

KAJIAN PENGARUH ION Cr(VI) TERHADAP EFEKTIVITAS FOTODEGRADASI 2,4-DINITROFENOL YANG DIKATALISIS DENGAN TiO₂

Tri Ernawati⁽¹⁾, Endang Tri Wahyuni⁽¹⁾, Eko Sugiharto⁽¹⁾

ABSTRACT

In order to develop a photocatalytic degradation method for removing 2,4-dinitrophenol in the solution, the influence of Cr(VI) ions on the effectiveness of 2,4-dinitrophenol photodegradation catalyzed by TiO₂ has been studied. Photodegradation process has been carried out in a closed reactor equipped with UV lamp 40 watt, by irradiating a mixture of 2,4-dinitrophenol solution and TiO₂ powder as a photocatalyst, for a period of time accompanied by stirring. In this study, reaction time, concentration of 2,4-dinitrophenol solution and amounts of TiO₂ have been optimized. Furthermore the influence of Cr(VI) concentration and solution pH has also been evaluated. The effectiveness is expressed as amount of 2,4-dinitrophenol was determined by gas chromatography method. The research results showed that increasing amount of TiO₂ photocatalyst could improve the effectiveness of photodegradation, but a decrease in the photodegradation was observed when further increase of TiO₂ mass of added. The effectiveness of photodegradation could also increase as the initial concentration of 2,4-dinitrophenol was increase. When reaction time was extended, photodegradation could improve, but further extent of time gave no significant effect. The presence of Cr(VI) ions could enhance the photodegradation, and Cr(VI) ions was reduced simultaneously into Cr(III) ions. The effectiveness further enhanced when the concentrations of Cr(VI) in the solution were increased. Increasing pH from 1 to 7 resulted in the high and same effectiveness of 2,4-dinitrophenol photodegradation, whether absence or presence of Cr(VI) ions, while photodegradation decreased as the pH was increased from 7 to 14. The highest photodegradation, that was 96.60%, of 40 ml 200ppm 2,4-dinitrophenol solution in the presence of 300ppm Cr(VI) ions could be reached when 30 mg TiO₂, solution pH 3 and 12 h of reaction time were employed. Further research is suggested to identify in detail the compounds produced from photodegradation.

Keywords: Cr(VI), Photodegradation, 2,4-dinitrophenol, TiO₂

PENDAHULUAN

Perkembangan sektor industri yang pesat di Indonesia selain memberikan nilai positif juga menimbulkan dampak negatif seperti pencemaran baik udara, tanah maupun perairan. Polutan organik seperti fenol dan senyawa turunannya, dinitrofenol, dimungkinkan dapat berada bersama-sama dengan ion kromium di dalam limbah industri. Penyebaran dinitrofenol di lingkungan dapat berasal dari air limbah industri farmasi, fungisida, insektisida, tekstil, zat warna dan cat⁽¹⁾.

Keberadaan dinitrofenol di lingkungan dapat membahayakan kesehatan manusia maupun lingkungan⁽²⁾. Sementara ion Cr(VI) bersifat

toksik, mampu menembus membran sel darah dengan cepat dan berikatan dengan haemoglobin. Ion Cr(VI) juga dicurigai bersifat karsinogenetik/penyebab penyakit kanker⁽³⁾. Mengingat bahaya yang ditimbulkan senyawa-senyawa tersebut, mendorong dilakukan pengembangan metode pengolahan dinitrofenol guna menurunkan konsentrasinya atau menghilangkannya dari air limbah ataupun perairan. Metode detoksifikasi senyawa fenol yang dipandang efektif adalah proses biodegradasi. Namun metode ini dilaporkan hanya sesuai untuk limbah domestik dan kurang sesuai untuk limbah industri, karena ternyata beberapa senyawa organik yang beracun justru dapat membunuh mikroorganisme yang aktif⁽⁴⁾.

