

PENGUJIAN AKTIVITAS KOMPOSIT $Fe_2O_3-SiO_2$ SEBAGAI FOTOKATALIS PADA FOTODEGRADASI 4-KLOROFENOL
(The Activity Test of $Fe_2O_3-SiO_2$ Composite As Photocatalyst on 4-Chlorophenol Photodegradation)

Eko Sri Kunarti, Endang Tri Wahyuni dan Feri Eka Hermawan
Jurusan Kimia FMIPA UGM, Yogyakarta

Diterima: 8 Januari 2009

Disetujui: 25 Februari 2009

Abstrak

Pada penelitian ini telah dilakukan pengujian aktivitas komposit $Fe_2O_3-SiO_2$ sebagai fotokatalis pada fotodegradasi 4-klorofenol. Penelitian diawali dengan preparasi dan karakterisasi fotokatalis $Fe_2O_3-SiO_2$. Preparasi dilakukan dengan metode sol-gel pada temperatur kamar menggunakan tetraetil ortosilikat (TEOS) dan besi (III) nitrat sebagai prekursor diikuti dengan perlakuan termal pada temperature 500°C. Karakterisasi dilakukan dengan metode spektrometri inframerah, difraksi sinar-X dan spektrometri fluoresensi sinar-X. Uji aktivitas komposit untuk fotodegradasi 4-klorofenol dilakukan dalam reaktor tertutup yang dilengkapi dengan lampu UV. Pada uji ini telah dipelajari pengaruh waktu penyinaran dan pH larutan terhadap efektivitas fotodegradasi 4-klorofenol. Hasil penelitian menunjukkan bahwa komposit $Fe_2O_3-SiO_2$ dapat dipreparasi dengan metode sol-gel pada temperature kamar diikuti perlakuan termal. Komposit $Fe_2O_3-SiO_2$ dapat meningkatkan efektivitas fotodegradasi 4-klorofenol dari 11,86 % menjadi 55,38 %. Efektivitas fotodegradasi 4-klorofenol dipengaruhi waktu penyinaran dan pH larutan yang semakin lama waktu penyinaran efektivitas fotodegradasi semakin tinggi, namun waktu penyinaran yang lebih lama dari 4 jam dapat menurunkan efektivitasnya. pH larutan memberikan pengaruh yang berbeda-beda pada efektivitas fotodegradasi 4-klorofenol.

Kata kunci: $Fe_2O_3-SiO_2$, fotodegradasi, 4-klorofenol, waktu penyinaran, pH

Abstract

The activity test of $Fe_2O_3-SiO_2$ composite as photocatalyst on 4-chlorophenol photodegradation has been studied. The research was initiated by preparation of $Fe_2O_3-SiO_2$ photocatalyst and followed by characterization. The preparation was conducted by sol-gel method at room temperature using tetraethylorthosilicate (TEOS) and iron (III) nitrate as precursors followed by thermal treatment at a temperature of 500°C. The characterizations were performed by X-ray Diffraction (XRD), Infrared and X-ray Fluorescence Spectrophotometry. The photocatalytic activity test of composites for 4 chlorophenol degradation was carried out in a closed reactor equipped with UV light. In this test, the influences of irradiation time and 4-chlorophenol pH were studied. Results showed that the composite could be prepared through sol-gel method. The $Fe_2O_3-SiO_2$ composite could increase activity of 4-chlorophenol photodegradation from 11.86 % to 55.38. %. The photodegradation effectiveness was influenced by irradiating time and pH of solution. The pH of solution gave different 4-chlorophenol photodegradation effectiveness.

Keywords: iron oxide-silica composites, photodegradation, irradiation time, pH

PENDAHULUAN

Klorofenol merupakan polutan organik beracun dan karsinogenik, yang dapat tersebar di lingkungan perairan karena pembuangan air limbah industri maupun limbah rumah sakit. Klorofenol dapat mengalami peruraian oleh cahaya matahari namun reaksi ini berjalan sangat lambat sehingga dapat mengakibatkan akumulasi yang lebih cepat daripada peruraiannya, akibatnya konsentrasi 4-klorofenol akan terus meningkat sampai mencapai tingkat yang berbahaya. Oleh karena itu penurunan konsentrasi atau bahkan penghilangan klorofenol dari air limbah perlu dilakukan.

Berbagai metode penanganan senyawa fenol telah dikembangkan yaitu adsorpsi, biodegradasi dan fotodegradasi. Proses adsorpsi dengan berbagai adsorben telah banyak digunakan untuk penanganan fenol. Meskipun efektif, metode adsorpsi tidak menghilangkan senyawa fenol dari lingkungan, tetapi hanya memindahkan dari lingkungan ke dalam adsorben. Apabila adsorben telah jenuh dengan senyawa fenol, maka akan menjadi limbah padat yang merupakan masalah baru di lingkungan. Metode biodegradasi dilakukan dengan menggunakan mikroorganisme. Dengan cara ini konsentrasi senyawa fenol dapat mengalami penurunan, tetapi tekniknya sulit dan mahal.

