

PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF PENTACHLOROPHENOL (PCP) USING IMOBILIZED TiO₂

Penguraian Pentaklorofenol (PCP) secara Fotokatalitik Menggunakan TiO₂ Imobil

Winarti Andayani* and Agustin Sumartono

Centre for the Application Technology of Isotopes and Radiation, National Nuclear Energy Agency
Jl. Cinere, Pasar Jumat, Lebak Bulus, Jakarta Selatan

Received 17 October 2006; Accepted 29 December 2006

ABSTRACT

Immobilization of titanium plate using titanium diisopropoxide as a precursor, that will be used as a catalyst for degradation of pentachlorophenol (PCP) has been done. In this study 10 ppm of pentachlorophenol (PCP) solution at pH 5 was used as a model of organic pollutant. Irradiation was done with and without TiO₂ as a catalyst. Sampling was done at interval time of 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150, 165, 180, 195, 210, 225 and 240 minutes. Parameter examined after irradiation were the changes of spectrum and pH, the formation of chloride ions and intermediate compounds. The decreased of pH and PCP concentration and the formation of chloride ions and intermediate compounds showed that PCP has already degraded.

Keywords: PCP, TiO₂, photocatalytic.

PENDAHULUAN

Pentaklorofenol (PCP) merupakan fungisida dan insektisida yang digunakan sebagai pengawet kayu, pembasmi rayap dan serangga. PCP juga digunakan sebagai pencegah pembusukan pada kayu yang telah dikenal sejak tahun 1936. PCP merupakan senyawa sangat toksik dengan LD₅₀ 50-500 mg/kg berat badan.

Penanganan limbah beracun seperti PCP yang telah dilakukan dengan berbagai cara seperti cara biologi, fisika dan kimia belum memperlihatkan hasil yang efektif. Oleh karena itu perlu dikembangkan cara baru yang lebih efektif agar hasil penguraian yang terbentuk tidak bersifat toksik. Salah satu cara ini ialah *Advance Oxidation Process* (AOP). AOP untuk sistem homogen ialah menggunakan O₃, H₂O₂ atau kombinasi keduanya dengan atau tanpa iradiasi UV. AOP untuk sistem heterogen menggunakan semikonduktor dengan iradiasi UV atau sinar matahari. AOP juga memiliki keterbatasan khususnya untuk sistem homogen, biayanya relatif mahal karena tidak bisa dipakai ulang, sedang untuk sistem heterogen (sistem katalitiknya) dapat dipakai ulang. Beberapa semikonduktor yang telah diuji coba ialah TiO₂ karena lebih *inert*, stabil terhadap fotokorosi dan fotokimia, relatif murah dan tidak beracun. Bahan semikonduktor terbagi menjadi dua yaitu : semikonduktor intrinsik dan ekstrinsik. Semikonduktor ekstrinsik merupakan semikonduktor yang telah disisipi atom lain untuk mengatur konduktivitasnya. Jika atom yang disisipkan memiliki elektron valensi lebih besar (donor elektron) maka disebut semikonduktor tipe-n. TiO₂ merupakan semikonduktor ekstrinsik tipe n, dan akhir-akhir ini aplikasi TiO₂ untuk bidang lingkungan sangat

berkembang pesat karena kemampuannya untuk menguraikan secara total senyawa-senyawa organik dalam air maupun udara yang tercemar [1,2].

Penelitian yang telah dilakukan oleh Andayani [3] menunjukkan bahwa hasil kalsinasi pada plat titanium dengan titanium diisopropoksi bis asetil asetonat (TAA) mempunyai struktur anatase dan aktif sebagai katalis.

Pada penelitian ini menggunakan hasil imobilisasi plat titanium di atas untuk menguraikan larutan pentaklorofenol (PCP). Pengamatan yang dilakukan antara lain perubahan spektrum, pH, pembentukan ion klorida dan senyawa hasil penguraian. Selain itu dibahas juga mengenai proton dan anion klorida yang erat kaitannya dalam penelitian ini.

METODE PENELITIAN

Alat

Reaktor yang terbuat dari bahan gelas pyrex, 2 buah lampu UV Black light buatan TOKI Jepang masing-masing 10 watt, pH-meter Methrohm 620 buatan Swiss, alat pengaduk magnet, plat titanium berukuran 5x5 cm², oven, tanur, spektrofotometer UV-VIS (HP 8453), KCKT Shimadzu model LC 9A, kolom KCKT Phenomenex, detektor UV.

Prosedur Kerja

Tahap preparasi

Persiapan Katalis. Dua buah plat titanium dipanaskan dalam HCl 10% selama 2 jam kemudian dipolis dengan amplas, direndam dalam aseton dan dimasukkan ke dalam tanur pada suhu 525 °C selama 10 menit.

* Corresponding author. Tel 021-7690709 ext : 161; Fax :021-7513270; email address : winlindu@batan.go.id

Pembuatan larutan prekursor TAA 0,5 M. Sebanyak 3,18 g TAA dilarutkan dalam isopropanol sampai 5 mL (1,5 M TAA), kemudian diambil 1 mL dan diencerkan dengan 3 mL etanol:isopropanol (1:1) hingga konsentrasinya menjadi 0,5 M.

Pembuatan fotokatalisator dari plat titanium-TAA. Dua buah plat titanium yang telah dipreparasi ditetesi larutan TAA 0,5 M sampai merata lalu dimasukkan ke dalam oven pada suhu 110 °C selama 10 menit. Setelah di dinginkan dimasukkan lagi ke dalam tanur pada suhu 525°C selama 20 menit. Perlakuan ini diulang sampai 10 kali.

Penyiapan reaktor fotokatalitik. Reaktor fotokatalitik terbuat dari bahan gelas pyrex berbentuk kotak persegi panjang berukuran 15 x 5 x 5 cm. Dua buah katalisator diletakkan di dalam reaktor dengan batang pengaduk magnet berada di antara keduanya. Reaktor diletakkan di atas alat pengaduk magnet. Di atas reaktor diletakkan 2 buah lampu UV jenis A sebagai sumber radiasi dengan jarak kira-kira 10 cm. Reaktor diletakkan di dalam kotak kayu untuk mencegah adanya sinar UV dari luar dan ke luar.