⁽¹⁾Program Pasca Sarjana Universitas Gajah Mada Yogyakarta, e-mail: ekosugiharto@jugjanet.ianet.com., pslh@ugm.ac.id

Metode detoksifikasi fenol lain yang dilaporkan cukup efektif adalah fotokatalisis heterogen⁽⁵⁾. Dalam metode ini proses detoksifikasi terjadi melalui degradasi polutan organik yang mungkin bioresisten, menjadi senyawa yang lebih kecil dan tidak berbahaya. Degradasi dapat terjadi karena adanya radikal OH yang terbentuk oleh molekul air dan fotokatalis seperti TiO₂ setelah disinari oleh energi yang sesuai. Sementara itu, metode detoksifikasi ion Cr(VI) yang relatif baru dan menarik perhatian adalah fotoreduksi yang dikatalisis dengan TiO₂. Reaksi reduksi ion Cr(VI) berlangsung melalui pengikatan elektron yang disediakan oleh air dan katalis TiO₂ setelah menyerap cahaya dengan energi yang sesuai. Reaksi fotodegradasi nitrofenol yang pada dasarnya adalah reaksi oksidasi, dapat berjalan secara bersamaan/simultan dengan reaksi fotoreduksi ion Cr(VI) yang dikatalisis dengan TiO₂. Reaksi oksidasi dan reduksi yang berlangsung secara simultan dapat saling mendukung sehingga reaksi lebih efektif atau saling bersinergi. Dalam penelitian ini telah dilakukan kajian proses fotodegradasi dinitrofenol yang simultan dengan reaksi fotoreduksi ion Cr(VI) yang terkatalis oleh TiO₂. Efektivitas reaksi fotoreduksi terkatalis dapat dipengaruhi oleh beberapa variabel seperti berat katalis, konsentrasi awal dinitrofenol, waktu penyinaran, pH awal larutan, dan perbandingan mol kedua zat, oleh karena itu faktor-faktor tersebut dikaji pada penelitian ini.

METODOLOGI

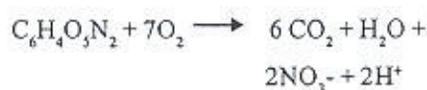
Reaksi fotokatalisis 2,4-dinitrofenol

Reaksi fotokatalisis dimulai oleh pelepasan elektron dan pembentukan radikal OH dari molekul air sebagai pelarut dan TiO₂ sebagai fotokatalis setelah mengalami penyinaran dengan

energi yang sesuai dalam waktu cukup. Radikal OH selanjutnya bereaksi dengan dinitrofenol sehingga terjadi degradasi, sesuai reaksi berikut⁽⁶⁾:



Reaksi total :



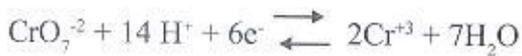
Untuk menentukan persentase 2,4-dinitrofenol yang terdegradasi proses fotodegradasi O₂ dilakukan sistem *batch* dalam reaktor yang dilengkapi lampu ultra violet 40 watt dan seperangkat alat pengaduk magnet. Sebanyak 40 ml larutan 2,4-dinitrofenol dalam erlenmeyer 100 ml ditambah sejumlah katalis TiO₂, kemudian dialiri gas oksigen dengan laju air 200 ml/menit selama 30 menit, ditutup plastik transparan. Erlenmeyer tersebut kemudian dimasukkan ke dalam reaktor dan disinari lampu UV sambil diaduk dengan pengaduk magnet selama waktu tertentu. Larutan dipisahkan dari padatnya secara sentrifugal dengan kecepatan 10.000 rpm selama 10 menit dan dilanjutkan dengan penyaringan memakai kertas Whatman 42.

Analisis 2,4-dinitrofenol dengan menggunakan GC/MS

2,4-dinitrofenol dianalisis menggunakan kromatografi gas (GC) dengan kolom HP 5 semi polar dan detektor FID untuk menentukan konsentrasi 2,4-dinitrofenol yang tidak terdegradasi. Melalui perbandingan luasan puncak senyawa 2,4-dinitrofenol sisa degradasi dengan luasan puncak senyawa standar, dapat ditentukan konsentrasi 2,4-dinitrofenol yang tidak terdegradasi. Selisih konsentrasi 2,4-dinitrofenol standar dengan 2,4-dinitrofenol yang tersisa, dapat ditentukan 2,4-dinitrofenol terdegradasi.

