tgl 27 Januari 2006
- Corrent, S., Cosa, G., Scaiano, J.C., Galletero, M.S., Alvaro, M., Garcia, H., 2001. *Chem. Mater.*, 13, 115-122.
- Cotton, F.A. dan Wilkinson, G., 1999. *Kimia Anorganik Dasar*, Universitas Indonesia Press, Jakarta.
- Durgakumari, V., Subrahmanyam, M., Subba Rao, K.V., Ratnamala, A., Noorjahan, M., Tanaka, K., 2002, *J. Appl. Catal, A : Gen*, 234, 155-165.
- .Ekimov, A.I., Efros, A.I.L. dan Anuchenko, A.A., 1985. *Solid State Communication*, 5611, 921-1524.
- Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., Bahnemann, D.W., 1995. *Chem. Rev*, 95, 69-96.
- Lachheb, H, Puzenat, E, Houas, A, Ksibi, M, Elaloui, E, Guillard, C and Hermann, J-M., 2002. *Applied Catalysis B: Environmental* 39, 74-90.
- L:as, T.2005, website <http://www.batan.go.id/p2plr/olahlimbah.html>, diakses tanggal 4 Desember 2005
- Linsebigler Amy L., Guangquan Lu, and John T. Yates, Jr., 1995. *Chem Rev*, 735-758
- Long, R.Q. and Yang, R.T., 1999. *J. of Catal.* 186, 254-268
- MENLH, 2005. *Pengolahan Dan Pemanfaatan Limbah*, <http://www.MENLH.90.Id/Usaha-kecil>, diakses tgl 27 Januari 2006.
- Nogueira, R.F.P, and Jardim, W.F, 1993. *J of Chemical Education*, Vol. 70, Nr. 10, 861-862.
- Purnaningrum, Y., 2004. *Preparasi TiO₂ Zeolit dan Aplikasinya untuk Degradasi Fenol*, Skripsi FMIPA Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta
- Rao, K.V.S., Srivinas, B., Prasad, A.R., and Subrahmanyam, M., 2000. *Chem. Commun*, 1633-1534.
- Rudatiningsih, 2005. *Fotodwegradasi Zat Warna Alizarin S menggunakan TiO₂-Zeolit dan Sinar UV*, Skripsi FMIPA Universitas Gadjah Mada Yogyakarta