

PENGARUH WAKTU PENYINARAN DAN KONSENTRASI AWAL LARUTAN KROMIUM(VI) TERHADAP HASIL FOTOREDUKSI KROMIUM(VI) YANG TERKATALISIS OLEH SEMIKONDUKTOR ZNO-ZEOLIT

Agnes Dyah Novitasari Lestari
Jurusan Kimia, Universitas Negeri Papua
Jl. Gunung salju Amban, Manokwari
a.dyahnovitasari@gmail.com

Abstrak

Hasil proses fotoreduksi kromium(VI) atau Cr(VI) yang terkatalisis oleh semikonduktor ZnO yang terbentuk dalam struktur zeolit/ZnO-zeolit (ZnO-Z) dapat dipengaruhi oleh beberapa faktor, diantaranya waktu penyinaran dan konsentrasi awal larutan Cr(VI). Dalam penelitian ini, proses fotoreduksi Cr(VI) dilakukan dalam suatu reaktor batch tertutup yang dilengkapi dengan pengaduk magnetik dan lampu UV 38 Watt. Sebanyak 50 mL larutan Cr(VI) dan 25 mg ZnO-Z digunakan dalam mempelajari pengaruh waktu penyinaran dan konsentrasi awal larutan terhadap hasil fotoreduksi Cr(VI). Konsentrasi Cr(VI) yang tidak tereduksi ditentukan secara spektrofotometri UV-Vis metode difenilkarbazid. Untuk mengetahui efektivitas kinerja katalis ZnO-Z dalam penelitian ini, telah dilakukan juga pemeriksaan terhadap hasil fotoreduksi dengan katalis ZnO dalam bentuk bulk (ZnO bulkform). Hasil penelitian menunjukkan bahwa waktu penyinaran optimum dalam proses fotoreduksi Cr(VI) terkatalisis ZnO-Z ini adalah 25 jam dan konsentrasi awal Cr(VI) optimum adalah 25 mg/L. Hasil fotoreduksi Cr(VI) dengan katalis ZnO-Z lebih tinggi daripada dengan katalis ZnO bulkform.

Kata kunci: fotoreduksi, Cr(VI), katalis, ZnO-Zeolit, waktu penyinaran, konsentrasi awal

Abstract

The Yield of a photoreduction process of chromium(VI) or Cr (VI) catalyzed by ZnO semiconductor structured in the zeolite/ZnO-zeolite (ZnO-Z) can be influenced by several factors, including the exposure time and the initial concentration of the Cr (VI) solution. In this study, the photoreduction process of Cr (VI) is carried out in a closed batch reactor equipped with a magnetic stirrer and a 38 Watt UV lamp. A total of 50 mL of a Cr(VI) solution and 25 mg of ZnO-Z was used to study the effect of exposure time and the initial concentration of the Cr(VI)solution to the yield of its photoreduction process. The concentrations of Cr (VI) were determined by UV-Vis spectrophotometer using difenilkarbazid method. To determine the catalyst performance of ZnO-Z in the photoreduction process, an examination of the catalyst in the form of bulk ZnO (ZnO bulkform) has been done. The results showed that the optimum exposure time in the photoreduction process of Cr (VI) catalyzed by ZnO-Z is 25 hours and the optimum initial concentration of Cr (VI) is 25 mg/L. Photoreduction yield of Cr (VI) by catalyst ZnO-Z is higher than the ZnO bulkform.

Keywords: photoreduction, Cr (VI), catalysts, ZnO-Zeolite, irradiation time, initial concentration