Saat ini teknik remediasi polutan yang sangat menjanjikan dan sedang berkembang adalah teknik fotodegradasi yaitu degradasi atau peruraian dengan bantuan cahaya. Sebagaimana telah disebutkan di atas, pada dasarnya polutan seperti klorofenol dapat mengalami degradasi oleh adanya cahaya matahari namun berlangsung secara lambat.

Proses fotodegradasi klorofenol dapat dipercepat oleh keberadaan fotokatalis

seperti TiO_2 , CuO , ZnO dan Fe_2O_3 . Di antara bahan semikonduktor tersebut, TiO_2 merupakan bahan yang banyak digunakan dalam proses fotodegradasi. Oksida ini dapat berfungsi sebagai fotokatalis yaitu mempercepat reaksi fotodegradasi karena mempunyai struktur semikonduktor dengan energi celah pita/*band gap* (E_g) yang relatif besar yaitu 3,2 eV. Suatu fotokatalis dengan E_g yang besar mengindikasikan bahwa bahan tersebut mempunyai fotoaktivitas yang tinggi. Oksida logam lain yang juga mempunyai E_g yang besar adalah oksida besi (III) yaitu 3-3,1 eV.

Oksida besi juga telah diuji untuk fotodegradasi senyawa fenol, namun kemampuan fotokatalitiknya masih relatif rendah. Sampai saat ini kajian aktivitas fotokatalisis oksida besi tidak seintensif kajian TiO_2 . Hal ini karena oksida besi mudah mengalami fotoreduksi yang berakibat pada pelarutan oksida tersebut. Pelarutan oksida akan menyebabkan larutan menjadi keruh, sehingga mengganggu proses penyerapan cahaya oleh fotokatalis. Hal ini dapat menurunkan efisiensi dan efektivitas fotokatalisis. Oleh karena itu, pencegahan pelarutan penting untuk dilakukan.

Pencegahan pelarutan dapat dilakukan dengan cara mengkombinasikan oksida besi dengan matriks seperti zeolit, lempung atau polimer-polimer lain. Cara lain yang dapat digunakan untuk mencegah pelarutan oksida besi adalah dengan membuatnya menjadi komposit oksida besi-silika. Telah dilaporkan bahwa komposit ini mempunyai harga E_g yang lebih besar dari oksida besi bebas. Hal ini mengindikasikan bahwa komposit tersebut mempunyai aktivitas fotokatalis yang lebih tinggi dari oksida besi bebas. Namun demikian, pengujian komposit oksida besi-silika sebagai fotokatalis belum banyak dilaporkan. Oleh karena itu, pada penelitian ini selain dilakukan

preparasi komposit oksida besi-silika ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) juga telah dilakukan pengujian aktivitas fotokatalitiknya pada fotodegradasi 4-klorofenol.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat Penelitian

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi NaOH (*Merck*), HCl (*Merck*), tetraetil ortosilikat (TEOS), $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 4-klorofenol (*Merck*), etanol (*Merck*), akuades (Laboratorium Kimia Analitik FMIPA UGM), akuabides (Pusat Studi Pangan dan Gizi, UGM), kertas indikator universal (*Merck*) dan kertas saring Whatman 42 (*Merck*).

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari peralatan gelas laboratorium, timbangan analitik (Mestler AE 160), alat penggerus (lumpang dan mortar), seperangkat penyaring Buchner, tungku pembakaran (Carbolite S302RR), oven (Fischer Scientific), satu set plat pengaduk magnetik, satu set alat sentrifuse (Sigma tipe 101), pengaduk magnet, desikator, pompa vakum dan pH meter Orion model 290 A. Alat-alat analisis yang digunakan adalah satu set reaktor yang dilengkapi dengan lampu UV tipe *black light blue* (BLB) 40 Watt, 220 Volt yang ditunjukkan oleh gambar IV.1, spektrofotometer inframerah Shimadzu FTIR-8201PC, difraktrometer sinar-X tipe XRD 6000 Shimadzu, spektrofotometer UV-Vis tipe UV-1700 dan XRF (EG&G ORTEG 7001).

PROSEDUR PENELITIAN

Preparasi komposit $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Preparasi dilakukan dengan prosedur sebagai berikut. Larutan tetraetil ortosilikat dalam air-alkohol dengan perbandingan 3,85:1:10,2 direaksikan dengan larutan ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dalam

air dengan katalis asam. Campuran diaduk selama 3-4 jam dengan pengaduk magnet sampai homogen kemudian didiamkan pada suhu kamar sampai terbentuk hidrogel. Hidrogel kemudian dikeringkan pada suhu 100°C selama 2-3 jam diikuti dengan perlakuan termal pada suhu 500°C . Hasil perlakuan termal berupa *xerogel* komposit $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Kristal komposit $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ kemudian disimpan dalam desikator untuk selanjutnya dilakukan karakterisasi.

Karakterisasi Komposit $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Karakterisasi dilakukan dengan metode difraksi sinar-X dan spektrometri inframerah guna identifikasi dan penentuan struktur komposit (mengetahui kekristalan dan menentukan gugus-gugus fungsional yang ada dalam komposit). Komposisi kimia komposit ditentukan dengan penentuan jumlah kandungan besi yang ada dalam komposit dengan metode spektroskopi fluoresensi sinar-X.

