



Fotoreduksi Logam Krom (VI) Menggunakan Fotokatalis Lapis Tipis TiO₂-Mn Mesopori dengan Bantuan Lampu Tungsten

Kapti Riyani^{*}, Tien Setyaningtyas, Agus Soleh

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Jenderal Soedirman

^{*}E-mail: kapti.riyani@gmail.com

Abstract

Hexavalent chromium is a heavy metal that is toxic and give bad impact to human living. Maximum concentration of hexavalent chromium of solution that can be accepted is 0,05 ppm. This research was conducted to reduce hexavalent chromium by photoreduction method using mesoporous TiO₂-Mn thin film photocatalyst with a tungsten lamp. The aim of this research is to obtain optimum ratio of TiO₂-Mn (100:0; 99:1; 98:2; 97:3; and 96:4) to reduce hexavalent chromium. A thin film was synthesized by photodeposition method with calcination temperature 400°C for 6 hours. TiO₂-Mn was crushed and made into colloidal phase with PEG 1000, then coated on a glass plat (9X4 cm). Thin film was tested to reduce hexavalent chromium with tungsten lamp and its concentration was measured by UV-Visible Spectrophotometer at wave length of 541 nm. The result showed that 99:1 is an optimum ratio of TiO₂-Mn and it reduce hexavalent chromium up to 52,3 %. The decrease of hexavalent chromium concentration caused by the photoreduction process in mesoporous TiO₂-Mn.

Keywords: photocatalyst, mesoporous TiO₂-Mn, hexavalent chromium

Pendahuluan

Logam krom (Cr) merupakan salah satu logam berat yang sering digunakan dibidang perindustrian seperti industri pelapisan logam (*electroplating*), cat/pigmen dan penyamakan kulit (*leather tanning*) (Ita, 2014). Limbah industri pelapisan logam, khususnya pelapisan krom, menghasilkan limbah dengan konsentrasi rata-rata 105,67 ppm dalam bentuk Cr(VI) (Sunardi, 2005). Adanya logam krom dalam konsentrasi tinggi akan menimbulkan pencemaran lingkungan dan berdampak buruk bagi kesehatan dimana konsentrasi Cr(VI) diatas 0,05 ppm dalam tubuh dapat merusak membran sel darah, menyebabkan iritasi kuat dan karsiogenik, kanker kulit, kerusakan pada sistem pencernaan dan sistem pernafasan (Joshi, 2012). Oleh karena sifat itu maka diperlukan adanya pengolahan (*treatment*) lebih lanjut terhadap Cr (VI), salah satunya dengan cara mereduksinya menjadi Cr(III) yang relatif lebih aman dan tidak toksik (Slamet *et al.*, 2003).

Upaya yang telah dilakukan untuk mengurangi konsentrasi logam krom dilingkungan antara lain pengendapan, penjerapan, ekstraksi pelarut, pertukaran ion dan teknik osmosis balik. Namun, usaha-usaha tersebut masih memiliki banyak kekurangan, diantaranya penggunaan bahan kimia dan energi yang masih cukup tinggi, residu berbahaya yang masih dihasilkan dari proses dan efisiensi pengolahan limbah yang masih rendah (Slamet *et al.*, 2007). Kekurangan inilah yang menjadikan metode fotokatalisis lebih potensial untuk diaplikasikan (Slamet *et al.*, 2003). Mekanisme dasar dari proses fotokatalisis yaitu terbentuknya pasangan *electron-hole* pada permukaan katalis semikonduktor ketika terinduksi oleh energi foton yang sesuai (Ghorab *et al.*, 2013). Beberapa jenis semikonduktor yang dapat dipakai untuk proses fotokatalis dari kelompok oksida misalnya: TiO₂, Fe₂O₃, ZnO atau SnO₂, sedangkan dari kelompok sulfida adalah CdS, ZnS, CuS, FeS, dan lain-lain (Hashimoto dkk., 2005).

