

EFFECT OF Cr(VI) IONS ON THE EFFECTIVENESS OF CHLOROPHENOL PHOTODEGRADATION

Pengaruh Ion Cr(VI) Terhadap Hasil Fotodegradasi Klorofenol

Endang Tri Wahyuni, Ngatidjo Hadipranoto, Iqmal Tahir
and Bambang Haryo Gatut Tamtama

Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences
Gadjah Mada University, Yogyakarta

Received 2 June 2004; Accepted 26 June 2004

ABSTRACT

In order to solve environmental problems due to chlorophenol compound and which is hazardous and carcinogenic, the effect of Cr(VI) ions on the chlorophenol photodegradation effectiveness has been evaluated. Photodegradation process was carried out in a closed reactor by batch sistem, by exposing the UV lamp into a solution containing chlorophenol and Cr(VI) ions for a period of time. Then the solution was analyzed by gas chromatography for determination of the residual chlorophenol concentration. In this research, the influences of reaction time, Cr(VI) ions concentration, and solution pH on the photodegradation results were also evaluated. The research results indicated that the effectiveness of the photodegradation increases when ion Cr(VI) was added. The improvement of the effectiveness is proportional with the increase of the concentration of Cr(VI) added. The effectiveness of the photodegradation is also influenced by solution pH, and the highest is reached at $pH < 2$. Chlorophenol photodegradation follows first order reaction. The respective rate reaction constants for chlorophenol photodegradation in the absence and in the presence of Cr(VI) ions are 4.91×10^{-2} and 11.41×10^{-2} hours⁻¹

Keywords: photodegradation, chlorophenol, Cr(VI) ion.

PENDAHULUAN

Klorofenol (C₆H₄OHCl) dapat tersebar di lingkungan akibat pembuangan air limbah industri pengolahan minyak bumi, pengolahan kayu lapis, obat-obatan dan limbah rumah sakit. Klorofenol sebagai polutan bersifat racun pada konsentrasi yang relatif rendah dan bersifat karsinogenik. Oleh karena itu penurunan konsentrasi fenol atau bahkan penghilangan fenol dari air limbah mutlak dilakukan.

Pada dasarnya klorofenol dapat mengalami degradasi/perusakan oleh adanya cahaya matahari (fotodegradasi), namun berjalan lambat, sehingga laju akumulasi klorofenol lebih tinggi daripada laju degradasinya. Akibatnya konsentrasi klorofenol akan semakin meningkat sampai akhirnya melewati batas ambang yang diijinkan. Proses fotodegradasi klorofenol pada dasarnya dapat dipercepat oleh keberadaan fotokatalis seperti TiO₂, CuO, ZnO, CdO, dan Fe₂O₃, yang masing-masing bertindak sebagai *sensitizer* [1]. Reaksi fotodegradasi terkatalisis sangat efektif untuk menguraikan fenol secara sempurna menjadi CO₂ dan H₂O yang aman bagi lingkungan. Di samping itu, ion-ion logam seperti Fe(III) dilaporkan juga dapat

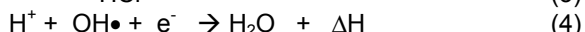
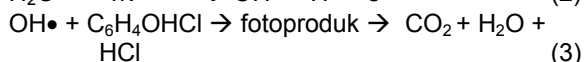
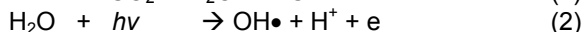
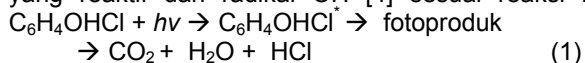
meningkatkan laju reaksi fotodegradasi fenol [2]. Selain pengaruh ion Fe(III), efek ion Cr(III) dan Cu(II) terhadap fotodegradasi klorofenol juga telah dikaji. Hasil penelitian tersebut menyimpulkan bahwa ion Cu(II) dapat sedikit meningkatkan fotodegradasi klorofenol, sedangkan ion Cr(III) dapat menghentikan reaksi. Namun demikian reaksi fotodegradasi klorofenol dengan ion Cr(VI) belum banyak mendapat perhatian.