1. PENDAHULUAN

Air Limbah kromium berasal dari pembuangan limbah industri kimia, seperti plating logam, penyamakan kulit, zat warna dan cat [1]. Keadaan oksidasi kromium yang paling stabil di lingkungan adalah +3 dan +6. Tingkat oksidasi kromium menentukan tingkat toksisitasnya. Kromium(III) memiliki toksisitas yang lebih rendah dibandingkan kromium(VI). Hal ini disebabkan kromium(VI) lebih mudah terserap oleh organ tubuh dibandingkan dengan kromium(III). Kromium(VI) yang terlarut dalam air dapat berupa anion HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , dan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

mampu menembus membran sel darah dengan cepat dan berikatan dengan fraksi globin dari hemoglobin. Kromium(III) pada umumnya bermuatan positif sehingga tidak dapat menembus sel darah tersebut. Kromium(III) sangat penting pada binatang menyusui untuk pemeliharaan metabolisme glukosa, lipid dan protein. Sebaliknya, kromium(VI) dilaporkan beracun terhadap organ tubuh binatang menyusui karena sangat mudah mengoksidasi spesies lain dan dapat menyebabkan kerusakan paru-paru, hati, ginjal, dan gangguan pertumbuhan [2].

Beberapa metode untuk mengurangi konsentrasi kromium(VI)/Cr(VI) dalam

perairan antara lain adalah adsorpsi, pertukaran anion, reduksi Cr(VI) menjadi Cr(III) dengan reduktor tertentu, dan fotoreduksi terkatalisis yaitu reduksi yang diinduksi oleh energi cahaya dan dipercepat oleh suatu katalis. Adsorpsi dan pertukaran anion relatif sederhana dan murah, tetapi jika adsorben dan penukar anion telah jenuh maka bahan ini akan menjadi limbah baru yang berupa limbah padat. Dalam proses reduksi diperlukan suatu reduktor yang selain mahal juga akan menghasilkan limbah hasil oksidasi reduktor tersebut yang akan menimbulkan masalah lingkungan yang baru. Pada metode fotoreduksi terkatalisis hanya diperlukan cahaya dan katalis yang berupa semikonduktor oksida logam transisi, dan tidak memerlukan bahan reduktor sehingga berpotensi besar sebagai teknologi pengolahan air limbah yang murah dan ramah lingkungan karena tidak menghasilkan limbah samping/zero waste [3].

Semikonduktor oksida-oksida logam transisi (seperti, TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, CdS, dan ZnS) dapat bertindak sebagai sensitiser untuk proses redoks yang diinduksi oleh cahaya (fotoredoks). Sewaktu suatu foton dengan harga energi bandgap, Eg, dari semikonduktor, dikenakan pada bahan semikonduktor, maka sebuah elektron, e⁻, dipromosikan dari pita valensi ke pita konduksi meninggalkan sebuah lubang atau hole pada pita valensi, h_vb⁺. Elektron-elektron pada keadaan tereksitasi dari pita konduksi (ecb⁻) dan hole pada pita valensi (h_vb⁺) dapat bergabung kembali dan melepaskan energi panas, terperangkap pada fasa metastabil permukaan, atau bereaksi dengan donor-donor elektron (proses fotooksidasi) dan akseptor-akseptor elektron (proses fotoreduksi) yang teradsorp pada permukaan semikonduktor [1].

Penanganan ion Cr(VI) dengan metode fotoreduksi telah dilaporkan oleh Selli, dkk [4] dan Santoso [5]. Hasil penelitian Selli, dkk menunjukkan bahwa penggunaan fotokatalis ZnO dapat mempercepat fotoreduksi Cr(VI) menjadi Cr(III). Peningkatan aktivitas fotokatalitik dapat dilakukan dengan meningkatkan permukaan aktif dari fotokatalis. Peningkatan permukaan aktif fotokatalis ZnO dapat dilakukan dengan mengembankan oksida tersebut ke dalam struktur zeolit [4]. Zhao, dkk (1996) melaporkan bahwa ukuran partikel fotokatalis oksida tersebut lebih kecil daripada oksida tanpa zeolit, yang mengindikasikan permukaan aktif fotokatalis oksida yang

teremban oleh zeolit lebih besar daripada tanpa zeolit. Selain itu juga dilaporkan bahwa ZnO yang diembankan dalam zeolit (ZnO-zeolit) mempunyai energi band gap (Eg), sebagai ukuran kemampuan fotokatalis, yang lebih tinggi dari pada tanpa zeolit. Pada penelitian ini dilakukan uji aktivitas katalis ZnO-zeolit pada proses fotoreduksi Cr(VI), khususnya mengenai pengaruh dua variabel proses fotoreduksi Cr(VI), yaitu waktu penyinaran dan konsentrasi awal Cr(VI).