Dalam penelitian ini, digunakan fotokatalis TiO₂ dalam bentuk kristal anatase karena memiliki aktivitas fotokatalitik yang lebih tinggi, lebih stabil dan tidak beracun. Efisiensi dari TiO₂ dapat ditingkatkan dengan menurunkan *band gap* TiO, yaitu menambahkan dopan seperti Fe, Cu, dan Co (Liu, 2011) maupun dopan non-logam seperti belerang (Hussain, 2012) dan nitrogen (Cheng, 2008). Mn merupakan salah satu dopan logam yang sering digunakan pada TiO₂. Hal ini karena penggunaan logam Mn sebagai dopan pada TiO₂ memberikan respon performa katalis maupun interaksi pada TiO₂ yang sangat baik (Ettireddy, 2007). Selain itu aktivitas dari semikonduktor dapat ditingkatkan dengan melakukan reformasi pada morfologi TiO₂ menjadi mesopori (Zhang, 2013). Berdasarkan hal ini maka perlu dilakukan penelitian mengenai sintesis TiO₂-Mn dengan morfologi mesopori untuk mengetahui karakteristik serapan dan aktivitas fotokatalitiknya terhadap sampel limbah Cr(VI).



Metode Penelitian

Pada penelitian ini bahan baku dan alat yang digunakan adalah sumber logam mangan (Mn) (prekursor) yang digunakan sebagai doping pada fotokatalis TiO_2 (Merck) adalah $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, asam perklorat 10% sebagai pemberi suasana asam, aquades dan aqua demineralisasi sebagai pelarut, HCl dan NaOH 1 M sebagai pengatur derajat keasaman, PEG 1000 pembentuk mesopori, 1,5 *Diphenil Carbazide* (DPC) sebagai pengompleks, substar kaca yang digunakan sebagai sampel pelapisan fotokatalis TiO_2 -Mn mesopori adalah kaca berukuran 4cm X 9cm dengan ketebalan 5 mm. Penurunan konsentrasi Cr (VI) dianalisis menggunakan spektrofotometer UV-Vis.

Sintesis fotokatalis TiO_2 -Mn mesopori

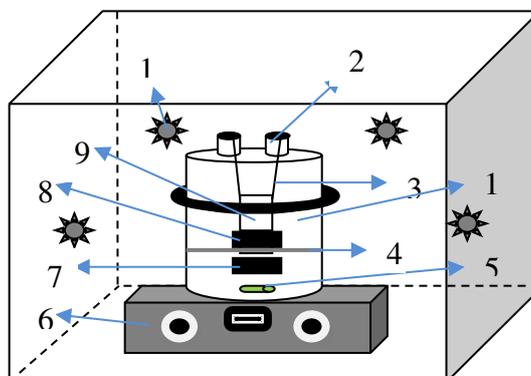
Fotokatalis yang digunakan dalam proses fotoreduksi limbah Cr(VI) adalah TiO_2 (Merck) dan TiO_2 -Mn dengan perbandingan rasio mol TiO_2 :Mn sebesar (99:1); (98:2); (97:3); dan (96:4) yang disintesis dengan menggunakan metode fotodeposisi. Proses pendopingan dilakukan dengan cara menimbang TiO_2 sebanyak 3 gram, kemudian dibentuk suspensi melalui penambahan 100 ml aquademineral. pH suspensi tersebut kemudian disesuaikan hingga berada pada pH 3 dengan penambahan asam perklorat 10%. Suspensi TiO_2 dengan pH 3 selanjutnya ditambahkan $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sebagai sumber mangan dengan perbandingan rasio mol sebesar 1, 2, 3, dan 4 terhadap TiO_2 . Campuran kemudian disinari dengan lampu UV selama 3 jam dan selanjutnya dikeringkan dengan *hot plate* dan oven. Padatan kering kemudian digerus dengan mortar dan dikalsinasi pada suhu 400°C selama 6 jam didalam *vacuum furnace*. Padatan TiO_2 -Mn dibentuk suspensi dalam asetilaseton sebanyak 30% berat, suspensi kemudian dihomogenkan menggunakan sonikator selama 30 menit. Suspensi selanjutnya ditambahkan PEG 1000 sebagai sumber surfaktan pembuat struktur mesopori sebanyak 15% berat dari berat TiO_2 :Mn, kemudian suspensi dihomogenkan kembali menggunakan sonikator selama 45 menit.

