

Pengaruh Penambahan Serbuk Titanium Dioksida (TiO_2) dalam Fotoelektrokatalisis Fenol dengan Elektroda PbO_2/Pb

Ardi Ariawan^a, Muhammad Cholid Djunaedi^a, Didik Setiyo Widodo^{a*}

^a Analytical Chemistry Laboratory, Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang

* Corresponding author: widodo.ds@live.undip.ac.id

Article Info

Keywords:
photoelectrocatalytic,
photocatalytic,
phenol, electrode
 PbO_2 , TiO_2 , UV-Vis
spectrometry

Kata kunci:
fotoelektrokatalisis,
fotokatalisis, fenol,
elektroda PbO_2 , TiO_2 ,
spektrometri UV-Vis

Abstract

Phenol is one of the water pollutant that is toxic, can be accumulated and stable. One of the most effective methods to degrade phenol is photoelectrocatalysis. The purpose of this study was to degrade phenol by photoelectrocatalyst method using PbO_2/Pb electrode, to know the effect of TiO_2 addition and compare photoelectrocatalyst method with photocatalysis in phenol degradation. Phenol solution 100 mL was electrolyzed with a potential of 5 V for 8 hours and added 0.8 g of TiO_2 and exposed to UV light. Then the sample solution was analyzed with a UV-Vis spectrometer. In order to obtain the electrolysis work potential of the blanks (aquadest added by excess Na_2SO_4). Thereafter, the potentials were varied, also the photoelectrocatalysis time up to 10 hours and variations of TiO_2 addition up to 1.0 g. The addition of 0.8 g TiO_2 into phenol photoelectrocatalysis increased the percentage of phenol degradation from 79.31% to 94.05%. The degradation of phenol was indicated by the decrease of absorbance at wavelength of 270 nm. The photoelectrocatalyzed method was more effective in degrading phenol in the solution than in photocatalysis.

Abstrak

Fenol merupakan salah satu pencemar perairan yang beracun, dapat terakumulasi dan stabil. Salah satu metode yang efektif untuk mendegradasi fenol adalah fotoelektrokatalisis. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mendegradasi fenol dengan metode fotoelektrokatalisis menggunakan elektroda PbO_2/Pb , mengetahui pengaruh penambahan TiO_2 dan membandingkan metode fotoelektrokatalisis dengan fotokatalisis dalam degradasi fenol. Larutan fenol 100 mL dielektrolisis dengan potensial 5 V selama 8 jam dan ditambah 0,8 g TiO_2 dan dipapar sinar UV. Kemudian larutan sampel dianalisis dengan spektrometer UV-Vis. Untuk memperoleh potensial kerja dilakukan elektrolisis terhadap blanko (akuades ditambahkan Na_2SO_4 berlebih). Setelah itu dilakukan variasi potensial, variasi waktu fotoelektrokatalisis hingga 10 jam serta variasi penambahan TiO_2 hingga 1,0 g. Penambahan TiO_2 sebanyak 0,8 g pada fotoelektrokatalisis fenol menaikkan persentase degradasi fenol dari 79,31% menjadi 94,05%. Degradasi fenol ditunjukkan dengan terjadinya penurunan absorbansi pada panjang gelombang 270 nm. Metode fotoelektrokatalisis lebih efektif dalam mendegradasi fenol dalam larutan daripada fotokatalisis.

1. Pendahuluan

Senyawa fenol digunakan secara meluas dalam industri dan telah menjadi polutan yang sering dijumpai di perairan. Terkait dengan stabilitas dan

bioakumulasinya, fenol dapat bertahan di lingkungan untuk waktu yang lama. Tingkat racun dan karsinogenik fenol yang tinggi dapat menjadi pertimbangan efek kurang baik pada ekosistem perairan dan kesehatan

manusia. Oleh karena itu penggunaan metode yang efektif dan ekonomis untuk mengeliminasi fenol pada larutan air menjadi kebutuhan yang mendesak [1].