2. METODE PENELITIAN

2.1 Alat dan Bahan

Bahan yang digunakan adalah ZnO-Z dengan kandungan Zn total 24,6 mg/g dan energi bandgap lebih besar dari 3,54 eV, ZnO bulkform dengan energi bandgap 3,35 eV. Kristal kalium kromat (K₂Cr₂O₇) buatan Merck, Kristal kromium klorida (CrCl₃.6H₂O) buatan Merck, Bubuk 1,5-difenilkarbazid (C₁₃H₁₄.N₄O) buatan Merck, Aseton buatan BDH AnalaR, Larutan H₂SO₄ 98% (ρ = 1,835 g/mL, Mr = 98) buatan BDH AnalaR.

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah peralatan gelas, satu set alat pengaduk magnetik, oven pemanas Fischer Scientific 655 F, pH meter Fischer Accume T model 230A, satu set timbangan listrik Mettler AE 100, Kertas saring Whatman 42 ashless circles 110 mm^φ, Spektrofotometer UV-Vis Perkin Elmer lamda 20, Lampu UV 38 watt.

2.2. Uji Fotoaktivitas katalis ZnO-Z pada proses fotoreduksi Cr(VI)

Proses fotoreduksi dilakukan dalam suatu reaktor tertutup yang dilengkapi dengan lampu UV 38 watt dan 4 set alat pengaduk magnet pada jarak ± 30 cm dari lampu UV. Untuk mengetahui pengaruh waktu penyinaran, sebanyak 25 mg ZnO-Z dimasukkan dalam erlenmeyer 250 mL yang telah berisi larutan Cr(VI) 25 mg/L sebanyak 50 mL. Erlenmeyer ditutup dengan plastik transparan dan disinari dengan lampu UV 38 watt untuk periode waktu yang bervariasi, yaitu 1, 5, 10, 15, 25, dan 50 jam. Larutan hasil fotoreduksi disaring dengan kertas whatman 42. Supernatan yang diperoleh diukur volumenya dan dianalisis kandungan Cr(VI) yang tertinggal dalam dalam larutan dengan spektrofotometer UV-Vis.

Untuk membandingkan aktivitas ZnO-Z dengan ZnO dan reaksi tanpa katalis, maka dilakukan prosedur yang sama dengan

menggunakan ZnO bulkform dan tanpa katalis. Selanjutnya langkah yang sama dilakukan dengan memvariasi konsentrasi awal Cr(VI), yaitu 5,10,15,25,50,75,dan 100 mg/L untuk mengetahui pengaruh konsentrasi awal larutan Cr(VI).

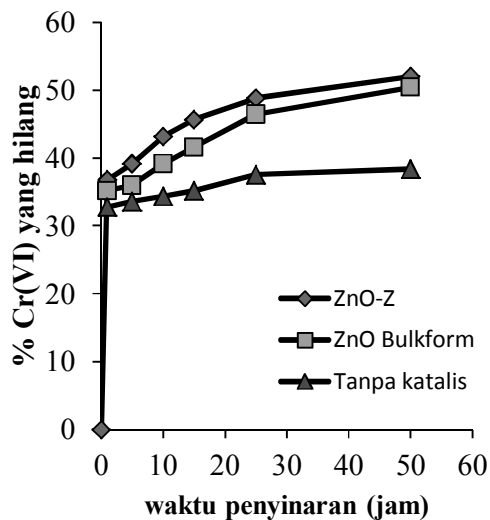
3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil uji fotoreduksi Cr(VI) terkatalisis ZnO-Z

3.1 Pengaruh waktu penyinaran terhadap hasil fotoreduksi Cr(VI)

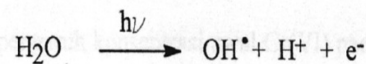
Proses fotoreduksi memerlukan waktu tertentu untuk mencapai hasil yang maksimal. Oleh karena itu pengaruh waktu penyinaran terhadap jumlah % Cr(VI) yang hilang dalam proses fotoreduksi telah diamati dan hasilnya disajikan pada Gambar 1.

