

## Pengaruh p-Klorofenol terhadap Efektivitas Fotoreduksi Ion Hg(II) yang Dikatalisis TiO<sub>2</sub>

Devina Ingrid Anggraini<sup>a\*</sup>, Endang Tri Wahyuni<sup>b</sup>, Mudasir<sup>b</sup>

a Sekolah Tinggi Ilmu Farmasi (STIFAR) Yayasan Pharmasi Semarang

b Jurusan Kimia FMIPA Universitas Gadjah Mada Yogyakarta

\* Corresponding author: [devina.ia@gmail.com](mailto:devina.ia@gmail.com)

### Article Info

**Keywords:**  
photoreduction,  
Hg(II), TiO<sub>2</sub>, p-  
chlorophenol

**Kata kunci:**  
fotoreduksi, ion  
Hg(II), TiO<sub>2</sub>, p-  
klorofenol

### Abstract

The objective is to develop photoreduction method catalyzed by TiO<sub>2</sub> for the decreasing Hg(II) concentration. Photocatalytic reduction was carried out in a closed reactor equipped with UV lamp, by irradiating and stirring a mixture of Hg(II) solution and TiO<sub>2</sub> photocatalyst powder for a certain period of time. The amount of reduced Hg(II) by photoreduction was calculated by subtracting initial Hg(II) concentration with unreduced one, which was determined using cold vapor atomic absorption spectrophotometry method. The result of the research indicated that the use of TiO<sub>2</sub> photocatalyst has increased the effectiveness of Hg(II) photoreduction. In the photocatalysis process TiO<sub>2</sub> exposed by photon energy could result in ·OH radicals and electrons that can recombine in the same time. The presence of p-chlorophenol in the solution mixture increased the photoreduction effectiveness probably due to its capability in capturing ·OH radicals. TiO<sub>2</sub> decreases in its crystallinity up to 15.54 % after process.

### Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk mengembangkan metode fotoreduksi yang dikatalisis TiO<sub>2</sub> guna pengurangan konsentrasi ion Hg(II). Proses fotoreduksi ion Hg(II) dilakukan dalam suatu reaktor tertutup yang dilengkapi dengan lampu UV, yaitu dengan cara menyinari campuran yang terdiri dari larutan ion Hg(II) dan serbuk fotokatalis TiO<sub>2</sub>, disertai dengan pengadukan selama waktu tertentu. Penentuan konsentrasi ion Hg(II) yang tidak tereduksi dilakukan dengan menggunakan spektrofotometri serapan atom teknik pembangkitan uap dingin (Cold Vapor-Atomic Absorption Spectrophotometry, CV-AAS). Hasil penelitian menunjukkan bahwa penggunaan fotokatalis TiO<sub>2</sub> dapat meningkatkan hasil fotoreduksi ion Hg(II). Pada proses fotokatalisis, TiO<sub>2</sub> yang dikenai energi foton dapat menghasilkan radikal ·OH dan elektron. Dalam waktu yang bersamaan, elektron dan radikal ·OH dapat mengalami penggabungan kembali sambil melepaskan panas. Adanya p-klorofenol dapat meningkatkan efektivitas fotoreduksi ion Hg(II) karena dapat mencegah penggabungan kembali radikal ·OH dan elektron. Kristalinitas TiO<sub>2</sub> mengalami penurunan hingga 15,54 %.

### 1. Pendahuluan

Perkembangan industri selain memberikan manfaat dan keuntungan juga memberikan dampak negatif yang besar bagi lingkungan. Dampak negatif tersebut antara lain berupa pencemaran lingkungan

yang disebabkan oleh pembuangan limbah cair. Pencemar limbah cair dapat berupa zat organik maupun anorganik. Diantara pencemar organik yang sering ditemukan adalah fenol dan turunannya. Turunan senyawa fenol yaitu p-klorofenol, banyak digunakan dalam pembuatan insektisida, herbisida, dan bahan

pengawet kayu [1], sedangkan pencemar anorganik diantaranya dapat berupa logam berat seperti merkuri yang secara umum diketahui bahwa merkuri merupakan pencemar paling berbahaya.

Merkuri dan turunannya sangat beracun, sehingga kehadiran spesies tersebut di lingkungan perairan dapat mengakibatkan kerugian pada manusia. Selain itu pencemaran perairan oleh merkuri juga mempunyai pengaruh terhadap ekosistem setempat yang disebabkan oleh sifat merkuri stabil dalam sedimen, kelarutan dalam air rendah dan mudah diserap serta terakumulasi dalam jaringan tubuh organisme air. Oleh karena itu penghilangan atau penurunan konsentrasi ion Hg(II) dalam air perlu dilakukan.