Aplikasi fotokatalisis khususnya fotoelektrokatalisis telah menjadi metode yang menjanjikan daripada metode oksidasi kimia konvensional untuk mendekomposisi senyawa beracun menjadi produk tidak berbahaya [2]. Semikonduktor biasanya dipilih sebagai fotokatalis karena memiliki jarak sempit antara pita valensi dan pita konduksi yang disebut sebagai *band gap*. Semikonduktor yang biasa digunakan adalah PbO_2 dan TiO_2 karena aktivitas dan kestabilannya yang baik [3]. Menurut Selcuk *dkk.* [4], sistem fotoelektrokatalisis dengan semikonduktor TiO_2 lebih efisien dalam mendekomposisi polutan organik daripada fotokatalisis.

Timbal dioksida berupa zat padat cokelat berwujud kristal-kristal kecil heksagonal dengan sifat pengoksidasi yang kuat. Kelebihan bahan ini adalah ketahanannya terhadap panas lebih baik dibandingkan dengan bahan konduktor dan dapat berperan sebagai fotokatalis yaitu bahan yang dapat mempercepat reaksi yang diinduksi oleh cahaya. Aktivitas katalis oleh logam PbO_2 sebagai elektroda membuat reaksi elektrolisis berjalan sinergis dengan reaksi fotokatalisis [5]. Semikonduktor titanium dioksida (TiO_2) digunakan secara luas sebagai fotokatalis, karena bersifat *inert* secara kimia maupun biologi, nontoksik, dan tidak mahal. Karena keaktifan fotokatalisis yang dimiliki, sifat kimia dan stabilitas fotokimia, dan kemampuan oksidasi yang sangat tinggi, TiO_2 menjadi pilihan para peneliti untuk mengembangkan berbagai metode yang didasarkan pada fotokatalisis seperti pemurnian/sterilisasi dan pengolahan limbah cair [6].

Akbal dan Nur Onar [7] telah melakukan degradasi fenol dengan metode fotokatalisis menggunakan TiO_2 sebagai fotokatalis. Selcuk *dkk.* [4] melakukan detoksifikasi air dengan metode fotokatalisis dan fotoelektrokatalisis menggunakan elektroda Pt yang dilapisi TiO_2 . [8] mendegradasi zat warna *acid orange II* menggunakan metode fotoelektrokatalisis dengan elektroda PbO_2 menjadi asam maleat dalam waktu 2 jam pada pH awal 2. Pada tahun 2006 Li *dkk.* [5] melakukan fotoelektrokatalisis *rhodamine B* menggunakan elektroda Ti/TiO_2 .

Dalam penelitian ini dilakukan fotoelektrokatalisis fenol dalam larutan dengan elektroda PbO_2 sebagai anoda dan elektroda Pb sebagai katoda dengan variasi penambahan serbuk TiO_2 dalam larutan. Tujuan dari penelitian ini untuk menurunkan konsentrasi fenol dalam larutan dengan metoda fotoelektrokatalisis menggunakan elektroda PbO_2/Pb , mengkaji pengaruh penambahan serbuk TiO_2 dalam fotoelektrokatalisis fenol dalam larutan menggunakan elektroda PbO_2/Pb dan membandingkan metode fotoelektrokatalisis dengan fotokatalisis dalam degradasi fenol dalam larutan

2. Metodologi

Preparasi Sampel

Fenol sebanyak 25 mg diencerkan dengan akuades hingga volume 500 mL sebagai larutan sampel fenol 50 ppm.

Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Fenol

Panjang gelombang maksimum fenol ditentukan dengan mengukur besar absorbansi larutan pada berbagai panjang gelombang dari 200 nm hingga 400 nm dengan menggunakan Spektrometer UV-1601 Shimadzu. Data spektrometer UV-1601 Shimadzu adalah spektra yang langsung menunjukkan panjang gelombang maksimum sampel.

Penentuan Potensial Aplikasi (E_{Aplikasi})

Sampel (50 ppm fenol) ditambah natrium sulfat (Na_2SO_4) sebanyak 1,42 g dielektrolisis menggunakan elektroda PbO_2 dan Pb dengan potensial 1-12 volt selama 3 menit. Larutan blanko (akuades) ditambah natrium sulfat (Na_2SO_4) sebanyak 1,42 g dielektrolisis menggunakan elektroda PbO_2 dan Pb dengan potensial 1-12 volt selama 3 menit. Hasil elektrolisis sampel dan blanko diplotkan pada kurva E (potensial) vs I (arus) untuk memperoleh daerah kerja elektrolisis dan potensial minimal untuk mengelektrolisis sampel.