Gambar 1. menunjukkan bahwa pada waktu penyinaran 1-25 jam kenaikan hasil fotoreduksi relatif besar dan kenaikan tersebut relatif kecil pada waktu yang lebih lama dari 25 jam. Pada awal reaksi, kontak antara larutan Cr(VI) dengan permukaan katalis dapat berlangsung efektif yang ditunjukkan oleh hasil adsorpsi yang telah mencapai kesetimbangan pada waktu 15 jam. Kontak yang efektif ini akan mengefektifkan transfer elektron pada pita konduksi semikonduktor fotokatalis ke substrat Cr(VI) sehingga proses fotoreduksi terkatalisis berjalan cepat.



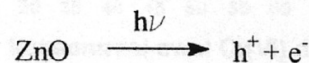
Gambar 1. Pengaruh waktu penyinaran pada hasil fotoreduksi terkatalisis ZnO-Z, ZnO bulkform, dan tanpa katalis (konsentrasi awal Cr(VI) = 25 mg/L, volume = 50 mL, berat katalis = 25 mg)

Pada waktu yang semakin lama, permukaan ZnO-Z semakin tertutupi oleh Cr(VI) sehingga menghalangi proses pembentukan pembawa muatan yang akan menurunkan jumlah elektron yang dihasilkan. Selain itu dapat dilihat juga bahwa fotoreduksi dengan menggunakan katalis memberikan hasil fotoreduksi yang lebih besar daripada tanpa katalis. Dalam larutan, H₂O dengan adanya energi $h\nu$ akan melepaskan elektron disertai dengan terbentuknya radikal OH dan ion H⁺ sesuai dengan reaksi sebagai berikut:



Elektron yang dilepaskan akan ditransfer ke spesies Cr(VI) sehingga terjadi reduksi Cr(VI) menjadi Cr(III). Hal ini yang memungkinkan fotoreduksi Cr(VI) tanpa katalis dapat berlangsung.

Dengan adanya katalis, terjadi kenaikan jumlah Cr(VI) yang tereduksi secara signifikan. Hal ini dikarenakan fotokatalis ZnO dapat melepaskan elektron apabila dikenai $h\nu$ yang sama atau lebih besar dari energi bandgapnya menurut reaksi sebagai berikut [6]:



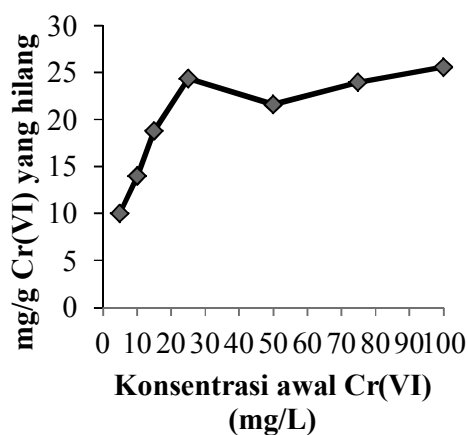
Dengan demikian elektron yang akan ditransfer ke spesies Cr(VI), selain berasal dari reaksi H₂O dengan adanya $h\nu$, juga berasal dari reaksi ZnO dengan $h\nu$. Bertambahnya jumlah elektron yang ditransfer ke spesies Cr(VI), mengakibatkan reduksi Cr(VI) menjadi Cr(III) semakin cepat, sehingga hasil fotoreduksinya naik.

Fotoreduksi dengan fotokatalis ZnO-Z lebih efektif daripada dengan katalis ZnO bulkform karena $E_g(\text{ZnO-Z})$ lebih besar daripada $E_g(\text{ZnO bulkform})$, sehingga ukuran partikel ZnO-Z lebih kecil daripada ZnO bulkform. Dengan lebih kecilnya ukuran partikel ZnO-Z daripada ZnO bulkform, maka luas permukaan ZnO-Z lebih besar daripada ZnO bulkform. Dengan luas permukaan yang lebih besar daripada ZnO bulkform, ZnO-Z dapat menyerap $h\nu$ lebih tinggi sehingga elektron yang dihasilkan untuk mereduksi Cr(VI) juga lebih banyak.