Uji Aktivitas Komposit $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Pengujian aktivitas komposit dilakukan pada reaksi fotodegradasi 4-klorofenol. Proses fotodegradasi 4-klorofenol dilakukan dengan sistem *batch* dalam reaktor yang dilengkapi dengan lampu UV 40 watt dan plat pengaduk magnetik. Untuk itu campuran yang terdiri dari sejumlah larutan 4-klorofenol dan komposit $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ dalam erlenmeyer dimasukkan ke dalam reaktor dan disinari dengan lampu UV sambil diaduk dengan pengaduk magnet selama waktu tertentu. Pemisahan filtrat dari padatan dilakukan dengan cara sentrifugasi selama 30 menit dan penyaringan dengan kertas saring Whatman. Filtrat yang diperoleh dianalisis dengan menggunakan spektrometer UV-Vis untuk menentukan konsentrasi 4-klorofenol sisa. Absorbansi diukur pada panjang gelombang 280 nm.

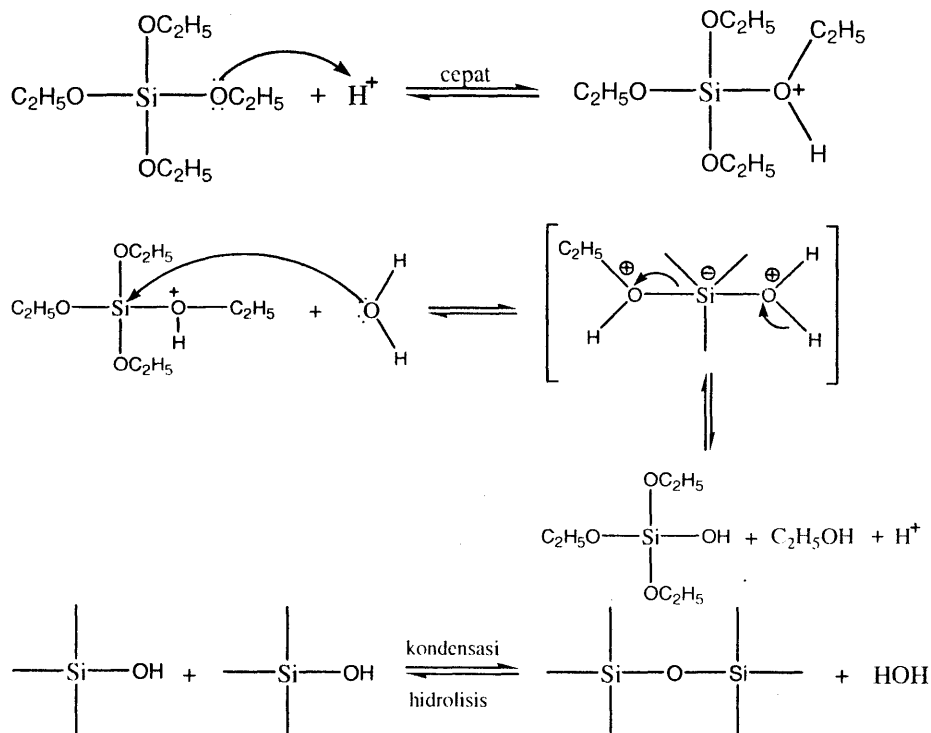
Untuk mempelajari pengaruh waktu penyinaran terhadap efektivitas fotodegradasi terkatalisis $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, dilakukan fotodegradasi variasi waktu penyinaran terhadap larutan 4-klorofenol 50 ppm yang telah ditambahkan 25 mg $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Variasi waktu penyinaran yang telah dilakukan adalah 0,5, 2, 4, 8, 16 dan 24 jam. Sedangkan untuk mempelajari pengaruh pH larutan, dilakukan penyinaran terhadap larutan 4-klorofenol 50 ppm yang telah ditambahkan 25 mg $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ dengan waktu penyinaran 4 jam dan pH larutan bervariasi yang dijaga dengan buffer. Variasi pH yaitu 1, 3, 6, 8 dan 12.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Preparasi Komposit $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Preparasi komposit $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ini dilakukan dengan metode sol-gel yang diikuti dengan kalsinasi. Sebagai prekursor awal digunakan silikon alkoksida tetraetil ortosilikat (TEOS) dan sebagai sumber besi digunakan $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$. Preparasi komposit dilakukan pada kondisi optimal sebagaimana yang telah dilaporkan Nurlaili (2008), yaitu prekursor silikon alkoksida tetraetil ortosilikat (TEOS) dilarutkan dengan air-alkohol dengan perbandingan mol 1 : 4 : 3 direaksikan dengan larutan $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ dalam air-alkohol dengan katalis HCl 0,2M pada pH larutan ~2 dan waktu kontak 3-4 jam.

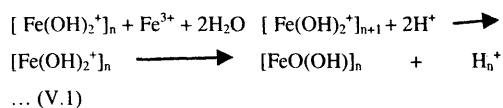
Pada suasana asam, prekursor TEOS akan mengalami hidrolisis dan kondensasi dengan mekanisme reaksi pada Gambar 1.