Di sisi lain ion Cr(VI) dilaporkan dapat mengalami fotoreduksi menjadi Cr(III) baik tanpa maupun adanya fotokatalis CdO-zeolit dan ZnO-zeolit [3]. Ion Cr(VI) dilaporkan juga dapat mengalami fotoreduksi menjadi Cr(III) oleh adanya asam humat dan cahaya [3], sedangkan asam humat diduga mengalami fotooksidasi atau fotodegradasi. Namun hal ini tidak diteliti lebih lanjut, sehingga mendorong untuk dilakukan kajian fotooksidasi/fotodegradasi klorofenol oleh ion Cr(VI)

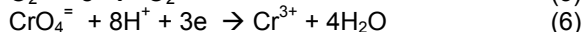
Di lingkungan, fenol maupun ion Cr(VI) dapat berada di dalam perairan yang sama, meskipun berasal dari air limbah yang berbeda. Dengan ketersediaan sinar matahari yang cukup, maka reaksi fotodegradasi klorofenol dengan ion Cr(VI) dapat berjalan lebih efektif. Di sisi lain, Cr(VI) yang

bersifat racun akan tereduksi menjadi Cr(III) yang kurang bersifat racun dan mudah mengendap pada pH netral sampai basa, sehingga dapat diatasi dengan mudah. Dengan demikian hasil penelitian ini diharapkan dapat diterapkan untuk penanganan limbah fenol dan logam berat Cr(VI) secara alamiah dan sinergi.

Reaksi fotodegradasi klorofenol dalam larutan berair dapat berlangsung jika dalam sistem reaksi terdapat cahaya/ foton pada daerah UV dan visibel. Molekul reaktan maupun air yang telah menyerap cahaya dengan energi pada daerah UV dan Visibel, masing-masing akan membentuk molekul klorofenol yang reaktif dan radikal OH [4] sesuai reaksi :



Sesuai strukturnya, molekul klorofenol dapat menyerap radiasi foton pada daerah UV dan visibel [5,6]. Selanjutnya molekul ini akan teraktivasi dan menjadi reaktif, yang mudah mengalami degradasi menjadi molekul yang lebih kecil (reaksi (1)). Selain itu, reaksi fotodegradasi atau fotolisis klorofenol juga dapat berlangsung karena penyerangan oleh radikal OH dari molekul air (reaksi (2)) [7], yang bertindak sebagai oksidator. Selanjutnya klorofenol membentuk molekul radikal yang reaktif sehingga akan terdegradasi dengan cepat membentuk gas CO₂, H₂O, dan HCl (reaksi (3)) [1]. Reaksi semacam ini disebut reaksi fotolisis, yang biasanya relatif lambat. Namun demikian, radikal OH tersebut dapat bergabung kembali dengan elektron yang terbentuk pada reaksi (2), sambil melepaskan panas (reaksi (4)). Hal ini akan mengurangi jumlah radikal OH sehingga juga akan menurunkan efektivitas reaksi fotodegradasi. Penggabungan ini dapat dicegah dengan cara mengikat elektron dengan menggunakan gas oksigen O₂ atau menambahkan suatu oksidator seperti ion Cr(VI). Reaksi penangkapan elektron dapat dituliskan sebagai berikut [1] :



Jadi dengan penambahan ion Cr(VI) dalam reaksi fotodegradasi klorofenol, maka jumlah radikal OH tetap terjaga dalam jumlah yang cukup sehingga reaksi fotodegradasi diharapkan dapat berlangsung efektif.

METODE PENELITIAN

Bahan

Garam K₂Cr₂O₇, Klorofenol serbuk-PA, HCl-PA, NaOH-PA, dan difenilkarbasid-PA.

Peralatan

Reaktor/tempat reaksi fotokimia tertutup yang dilengkapi dengan lampu UV, kromatografi gas – Shimadzu, dan spektrofotometri UV-Visibel– Shimadzu.