Penentuan Waktu Minimum Degradasi Fenol dengan Metode Fotoelektrokatalisis

Sampel (50 ppm fenol) ditambah natrium sulfat (Na_2SO_4) sebanyak 1,42 g dielektrolisis menggunakan elektroda PbO_2 dan Pb serta dipapar sinar UV dengan variasi waktu 1 jam, 2 jam, 3 jam, 4 jam, 5 jam, 6 jam, 7 jam, 8 jam, 9 jam dan 10 jam dengan potensial sesuai pada uji pendahuluan penentuan potensial aplikasi. Hasil elektrolisis dianalisis dengan Spektrometer UV-1601 Shimadzu untuk mengetahui fenol telah terdegradasi.

Pengaruh Penambahan Serbuk Titanium Dioksida (TiO_2)

Sampel fenol sebanyak 100 mL ditambah natrium sulfat (Na_2SO_4) 1,42 g dimasukkan ke dalam gelas beker 150 mL tanpa ditambahkan serbuk TiO_2 . Larutan sampel dielektrolisis dengan elektroda PbO_2 dan Pb serta dipapar sinar *ultraviolet* selama waktu minimum sesuai dengan uji pendahuluan. Pengulangan perlakuan dengan penambahan serbuk TiO_2 sebanyak 0,1 g; 0,2 g; 0,3 g; 0,4 g; 0,5 g; 0,6 g; 0,7 g; 0,8 g; 0,9 g dan 1,0 g.

Pengaruh Elektrolisis pada Fotoelektrokatalisis Fenol

Sampel fenol sebanyak 100 mL ditambah natrium sulfat (Na_2SO_4) 1,42 g dimasukkan ke dalam gelas beker 150 mL dengan ditambahkan serbuk TiO_2 sebanyak 0,8 g. Larutan sampel dipapar sinar *ultraviolet* selama waktu minimum sesuai dengan uji pendahuluan. Pengulangan perlakuan dengan elektrolisis menggunakan elektroda PbO_2/Pb .

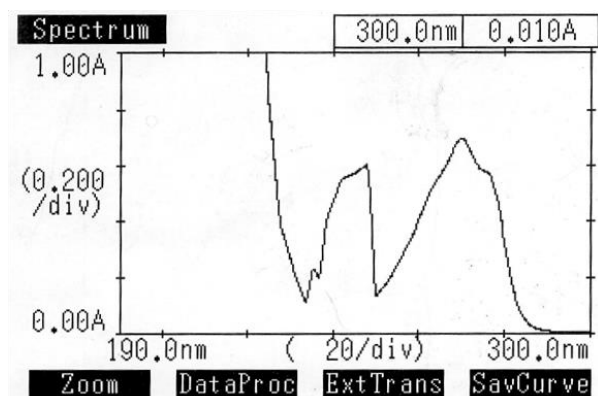
Metode Analisis

Sampel fenol setelah diproses disaring menggunakan kertas saring Whatman 42. Sampel fenol yang telah disaring dianalisis menggunakan Spektrometer UV-1601 Shimadzu.

3. Hasil dan Pembahasan

Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Fenol

Penentuan panjang gelombang maksimum fenol bertujuan untuk mengetahui pada panjang gelombang berapa fenol menyerap sinar paling besar. Sehingga dapat dipakai sebagai acuan untuk analisis fenol dengan metode spektrometer *ultraviolet-visible*. Analisis panjang gelombang maksimum dilakukan dengan spektrometer UV-Vis Shimadzu 1601 menggunakan sampel larutan fenol 50 ppm.

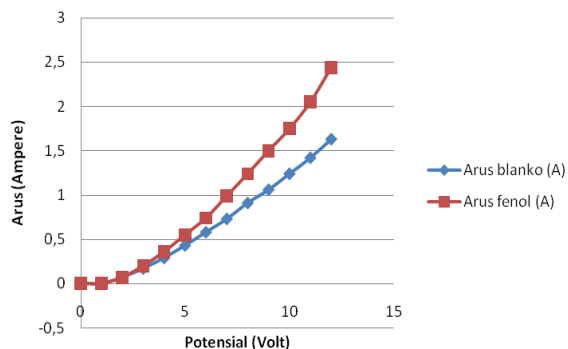


Gambar 1. Spektra UV fenol

Spektra di atas menunjukkan bahwa senyawa fenol memiliki panjang gelombang maksimum pada 270 nm dengan absorbansi sebesar 0,696. Hasil analisis panjang gelombang fenol ini sesuai dengan literatur, panjang gelombang maksimum fenol dalam pelarut akuades adalah 270 nm.