Gambar 1 Model mekanisme reaksi hidrolisis pembentukan dimer siloksan pada pembentukan silika gel dari prekursor TEOS (Brinker dan Scherer, 1990)

Pada kondisi asam, atom oksigen dari Si-OH atau Si-OR akan terprotonasi dengan cepat. Gugus pergi yang baik (air atau alkohol) akan terbentuk melalui protonasi. Kerapatan elektron dari atom Si pusat akan berkurang, membuatnya lebih elektrofilik dan lebih mudah untuk diserang oleh air (reaksi hidrolisis) atau melepas alkohol (reaksi kondensasi).

Pada proses hidrolisis dan kondensasi tersebut, Fe^{3+} dari $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ juga akan mengalami polimerisasi. Polimerisasi kation besi dipropagasi oleh deprotonasi molekul air terkoordinasi dan gugus hidroksil, seperti digambarkan oleh dua persamaan reaksi berikut (Rightor, *et al.*, 1991):



Polimerisasi kation besi akan dibatasi siloksan yang dihasilkan dari proses hidrolisis dan kondensasi TEOS. Ion-ion prekursor besi (III) terperangkap dan terinkorporasi dalam matriks dari fasa gel silika, dimana ion-ion tersebut akan terdispersi secara homogen dalam gelasi silika. Kondensasi ini menyebabkan campuran berubah fasa menjadi fasa gel dan setelah mengalami pengeringan akan terbentuk xerogel

Dengan pemanasan yang kuat (kalsinasi), besi (III) hidroksida diubah menjadi besi (III) oksida dan untuk memperbesar struktur permukaan komposit secara permanen dengan ikatan kovalen sehingga terbentuk komposit $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ yang stabil. Kalsinasi juga menyebabkan dibebaskannya proton ke dalam silika sehingga keasaman silika bertambah. Proses kalsinasi juga untuk menghilangkan pengotor-pengotor organik yang masih ada.

Karakterisasi Komposit $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Karakterisasi komposit $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ hasil preparasi dengan tujuan untuk

membuktikan terbentuknya $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, dilakukan dengan FTIR dan metode difraksi sinar-X. Sementara itu, kandungan besi dianalisis dengan XRF.

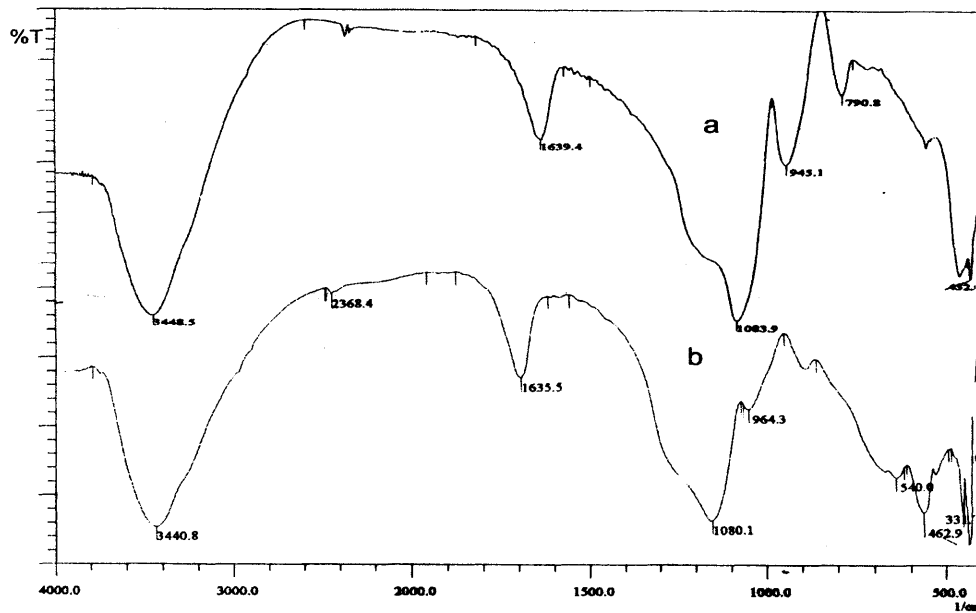
Hasil analisis spektrometri inframerah (FT-IR)

Spektra FTIR komposit $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ dapat dilihat pada Gambar 2(b). Pada spektra tersebut terlihat pita serapan $3440,8 \text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan vibrasi ulur -OH dari gugus silanol (Si-OH) atau air yang terhidrasi. Pita serapan pada bilangan gelombang $1635,5 \text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi tekuk -OH silanol. Serapan pada bilangan gelombang $1080,1 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi asimetris Si-O dari Si-O-Si yang menunjukkan telah berlangsungnya polimerisasi. Pita serapan pada bilangan gelombang $964,3 \text{ cm}^{-1}$ merupakan vibrasi ulur Si-O dari silanol dan $462,9 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi tekuk Si-O dari gugus siloksan. Pita serapan lebar pada $540,0 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan oksida besi telah terinkorporasi ke dalam struktur silika. Hasil karakterisasi ini menunjukkan bahwa komposit oksida besi-silika telah berhasil dibuat.