Analisis Cr(VI) sisa secara spektrofotometri UV-Vis menggunakan 1,5 difenilkarbazid

Ion Cr(VI) dalam larutan berair merupakan oksidator kuat atau mudah mengalami reduksi pada suasana asam, dengan persamaan reaksi:



$$E^\circ = 1,33 \text{ V}$$

Pada reaksi reduksi atau pengikatan elektron oleh ion Cr(VI), elektron tersebut dapat berasal dari berbagai sumber. TiO_2 yang mengalami penyinaran akan melepaskan elektron yang dapat mengalami penggabungan kembali dan mengakibatkan pengurangan jumlah radikal OH serta menurunkan efektifitas fotodegradasi. Penggabungan ini harus dicegah di antaranya dengan cara penangkapan elektron ion Cr(VI) dan dapat bertindak sebagai penangkap elektron tersebut, yang sekaligus dapat tereduksi menjadi Cr(III).

Konsentrasi ion Cr(VI) yang tersisa dari proses fotodegradasi ditentukan dengan menggunakan spektrofotometri UV-Vis dengan panjang gelombang optimum 540 nm, pada pH optimum 2,0, waktu kesetabilan kompleks Cr(VI)

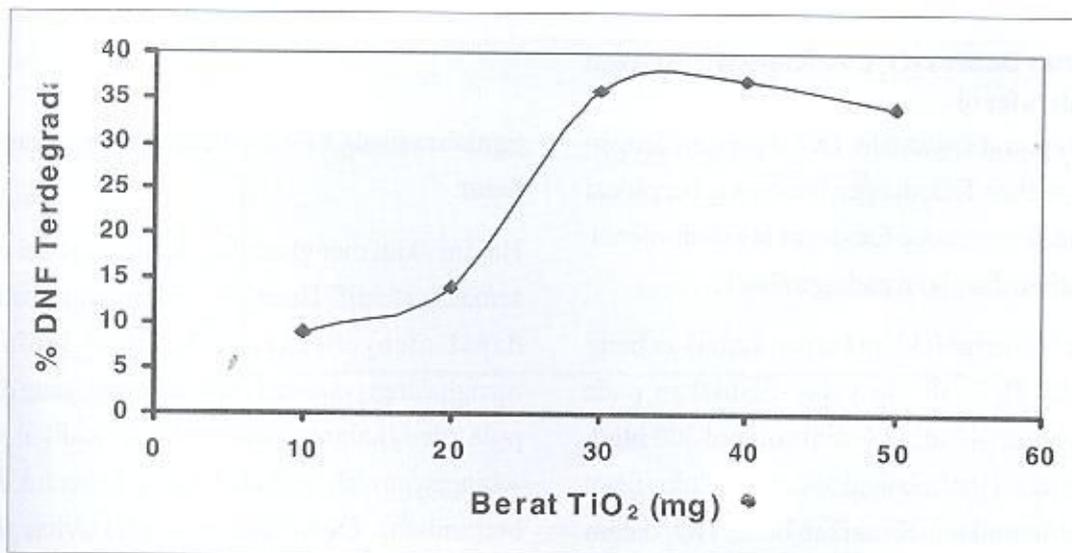
difenilkarbasid yang optimum 5 – 15 menit, dan konsentrasi pereaksi optimum sebesar 5 – 6,5 gr/l. Selanjutnya absorbansi larutan sampel yang mengandung ion Cr(VI) dibandingkan terhadap absorbansi larutan standar ion Cr(VI) kemudian dikalikan konsentrasi larutan standar, sehingga diperoleh konsentrasi larutan ion Cr(VI) yang tersisa. Konsentrasi ion Cr(VI) yang tereduksi ditentukan melalui pengurangan konsentrasi awal dengan konsentrasi ion Cr(VI) sisa.