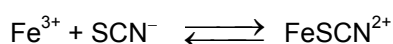
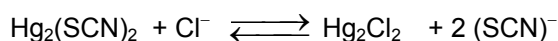
Pembuatan larutan PCP. Sebanyak 0,1 g PCP dilarutkan dalam 100 mL metanol (1000 ppm), kemudian dari larutan ini dibuat larutan PCP 10 ppm pH 5 dengan menambahkan NaOH 10% sampai pH menjadi 5.

Tahap iradiasi

Iradiasi larutan PCP dalam reaktor fotokatalitik. Sebanyak 50 mL larutan PCP 10 ppm pH 5 diiradiasi dengan dua macam perlakuan yaitu iradiasi dengan dan tanpa katalisator dengan sistem *batch*. Iradiasi dilakukan selama 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 135, 150, 165, 180, 195, 210, 225 dan 240 menit. Selama iradiasi berlangsung larutan diaduk dengan pengaduk magnet. Setelah selesai iradiasi volume larutan dikembalikan menjadi 50 mL dengan menambahkan aquades.

Tahap analisis

Penentuan kadar ion klorida dengan metode ferritiosianat. Pereaksi ferritiosianat dibuat dari campuran 30 mL larutan $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ (0,2085 g $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ per 50 mL metanol) dengan 30 mL $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (10,1 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ per 50 mL akuabidest yang telah ditambahkan 1,05 mL HNO_3 pekat) dan ditambah akuabidest sampai 200 mL. Sebanyak 3 mL larutan PCP hasil iradiasi ditambah 2 mL pereaksi ferritiosianat kemudian diukur serapannya pada panjang gelombang 460 nm. Standar klorida 10 ppm yang digunakan dibuat dengan pengenceran 1 mL Cl^- 1000 ppm (0,16482 g NaCl per 100 mL akuabidest) menjadi 100 mL. Pengukuran kadar klorida dilakukan dengan metode ferritiosianat berdasarkan persamaan reaksi berikut:



Cl^- yang ada dalam larutan akan menggantikan SCN^- , lalu SCN^- yang terlepas akan berikatan dengan Fe^{3+} membentuk FeSCN^{2+} yang berwarna merah dan diukur dengan spektrofotometer.

Pengukuran pH larutan hasil iradiasi. Sebanyak 50 mL larutan PCP hasil iradiasi diukur dengan pH meter.

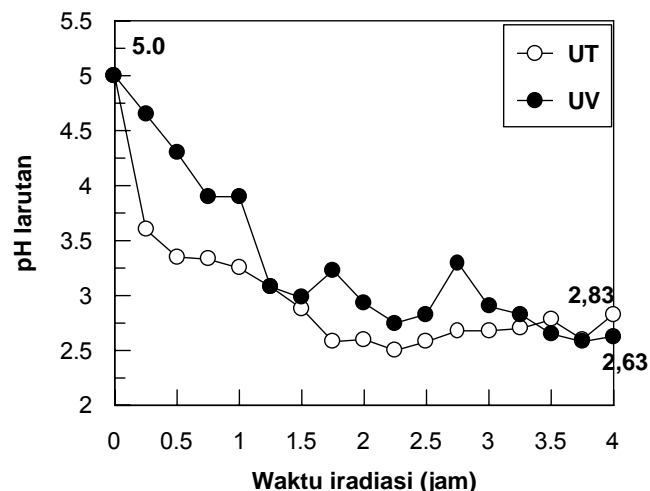
Analisis kadar PCP dengan KCKT dan Spektrofotometer UV-Vis. Terjadinya penguraian PCP akibat iradiasi secara fotokatalitik diamati dengan mengukur serapan UV dengan alat spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 220, 250 dan 320 nm dan mengukur konsentrasi PCP dengan KCKT (detektor UV, kolom Phenomenex dan pelarut metanol:air pH 3,6) terhadap larutan PCP sebelum dan sesudah iradiasi.

Pengukuran asam-asam organik dengan KCKT. Senyawa antara berupa asam organik hasil penguraian PCP diukur dengan KCKT menggunakan detektor UV pada panjang gelombang 210 nm dengan pelarut asam fosfat 0,5%.

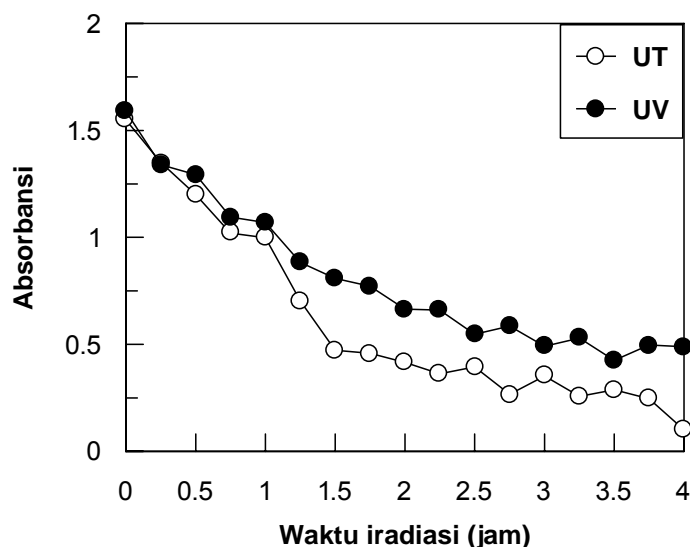
HASIL DAN PEMBAHASAN

Perubahan pH, spektrum dan pengukuran ion klorida larutan setelah diiradiasi dengan UV (UV) maupun dengan UV+TiO₂ (UT)