Imobilisasi fotokatalis TiO_2 mesopori dan TiO_2 -Mn mesopori pada plat kaca

Plat kaca berukuran 4 cm x 9 cm dimasukkan kedalam suspensi TiO_2 mesopori atau TiO_2 -Mn mesopori 99:1; 98:2; 97:3; dan 96:4. Plat kaca yang telah terlapisi selanjutnya dikeringkan menggunakan *hair dryer* hingga lapisan benar-benar kering, dan selanjutnya dipanaskan pada suhu 400°C selama 6 jam.

Penentuan perbandingan optimum TiO_2 mesopori dan TiO_2 -Mn mesopori

Penentuan perbandingan optimum TiO_2 mesopori dan TiO_2 -Mn mesopori diawali dengan menyiapkan larutan standar Cr(VI) 100 ppm pH 2 sebanyak 500 mL didalam gelas beker 600 mL, kemudian lapis tipis TiO_2 mesopori dipasang kedalam medium dengan bantuan kawat pengait. Posisi lapis tipis TiO_2 mesopori dalam reaktor yaitu terendam sebagian pada limbah Cr(VI) dan sebagian lainnya berada pada bagian atmosfer dalam reaktor. Cara pemasangan lapis tipis fotokatalis TiO_2 mesopori atau TiO_2 -Mn mesopori ditunjukkan pada Gambar 1. Sampel selanjutnya dimasukkan kedalam reaktor tungsten. Selama 30 menit sampel disetimbangkan pada kondisi gelap, kemudian sampel disinari sambil diaduk selama 5 jam. Setiap 1 jam sampel diambil 2 mL kemudian diencerkan menggunakan labu pengenceran 100 mL dengan aquademineral, selanjutnya sampel disentrifugasi dengan kecepatan 2000 rpm selama 15 menit. Sampel yang telah disentrifugasi kemudian diukur absorbansinya menggunakan metode spektrofotometri untuk mengetahui limbah Cr(VI) yang tereduksi. Perlakuan yang sama selanjutnya dilakukan untuk fotokatalis TiO_2 -Mn mesopori 99:1; 98:2; 97:3; dan 96:4.



Keterangan Gambar:

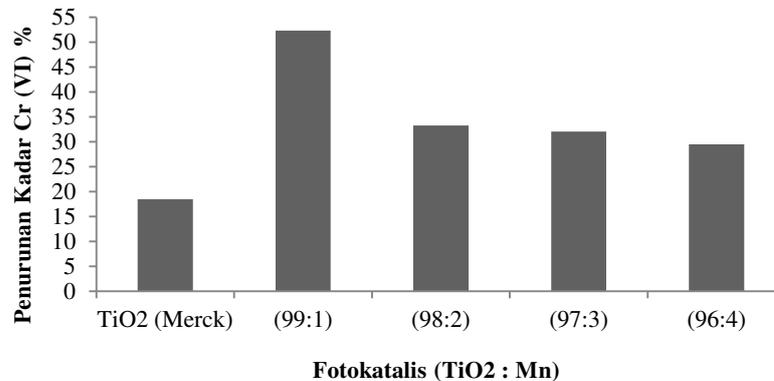
1. Lampu tungsten
2. Lubang pengait dan tutup
3. Kawat pengait lapis tipis
4. Batas pengisian sampel
5. *Magnetic stirrer*
6. *Hot plate stirrer*
7. Klem injeksi bawah
8. Klem injeksi atas
9. Lapis tipis TiO_2 atau TiO_2 -Mn