Identifikasi senyawa hasil proses fotodegradasi 2,4-dinitrofenol

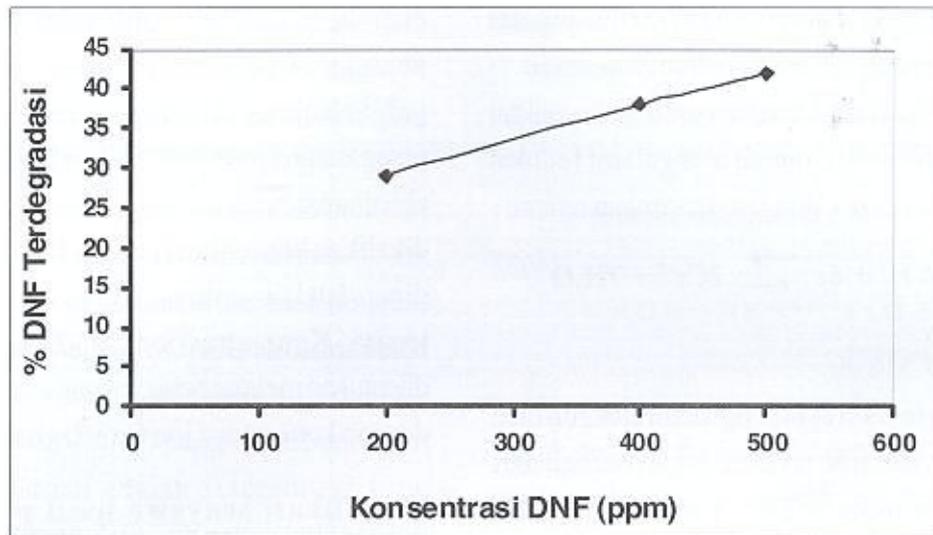
Hasil proses fotodegradasi dianalisis dengan *Chromatography-Mass Spectrometry Gas* (GC-MS) untuk mengetahui jenis senyawa-senyawa yang terbentuk sesudah didegradasi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

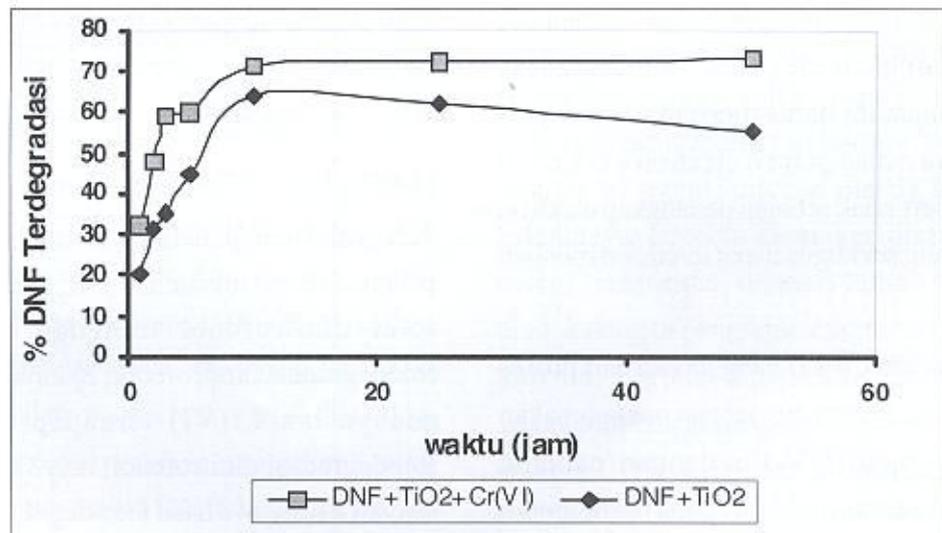
Tahapan dalam penelitian ini adalah: 1) kajian pengaruh berat fotokatalis TiO_2 dan konsentrasi awal dinitrofenol terhadap efektifitas fotodegradasi dinitrofenol; 2) kajian pengaruh adanya ion Cr(VI) terhadap efektifitas fotodegradasi dinitrofenol; dan 3) identifikasi senyawa-senyawa hasil foto-degradasi senyawa 2,4-dinitrofenol yang dikatalisis dengan TiO_2 .



Gambar 1: Pengaruh berat TiO_2 terhadap kadar 2,4-DNF terdegradasi



Gambar 2: Pengaruh konsentrasi awal 2,4 DNF



Gambar 3: Pengaruh waktu penyinaran terhadap efektifitas fotodegradasi 2,4-dinitrofenol

Pengaruh Berat TiO₂ dan Konsentrasi Awal 2,4-dinitrofenol

Pengaruh berat fotokatalis TiO₂ dipelajari dengan menambahkan TiO₂ dengan berat yang bervariasi ke dalam sistem reaksi fotodegradasi dinitrofenol. Hasil kajian disajikan pada gambar 1.

Gambar 1 menunjukkan bahwa kenaikan berat TiO₂ dari 10 – 30 mg yang digunakan pada fotodegradasi 40 mL 2,4-dinitrofenol 300 mg/l, secara tajam dapat meningkatkan 2,4-dinitrofenol yang terdegradasi. Kenaikan berat TiO₂ dalam waktu penyinaran yang sama, menyebabkan

jumlah radikal OH yang disediakan juga semakin besar.