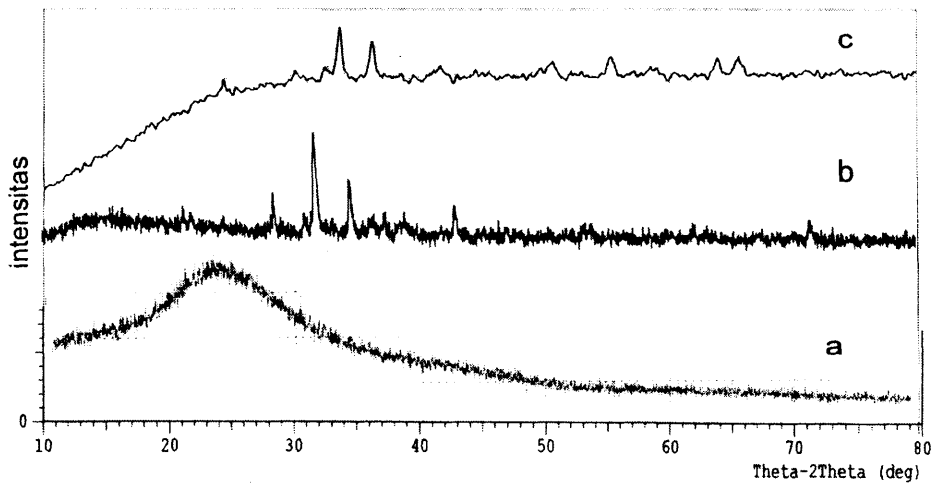
Spektra inframerah untuk silika dan komposit $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ditunjukkan pada Gambar 2.

Hasil analisis difraksi sinar-X (XRD)

Analisis komposit $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ dengan difraksi sinar-X digunakan untuk mengidentifikasi terbentuknya komposit dan kristalinitas sampel. Analisis secara kualitatif ini yaitu dengan membandingkan difraktogram komposit $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sehingga dapat diperoleh informasi tentang struktur dan kristalinitas sampel. Sebagai pembanding, dibuat pola difraksi dari SiO_2 dan oksida besi tanpa silika. Difraktogram sinar-X sampel komposit $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ditampilkan pada Gambar 3(c).



Gambar 2 Spektra FTIR (a) SiO₂ dan (b) Fe₂O₃-SiO₂



Gambar 3 Difraktogram (a) SiO₂, (b) oksida besi tanpa silika dan (c) Fe₂O₃-SiO₂

Dari Gambar 3 terlihat bahwa penambahan larutan besi (III) nitrat pada sol silika memberikan pola difraksi oksida besi pada komposit oksida besi-silika. Namun demikian, pola difraksi

oksida besi yang muncul pada difraktogram komposit mengalami pergeseran harga 2θ ke arah yang lebih besar. Pergeseran ini menunjukkan bahwa ukuran oksida besi dalam

komposit lebih kecil daripada ukuran oksida besi tanpa silika. Sesuai dengan persamaan $2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$, maka dengan semakin besarnya nilai θ , harga d yang menunjukkan besarnya jarak antar bidang akan semakin kecil. Ukuran oksida besi dalam komposit lebih kecil dikarenakan pertumbuhan oksida besi tersebut dibatasi oleh matriks silika. Komposit $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ memiliki intensitas maksimum pada $2\theta = 33,3; 35,8; 54,2^\circ$ dengan jarak antar bidang 2,68; 2,50 dan 1,69 Å. Data tersebut mendekati puncak besi oksida (Fe_2O_3) menurut data JCPDS *International Centre for Diffraction* yaitu 2,69; 2,51 dan 1,69 Å.

Hasil analisis fluoresensi sinar-X

Untuk mengetahui kandungan besi (Fe) yang terdapat pada sampel komposit $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ dilakukan dengan menggunakan metode spektroskopi fluoresensi sinar-X. Persentase besi yang telah terinkorporasi dalam matriks silika dapat dihitung dengan cara membandingkan persentase kandungan Fe yang diperoleh dengan persentase berat unsur mula-mula. Dari hasil analisis yang diperoleh kandungan besi dalam komposit adalah 23,28 %-b/b, yang berarti sekitar 58,20 %-b/b telah terinkorporasi dalam struktur silika membentuk komposit. Hal ini menunjukkan bahwa metode sol-gel cukup efektif untuk inkorporasi oksida besi dalam matriks silika dan berhasilnya inkorporasi oksida besi dalam matriks silika juga karena dipengaruhi oleh perlakuan termal.

PENGUJIAN KOMPOSIT $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ SEBAGAI FOTOKATALIS PADA FOTODEGRADASI 4-KLOROFENOL

Pengaruh pembentukan komposit

Proses fotodegradasi 4-klorofenol terkatalisis $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ dilakukan dengan

cara menyinari campuran yang terdiri dari larutan 4-klorofenol dan serbuk $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ dengan lampu UV. Lampu UV diperlukan sebagai sumber foton. Setelah menyerap foton, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ akan menghasilkan radikal $\bullet\text{OH}$ yang berfungsi sebagai oksidator pada reaksi fotodegradasi.