Prosedur Kerja

Proses fotodegradasi dilakukan dalam suatu reaktor tertutup yang dilengkapi dengan lampu UV, dengan cara menyinari larutan yang mengandung klorofenol dan Cr(VI), sambil dilakukan pengadukan. Setelah periode waktu tertentu, larutan dianalisis guna penentuan konsentrasi klorofenol dan ion Cr(VI) yang tersisa, masing-masing dengan alat kromatografi gas dan spektrofotometer UV/visibel dengan pengompleks difenil karbasid. Langkah yang sama dilakukan untuk sistem reaksi dengan waktu, konsentrasi ion Cr(VI) dan pH larutan yang bervariasi.

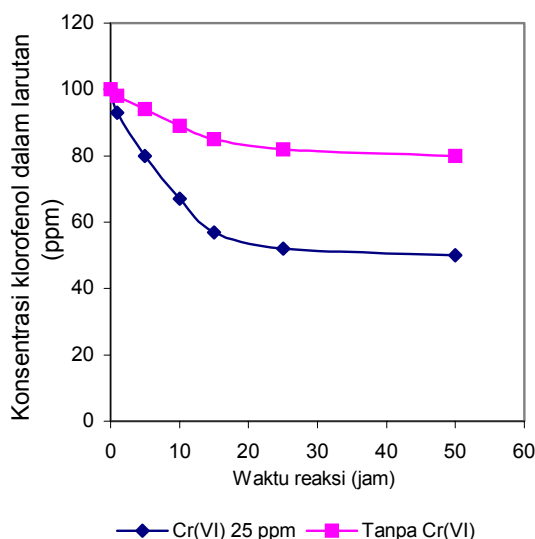
HASIL DAN PEMBAHASAN

Reaksi fotodegradasi klorofenol dilakukan dengan cara menyinari larutan klorofenol dengan lampu UV sebagai sumber energi foton agar reaksi fotodegradasi dapat berlangsung. Mengingat bahwa efektivitas reaksi tersebut dapat dipengaruhi oleh ion logam seperti Cr(VI), maupun variabel proses maka dikemukakan pembahasan yang berkaitan dengan pengaruh ion Cr(VI), konsentrasi ion Cr(VI) dalam larutan, pH larutan, dan waktu reaksi, serta penentuan laju reaksi.

Pengaruh ion Cr(VI)

Pengaruh ion Cr(VI) terhadap proses fotodegradasi klorofenol dipelajari dengan cara menentukan konsentrasi klorofenol yang tersisa dalam larutan selama waktu yang bervariasi, tanpa maupun dengan ion Cr(VI). Hasilnya disajikan sebagai Gambar 1 Gambar 1 memperlihatkan secara umum bahwa semakin lama waktu reaksi maka semakin berkurang konsentrasi klorofenol dalam larutan, yang mengindikasikan bahwa klorofenol yang terdegradasi semakin meningkat. Namun waktu reaksi yang lebih lama lagi ternyata hasil fotodegradasi relatif tetap. Pada reaksi yang lebih lama dari 25 jam telah dihasilkan produk yang semakin banyak yang dapat menghambat interaksi antara reaktan sehingga reaksi berlangsung semakin lambat.

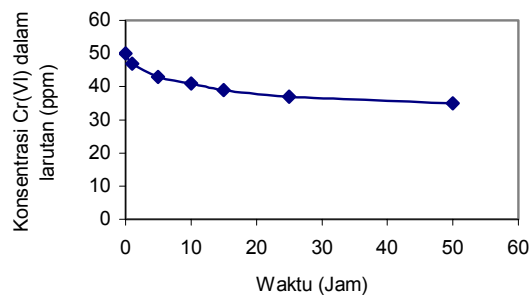
Dari Gambar 1 juga dapat dilihat bahwa penambahan ion Cr(VI) ke dalam sistem reaksi menyebabkan penurunan konsentrasi klorofenol dalam larutan atau memberikan hasil degradasi yang lebih besar daripada tanpa ion Cr(VI).