Hal ini akan menghasilkan fotodegradasi yang semakin efektif. Berat TiO₂ yang sangat banyak dapat menyebabkan kekeruhan sehingga menghalangi penetrasi cahaya lampu, yang dapat pula menghalangi pembentukan radikal OH, sehingga jumlah radikal OH yang terbentuk tidak bertambah. Oleh karena itu efektifitas fotodegradasi tidak mengalami kenaikan.

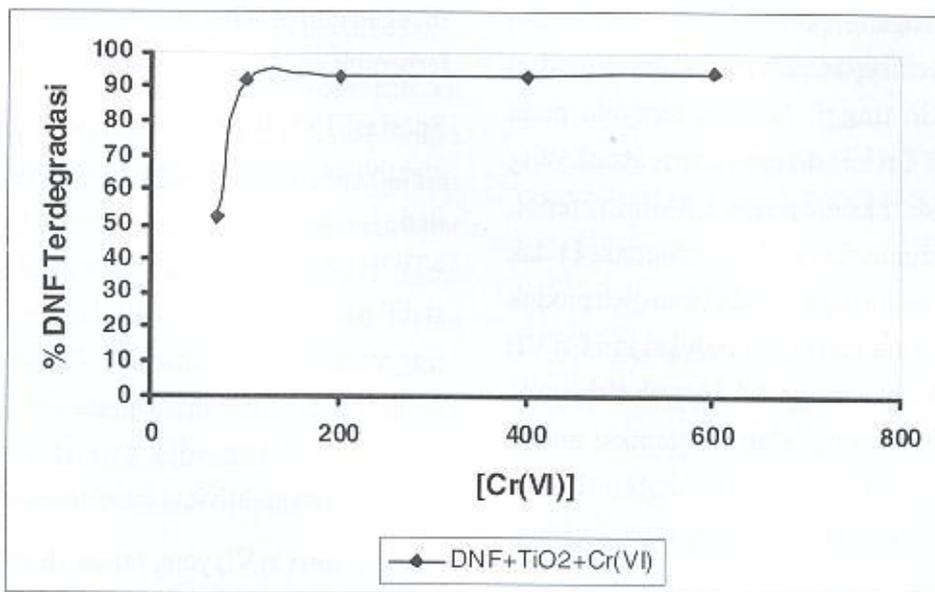
Pengaruh Konsentrasi Awal 2,4-dinitrofenol

Pengaruh Konsentrasi awal 2,4-dinitrofenol terhadap efektivitas fotodegradasi dipelajari dengan cara melakukan fotodegradasi pada berbagai konsentrasi. Hasil kajian ditampilkan pada gambar 2 yang menunjukkan bahwa kenaikan konsentrasi awal 2,4-dinitrofenol dari 200 – 400 mg/l memberikan peningkatan fotodegradasi cukup nyata, namun ternyata kenaikan yang hanya 400 sampai 500 mg/l tersebut mempengaruhi peningkatan yang relatif

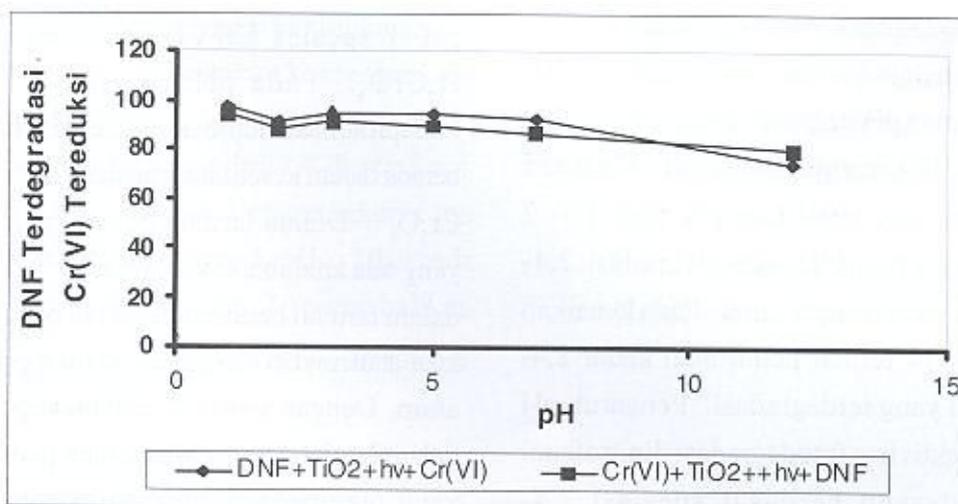
kecil atau bahkan relatif tetap. Konsentrasi 2,4-dinitrofenol yang semakin besar memungkinkan interaksi yang semakin efektif antara reaktan tersebut dengan radikal OH, menghasilkan efektivitas fotodegradasi yang semakin meningkat. Namun jumlah reaktan tersebut lebih sering terjadi dari pada antara reaktan dengan radikal OH sehingga menurunkan efektivitas fotodegradasi reaktan oleh radikal OH.