Gambar 1. Rangkaian lapis tipis dalam reaktor

Hasil dan Pembahasan

Pengujian penentuan perbandingan optimum komposisi TiO_2 dan TiO_2 -Mn dilakukan untuk mengetahui efektivitas TiO_2 -Mn dalam mereduksi limbah Cr(VI) dibanding TiO_2 tanpa doping, sekaligus untuk mendapatkan rasio perbandingan mol TiO_2 -Mn yang paling optimum. Fotokatalis yang digunakan dalam proses fotoreduksi Cr

(VI) adalah TiO_2 (*Merck*) dan $\text{TiO}_2\text{:Mn}$ dengan perbandingan rasio mol (99:1); (98:2); (97:3); dan (96:4) dalam bentuk lapis tipis pada substrat kaca. Penggunaan fotokatalis dalam bentuk lapis tipis dikarenakan fotokatalis TiO_2 dalam bentuk serbuk kurang efisien dalam penggunaannya dan sangat sulit untuk diregenerasi sehingga dapat memperbesar biaya penggunaannya. Selain itu fotokatalis dalam bentuk serbuk juga dapat dengan mudah menyebabkan larutan menjadi keruh sehingga radiasi sinar baik dari sinar UV maupun sinar tampak tidak mampu mengaktifkan seluruh partikel fotokatalis (Tjahjanto dan Gunlazuardi, 2001). Proses pembentukan lapis tipis fotokatalis TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-Mn}$ dilakukan dengan metode *dip-coating*. Penggunaan metode *dip coating* pada pembuatan lapis tipis fotokatalis TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-Mn}$ karena metode ini memiliki beberapa keuntungan diantaranya yaitu fotokatalis yang digunakan sedikit sehingga dapat menekan biaya produksi, tidak merusak lingkungan, cukup sederhana dan mudah dilakukan (Schubert and Nicole, 2000). Hasil dari komposisi TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-Mn}$ dalam menurunkan kadar Cr(VI) dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Diagram penurunan kadar Cr(VI) menggunakan fotokatalis TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-Mn}$

Berdasarkan Gambar 2 terlihat bahwa fotokatalis TiO_2 maupun $\text{TiO}_2\text{-Mn}$ mampu menurunkan limbah Cr(VI). Kemampuan TiO_2 dalam mereduksi limbah Cr(VI) dikarenakan adanya proses adsorpsi yang dilakukan oleh TiO_2 maupun $\text{TiO}_2\text{-Mn}$ mesopori. Hal ini berkaitan erat dengan reformasi morfologi pada TiO_2 menjadi mesopori yang akan memperluas luas permukaan sehingga proses adsorpsi dapat semakin efektif (Lestari, 2013). TiO_2 yang telah didopan dengan Mn memiliki aktivitas yang lebih tinggi dibandingkan dengan TiO_2 (*Merck*) dalam mereduksi Cr(VI). Penambahan doping logam Mn terhadap TiO_2 memiliki pengaruh yang besar terhadap penurunan konsentrasi Cr(VI). Hal ini karena energi band gap dari fotokatalis TiO_2 (*Merck*) sebesar 3,23 eV maka fotokatalis ini hanya memiliki aktivitas yang tinggi dibawah sinar UV, sehingga penggunaan lampun tungsten sebagai sumber sinar tampak mengakibatkan semakin rendahnya limbah Cr(VI) yang tereduksi jika dibandingkan dengan fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-Mn}$ dengan rasio mol 99:1, 98:2, 97:3, dan 96:4.