Berbagai metode penghilangan ion Hg(II) dari lingkungan perairan telah dikembangkan antara lain secara biologi, fisika-kimia, dan kimia. Metode penghilangan ion Hg(II) secara biologi dilakukan dengan menggunakan mikroorganisme. Dengan cara ini konsentrasi ion Hg(II) dapat mengalami penurunan secara signifikan, tetapi secara teknik sulit dan mahal. Penghilangan ion Hg(II) secara fisika-kimia telah dilakukan menggunakan adsorben asam humat- kaolin. Cara ini sederhana tetapi memberikan hasil samping berupa limbah padat adsorben yang telah jenuh oleh polutan. Sementara itu, penghilangan

Hg(II) secara kimia dapat dilakukan dengan metode fotoreduksi yang menggabungkan cahaya ultraviolet dengan partikel semikonduktor sebagai fotokatalis. Fotokatalis yang telah diuji secara intensif dan diaplikasikan pada teknologi lingkungan adalah TiO<sub>2</sub>. Fotokatalis TiO<sub>2</sub> ini telah banyak digunakan untuk fotooksidasi atau fotodegradasi senyawa organik maupun digunakan untuk fotoreduksi beberapa ion [2] namun belum banyak dilaporkan untuk fotoreduksi ion Hg(II). Penghilangan limbah yang mengandung ion logam serupa secara fotokatalisis akhir-akhir ini memang telah menarik perhatian. Proses diinduksi oleh energi foton atau cahaya ultraviolet dan dipercepat oleh TiO<sub>2</sub> sebagai fotokatalis. Penggunaan fotokatalis TiO<sub>2</sub> pada fotoreduksi ion Hg(II) telah dilaporkan oleh [3, 4]. Chen dan K. Ray [3] telah mengkaji bahwa adanya ion logam dan senyawa-senyawa organik dapat meningkatkan efektivitas fotoreduksi ion Hg(II) menjadi Hg(0), namun penambahan oksigen terlarut memberikan dampak negatif terhadap efektivitas fotoreduksi.

Ion Hg(II) di dalam perairan dapat berada bersama-sama dengan polutan organik lain seperti p-klorofenol (4- klorofenol). P-klorofenol dapat mengalami fotodegradasi terkatalisis TiO<sub>2</sub> [5, 6]. TiO<sub>2</sub> juga telah dibuktikan dapat mempercepat reaksi fotodegradasi p-klorofenol [2, 7, 8]. Senyawa p- klorofenol mengalami fotodegradasi melalui mekanisme fotooksidasi, sedangkan fotoreduksi merupakan pasangan fotooksidasi, maka keberadaan p-klorofenol dalam larutan diduga dapat berpengaruh terhadap fotoreduksi ion Hg(II) menjadi Hg(0). Sampai saat ini fenomena tersebut belum banyak dilaporkan sehingga mendorong

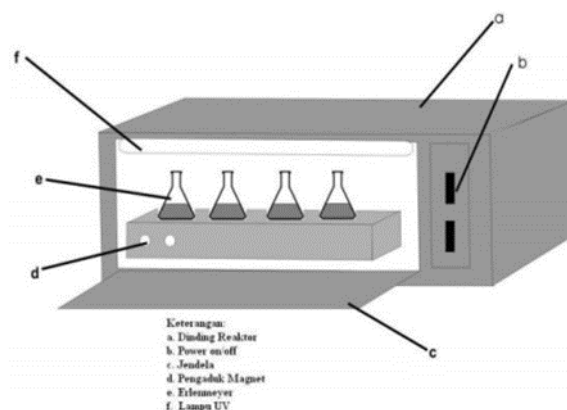
dilakukannya penelitian untuk mempelajari pengaruh senyawa p- klorofenol terhadap hasil fotoreduksi Hg(II) menjadi Hg(0) yang dikatalisis TiO<sub>2</sub>. Sementara itu ketahanan TiO<sub>2</sub> setelah digunakan untuk proses katalisis perlu diketahui juga, sehingga sebelum dan sesudah digunakan pengujian kristalinitas TiO<sub>2</sub> harus dilakukan.