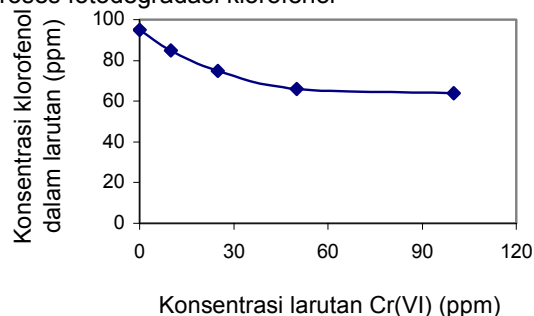
Gambar 1 Pengaruh ion Cr(VI) terhadap konsentrasi klorofenol yang tersisa pada berbagai waktu reaksi

Hal ini mengindikasikan bahwa ion Cr(VI) telah meningkatkan efektivitas fotodegradasi klorofenol. Reaksi fotodegradasi klorofenol dapat dijelaskan sebagai berikut. Setelah molekul klorofenol maupun molekul air menyerap energi foton dari radiasi lampu UV maka masing-masing akan membentuk molekul reaktif [6] dan radikal OH [7]. Molekul klorofenol yang reaktif ini akan lebih mudah terurai, dan radikal OH yang berfungsi sebagai oksidator dapat mendegradasi klorofenol tersebut secara cepat. Selain radikal OH, molekul air juga melepaskan elektron, yang keduanya dapat bergabung kembali sehingga jumlah radikal OH berkurang. Hal ini akan menurunkan efektivitas reaksi fotodegradasi. Penambahan ion Cr(VI), yang bertindak sebagai oksidator, ke dalam sistem reaksi akan menangkap elektron tersebut, sehingga penggabungan kedua spesies dapat tercegah. Pencegahan ini akan menjaga jumlah radikal OH tetap tinggi sehingga efektivitas reaksi fotodegradasi klorofenol meningkat.

Dalam reaksi tersebut kemungkinan ion Cr(VI) akan tereduksi menjadi ion Cr(III) yang kurang bersifat racun. Untuk mendukung dugaan ini telah dilakukan penentuan konsentrasi ion Cr(VI) yang tersisa dalam larutan secara spektrofotometri UV-visibel menggunakan pengompleks difenil karbasid.



Gambar 2 Konsentrasi Cr(VI) dalam larutan selama proses fotodegradasi klorofenol



Gambar 3 Pengaruh konsentrasi ion Cr(VI) dalam larutan pH 5 selama 25 jam terhadap hasil fotodegradasi klorofenol (Konsentrasi larutan klorofenol awal = 100 ppm)

Metode ini hanya mendeteksi ion Cr(VI) saja, yang berarti sangat selektif untuk menentukan konsentrasi ion Cr(VI) meskipun tercampur dengan ion Cr(III). Hasil penentuan disajikan sebagai Gambar 2. Gambar 2 memperlihatkan terjadinya penurunan konsentrasi ion Cr(VI) dalam larutan selama proses fotodegradasi dalam waktu yang bervariasi. Berkurangnya konsentrasi ion Cr(VI) ini mengindikasikan bahwa ion tersebut mengalami reduksi menjadi ion Cr(III).

Pengaruh konsentrasi ion Cr(VI) dalam larutan

Pengaruh konsentrasi larutan Cr(VI) dipelajari dengan cara mengamati konsentrasi klorofenol yang tak terdegradasi setelah direaksikan dengan larutan Cr(VI) dengan konsentrasi yang bervariasi dan disinari dengan lampu UV. Hasil kajian tersebut ditampilkan sebagai Gambar 3.

Gambar 3 secara umum menunjukkan bahwa kenaikan konsentrasi larutan Cr(VI) sampai dengan 50 ppm telah menghasilkan pengurangan konsentrasi klorofenol dalam larutan yang tajam. Namun peningkatan konsentrasi ion logam 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. Peningkatan konsentrasi ion Cr(VI) dalam larutan dapat menaikkan penangkapan elektron sehingga jumlah radikal OH

semakin tinggi. Dengan semakin banyaknya klorofenol yang terdegradasi maka semakin banyak produk yang terbentuk. Hal ini akan menghalangi interaksi antar reaktan, sehingga efektivitas reaksi tidak meningkat.