Efektivitas proses fotodegradasi dapat ditunjukkan oleh besarnya konsentrasi 4-klorofenol yang terdegradasi. Efektivitas fotodegradasi dinyatakan sebagai (%) 4-klorofenol yang terdegradasi yang dihitung dari selisih antara konsentrasi 4-klorofenol mula-mula dan konsentrasi 4-klorofenol sisa. Konsentrasi 4-klorofenol sisa ditentukan dengan metode spektroskopi UV-visibel.

Efektivitas fotodegradasi 4-klorofenol dapat dipengaruhi oleh adanya komposit $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Pengaruh adanya katalis komposit $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ terhadap efektivitas fotodegradasi 4-klorofenol diamati selama waktu reaksi 24 jam dengan volume 4-klorofenol sebanyak 50 mL dan konsentrasinya 50 mg/L serta berat katalis $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ sebesar 25 mg.

Hasil percobaan menunjukkan bahwa efektivitas fotodegradasi terkatalisis $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ lebih tinggi yaitu sebesar 55,38% bila dibandingkan dengan oksida besi bebas yang hanya 11,86%. Hal ini menunjukkan terdispersinya oksida besi dalam silika berpengaruh dalam peningkatan fotoaktivitas sebagai fotokatalis dibandingkan dengan oksida besi bebas. Dengan terdispersinya oksida besi dalam silika maka ukuran oksida besi dalam silika lebih kecil atau luas permukaannya lebih besar daripada oksida besi tanpa silika. Hal ini menyebabkan kontak antara fotokatalis dengan 4-klorofenol menjadi lebih efektif.

Selain itu, terdispersinya oksida besi dalam silika dapat mengurangi terjadinya pelarutan. Oksida besi bebas mudah

mengalami fotoreduksi yang berakibat pada pelarutan oksida tersebut, sehingga menurunkan efisiensi dan efektivitas fotokatalisis. Dengan demikian jelas bahwa kombinasi oksida besi dengan silika dapat meningkatkan efektivitas reaksi fotodegradasi 4-klorofenol.

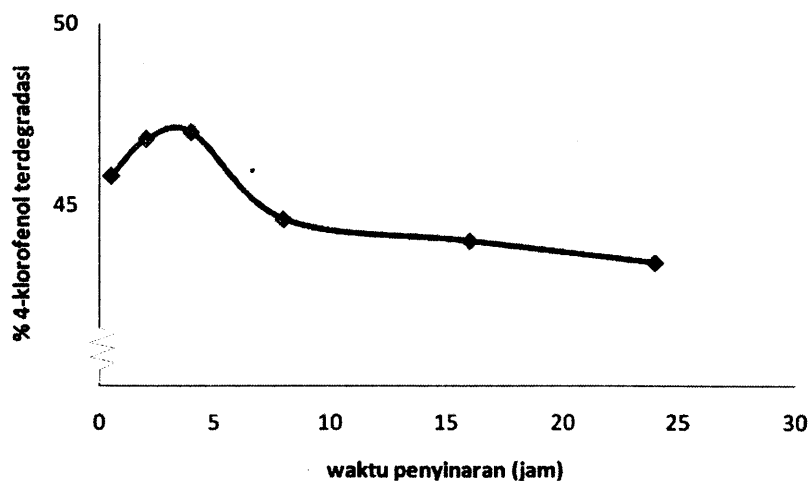
Pengaruh waktu penyinaran terhadap efektivitas fotodegradasi 4-klorofenol terkatalisis $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Dalam penelitian ini telah dilakukan kajian pengaruh waktu penyinaran terhadap efektivitas fotodegradasi 4-klorofenol terkatalisis $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Hasil penelitian disajikan pada Gambar 4.

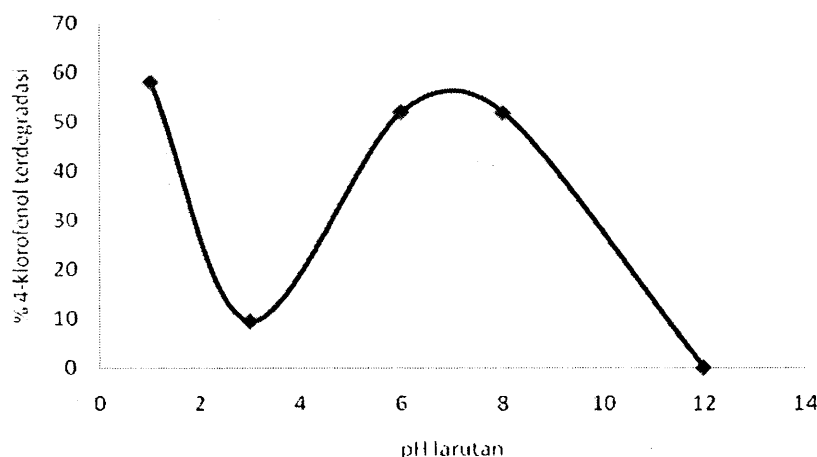
Dari Gambar 4 dapat dilihat bahwa pada awal proses fotodegradasi semakin

lama waktu penyinaran efektivitas fotodegradasi semakin meningkat, namun setelah mencapai waktu 4 jam efektivitas fotodegradasi menurun. Fotodegradasi yang berlangsung selama 30 menit sampai dengan 4 jam, memberikan peningkatan efektivitas fotodegradasi. Namun demikian, fotodegradasi yang berlangsung selama lebih dari 4 jam memberikan penurunan efektivitas fotodegradasi.