Hasil penelitian ini diharapkan dapat memberikan sumbangan pemikiran bagi pengembangan teknologi lingkungan khususnya penanganan limbah yang mengandung ion Hg(II) dan p-klorofenol secara simultan.

## 2. Metode Penelitian

### Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian fotoreduksi ion Hg(II) yang dikatalisis TiO<sub>2</sub> ini meliputi reaktor yang dilengkapi dengan satu set alat pengaduk magnetik merk Spinbar ukuran 2 cm dan lampu UV 40 watt merk Philips seperti pada Gambar 1. Alat gelas laboratorium dan instrumen yang digunakan meliputi erlenmeyer, pipet volum, corong gelas, labu ukur, gelas beker, neraca analitik Mettler AE 200, Centrifuge IEC (International Equipment Company) AGIMATIC-N, Spektrofotometri Serapan Atom (SSA) GBC HG 3000 teknik pembangkit uap dingin, difraksi sinar-X merk Shimadzu X6000.



Gambar 1 Reaktor Fotokatalis

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah TiO<sub>2</sub> teknis, HgCl<sub>2</sub>, p-klorofenol, kertas saring Whatman 42 (O = 110 nm), dan akuabides buatan Laboratorim PAU UGM.

### Prosedur Kerja

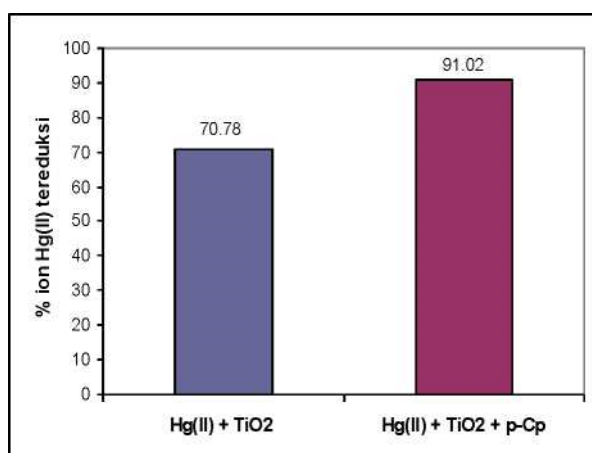
Proses fotoreduksi dilakukan secara *batch* dalam suatu reaktor tertutup yang dilengkapi dengan lampu UV dan plat pengaduk magnetik. Kajian pengaruh p-klorofenol ini dilakukan dengan cara menyinari campuran yang terdiri dari 25 mL larutan ion Hg(II) 5 mg/L, serbuk TiO<sub>2</sub> 25 mg, dan 25 mL p-klorofenol dengan variasi 1; 2,5; 5; 10; dan 15 mg/L selama 24 jam. Selanjutnya ditentukan konsentrasi ion Hg(II) sisa dalam larutan dengan menggunakan metode

spektrofotometri serapan atom teknik pembangkitan uap dingin (Cold Vapor-Atomic Absorption Spectrophotometry, CV-AAS). Kajian kristalinitas  $\text{TiO}_2$  dilakukan dengan pengujian XRD terhadap  $\text{TiO}_2$  sebelum dan sesudah digunakan, untuk memberikan informasi tambahan seberapa jauh  $\text{TiO}_2$  masih dapat digunakan untuk proses ini.

### 3. Hasil dan Pembahasan

Proses fotoreduksi ion  $\text{Hg(II)}$  dilakukan dengan cara menyinari campuran yang terdiri dari larutan ion  $\text{Hg(II)}$  dan serbuk fotokatalis  $\text{TiO}_2$  dengan lampu UV dalam suatu reaktor tertutup. Lampu UV ini berfungsi sebagai sumber energi foton yang diperlukan agar reaksi fotoreduksi berlangsung. Efektivitas fotoreduksi dinyatakan dengan % ion  $\text{Hg(II)}$  yang tereduksi, yang dihitung berdasarkan selisih antara konsentrasi ion  $\text{Hg(II)}$  mula-mula dengan konsentrasi ion  $\text{Hg(II)}$  sisa atau yang tak tereduksi. Penentuan konsentrasi ion  $\text{Hg(II)}$  yang tidak tereduksi dilakukan dengan menggunakan spektrofotometri serapan atom teknik pembangkitan uap dingin (Cold-Vapor Atomic Absorption Spectrophotometry, CV-AAS), yang didasarkan pada kurva standar.