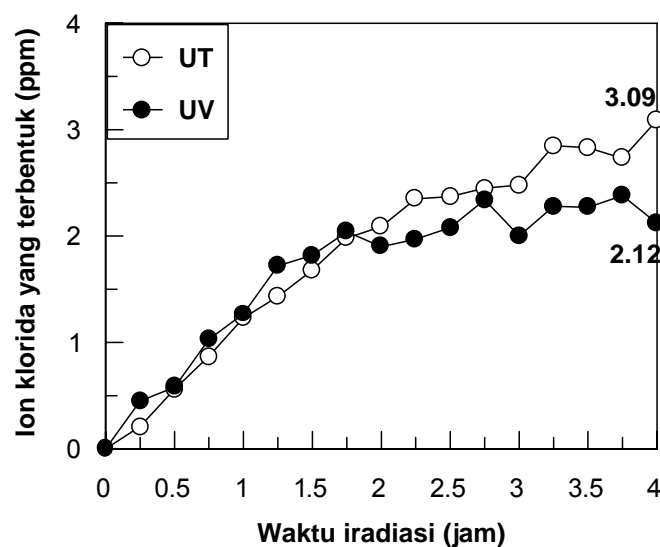
Berbagai penelitian terhadap penguraian fotokatalitik fenol terklorinasi yang telah dilakukan memperlihatkan adanya penurunan pH larutan dan peningkatan kadar ion klorida selama proses penguraian [1, 3-8]. Hal yang sama juga teramati dalam penelitian ini. Hasil pengukuran jumlah H^+ yang dinyatakan sebagai nilai pH menunjukkan adanya penurunan pH (Gambar 1) atau peningkatan jumlah H^+ baik pada iradiasi UV (sistem UV) maupun UV-TiO₂



Gambar 1. Perubahan nilai pH larutan PCP pada iradiasi dengan sistem UV (UV) dan sistem UV-TiO₂ (UT)



Gambar 2. Perubahan absorbansi PCP (220 nm) larutan PCP pada irradiasi dengan sistem UV dan UT



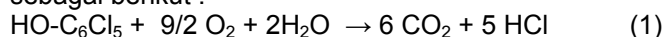
Gambar 3. Konsentrasi ion klorida yang terbentuk pada irradiasi PCP dengan sistem UV dan UT

Tabel 1. Perbandingan pH hasil perhitungan dengan pH penelitian

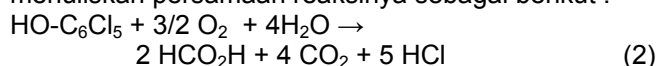
	Data penelitian		Persamaan 1	Persamaan 3 dengan x=3
	UT	UV		
pH	2,83	2,63	3,73	3,52

(sistem UT). Hal tersebut menunjukkan terjadinya penguraian PCP menjadi senyawa yang bersifat asam. Pada gambar tersebut terlihat adanya penurunan pH yang lebih cepat untuk sistem UT pada satu jam pertama lalu penurunan pH pada waktu-waktu berikutnya terlihat tidak terlalu jauh berbeda. Dari analisis variasi ragam dua arah terlihat ada perbedaan pH larutan hasil iradiasi pada sistem UT terhadap sistem UV. Setelah iradiasi 75 menit sampai 240 menit pada grafik tidak terlihat penurunan yang tajam, hal ini mungkin disebabkan tidak terbentuknya senyawa yang bersifat asam.

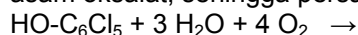
Secara matematik peningkatan jumlah H⁺ yang menandakan terjadinya proses fotodegradasi PCP dapat dihitung berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Gálvez dan Ridroques [8] serta Hoffmann, dkk [1]. Gálvez dan Rodriguez menuliskan persamaan reaksi sebagai berikut :



Dari persamaan ini dapat dihitung jumlah H⁺ dengan asumsi PCP akan terurai total membentuk CO₂ dan HCl tanpa pembentukan intermediet. Hoffmann, dkk [1], menuliskan persamaan reaksinya sebagai berikut :



Persamaan ini memasukkan senyawa-antara yang teramati yaitu asam formiat. Mengingat dalam penelitian ini senyawa-antara yang teramati pada KCKT adalah asam oksalat, sehingga persamaan reaksi dapat ditulis:



$$x \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 + (6-2x) \text{CO}_2 + 5 \text{HCl} \quad (3)$$

dengan koefisien C₂O₄H₂ dan CO₂ saling ketergantungan. Dengan membandingkan pH hasil persamaan reaksi di atas akan dilihat seberapa besarnya penguraian total PCP yang terjadi data ditunjukkan pada Tabel 1.

Hal yang sama juga terlihat dari nilai absorbansi PCP pada 220 nm yang memperlihatkan penurunan, yang dapat dilihat pada Gambar 2. Kedua pengukuran ini memperlihatkan adanya penurunan kadar PCP atau penguraian PCP yang cukup cepat.

Hasil pengukuran dapat dilihat pada Gambar 3 dimana terlihat ada kenaikan jumlah ion klorida dalam larutan dengan bertambahnya waktu iradiasi. Pada irradiasi hingga 105 menit terlihat bahwa Cl⁻ meningkat secara signifikan, tetapi pada irradiasi selama 105 menit hingga 240 menit kenaikan ion Cl⁻ tidak meningkat secara signifikan. Kenaikan tersebut juga sebanding dengan penurunan pH. Pada irradiasi selama 240 menit jumlah ion klorida yang terbentuk sebanyak 3,09 ppm dan 2,12 ppm masing-masing untuk UT dan UV.

Pada kondisi awal (pH 5) dari Gambar 3 tidak terbentuk ion klorida, karena adanya penambahan OH⁻ untuk mengatur pH larutan agar menjadi 5 dan belum adanya PCP yang terurai. Berdasarkan nilai pK_a PCP=4,74, maka pada pH 5 spesi molekul PCP akan lebih sedikit daripada bentuk anionnya (PC-fenolat). Pada keadaan ini jumlah PCP sebanyak 36% dan PC-fenolat sebanyak 64%. Nilai ini dihitung dari data

pengamatan penelitian dimana pada pH =5, konsentrasi PC-fenolat dan PCP masing-masing sebesar $=2,42 \times 10^{-5}$ dan $1,33 \times 10^{-5}$. Konsentrasi PCP awal $=3,75 \times 10^{-5}$. Jadi $[PCP] = 1,33 \times 10^{-5} / 3,75 \times 10^{-5} \times 100\% = 36\%$, $[PC-fenolat] = 2,42 \times 10^{-5} / 3,75 \times 10^{-5} \times 100\% = 64\%$. Setelah meningkatnya waktu radiasi mulai terjadi penguraian PCP baik dengan fotokatalisator (sistem UT) maupun tanpa katalis (sistem UV). Pada penelitian sebelumnya [3], fotodegradasi PCP pada sistem UV maupun UT terjadi lebih cepat pada $pH > pK_a$, terlebih pada pH basa. Hal ini disebabkan pada $pH > pK_a$, jumlah PC-fenolat cukup besar untuk terlibat dalam reaksi. Sedangkan kenaikan kadar klorida terlihat cukup statis mengikuti garis linier sebelum akhirnya kenaikannya menurun. Namun untuk UT kelengkungannya tidak sebesar UV yang mendekati datar artinya tetap ada kenaikan ion klorida.