Perubahan aktivitas katalitik ini terjadi karena dimungkinkan adanya penurunan energi *band gap* dari fotokatalis TiO_2 (*Merck*) sebesar 3,23 eV menjadi 1,60-1,61 eV yang merupakan energi *band gap* yang dimiliki oleh fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-Mn}$ (Deng, 2011). Fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-Mn}$ (99:1) memberikan hasil terbaik dalam menurunkan kadar Cr(VI) yaitu sebesar 52,31 %, jika dibandingkan dengan TiO_2 (*Merck*) dan $\text{TiO}_2\text{-Mn}$ dengan rasio mol (98:2), (97:3), (96:4) yang masing-masing mampu menurunkan kadar Cr(VI) sebesar 18,42 %; 33,28 %; 32,03 %; dan 29,49 %. Secara umum berdasarkan hasil penelitian (Gambar 2) dapat dilihat bahwa semakin tinggi konsentrasi logam Mn yang ditambahkan, maka semakin kecil konsentrasi Cr(VI) yang tereduksi.

Shao (2012), menjelaskan bahwa penambahan doping logam Mn dengan konsentrasi yang semakin tinggi, dapat menurunkan kemampuan fotokatalis tersebut. Hal ini dikarenakan konsentrasi doping yang tinggi memiliki jumlah struktur *defect* yang besar pada kisi kristal TiO_2 yang telah didoping dengan logam Mn. *Defect* yang besar ini mengakibatkan terbentuknya perangkap yang lebih banyak pada permukaan TiO_2 sehingga dalam proses reduksi, Cr(VI) akan cenderung berinteraksi dengan *defect* tersebut yang mengakibatkan berkurangnya mobilitas dari fotokatalis dan cenderung akan terbentuk rekombinasi sebelum mencapai permukaan fotokatalis. Selain itu, perangkap-perangkap yang terbentuk dapat saling berdekatan sehingga menambah jumlah pembawa muatan ke permukaan TiO_2 berekombinasi, yang mengakibatkan efektivitas TiO_2 dengan perbandingan Mn yang lebih tinggi menjadi berkurang.

Proses fotoreduksi limbah Cr(VI) dengan fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-Mn}$ diawali dengan absorpsi foton pada permukaan fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-Mn}$ akan menghasilkan *hole* dan elektron. *Hole* yang terbentuk selanjutnya digunakan untuk mengoksidasi air yang teradsorpsi pada permukaan $\text{TiO}_2\text{-Mn}$. Selain itu elektron yang dihasilkan akan digunakan untuk mereduksi Cr(VI) menjadi Cr(III). Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut (pers (1) sampai (3)).





Cr(VI) dalam sampel berada dalam keadaan keseimbangan antara ion kromat (CrO_4^{2-}) dan ion dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Keseimbangan antara ion kromat dan ion dikromat dapat dilihat pada persamaan (4) berikut:



Larutan yang lebih bersifat asam, maka Cr(VI) dalam bentuk $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ lebih dominan dibanding dengan CrO_4^{2-} . $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ kemudian akan direduksi oleh elektron yang berasal dari reaksi antara fotokatalis dengan foton. Reaksi reduksi tersebut menghasilkan Cr(III) dan H_2O .

Kesimpulan

Fotokatalis TiO_2 -Mn (99:1) dengan morfologi mesopori memiliki aktivitas fotoreduksi yang optimum dalam mereduksi Cr(VI) yakni sebesar 52,31 %.