Senyawa p-klorofenol merupakan zat organik yang sering ditemukan dalam perairan dan dapat mengalami fotooksidasi, sehingga keberadaannya dapat memberikan pengaruh terhadap fotoreduksi ion  $\text{Hg(II)}$  yang dikatalisis  $\text{TiO}_2$ . Untuk membuktikan hal itu telah dilakukan pengamatan hasil fotoreduksi ion  $\text{Hg(II)}$  yang dikatalisis  $\text{TiO}_2$  dengan penambahan p-klorofenol. Kajian pengaruh p-klorofenol ini dilakukan dengan cara menyinari campuran yang terdiri dari 25 mL larutan ion  $\text{Hg(II)}$  5 mg/L, serbuk  $\text{TiO}_2$  25 mg, dan p-klorofenol 25 mL selama 24 jam. Hasil pengamatan disajikan dalam Gambar 2.

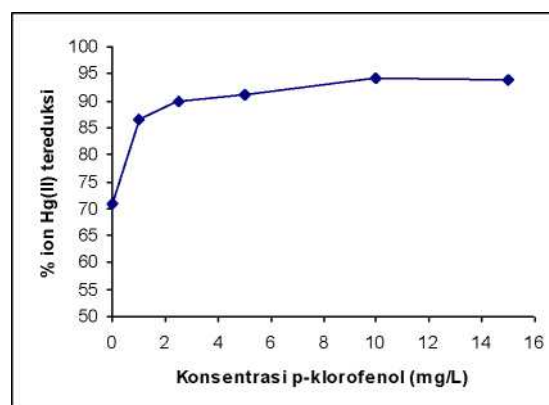


Gambar 2. Pengaruh penambahan p-kloro-fenol terhadap efektivitas fotoreduksi ion  $\text{Hg(II)}$  yang dikatalisis  $\text{TiO}_2$

Gambar 2 memperlihatkan bahwa penambahan p-klorofenol memberikan efektivitas fotoreduksi yang lebih tinggi daripada tanpa penambahan p-klorofenol. Hal ini terjadi karena p-klorofenol dapat bereaksi dengan radikal  $\text{*OH}$  yang tersedia dalam sistem reaksi

[9]. Reaksi pengikatan radikal  $\text{*OH}$  oleh p-klorofenol ini dapat mencegah terjadinya penggabungan kembali antara elektron dengan radikal  $\text{*OH}$  [10]. Dengan demikian, jumlah elektron yang tersedia untuk mereduksi ion  $\text{Hg(II)}$  lebih banyak, sehingga hasil fotoreduksi meningkat. Reaksi p-klorofenol dengan radikal  $\text{*OH}$  menyebabkan degradasi p-klorofenol sehingga dipastikan konsentrasi p-klorofenol dalam larutan berkurang. Namun dalam penelitian ini penurunan konsentrasi p-klorofenol tidak ditentukan, sehingga disarankan untuk dilakukan pada penelitian selanjutnya.

Untuk mendukung data bahwa keberadaan p-klorofenol telah meningkatkan efektivitas fotoreduksi ion  $\text{Hg(II)}$ , maka dilakukan kajian tentang pengaruh konsentrasi p-klorofenol terhadap fotoreduksi ion  $\text{Hg(II)}$  yang dikatalisis  $\text{TiO}_2$ . Dalam kajian tersebut proses fotoreduksi dilakukan pada kondisi larutan awal 25 mL, konsentrasi ion  $\text{Hg(II)}$  5 mg/L, dengan berat  $\text{TiO}_2$  25 mg, dan waktu penyinaran 24 jam. Hasil kajian ditunjukkan pada Gambar 3.

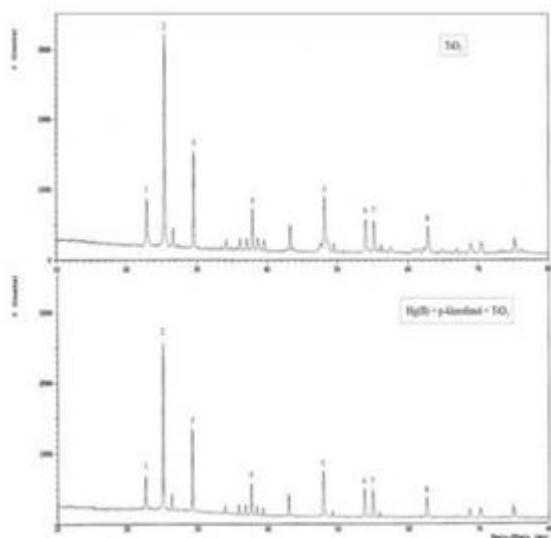


Gambar 3. Pengaruh konsentrasi p-kloro-fenol terhadap efektivitas fotoreduksi ion  $\text{Hg(II)}$  yang dikatalisis  $\text{TiO}_2$