Penentuan Potensial Aplikasi

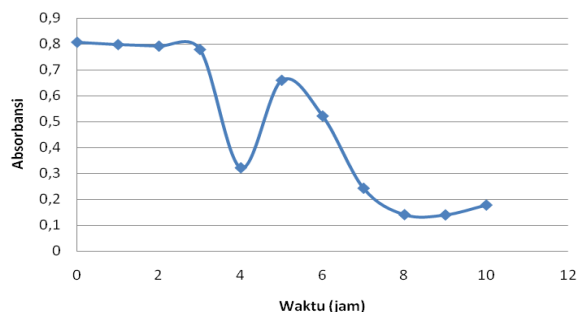
Penentuan potensial aplikasi dilakukan untuk menentukan potensial minimal yang dibutuhkan untuk melakukan elektrolisis sampel. Penentuan potensial aplikasi dilakukan dengan elektrolisis sampel yang berisi larutan fenol 50 ppm dan natrium sulfat serta blanko yang berisi akuades dan natrium sulfat dengan anoda timbale dioksida (PbO₂) dan katoda timbal (Pb). Natrium sulfat berfungsi sebagai garam elektrolit di dalam sel elektrolisis. Elektrolisis dilakukan dengan variasi potensial dan diperoleh data berupa arus yang mengalir dalam sistem. Arus yang mengalir menunjukkan bahwa telah terjadi proses dalam sistem. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa potensial aplikasi fenol 5 V.



Gambar 2. Kurva hubungan antara arus dan potensial aplikasi larutan blanko dan sampel

Penentuan Waktu Minimum Degradasi Fenol dengan Metode Fotoelektrokatalisis

Penentuan waktu minimum degradasi fenol dengan metode fotoelektrokatalisis dilakukan menggunakan anoda timbal dioksida (PbO₂) dan katoda timbal (Pb) serta dipapar sinar UV-C pada potensial tetap dengan variasi waktu. Absorbansi merupakan parameter yang diukur, absorbansi diukur setiap 1 jam. Hasil absorbansi yang diperoleh digambarkan sebagai kurva waktu terhadap absorbansi.



Gambar 3. Kurva hubungan antara absorbansi dan waktu

Kurva di atas memberikan informasi tentang hubungan antara lama waktu fotoelektrokatalisis dengan absorbansi sampel di mana terdapat kecenderungan penurunan absorbansi sampel, selain itu juga diperoleh informasi tentang waktu minimum fotoelektrokatalisis fenol. Namun pada waktu 4 jam terjadi penurunan absorbansi diduga disebabkan terjadinya perubahan fenol menjadi aromatik *intermediate* yang tidak menyerap pada pada panjang gelombang 270 nm [9]. Untuk menjelaskan perubahan tersebut diperlukan analisis secara *in situ*.

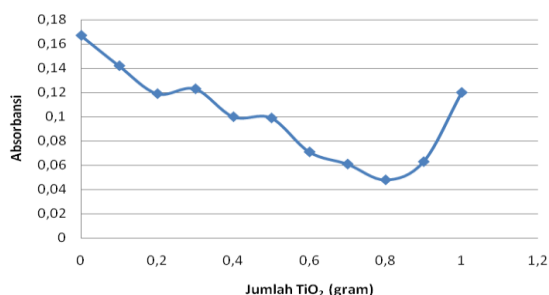
Gambar 3 menunjukkan bahwa waktu minimum fotoelektrokatalisis fenol dengan konsentrasi awal 50 ppm sebanyak 100 mL adalah 8 jam dengan persentase degradasi sebesar 82,53%. Sehingga tahap fotoelektrokatalisis selanjutnya menggunakan waktu selama 8 jam.