3.2 Pengaruh konsentrasi awal Cr(VI) terhadap hasil fotoreduksi Cr(VI) terkatalisis ZnO-Z

Untuk menyelidiki pengaruh konsentrasi awal Cr(VI) pada banyaknya Cr(VI) yang hilang dalam proses fotoreduksi, maka dibuat beberapa variasi konsentrasi awal Cr(VI) kemudian disinari dengan lampu UV 38 watt selama 25 jam. Hasil penelitian ini disajikan dalam Gambar 2.

Gambar 2. memperlihatkan bahwa pada konsentrasi awal Cr(VI) sebesar 5 mg/L sampai 25 mg/L jumlah Cr(VI) yang hilang meningkat secara tajam, sedangkan pada konsentrasi awal Cr(VI) lebih besar dari 25 mg/L tidak memberikan kenaikan hasil fotoreduksi yang signifikan. Dalam penelitian ini digunakan berat fotokatalis dan besarnya radiasi UV yang tetap setiap satuan waktu. Pada jumlah fotokatalis dan hv yang tetap akan dihasilkan sejumlah tertentu elektron, sehingga jumlah Cr(VI) yang tereduksi juga tertentu. Jadi dengan memperbesar konsentrasi awal Cr(VI), jumlah fotokatalis dan besarnya radiasi UV tetap, maka fotoreduksi Cr(VI) meningkat mendekati linear hingga konsentrasi tertentu.



Gambar 2. Pengaruh konsentrasi awal Cr(VI) pada fotoreduksi Cr(VI) terkatalisis ZnO-Z (volume larutan Cr(VI) = 50 mL, berat ZnO-Z = 25 mg, waktu penyinaran = 25 jam)

Fotoaktivitas ZnO-Z maksimal dengan mereduksi Cr(VI) sebanyak $\pm 48\%$ untuk berat ZnO-Z = 25 mg dan volume larutan Cr(VI) = 50 mL. Oleh karena itu konsentrasi awal Cr(VI) sebesar 25 mg/L merupakan konsentrasi awal optimum dalam proses fotoreduksi terkatalisis ZnO-Z ini.

4. KESIMPULAN DAN SARAN

Dengan menggunakan fotokatalis ZnO-zeolit yang memiliki energi bandgap (E_g) $\geq 3,54$ eV dan mengandung Zn total 24,6 mg/g katalis, ZnO bulkform dengan energi bandgap 3,35 eV, dan tanpa katalis, hasil fotoreduksi Cr(VI) dengan katalis ZnO-Z lebih tinggi daripada dengan ZnO bulkform dan tanpa katalis. Pada penggunaan 25 mg ZnO zeolit dan 50 mL larutan Cr(VI), waktu penyinaran optimum dalam proses fotoreduksi Cr(VI) terkatalisis ZnO-Z ini adalah 25 jam dan konsentrasi awal Cr(VI) optimum adalah 25 mg/L.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Subramanian, K.S., 1988, Determination of Chromium (III) by Amonium Pyroline Carbodionate Methyl Isobutyl Ketone
- [2] Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W.K., and Saint, C., 2010, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *water research*, 44, 2997-3027
- [3] Selli, E., Giorgi, A., and Bidoglio, G., 1996, Humic Acid Sensitized Photoreduction of Cr(VI) on ZnO Particles, *Environ.Sci. Technol*, Milano, Italia, 598-604
- [4] Santoso, U.T., 2001, Kajian Kinetika Reduksi Fotoreduksi Cr(VI) oleh Asam Humat, Tesis S-2, Jurusan Kimia FMIPA UGM, Yogyakarta
- [5] Zhao, X.S., Lu, G.Q. and Millar, G.J., 1996, Encapsulation of transition Metal Species into Zeolites and Molecular Sieves as Redox Catalyst, *Journal of Porous material*, 3, 61-66
- [6] Underwood, E.J., 1977, Trace Element In Human and Animal Nutrition, Edisi ke-4, Academic Press, New York.