Lama waktu penyinaran dengan lampu UV menggambarkan lama interaksi antara fotokatalis dengan cahaya ($h\nu$) dan senyawa 4-klorofenol dengan radikal $\bullet\text{OH}$.



Gambar 4 Pengaruh waktu penyinaran terhadap efektivitas fotodegradasi 4-klorofenol terkatalisis $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$



Gambar 5 Pengaruh pH larutan terhadap efektivitas fotodegradasi 4-klorofenol terkatalisis $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Semakin lama waktu penyinaran maka semakin banyak energi foton yang diserap oleh fotokatalis, sehingga radikal $\bullet\text{OH}$ yang terbentuk pada permukaan fotokatalis semakin banyak. Selain itu, semakin lama waktu penyinaran juga berarti waktu kontak antara larutan 4-klorofenol dengan fotokatalis semakin lama. Hal ini akan meningkatkan efektivitas proses fotodegradasi 4-klorofenol.

Pada reaksi yang lebih lama lagi telah terbentuk produk yang semakin banyak. Hal ini dapat menghalangi interaksi antara fotokatalis dan 4-klorofenol dengan cahaya serta fotokatalis dengan 4-klorofenol, sehingga reaksi fotodegradasi menjadi kurang efektif. Berdasarkan data yang diperoleh, waktu penyinaran optimum yang memberikan efektivitas fotodegradasi paling besar adalah 4 jam.

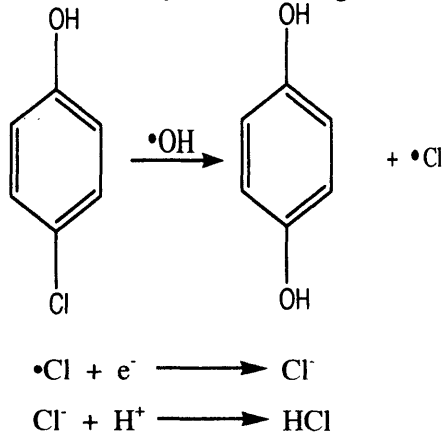
Pengaruh pH larutan terhadap efektivitas fotodegradasi 4-klorofenol terkatalisis $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Dalam penelitian ini juga dipelajari pengaruh pH terhadap efektivitas fotodegradasi 4-klorofenol yang terkatalisis $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Kemudahan

pembentukan radikal $\bullet\text{OH}$ pada permukaan fotokatalis tergantung pada spesiasi permukaan, sedangkan spesiasi tersebut dipengaruhi oleh pH larutan. Selain itu, pH larutan juga mempengaruhi spesiasi 4-klorofenol yang juga menentukan efektivitas proses fotodegradasi. Pengaruh pH larutan terhadap efektivitas fotodegradasi 4-klorofenol dipelajari dengan cara melakukan reaksi fotodegradasi pada berbagai variasi pH larutan. Hasil kajian disajikan pada Gambar 5

Dari gambar 5. dapat dilihat bahwa larutan pada pH 1 menghasilkan efektivitas fotodegradasi yang paling tinggi. Secara umum, pH larutan memberikan pengaruh yang berbeda-beda pada efektivitas fotodegradasi 4-klorofenol. Hasil ini dapat dijelaskan berdasarkan pada spesiasi oksida besi dan 4-klorofenol pada pH tersebut. Pada proses fotodegradasi, penyerangan senyawa 4-klorofenol oleh radikal $\bullet\text{OH}$ dapat menyebabkan pelepasan radikal $\bullet\text{Cl}$ dari 4-klorofenol dan membentuk hidroquinon. Radikal $\bullet\text{Cl}$ dapat membentuk ion Cl^- setelah menangkap elektron dari fotokatalis. Ion Cl^- tersebut

dapat mensubstitusi gugus OH pada hidroquinon, sehingga membentuk 4-klorofenol kembali (Burrows, *et al.*, 1998). Reaksinya adalah sebagai berikut :



Pada pH larutan 1, keberadaan ion Cl^- tersebut dapat diikat oleh ion H^+ yang melimpah membentuk HCl. Hal ini mencegah terjadinya reaksi substitusi ion Cl^- ke hidroquinon, sehingga konsentrasi 4-klorofenol berkurang cukup besar. Selain itu, pada pH 1 kemungkinan terbentuk spesiasi oksida besi yang berupa $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ dan $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ yang relatif mudah menghasilkan radikal $\bullet\text{OH}$ (Herera, *et al.*, 2001) dan permukaan fotokatalis membentuk $>\text{FeOH}_2^+$ yang juga dapat menghasilkan radikal $\bullet\text{OH}$. Pada pH 1, radikal $\bullet\text{OH}$ mempunyai kemampuan oksidator yang kuat (Linsebigler, *et al.*, 1995). Dengan kemampuan radikal $\bullet\text{OH}$ sebagai oksidator kuat, maka reaksi fotodegradasi 4-klorofenol berlangsung sangat efektif. Pada pH 1, spesiasi 4-klorofenol dan kemampuan radikal $\bullet\text{OH}$ sebagai oksidator memberikan peran terhadap tingginya efektivitas fotodegradasi 4-klorofenol.