Gambar 3 menunjukkan bahwa pada kenaikan konsentrasi p-klorofenol dari 0 sampai dengan 10 mg/L memberikan kenaikan efektivitas fotoreduksi ion  $\text{Hg(II)}$  yang cukup tajam. Namun kenaikan konsentrasi p-klorofenol dari 10 sampai dengan 15 mg/L, hanya memberikan kenaikan yang relatif kecil. Kenaikan konsentrasi p-klorofenol dalam larutan menunjukkan bahwa jumlah p-klorofenol yang ada dalam sistem reaksi semakin banyak. Dengan jumlah molekul p-klorofenol yang semakin banyak, maka semakin banyak juga radikal  $\text{*OH}$  yang terikat atau bereaksi dengan p-klorofenol, sehingga penggabungan elektron dan radikal  $\text{*OH}$  dapat tercegah secara lebih efektif. Pencegahan yang efektif terhadap rekombinasi elektron dan radikal  $\text{*OH}$  ini memungkinkan tersedianya elektron yang diperlukan untuk reduksi ion  $\text{Hg(II)}$  dalam jumlah yang tetap dan relatif banyak, sehingga fotoreduksi berlangsung semakin efektif. Namun untuk kenaikan konsentrasi p-klorofenol yang lebih tinggi lagi, ternyata tidak memberikan pengaruh yang signifikan. Hal ini mungkin disebabkan oleh jumlah radikal  $\text{*OH}$  yang ada relatif tetap sehingga hampir

semua radikal \*OH telah ditangkap p-klorofenol. Dengan demikian tidak teramati adanya peningkatan fotoreduksi yang signifikan pada kenaikan konsentrasi p-klorofenol dari 10-15 mg/L.

Dalam proses fotokatalisis, TiO<sub>2</sub> berinteraksi dengan sinar untuk pembentukan radikal \*OH maupun dengan p-klorofenol. Hal ini dapat berpengaruh terhadap kristalinitas TiO<sub>2</sub>. Untuk mengetahui hal tersebut maka dilakukan penentuan kristalinitas TiO<sub>2</sub>, dengan mengkaji difraktogram TiO<sub>2</sub> sebelum dan sesudah proses. Kristalinitas ditentukan dengan cara membandingkan intensitas yang relatif tinggi pada beberapa harga *d* pada difraktogram TiO<sub>2</sub> sebelum dan sesudah digunakan dalam proses fotoreduksi ion Hg(II) dengan adanya p- klorofenol. Difraktogram TiO<sub>2</sub> sebelum dan sesudah digunakan untuk fotoreduksi ion Hg(II) dengan adanya p-klorofenol disajikan sebagai Gambar 4.



Gambar 4. Difraktogram TiO<sub>2</sub> sebelum dan sesudah digunakan dalam proses fotoreduksi ion Hg(II) dengan adanya p-klorofenol

Gambar 4 menunjukkan bahwa puncak-puncak yang muncul pada difraktogram TiO<sub>2</sub> sebelum dan sesudah digunakan dalam proses fotoreduksi ion Hg(II) relatif sama, tetapi intensitasnya berbeda. Puncak-puncak pada difraktogram TiO<sub>2</sub> sebelum digunakan dalam proses fotoreduksi ion Hg(II) mempunyai intensitas yang lebih tinggi daripada intensitas difraktogram TiO<sub>2</sub> sesudah digunakan dalam proses fotoreduksi ion Hg(II).

Penurunan intensitas difraktogram menandakan telah terjadi penurunan kristalinitas TiO<sub>2</sub>. Untuk memperjelas besarnya penurunan kristalinitas tersebut, telah ditentukan persentase kristalinitas TiO<sub>2</sub> dengan membandingkan intensitas total difraksi sinar X TiO<sub>2</sub> sebelum dan sesudah digunakan dalam proses fotoreduksi ion Hg(II) dengan adanya p- klorofenol. Hasil penentuan disajikan dalam tabel 1 berikut.