Pengaruh Penambahan Serbuk Titanium Dioksida (TiO₂)

Penambahan titanium dioksida (TiO₂) pada fotoelektrokatalisis fenol dengan anoda PbO₂ dan katoda

Pb serta dipapar sinar UV-C bertujuan untuk mengetahui pengaruhnya pada degradasi fenol dalam larutan. Variasi penambahan TiO₂ yaitu 0,1 g; 0,2 g; 0,3 g; 0,4 g; 0,5 g; 0,6 g; 0,7 g; 0,8 g; 0,9 g dan 1,0 g.

Penambahan TiO₂ meningkatkan persentase degradasi fenol yang ditunjukkan dengan penurunan absorbansi pada panjang gelombang maksimum (270 nm). Persentase degradasi fenol tanpa penambahan TiO₂ sebesar 79,31%. Penambahan TiO₂ dari 0,1 g sampai 0,8 g menunjukkan penurunan absorbansi. Hal ini disebabkan TiO₂ menunjukkan efek fotokatalisis sehingga semakin banyak TiO₂ pada larutan maka semakin banyak radikal hidroksil yang dihasilkan oleh TiO₂ dan mencapai maksimum pada penambahan sebesar 0,8 g. Persentase degradasi fenol dengan penambahan 0,8 g sebesar 94,05%. Sedangkan penambahan TiO₂ setelah 0,8 g menunjukkan kenaikan absorbansi. Hal ini disebabkan semakin banyak TiO₂ ditambahkan pada larutan sampel maka warna larutan terlalu pekat (putih pekat) sehingga penetrasi sinar UV-C menjadi sulit yang menyebabkan menurunnya aktivitas fotokatalisis TiO₂ maupun PbO₂ walaupun semakin banyak TiO₂ dalam larutan.



Gambar 4. Kurva hubungan antara absorbansi dan jumlah penambahan titanium dioksida (TiO₂)

Gambar 4 menunjukkan bahwa penambahan maksimum TiO₂ pada fotoelektrokatalisis fenol dengan konsentrasi awal 50 ppm sebanyak 100 mL adalah 0,8 g dengan persentase degradasi fenol sebesar 94,05%.

Pengaruh Elektrolisis pada Fotokatalisis Fenol

Fotoelektrokatalisis merupakan suatu metode gabungan dari elektrolisis dan fotokatalis, yang memiliki aktivitas sinergis yaitu dalam penelitian ini untuk mendegradasi fenol dalam larutan. Elektrolisis dan fotokatalisis masing-masing dapat mendegradasi fenol [1]. Fotoelektrokatalisis memiliki dua sumber energi yaitu tegangan (elektrolisis) dan sinar ultraviolet (fotokatalis). Tahap ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh dari elektrolisis pada fotoelektrokatalisis fenol.

Fotoelektrokatalisis dilakukan dengan penambahan natrium sulfat dan TiO₂ menggunakan elektroda PbO₂/Pb dialiri tegangan 5 V dan dipapar sinar ultraviolet selama 8 jam. Sedangkan fotokatalisis dilakukan sama seperti fotoelektrokatalisis tanpa dialiri tegangan.

Tabel 1: Tabel absorbansi dan persentase degradasi fenol dengan metode fotokatalisis dan fotoelektrokatalisis

Perlakuan	Absorbansi	% Degradasi Fenol
Fotokatalisis	0,318	60,59%
Fotoelektrokatalisis	0,048	94,05%

Hal ini menunjukkan bahwa fotoelektrokatalisis lebih efektif dalam mendegradasi fenol dalam larutan daripada fotokatalisis. Sehingga dapat disimpulkan bahwa fotoelektrokatalisis memerlukan waktu lebih cepat dalam mendegradasi fenol dalam larutan daripada fotokatalisis seperti dilaporkan oleh Selcuk dkk. [4]. Hasil ini dikuatkan dengan penelitian Gunlazuardi dan Lindu [9] yang mendegradasi pentaklorofenol menggunakan metode fotokatalisis dengan TiO₂ membutuhkan waktu hingga 16 jam.