Kenaikan pH dari 1 sampai dengan 3 menyebabkan penurunan efektivitas fotodegradasi. Berkurangnya jumlahnya ion H^+ menyebabkan jumlah ion Cl^- yang mensubstitusi gugus OH pada hidroquinon untuk membentuk 4-

klorofenol kembali semakin banyak, sehingga 4-klorofenol terdegradasi semakin kecil. Pada rentang pH ini, permukaan fotokatalis sebagian besar berupa $>\text{FeOH}_2^+$ yang menghasilkan radikal $\bullet\text{OH}$ relatif sedikit. Hal tersebut menyebabkan penurunan efektivitas fotodegradasi 4-klorofenol.

Kenaikan pH dari 3 sampai dengan 6 meningkatkan efektivitas fotodegradasi. Pada kenaikan pH tersebut, spesies $>\text{FeOH}_2^+$ semakin berkurang dan spesies $>\text{FeOH}$ mulai terbentuk pada permukaan fotokatalis. Spesies $>\text{FeOH}$ lebih mudah membentuk radikal $\bullet\text{OH}$, sehingga jumlah radikal $\bullet\text{OH}$ yang tersedia semakin banyak. Hal ini menyebabkan peningkatan efektivitas reaksi fotodegradasi 4-klorofenol.

Kenaikan pH dari 6 sampai dengan 12 terlihat menyebabkan penurunan efektivitas fotodegradasi 4-klorofenol. Kenaikan pH tersebut menyebabkan spesies $>\text{FeOH}$ semakin berkurang dan spesies $>\text{FeO}^-$ mulai terbentuk. Spesies $>\text{FeO}^-$ sulit membentuk radikal $\bullet\text{OH}$, sehingga jumlah radikal $\bullet\text{OH}$ relatif sedikit. Hal ini menyebabkan penurunan efektivitas reaksi fotodegradasi 4-klorofenol.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan yang telah dikemukakan pada bab V, dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :

Komposit oksida besi-silika dapat dibuat menggunakan prekursor tetraetil ortosilikat dan garam besi (III) nitrat, dengan pelarut etanol dan air serta asam klorida sebagai katalis melalui proses sol-gel diikuti dengan perlakuan termal.

Fotoaktivitas $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ pada proses fotodegradasi 4-klorofenol lebih tinggi dari oksida besi tanpa silika.

Waktu penyinaran yang semakin lama dapat meningkatkan efektivitas fotodegradasi 4-klorofenol, namun untuk waktu penyinaran yang lebih lama dari 4 jam akan menurunkan efektivitas fotodegradasi.

pH larutan memberikan pengaruh yang berbeda-beda pada efektivitas fotodegradasi 4-klorofenol, dan pH larutan yang memberikan efektivitas fotodegradasi paling tinggi adalah pH 1

UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terimakasih disampaikan kepada Novi Nurlaeli, Feri Eka Hermawan. dan Mohammad Andi W. atas kontribusinya dalam penelitian ini serta Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi dan Universitas Gadjah Mada atas dana penelitian melalui Hibah Bersaing XV tahun 2007

DAFTAR PUSTAKA

Brinker, C.J., dan Scherer, W.J., 1990, *Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York.

Burrows, H. D., Ernestova, L. S., Kemp, T. J., Skurlatov, Y. I., Purmal A, P., and Yermakov, A, N., 1998, Kinetics and Mechanism of Photodegradation of Chlorophenol, *J. Sci and Techn. Lett.*, 23, 4285-4299.

Herrera, F., Lopez, A., Mascolo, G., Albers, P., and Kiwi, J., 2001, Catalytic Combustion of Orange II on Hematite Surface Species Responsible for The Dye Degradation, *Appl. Catal. B: Environ.*, 29, 147-162.

Linsebliger, A. L., Lu, G., and Yates, J. T., 1995, Photocatalys on TiO₂ Surface: Principles, Mechanism, and Selected Result, *Chem. Rev.*, 95, 735-758.

Nurlaili, N., 2008, *Preparasi Komposit Fe₂O₃-SiO₂ dan Aplikasinya sebagai Fotokatalis pada Reaksi Fotodegradasi p-Klorofenol*, Skripsi, Jurusan Kimia FMIPA UGM, Yogyakarta.

Rightor, E.G., Tzou M., Pinnavania, T.J., 1991, Iron Oxide Pillared Clay With Large Gallery Height : Synthesis and Properties as a Fischer-Tropsch Catalys, *J. Catalysis*, 130, 29-40.