Pengaruh pH larutan klorofenol

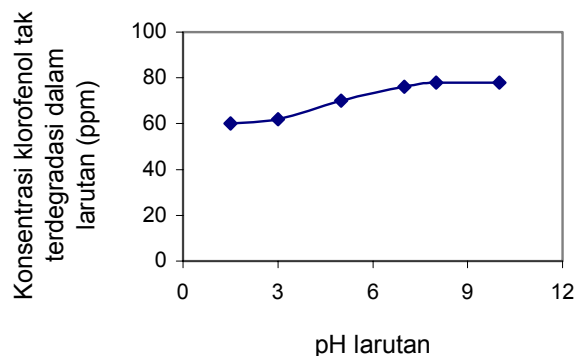
Spesies ion Cr(VI) dalam larutan sangat dipengaruhi oleh pH larutan, sehingga efektivitas reaksi fotodegradasi pun juga dapat terpengaruh. Oleh karena itu telah dilakukan pengamatan pengaruh pH larutan terhadap hasil fotodegradasi, yang hasilnya ditampilkan dalam Gambar 4.

Dalam larutan yang mengandung ion Cr(VI), kenaikan pH larutan menyebabkan konsentrasi klorofenol yang tersisa dalam larutan semakin besar. Hal ini menggambarkan bahwa jumlah klorofenol yang terdegradasi semakin berkurang, yang berarti reaksi tersebut semakin tidak efektif. Pada pH asam, spesies Cr(VI) ada sebagai HCrO_4^- sedangkan pada pH tinggi berupa CrO_4^{2-} dan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ [8]. Mengingat aktivitas oksidator HCrO_4^- lebih tinggi daripada CrO_4^{2-} dan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, maka efektivitas reaksi lebih tinggi dalam larutan dengan pH asam.

Penentuan laju reaksi fotodegradasi klorofenol

Laju reaksi fotodegradasi klorofenol, yang dinyatakan sebagai konstanta laju reaksi (k), ditentukan untuk memperoleh data kuantitatif dari efek penambahan ion Cr(VI) terhadap hasil fotodegradasi klorofenol. Harga k ditentukan berdasarkan kurva hubungan antara konsentrasi klorofenol sisa (tidak terdegradasi) lawan waktu, yang mengikuti reaksi order-1 [1]. Kurva tersebut disajikan sebagai Gambar 5.

Gambar 5 memperlihatkan hubungan yang linear antara $\ln C_{\text{klorofenol}}$ dengan waktu, baik tanpa maupun dengan ion Cr(VI). Hal ini menunjukkan bahwa reaksi fotodegradasi klorofenol merupakan



Gambar 4 Pengaruh pH larutan terhadap hasil penurunan konsentrasi klorofenol dengan ion Cr(VI) (Konsentrasi larutan klorofenol awal : 100 ppm)

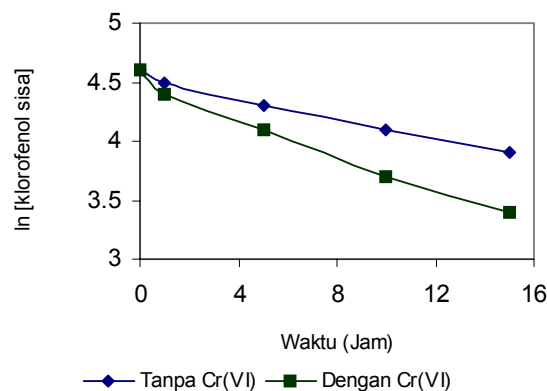
reaksi tingkat 1, yang berarti laju reaksi hanya tergantung pada konsentrasi klorofenol sisa saja. Pada dasarnya reaktan dalam reaksi fotodegradasi klorofenol terdiri dari klorofenol dan energi foton ($h\nu$) yang berasal dari cahaya lampu UV. Namun karena konsentrasi $h\nu$ sangat besar sehingga relatif tetap selama reaksi berlangsung, sedangkan konsentrasi klorofenol semakin berkurang pada berbagai waktu reaksi, maka laju reaksi hanya tergantung pada konsentrasi klorofenol saja. Nilai *slope*/kemiringan dari kurva tersebut menunjukkan nilai konstanta laju reaksi (k). Kurva tersebut memberikan nilai k masing-masing kondisi reaksi, yang besarnya sebagaimana terlihat dalam Tabel 1. Nilai k menggambarkan kelajuan dari reaksi fotodegradasi. Dengan demikian jelas terlihat bahwa penambahan ion Cr(VI) telah meningkatkan laju reaksi fotodegradasi.