Tabel 1 menunjukkan bahwa dengan waktu yang sama (8 jam), fotoelektrokatalisis mendegradasi fenol lebih banyak (94,05%) dibandingkan dengan fotokatalisis yang mendegradasi fenol sebanyak 60,59%. Elektrolisis memiliki pengaruh besar pada fotoelektrokatalisis fenol dalam larutan. Hal ini disebabkan tegangan positif dapat mengeksitasi elektron pada semikonduktor dari pita valensi menuju pita konduksi, selain itu juga dapat menghambat rekombinasi elektron dan holes [10]. Tegangan positif dapat menghambat rekombinasi elektron dan holes dengan mendorong elektron menuju elektroda counter oleh gradient elektrik yang dihasilkan tegangan positif [8].

4. Kesimpulan

Fotoelektrokatalisis dengan elektroda PbO₂/Pb dapat menurunkan konsentrasi fenol dalam larutan. Penambahan titanium dioksida (TiO₂) sebanyak 0,8 g pada fotoelektrokatalisis fenol dengan elektroda timbal dioksida (PbO₂) sebagai anoda dan timbal (Pb) sebagai katoda meningkatkan persentase degradasi fenol dengan konsentrasi awal 50 ppm sebanyak 100 mL dari 79,31% menjadi 94,05% dalam waktu 8 jam di bawah pemaparan sinar UV-C. Metode fotoelektrokatalisis lebih efektif dalam mendegradasi fenol dalam larutan daripada fotokatalisis.

5. Daftar Pustaka

- [1] A. R. Rahmani, M. T. Samadi, A. Enayati Moafagh, Investigation of photocatalytic degradation of phenol by UV/TiO₂ process in aquatic solutions, *Journal of Research In Health Sciences*, 8, 2, (2008) 55-60
- [2] Debabrata Chatterjee, Shimanti Dasgupta, Visible light induced photocatalytic degradation of organic pollutants, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 6, 2, (2005) 186-205 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2005.09.001>
- [3] Pallavi Ameta, Anil Kumar, Mukesh Paliwal, Rameshwar Ameta, RK Malkani, Photocatalytic bleaching of Rose Bengal by some coloured semiconducting oxides, *Bull. Catal. Soc. of India*, 6, (2007) 130-135

- [4] H. Selcuk, W. Zaltner, J. J. Sene, M. Bekbolet, M. A. Anderson, Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Performance of 1% Pt Doped TiO₂ for the Detoxification of Water, *Journal of Applied Electrochemistry*, 34, 6, (2004) 653-658 <http://dx.doi.org/10.1023/b:jach.0000021931.36151.54>
- [5] Jiaqing Li, Lei Zheng, Luoping Li, Guoyue Shi, Yuezhong Xian, Litong Jin, Photoelectro-Synergistic Catalysis at Ti/TiO₂/PbO₂ Electrode and Its Application on Determination of Chemical Oxygen Demand, *Electroanalysis*, 18, 22, (2006) 2251-2256 <http://dx.doi.org/10.1002/elan.200603644>
- [6] M Nurdin, Degradasi Fotoelektro-katalitik pada Potassium Hydrogen Phtalate, *Jurnal Teknologi Pengolahan Limbah*, 10, 2, (2007) 47-52
- [7] Feryal Akbal, A. Nur Onar, Photocatalytic Degradation of Phenol, *Environmental Monitoring and Assessment*, 83, 3, (2003) 295-302 <http://dx.doi.org/10.1023/a:1022666322436>
- [8] Guoting Li, Jihui Qu, Rongcheng Wu, Photoelectrochemical synergetic degradation of Acid Orange II with TiO₂ modified β-PbO₂ electrode, *Chinese Science Bulletin*, 50, 12, (2005) 1185-1190 <http://dx.doi.org/10.1007/bf03183691>
- [9] Jarnuzi Gunlazuardi, Winarti Andayani Lindu, Photocatalytic degradation of pentachlorophenol in aqueous solution employing immobilized TiO₂ supported on titanium metal, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 173, 1, (2005) 51-55 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2005.01.002>
- [10] Jiaqing Li, Lei Zheng, Luoping Li, Guoyue Shi, Yuezhong Xian, Litong Jin, Photoelectro-synergistic catalysis combined with a FIA system application on determination of chemical oxygen demand, *Talanta*, 72, 5, (2007) 1752-1756 <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.01.071>