Pembentukan H^+ dan Cl^- dalam larutan bisa dihasilkan dari ionisasi dan hasil interaksi radikal (khususnya $H\bullet$ dan $Cl\bullet$) yang dihasilkan karena fotolisis, substitusi radikal aromatik dan proses transfer elektron. Hasil ionisasi senyawa-senyawa yang ada dalam larutan menghasilkan H^+ dan Cl^- tetapi karena Cl^- hasil ionisasi hanya berasal dari HCl yang terionisasi sempurna dalam larutan, maka hanya pembentukan H^+ yang terpengaruh oleh berbagai faktor. Hasil interaksi radikal $H\bullet$ dan $Cl\bullet$ dapat menghasilkan H^+ dan Cl^- melalui pembentukan ikatan yang dapat terionisasi atau melalui transfer elektron dari $H\bullet$ atau ke $Cl\bullet$. Senyawa PCP adalah senyawa aromatik yang termasuk golongan fenol, merupakan asam lemah meskipun hanya mempunyai gugus hidroksil tanpa gugus asam.

Dari Tabel 1 persamaan 1 yang tanpa memperhitungkan adanya senyawa-antara hanya menghasilkan pH 3,73 dan persamaan 3 yang memperhitungkan keberadaan senyawa antara dalam hal ini asam oksalat menghasilkan pH yang lebih rendah namun lebih tinggi dari pH penelitian. Hal ini menunjukkan adanya senyawa-antara lain yang ada dan terurai dan berkontribusi terhadap H^+ dalam larutan (seperti senyawa asam oksalat dan senyawa-senyawa fenolik). Selain itu juga kemungkinan adanya senyawa organik dari media pelarut yang juga berkontribusi.

Persamaan reaksi 1 dan 3 yang dipakai untuk menghitung jumlah H^+ yang terbentuk memperlihatkan suatu kesamaan yaitu 1 molekul PCP akan melepaskan 5 anion klorida. Pada Tabel 2 diperlihatkan korelasi kandungan Cl^- dalam larutan dengan ion Cl^- yang terlepas dari PCP dengan perhitungan sebagai berikut :
 $HO-C_6Cl_5 + 9/2 O_2 + 2H_2O \rightarrow 6 CO_2 + 5 HCl$
 BM $HO-C_6Cl_5 = 266,5$ konsentrasi PCP = 10 mg/L
 $10 \text{ mg L}^{-1} / 266,5 = 3,75 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, 1 mol PCP ~ 5 mol Cl^-
 $Cl^- = 3,75 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \times 35,5 \times 5 = 6,65 \text{ mg/L}$

Bila 1 mol Cl^- terlepas maka jumlah Cl^- tersebut 6,65 $\text{mg L}^{-1} / 5 = 1,33 \text{ mg/L}$

Dari data penelitian didapat Cl^- untuk sistem UV 2,12 ppm dan sistem UT 3,09 ppm. Apabila semua PCP

Tabel 2. Korelasi Kadar Cl^- dalam larutan dengan penambahan ion Cl^- yang terlepas

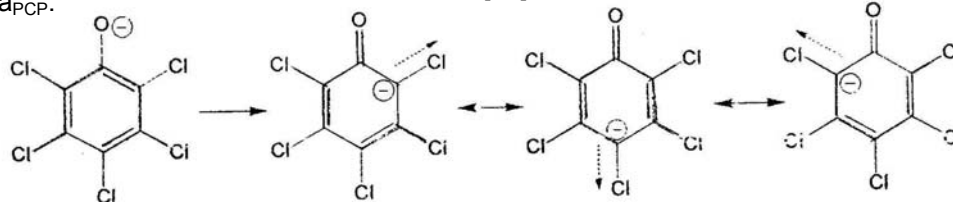
Jumlah Cl^- yang terlepas	Jumlah Cl^- dalam ppm
1 Cl^-	1,33
2 Cl^-	2,66
3 Cl^-	3,99
4 Cl^-	5,35
5 Cl^-	6,65

dalam larutan telah melepas Cl^- nya (Tabel 2) maka akan ada 6,65 ppm Cl^- . Berdasarkan asumsi tersebut, maka ion klorida dalam PCP terurai secara total. Berdasarkan Tabel 2, Cl^- yang terurai dari PCP adalah 2-3 ion per molekul, artinya di dalam larutan akan ada sebagian PCP dengan 2 Cl^- nya hilang menjadi triklorofenol (TCP) dan sebagian lagi PCP dengan 3 Cl^- nya hilang menjadi diklorofenol (DCP). Hal ini membantu untuk memperkirakan senyawa antara yang mungkin ada dalam larutan untuk memberikan gambaran karena dalam sistem sangat mungkin terbentuk senyawa-antara lain.