KESIMPULAN

1. Efektivitas reaksi fotodegradasi klorofenol meningkat dengan ion Cr(VI) dalam larutan dan ion tersebut penurunan konsentrasi selama proses berlangsung.
2. Peningkatan efektivitas reaksi fotodegradasi klorofenol berbanding langsung dengan kenaikan konsentrasi ion Cr(VI)

Tabel 1 Nilai konstanta laju reaksi (k) fotodegradasi klorofenol tanpa maupun dengan ion Fe(III) maupun ion Cr(IV)

Kondisi reaksi	k (Jam ⁻¹)
Klorofenol + $h\nu$	$4,91 \times 10^{-2}$
Klorofenol + $h\nu$ + Cr(IV)	$11,41 \times 10^{-2}$



Gambar 5 Kurva kinetika reaksi fotodegradasi klorofenol yang mengikuti reaksi tingkat 1, baik tanpa maupun dengan ion Fe(III) atau ion Cr(VI)

3. Efektivitas reaksi fotodegradasi klorofenol dengan ion Cr(VI) sangat dipengaruhi oleh pH larutan, dan efektivitas reaksi yang tertinggi tercapai pada pH < 2
4. Reaksi fotodegradasi klorofenol tanpa maupun dengan ion Cr(VI) mengikuti reaksi tingkat 1, dengan konstanta laju reaksi (k) masing-masing sebesar $4,91 \times 10^{-2}$ dan $11,41 \times 10^{-2} \text{ jam}^{-1}$

UCAPAN TERIMA KASIH

Kepada Menteri Pendidikan Nasional melalui Direktur DP3-M DIRJEN DIKTI DEPDIKNAS atas dana penelitian yang diberikan melalui Proyek Penelitian Dasar 2003.

DAFTAR PUSTAKA

1. Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W, and Bahnemann, D.W., 1995, *Chem. Rev.*, 95, 69-96.
2. Brezova, V., Blazkova, A., Borosova, E., Ceppan, M., and Fiala, R., 1995, *J. Molec. Catal A : Chem.*, 98, 106-116
3. Selli, E., Giorgi, A., and Bidoglio, G., 1996, *Environ. Sci. Technol.* 30, 598-604.
4. Fox, M.A., and Dulay, M., T., 1993, *Chem.Rev.*, 93, 341-357.
5. Tahir, I., Siswandari, A., Setiadji, B., Raharjo, T.J., Wahyuningsih, T.D., dan Nugrohati, S., 2001, *Jurnal Nas. Kimia Fisika*, III (2), 33-37
6. El-Makky, F., 2003, *Analisis Sifat Fotosensitivitas Senyawa Antibakteri Turunan Fluorokuinolon Berdasarkan Data Transisi Elektronik dan Selisih Energi Orbital HOMO-LUMO*, Skripsi F.MIPA-UGM. Yogyakarta
7. Burrows, H.D., Ernestova, L., Kemp, T.J., Skurlatov Y.I., Purmal, A.P., and Yermekov, A.N., 1998, *Prog. React. Kinet.*, 23, 145-207
8. Cotton, A.F., Wilkinson, G., and Gaus, P. L., 1987, *Basic Inorganic Chemistry*, 2nd edition, John Wiley and Sons, New York