Daftar Pustaka

- Cheng, F.D. 2008. Effect of Urea on The Photoactivity of Titania Powder Prepared by sol gel Method. *Material Chemistry and Physics*, 107, 71-81.
- Deng, Q.R. 2011. Mn-Doped TiO_2 Nanopowders With Remarkable Visible Light Photocatalytic Activity. United Kingdom: University of Bolton.
- Ettereddy, P.R. 2007. Surface Characterization Studies Of TiO_2 Supported Manganese Oxide Catalyst. Algeria: University Badji Mokhtar.
- Ghorab M.F., Djellabi R., Messadi R. 2013. Photoreduction of Hexavalent Chromium in Aqueous solution in The Presence TiO_2 as Semiconductor Catalyst. E3S web of Conferens, EDP Science.
- Gunlazuardi, J. 2001. Fotokatalisis pada Permukaan TiO_2 : Aspek Fundamental dan Aplikasinya, Seminar Nasional Kimia Fisika II. Universitas Indonesia, Jakarta.
- Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima, A. 2005. TiO_2 Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44, 8269-8285.
- Hussein, S.T. 2012. Cu-S Coped TiO_2 NanoPhotocatalyst for The Degradation of Enviromental and Industrial Pulllutants. *The Open Catalysis Journal*, 5, pp 21-30.
- Joshi, K.M. 2012. Photocatalytic Degradation Of Cromium (VI) From Watewater Using Nanomaterials Like TiO_2 , ZnO, And Cds. *Appl Nanosci* (1), 147-155.
- Lestari, Iis. Faktor-Faktor yang Mempengaruhi Adsorpsi, 2013. <http://www.kamusq.com/2013/04/faktor-faktor-yang-mempengaruhi-proses.html>. [diakses 8 Januari 2016].
- Liu, Junru. 2011. The Degradation of Reactive Black Wastewater by Fe/Cu Co-doped TiO_2 . *International Journal of Chemistry*, Vol.3.
- Schubert, U. and H. Nicole. 2000. Synthesis of Inorganic material. *Willey – VCH Jerman*, pp 63 – 108.
- Shao, Gousheng. 2012. Red Shifting in Manganese and Iron Doped TiO_2 : A DFT+U Analysis. United Kingdom: University of Bolton.
- Slamet, R. 2007. Pengolahan Limbah Cr (VI) dan Fenol Dengan Fotokatalis Serbuk TiO_2 Dan CuO/TiO_2 . *Reaktor*. Vol. 11 No. 2, 78-85.
- Slamet, Syakur, R., Danumulyo, W. 2003. Pengolahan Limbah Logam Berat *Chromium (VI)* Dengan Fotokatalis TiO_2 . *Makara, Teknologi*, 7 (1), 27-32.
- Sunardi dkk. 2005. Studi Pemanfaatan Serbuk Besi Untuk Menurunkan Krom Heksavalen Pada Limbah cair Industri Pelapisan Logam. Makalah Seminar Nasional Perkembangan Riset dan Teknologi di Bidang Industri. Teknik Kimia FT Teknik UGM.
- Ulfin, Ita. 2014. Pemisahan Kromium Dari Limbah Cair Industri Penyamakan Kulit Dengan Koagulan FeSO_4 . Prosiding Seminar Nasional Kimia, ISBN : 978-602-0951-00-3.
- Zhang, F.J., F.Z. Xie, S.F. Zhu, J. Liu, J. Zhang, S. F. Mei, dan W. Zhao. 2013. A Novel Photofunctional $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ Bulk Heterojunction For Decolorization of Rh.B. *Chemical Engineering Journal*, 228: 435-441.





Lembar Tanya Jawab
Moderator : Adi Ilcham (UPN "Veteran" Yogyakarta)
Notulen : Susanti Rina (UPN "Veteran" Yogyakarta)

1. Penanya : Arenst (UNPAR)
Pertanyaan : Uji Apa untuk mesopori?
Jawaban : Dilakukan 5 karakteristik : Sem, FTIR, BET. Untuk mesopori SEM dan lebih dipastikan lagi dengan naranferisasi menggunakan BET yang aman diperoleh data berupa luas permukaan volume pori dan ukuran pori .

2. Penanya : Adi Ilcham (UPN Veteran Yogyakarta)
Pertanyaan : Logam lain selain Mn?
Jawaban : Bisa, ZnS, CdS, dan lain-lain Fe, Cu, C, belerang, nitrogen, Mn^{2+} mempunyai konfigurasi $3d^5 + e \rightarrow 3d^6$ atau $3d^4$ yang reaktif untuk mereduksi limbah Cr