Pengaruh Waktu Penyinaran

Waktu penyinaran penting dipelajari karena



Gambar 4: Pengaruh Konsentrasi Ion Cr(VI) terhadap efektivitas fotodegradasi 2,4-dinitrofenol



Gambar 5: Pengaruh pH larutan terhadap persen fotodegradasi 2,4-dinitrofenol dengan adanya ion Cr(VI) dan persen Cr(VI) yang tereduksi dengan adanya 2,4-dinitrofenol

menentukan kontak antara sinar dengan molekul air dan fotokatalis sehingga juga menentukan jumlah radikal OH dan elektron yang terbentuk.

Pengaruh Konsentrasi Ion Cr(VI)

Dengan adanya ion Cr(VI) yang ditambahkan ke dalam larutan 2,4-dinitrofenol. Gambar 4 memperlihatkan bahwa kenaikan konsentrasi Cr(VI) menghasilkan peningkatan efektifitas fotodegradasi 2,4-dinitrofenol yang cukup tinggi. Bila konsentrasi ion Cr(VI) semakin tinggi maka akan semakin banyak juga elektron dapat ditangkap, sehingga pencegahan penggabungan radikal OH dengan elektron semakin efektif, dan sudah pasti memberikan efektifitas fotodegradasi yang semakin tinggi. Namun ternyata pada penambahan Cr(VI) dengan konsentrasi yang lebih tinggi dari konsentrasi 2,4-dinitrofenol, ternyata 2,4-dinitrofenol yang terdegradasi tidak bertambah. Hal ini dapat disebabkan oleh produk fotodegradasi maupun hasil reduksi ion Cr(VI) menjadi ion Cr(III) yang telah banyak terbentuk, sehingga dapat menghalangi interaksi antara radikal OH dengan 2,4-dinitrofenol, dan berakibat pada fotodegradasi yang kurang efektif.

Pengaruh pH

pH larutan dapat mempengaruhi efektifitas fotodegradasi 2,4-dinitrofenol terkatalis TiO₂ yang ditambahkan juga ke dalam larutan ion Cr(VI) tersebut, karena pH berperan pada spesiasi 2,4-dinitrofenol, TiO₂ maupun ion Cr(VI). Gambar 5 memperlihatkan kenaikan pH dari 1 – 7 memberikan efektifitas fotodegradasi 2,4-dinitrofenol yang hampir sama. Pada kenaikan pH dari 7 – 14 terjadi penurunan kadar 2,4-dinitrofenol yang terdegradasi. Pengaruh pH terhadap efektifitas fotodegradasi dinitrofenol dapat dijelaskan berdasar spesiasi 2,4-dinitrofenol, permukaan TiO₂ dan ion Cr(VI).

Spesiasi 2,4-dinitrofenol dapat dijelaskan sebagai berikut: pada proses fotodegradasi, jika senyawa 2,4-dinitrofenol diserang oleh radikal OH maka senyawa itu akan melepaskan radikal NO₂.

Radikal NO₂ ini setelah menangkap elektron akan membentuk ion NO₂⁻, yang dapat terikat ke dalam inti benzen/fenol dan membentuk dinitrofenol kembali ⁽⁶⁾ yang akhirnya akan mempersulit degradasi dinitrofenol. Namun apabila dalam sistem terdapat ion H⁺ maka ion NO₂⁻ akan terikat oleh H⁺ membentuk HNO₂ sehingga pengikatan kembali ion NO₂⁻ dapat dicegah dan molekul radikal *intermediate* tetap terbentuk.