Menurut Sykes [9], keasaman dipengaruhi oleh beberapa faktor, yaitu kekuatan ikatan H-A (dipengaruhi langsung oleh densitas elektron ϕ^2 , cincin dan terlihat dalam bentuk panjang ikatan H-A, orde ikatan H-A dan muatan atom A), keelektronegatifan A, kestabilan basa terkonjugasi dan kepolaran pelarut yang terkuantisasi dalam momen dipol. Kekuatan ikatan H-O (dalam hal ini H-O hidroksil) pada PCP lebih lemah bila dibandingkan kekuatan ikatan H-O fenol, hal ini terlihat pada pK_a kedua senyawa (pK_a PCP=4,74; pK_a fenol = 10). Kelemahan ikatan H-O pada PCP disebabkan oleh rendahnya ϕ^2 pada ikatan σ_{H-O} . Nilai ϕ^2 yang rendah disebabkan oleh kelima substituen Cl yang ada pada cincin. Substituen Cl mempunyai efek induksi negatif (-I) karena Cl termasuk atom yang elektronegatif yang lebih besar dari efek mesomeri yang positif (+M), karena Cl mempunyai 3 pasang elektron bebas, sehingga secara keseluruhan Cl akan menarik ϕ^2 dan hal ini akan membuat ϕ^2 cincin berkurang. Cincin yang kekurangan ϕ^2 akan menarik ϕ^2 ikatan $\sigma_{C_{aromatik}-O}$ dan O akan menarik ϕ^2 dari ikatan σ_{O-H} sehingga H menjadi kekurangan ϕ^2 . H dengan ϕ^2 yang rendah lebih disukai oleh basa. Hal ini dapat terlihat lebih jelas perbandingan ϕ^2 PC-fenolat dengan ϕ^2 fenol dalam bentuk panjang ikatan O-H, orde ikatan O-H, muatan atom H dan muatan atom O seperti yang terlihat pada Tabel 2.

Ikatan O-H pada PCP lebih panjang dibandingkan fenol dan rendahnya orde ikatan O-H PCP dari fenol menunjukkan lemahnya ikatan O-H pada PCP. Muatan atom H-PCP lebih besar menunjukkan rendahnya ϕ^2 di H karena ikatan ϕ^2 ikatan σ_{O-H} akan terpolarisasi ke O. Polarisasi ϕ^2 akan

membuat karakter ikatan bergeser ke arah ionik atau menjadi lebih kovalen polar dan secara umum ikatan ionik atau mempunyai karakter ionik kurang kuat bila dibandingkan dengan ikatan kovalen. Polarisasi ini juga menyebabkan H_{PCP} mengalami gaya tarik elektrostatis dengan basa, karena H bermuatan lebih positif (dari H-fenol), dan basa dengan mudah menarik H keluar dari sistem molekul karena ikatan $O-H_{PCP}$ lebih ionik dari $O-H_{fenol}$. Pada Tabel 2 juga terlihat muatan atom O-PCP lebih besar dari fenol, seharusnya hal ini tidak terjadi apabila polarisasi φ^2 ikatan $O-H$ mengarah ke atom oksigen. Meskipun O lebih elektronegatif dari cincin baik pada PCP maupun fenol tetapi cincin PCP lebih elektronegatif dari cincin fenol, akibat adanya kelima substituen Cl. Pada PCP maupun fenol meskipun H yang terlepas berasal dari gugus hidroksil ($-O-H$) tetapi keelektronegatifan atom O pada kedua molekul tidak dapat dikatakan sama. Menurut Pauling [10] keelektronegatifan adalah kemampuan sebuah atom di dalam sebuah molekul untuk menarik elektron. Jadi keelektronegatifan atom O di dalam molekul PCP berbeda pada molekul fenol. Hal ini juga disebabkan oleh perbedaan φ^2 pada kedua cincin, cincin PCP kekurangan φ^2 akan meningkatkan elektronegatifitas atom O sehingga O akan menarik φ^2 ikatan σ_{O-H} . Keasaman juga sangat dipengaruhi kestabilan basa konjugat (untuk PCP adalah PCP anion atau PC-fenolat) yang terbentuk. Bila basa konjugat yang terbentuk lebih stabil dari asamnya maka basa konjugat tidak akan menarik kembali H^+ yang dilepaskan atau H^+ yang ada disekitarnya. Kestabilan basa konjugat atau anion aromatik dipengaruhi oleh kemampuan cincin mendelokalisasi elektron, muatan negatif atau densitas elektron (φ^2). Pada PC-fenolat maupun fenolat, cincin mampu mendelokalisasi φ^2 tetapi cincin PC-fenolat mendelokalisasi lebih, karena adanya kelima substituen Cl yang bersifat negatif. Struktur resonansi pada Gambar 4 memperlihatkan φ^2 berada pada posisi C orto dan C para yang mengikat substituen Cl. Substituen Cl akan menarik φ^2 sehingga Cl menjadi negatif, hal ini disebut penyebaran muatan dan menstabilkan anion PC-fenolat. Pada fenolat delokalisasi hanya terbatas pada cincin sehingga fenolat kurang stabil dibandingkan dengan PC-fenolat hal ini dapat dilihat dari nilai pKa dimana $pK_{a_{fenol}} < pK_{a_{PCP}}$.



Gambar 4. Struktur kanonikal PC-fenolat

Tabel 4. Muatan atom O dari beberapa senyawa

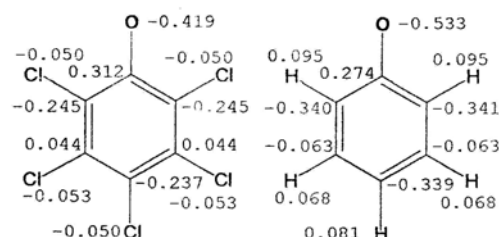
	PCP	Fenol	H ₂ O	PC-fenolat	Fenolat	OH ⁻
Muatan atom O	-0,222	-0,253	-0,383	-0,419	-0,533	-1,020

Efek negatif Cl dapat terlihat pada muatan atom-atom PC-fenolat dan fenolat yang diperlihatkan pada Gambar 5.