Tabel .1 Data 2θ, *d*, dan intensitas TiO<sub>2</sub> sebelum dan sesudah digunakan dalam proses fotoreduksi ion Hg(II) dengan adanya p- klorofenol

Puncak no.	2θ	<i>d</i> (Å)	Sebelum	Sesudah
1	22,90	3,87	481	462
2	25,40	3,50	2202	1605
3	29,51	3,02	1043	1013
4	37,89	2,37	473	417
5	48,15	1,89	689	550
6	54,00	1,70	415	392
7	55,18	1,66	398	348
8	62,80	1,48	342	317
Jumlah Kristalinitas relatif			6043	5104
(%)			100%	84,46%

Data memperlihatkan kristalinitas TiO<sub>2</sub> sesudah digunakan adalah 84,46%, relatif terhadap kristalinitas TiO<sub>2</sub> sebelum digunakan dalam proses fotoreduksi ion Hg(II), yang berarti telah terjadi penurunan kristalinitas sebesar 15,54%. Hal ini mengindikasikan bahwa selama proses fotoreduksi ion Hg(II) dengan adanya p-klorofenol telah terjadi kerusakan kristal TiO<sub>2</sub>. Kerusakan ini dapat disebabkan oleh interaksi antara TiO<sub>2</sub> dengan cahaya, dan TiO<sub>2</sub> dengan ion Hg(II) maupun dengan p- klorofenol. Selain itu, penurunan intensitas dapat disebabkan oleh penutupan permukaan TiO<sub>2</sub> oleh padatan Hg<sup>0</sup> hasil fotoreduksi. Namun demikian, puncak-puncak yang muncul tidak memperlihatkan adanya puncak Hg<sup>0</sup>, atau semua puncak yang muncul adalah milik TiO<sub>2</sub>. Ketiadaan puncak Hg<sup>0</sup> pada difraktogram kemungkinan karena Hg<sup>0</sup> tersebut berbentuk *amorf* atau kristal dalam jumlah yang sedikit.

#### 4. Kesimpulan

Penambahan fotokatalis TiO<sub>2</sub> dapat meningkatkan laju fotoreduksi ion Hg(II) dengan berperan sebagai penyedia elektron. Penambahan p-klorofenol dapat meningkatkan efektivitas fotoreduksi ion Hg(II) dari 70,78 % menjadi 90,12 %, disertai penurunan kristalinitas TiO<sub>2</sub> sebesar 15,54 %.

#### 5. Daftar Pustaka

- [1] J. Hong, D.G. Kim, J.J. Seo, C. Lee, C. Chung, K.W. Kim, Identification of electrical degradation products of 4-chlorophenol in water, *Analytical sciences : the international journal of the Japan Society for Analytical Chemistry*, 19 (2003) 537-542.
- [2] Wastini, Kajian Pengaruh Ion Cr(VI) terhadap Efektivitas Fotodegradasi p-Klorofenol Terkatalisis TiO<sub>2</sub>, in: *Kimia*, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, 2005.

- [3] D. Chen, A. K. Ray, Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis, *Chemical Engineering Science*, 56 (2001) 1561–1570.
- [4] X. Wang, S.O. Pehkonen, A.K. Ray, Photocatalytic reduction of Hg(II) on two commercial TiO<sub>2</sub> catalysts, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 1435–1444.
- [5] W. Candra, Pengaruh 4-Nitrofenol dan 2,4-Dinitrofenol terhadap Efektivitas fotodegradasi 4-Klorofenol Terkatalisis TiO<sub>2</sub>, in: *Kimia*, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, 2005.
- [6] A.H. Mukaromah, Pengaruh Ion Fe(III) terhadap efektivitas fotodegradasi p-Klorofenol terkatalisis TiO<sub>2</sub>, in: *Kimia*, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, 2004.
- [7] L.J. Alemany, M.A. Ban˜ares, E. Pardo, F. Martin, M. Galán-Fereres, J. Blasco, Photodegradation of phenol in water using silica-supported titania catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 13 (1997) 289–297.
- [8] H.D. Burrows, L.S. Ernestova, T.J. Kemp, Y.I. Skurlatov, A.P. Purmal, A.N. Yermakov, Kinetics and Mechanism of Photodegradation of Chlorophenols, *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*, 23 (1998) 145–207.
- [9] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chemical reviews*, 95 (1995) 69–96.
- [10] A.D.N. Lestari, Mempelajari Proses Fotoreduksi Cr(VI) yang Terkatalisis oleh ZnO-Zeolit, in: *Kimia*, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, 2003.