Spesiasi TiO₂ juga memberi pengaruh terhadap efektifitas proses fotodegradasi 2,4-dinitrofenol. Pada larutan berair, TiO₂ berada dalam bentuk >TiOH (> menggambarkan permukaan katalis), stabil pada pH 3 sampai 10. Spesies >TiOH paling mudah membentuk OH. Dengan demikian dapat diketahui bahwa pada pH antara 3-10 jumlah OH tersedia cukup besar, yang memberikan efektifitas fotodegradasi tinggi.

Spesiasi ion Cr(VI) yang sangat dipengaruhi oleh pH ini dimungkinkan juga berpengaruh terhadap efektifitas fotodegradasi 2,4-dinitrofenol. Pada pH < 1 spesies Cr(VI) yang utama adalah H₂CrO₄. Pada pH 1-6 spesies tersebut terdeprotonasi membentuk spesies HCrO₄⁻ yang berada dalam keseimbangan dengan ion dikromat Cr₂O₇²⁻. Dalam larutan dengan pH > 6 spesies yang ada adalah ion kromat CrO₄²⁻. Ion Cr(VI) dalam larutan berair merupakan oksidator yang kuat atau mudah mengalami reduksi pada suasana asam. Dengan demikian penangkapan elektron dalam jumlah tinggi dapat terjadi pada pH asam, yang memberikan efektifitas fotodegradasi yang tinggi.

Identifikasi Senyawa-Senyawa Hasil Proses Fotodegradasi

Identifikasi dilakukan dengan menggunakan alat (GC-MS) *Gas Chromatography-Mass Spectrometry*. Dengan demikian dapat diketahui bahwa senyawa-senyawa hasil fotodegradasi dinitrofenol yang kemungkinannya adalah: 2 anhidro-cyclopropanon, Vynil larutan / asam dodecanoat, 2,6,10-Trimethyldodecane, dan Hexadecane.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian, dapat diperoleh kesimpulan sebagai berikut:

1. Efektivitas fotodegradasi 2,4-dinitrofenol yang dikatalisis dengan TiO_2 tanpa penambahan ion Cr(VI) mengalami peningkatan sejalan dengan kenaikan berat TiO_2 namun berat yang sangat besar menyebabkan penurunan efektivitas fotodegradasi.
2. Efektivitas fotodegradasi 2,4-dinitrofenol meningkat jika konsentrasi awal 2,4-dinitrofenol yang diumpankan semakin besar.
3. Penambahan ion Cr(VI) ke dalam sistem reaksi dapat meningkatkan fotodegradasi 2,4-dinitrofenol yang peningkatannya sejalan dengan kenaikan konsentrasi ion logam tersebut.
4. Efektivitas fotodegradasi 2,4-dinitrofenol, baik tanpa maupun dengan adanya ion Cr(VI) , relatif tinggi pada pH 1-7 dan pada pH lebih tinggi dari 7 menyebabkan

penurunan efektivitas fotodegradasi.

5. Proses fotodegradasi 2,4-dinitrofenol yang dikatalisis dengan TiO_2 kemungkinan menghasilkan senyawa-senyawa 1,2 anhidro-3,4,5 tri-O-benzyl-1- hydroxylmethyl-2-(N-hydroxymethyl- N-methylamino)-3,4,5-cyclopropanon, Vinyl larutan/asam dodecanoat, 2,6,10-Trimethyldodecane, Hexadecane.

DAFTAR PUSTAKA

- (1) Radojevic'M dan Bashkin V. 1999, *Practical Environmental Analysis*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- (2) International Chemical Savety Cards, 2,4-Dinitrophenol ICSC, 0464.
- (3) ATSDR, 2000. *Toxicological Profile for Chromium*. Agency for Toxic Substances Disease Registry.
- (4) Chen, D. and Ray A.K. 1999. Photocatalytic Kinetic of Phenol and its derivatives over UV irradiated TiO_2 . *J. Applied Catalysis B: Environmental* 23: 143-157.
- (5) Domingues, C.; Garcia, J.; Pedraz, M.A.; Torres, A. and Galan, M.A.; 1998, Photocatalytic Oxidation of Organic Pollutans in water. *Catalysis Today*, 40: 85-101.
- (6) Ksibi Mohamed et al 2003. Photocatalytic degradability of substitute phenol over UV irradiated TiO_2 . *Journal of Photochemistry and Photo biology A: Chemistry*, 159 : 61-70.