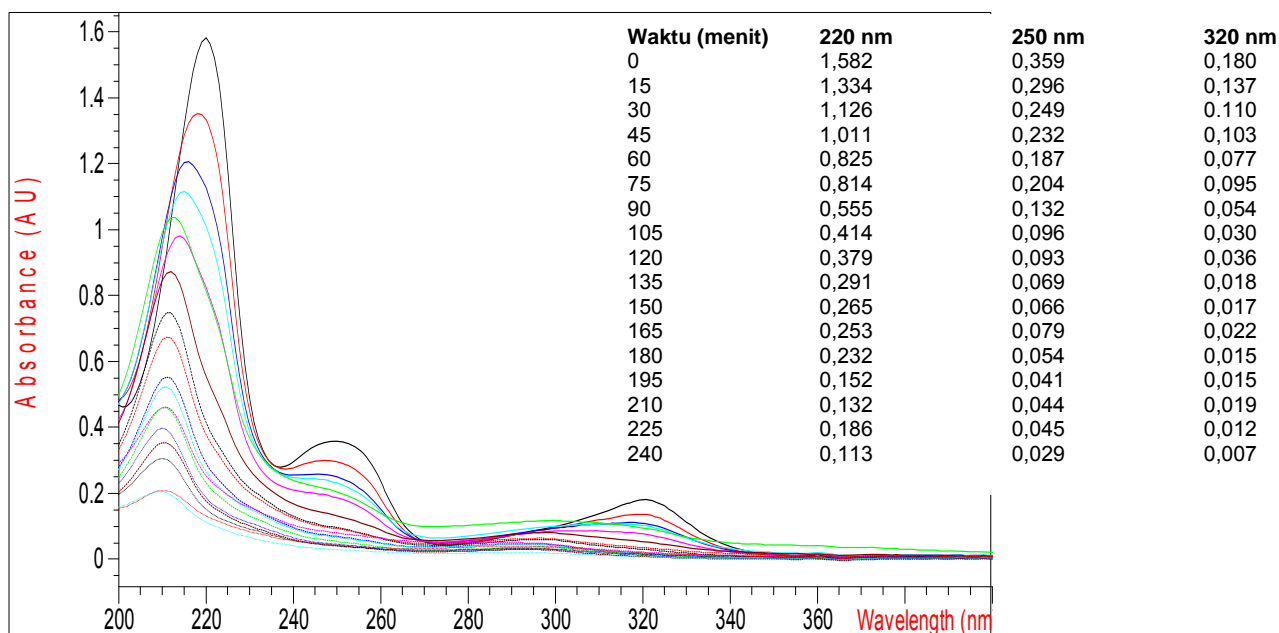
Pada PC-fenolat, φ^2 berada pada semua substituen Cl dan C_{orto} dan C_{para}, sehingga atom-atom tersebut bermuatan negatif, tetapi pada fenolat φ^2 hanya berada pada C_{cincin} dan tidak menyebar ke H sehingga tanpa adanya penyebaran φ^2 maka fenolat kurang stabil daripada PC-fenolat. Selain kemampuan penyebaran muatan antara kedua cincin tersebut, yang patut diperhatikan juga adalah muatan atom O seperti yang diperlihatkan pada Tabel 4.

Nilai H₂O dimasukkan dalam Tabel 3 karena reaksi dilakukan dalam media air. Pada tabel terlihat muatan atom $O_{PCP} > O_{fenol} > O_{H_2O} > O_{PC-fenolat} > O_{fenolat} > O_{OH^-}$, jadi semakin negatif atau semakin kecil muatan atom O maka kekuatan basanya semakin meningkat. Muatan $O_{PC-fenolat} > O_{fenolat}$ maka sifat kebasahan $O_{PC-fenolat} < O_{fenolat}$ berarti PC-fenolat merupakan basa konjugat yang lebih stabil dari fenolat karena tidak begitu reaktif terhadap H^+ , jadi kestabilan basa konjugat bisa dilihat dari muatan atom O.

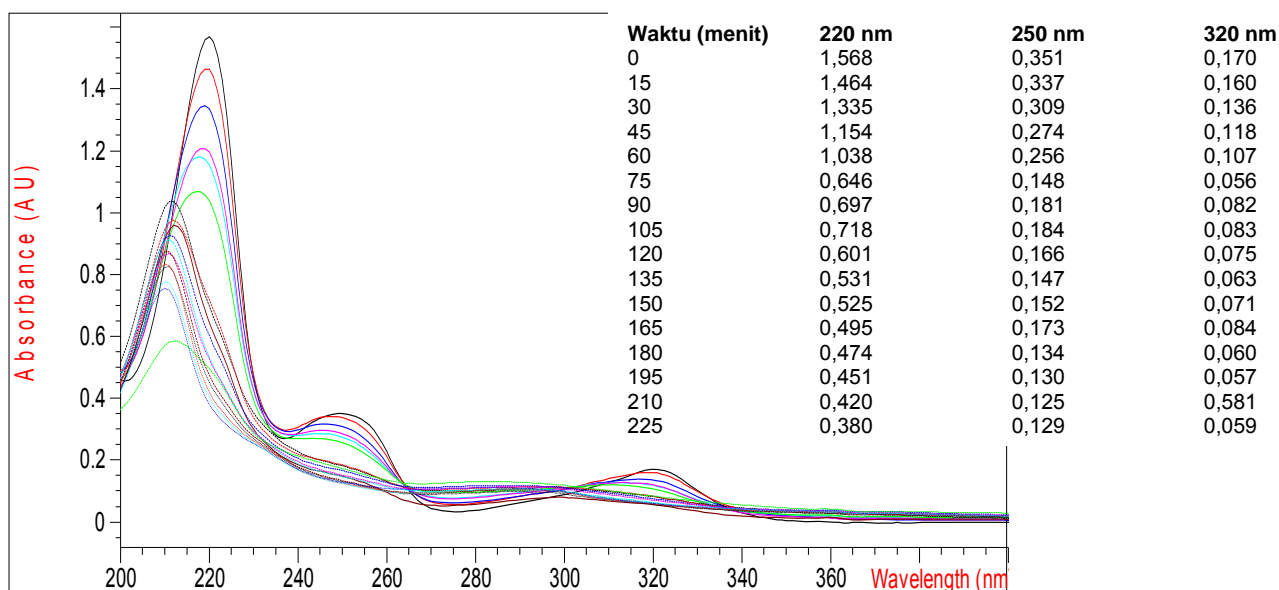
Kepolaran suatu pelarut juga dapat mempengaruhi keasaman. Bila asam organik dilarutkan dalam pelarut nonpolar dapat larut tetapi tidak dapat terdisosiasi menjadi H^+ dan basa terkonjugasi, karena pelarut nonpolar tidak bisa mensolvasi ion-ion. Sebaliknya bila asam dilarutkan dalam pelarut polar maka asam tersebut bisa terlarut akan terdisosiasi meskipun tidak sempurna karena pelarut polar mempunyai kemampuan mensolvasi ion-ion. Kepolaran dapat ditentukan dari momen dipolnya, semakin polar suatu pelarut atau suatu senyawa semakin besar momen dipolnya.



Gambar 5. Muatan atom dari PC-fenolat dan fenolat [10]



Gambar 6. Spektrum larutan PCP dalam sistim UT



Gambar 7. Spektrum larutan PCP dalam sistim UV

Analisis Larutan Hasil Fotokatalisis PCP secara Spektrofotometri

Spektrum kedua sistem UT maupun UV memperlihatkan adanya penurunan intensitas, pergeseran maksimum dan adanya puncak yang hilang. Penurunan intensitas yang terjadi pada puncak 220, 250 dan 320 nm menunjukkan penguraian PCP dalam larutan. Pergeseran λ maksimum terjadi juga pada kedua sistem sesuai dengan pergeseran pH. Adanya puncak yang hilang pada kedua sistem yaitu pada 250 nm yang menunjukkan adanya gugus yang hilang atau terjadinya substitusi suatu gugus. Penguraian PCP lebih

cepat terjadi pada sistem UT dari pada sistem UV. Pada sistem UV terlihat ada serapan pada 260 sampai 290 nm tetapi tidak terlihat pada sistem UT data ditunjukkan pada Gambar 6. Adanya serapan ini menunjukkan adanya senyawa-antara yang terbentuk, mempunyai gugus aromatik. Hal ini mendukung kemungkinan adanya senyawa-senyawa fenolik dalam larutan. Dari hasil spektrum ini diperkirakan penguraian PCP terjadi dengan penggantian gugus terlebih dahulu baru pemecahan cincin aromatis. Spektrum pada sistem UT dan UV masing-masing diperlihatkan pada Gambar 6 dan Gambar 7.

Pembentukan Asam-Asam Organik dari Penguraian PCP

Data HPLC memperlihatkan adanya asam oksalat yang terbentuk pada sistem UT diperlihatkan pada Gambar 8. Pada Gambar tersebut terlihat penambahan tinggi puncak kromatogram asam oksalat yang disertai dengan penurunan tinggi puncak kromatogram PCP. Hal ini menunjukkan bahwa terbentuknya asam oksalat bersamaan dengan terurainya PCP. Analisis data kadar anion klorida menunjukkan lepasnya klorida terjadi pada PCP di sistem UV maupun UT. Analisis data spektrum UV-VIS menunjukkan adanya senyawa-senyawa intermediet fenolik pada sistem UV tetapi tidak untuk sistem UT. Dari gabungan kedua analisis ini diambil kesimpulan bahwa PCP mengalami pengurangan gugus Cl (sesuai dengan hasil penelitian Andayani, Hoffmann, Larson dan Mills).

Analisis data pH menunjukkan adanya intermediet yang bersifat asam, data HPLC memperlihatkan adanya asam oksalat dari penguraian PCP pada sistem UT tetapi tidak pada sistem UV. Hasil analisis ditunjukkan bahwa PCP pada sistem UT dan UV mengalami pergantian gugus Cl oleh gugus OH. Menurut berbagai penelitian telah diketahui bahwa gugus Cl pada PCP mengalami substitusi oleh gugus OH sejalan dengan yang didiskusikan dalam penelitian ini.

Pergantian gugus Cl oleh gugus OH terjadi melalui fotolisis (untuk sistem UV dan UT) dan fotokatalisis (untuk sistem UT).

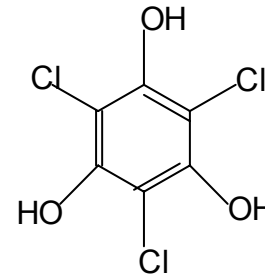
Menurut Larson [7], cincin PCP dapat pecah apabila gugus OH yang menggantikan gugus Cl menempati posisi orto. Hal ini tidak terjadi bila gugus OH yang kedua menempati posisi meta atau para, kecuali gugus OH yang selanjutnya menempati posisi orto terhadap OH pertama ataupun yang kedua.

Pada sistem UV, PCP akan mengalami pergantian gugus Cl pada posisi meta menjadi m-hidroksi tetraklorofenol (m-HoTeCP). Asam oksalat yang tidak teramati pada sistem UV disebabkan oleh kestabilan radikal $\text{HOC}_6\text{Cl}_4\cdot$ (radikal tetraklorofenol,

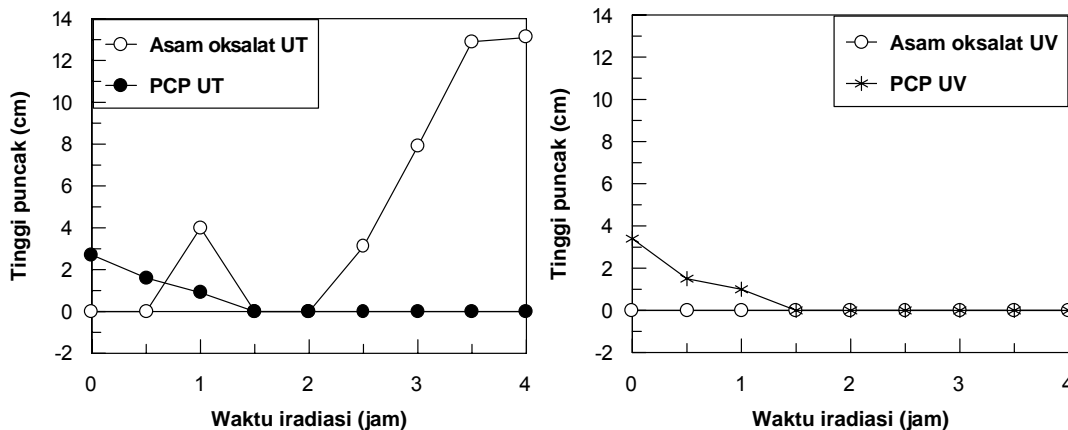
teCP). Pada posisi meta lebih stabil karena jumlah struktur resonansi meta lebih banyak dibandingkan dengan jumlah struktur resonansi orto dan para. Dari data kadar anion klorida diketahui bahwa PCP pada sistem UV melepaskan hampir 2 Cl, artinya m-HoTeCP akan mengalami fotolisis lebih lanjut membentuk radikal m-hidroksi triklorofenol (m-HoTcCP). Dilihat dari segi kestabilan radikal m-HoTcCP, diperkirakan gugus OH yang ketiga akan menempati posisi meta dari kedua gugus OH yang sudah ada membentuk 3,5-dihidroksi triklorofenol (3,5-DHOTCP) seperti diperlihatkan pada Gambar 9.

Senyawa 3,5-DHOTCP tidak mempunyai gugus OH yang menempati posisi orto terhadap gugus OH lain, sehingga molekul ini tidak dapat mengalami pembukaan cincin. Hal ini diduga terjadi pada sistem UV, sehingga senyawa-antara asam oksalat tidak terbentuk.

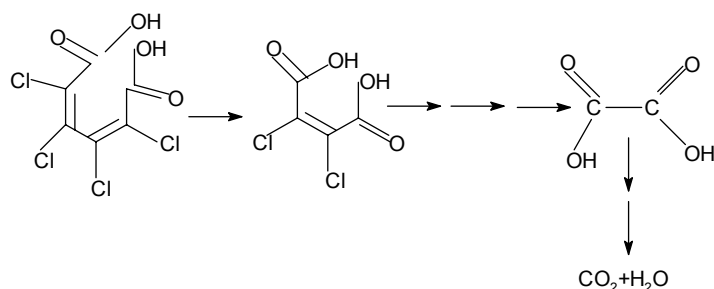
Asam oksalat yang teramati pada sistem UT dapat disebabkan oleh kemudahan radikal hidroksil menggantikan gugus Cl. Pergantian gugus ini dapat terjadi pada permukaan TiO_2 dan dalam larutan. Pergantian radikal hidroksil dapat terjadi pada posisi orto, meta dan para terhadap OH-fenolat dengan probabilitas yang sama karena $\text{HO}\cdot$ maupun PCP bermuatan netral. Jika terjadi pada posisi orto, maka cincin PCP akan pecah membentuk rantai dengan 6 karbon.



Gambar 9. Struktur 3,5-dihidroksi triklorofenol (3,5-DHOTCP)



Gambar 8. Tinggi puncak kromatogram HPLC dari PCP dan asam oksalat dalam sistem UT dan UV



Gambar 10. Alur degradasi fotokatalisis PCP [11]

Rantai ini akan teroksidasi lebih lanjut membentuk asam oksalat yang kemudian diubah menjadi CO₂ (Gambar 10). Meta dan para dihidroksi tetraklorofenol yang terbentuk akan teroksidasi lebih lanjut oleh radikal hidroksi ataupun *hole* yang terbentuk pada permukaan fotokatalisis.

KESIMPULAN

Senyawa 3,5-DHOTCP tidak mempunyai gugus OH yang menempati posisi orto terhadap gugus OH lain, sehingga molekul ini tidak dapat mengalami pembukaan cincin. Hal ini diduga terjadi pada sistem UV, sehingga senyawa-antara asam oksalat tidak terbentuk.

Asam oksalat yang teramati pada sistem UT dapat disebabkan oleh kemudahan radikal hidroksil menggantikan gugus Cl. Pergantian gugus ini dapat terjadi pada permukaan TiO₂ dan dalam larutan. Penggantian radikal hidroksil dapat terjadi pada posisi orto, meta dan para terhadap OH-fenolat dengan probabilitas yang sama karena HO• maupun PCP bermuatan netral. Jika terjadi pada posisi orto, maka cincin PCP akan pecah membentuk rantai dengan 6 karbon. Rantai ini akan teroksidasi lebih lanjut membentuk asam oksalat yang kemudian diubah menjadi CO₂ (Gambar 10). Meta dan para dihidroksi tetraklorofenol yang terbentuk akan teroksidasi lebih

lanjut oleh radikal hidroksi ataupun *hole* yang terbentuk pada permukaan fotokatalisis.

DAFTAR PUSTAKA

1. Hoffman, MR., Martin, ST., Choi, W., and Bahnemann, DW, 1995, *Chem Rev*, 95, 1, 67-69.
2. Fujishima, A, and Hashimoto K, 1997, *TiO₂ Photocatalysis Fundamentals and Applications*, BKC, Tokyo, 104
3. Andayani, W., 2001, *Degradasi Pentaklorofenol dalam Air secara Fotokatalitik dengan TiO₂ yang Diimmobilisasikan pada Logam Titanium Evolusi Senyawa Intermediet*, Tesis Magister Ilmu Kimia UI Depok.
4. Halmann, MM., 1995, *Photodegradation of Water Pollutants*, CRC Press Inc, Tokyo.
5. Llinsebigler, AL., Lu, G and Yates, JT Jr., 1995, *Chem Rev*, 95, 3, 735-738.
6. Mills, G and Hoffmann, MR., 1993, *Environ Sci Technol*, 27, 1681-1689.
7. Larson, RA and Weber EJ., 1994, *Reaction Mechanisms in Environmental Organic Chemistry*, Lewis Publishers, New York.
8. Galves, JB and Rodrigues, SM., 1993, *Influence of Solar Irradiation over Pentachlorophenol solar photocatalytic decomposition, Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier Science Publishers BV, Tokyo.
9. Sykes, P., 1989, *Penuntun Mekanisme Reaksi Kimia Organik*, Gramedia, Jakarta.
10. Pauling, L., 1967, *The Nature of Chemical Bond*, 3rd ed, Cornell University Press, New York.
11. He, Y., Liu J., Lu Y and Wu J, 2002, *Rad.Phys.Chem.* 65, 565-570.