

REDUCTION AND OXIDATION PROCESSES OF CHROMIUM IN HUMIC ACID SUBFRACTION-SENSITIZED PHOTOCATALYST

Proses Reduksi dan Oksidasi Kromium pada Fotokatalis Tersensitisasi Subfraksi Asam Humat

Uripto Trisno Santoso

Faculty of Mathematics and Natural Sciences, University of Lambung Mangkurat,
Jl. Jend. A. Yani Km 35,8 Banjarbaru, Kalimantan Selatan 70714

Herdiansyah

FKIP University of Lambung Mangkurat, Banjarbaru, Kalimantan Selatan 70714

Sri Juari Santosa and Dwi Siswanta

Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences
Gadjah Mada University, Yogyakarta

Received 11 September 2004; Accepted 14 October 2004

ABSTRACT

The process of reduction and oxidation of soluble chromium in humic acid subfraction-sensitized photocatalyst was studied. Humic acid was extracted from peat soil sampled in Gambut District, South Kalimantan. Humic acid (HA) was fractionated to humic acid subfraction (HAS) by centrifugation method. ZnO and TiO₂ were applied as the photocatalysts produced by Merck, suspended in solution of 2 g/L. Two germicide UV lamps 30 watt (Philip®) was placed in a box at 20 cm above the samples. The results showed that HA or HAS sensitized the photoreduction of Cr(VI) by photocatalyst. The low molecular weight of HAS is more effective to act as sensitizer than the high molecular weight one. The yield of the photoreduction of Cr(VI) with photocatalysts enhanced both in the presence of Fe(II) ion and HAS. UV irradiation of the MnO₄⁻ solutions containing Cr(III) induced the photooxidation of Cr(III) to Cr(VI). The presence of Fe(III) or HAS doesn't inhibit significantly. The inhibition is enhanced by the present of both HAS and Fe(II) or HAS and Fe(III). This inhibition is enhanced more by the presence of ZnO or TiO₂ photocatalysts.

Keywords: reduction, oxidation, chromium, humic acid, photocatalyst.

PENDAHULUAN

Toksisitas dan mobilitas kromium dalam lingkungan bergantung pada keadaan oksidasinya. Keadaan oksidasi kromium yang paling stabil di lingkungan adalah +3 dan +6 [1]. Cr(VI) bersifat toksik baik pada manusia, hewan, tumbuhan maupun mikroorganisme. Cr(VI) lebih mobil daripada Cr(III) karena pada kondisi basa sampai asam spesies Cr(VI), yaitu CrO₄²⁻, HCrO₄⁻ dan Cr₂O₇²⁻ tidak terabsorpsi secara kuat oleh tanah [2]. Spesies Cr(III) relatif kurang toksik dibandingkan dengan Cr(VI) bahkan dalam jumlah kecil merupakan bahan pokok yang diperlukan untuk metabolisme karbohidrat dalam mamalia [3]. Spesies Cr(III) pada kondisi pH 6-11 cenderung membentuk endapan sehingga menjadi relatif kurang mobil di lingkungan [2]. Berdasarkan pada sifat kromium ini maka usaha reduksi Cr(VI)

menjadi Cr(III) menjadi perhatian utama dalam usaha mengurangi toksisitas Cr(VI), terutama pada pengolahan limbah sebelum dibuang ke lingkungan [2,4,5].

Hasil penelitian Santoso *et al* [6] menunjukkan bahwa fraksi asam humat dari tanah gambut dapat dijadikan sebagai sensitizer pada fotoreduksi Cr(VI) menjadi Cr(III) oleh semikonduktor ZnO dan TiO₂. Penelitian yang lain menunjukkan bahwa fraksi asam humat tidak terdiri dari satu molekul tunggal tetapi terdiri dari berbagai subfraksi asam humat yang memiliki berat molekul yang berbeda-beda [7]. Hasil penelitian Wittbrodt dan Palmer [8] menunjukkan bahwa senyawa humat mengandung berbagai komponen yang memiliki reaktivitas yang berbeda-beda dalam mereduksi Cr(VI) menjadi Cr(III).

Hasil studi kinetika reduksi Cr(VI) dalam berbagai jenis tanah (gambut, lempung, kambisol

dan tanah pasir) menunjukkan bahwa reduksi Cr(VI) pada tanah gambut lebih cepat daripada reduksi Cr(VI) pada jenis tanah yang lain [2]. Hasil Penelitiannya juga menunjukkan bahwa tanah yang mengandung lebih banyak Fe(II) dan humus akan mereduksi Cr(VI) lebih cepat daripada jenis tanah yang mengandung Fe(II) dan humus relatif sedikit. Sebaliknya, tanah yang banyak mengandung MnO_x dan sedikit material organik akan mengoksidasi Cr(III) menjadi Cr(VI).

Berdasarkan hal di atas maka sangat menarik untuk mengkaji dan membandingkan efektivitas berbagai subfraksi asam humat sebagai sensitizer, serta pengaruh ion Fe(II) dan MnO_4^- pada reduksi dan oksidasi kromium dalam sistem fotokatalisis tersensitisasi subfraksi asam humat.

METODE PENELITIAN

Bahan

Penelitian ini menggunakan asam humat yang diisolasi dari tanah gambut yang berasal dari Kecamatan Gambut, Kabupaten Banjar, Kalimantan Selatan. Semua bahan kimia yang digunakan berkualitas analitik (p.a). Katalis ZnO dan TiO_2 serta reagen untuk analisis Cr(VI) seperti 1,5-difenilkarbasida dan aseton merupakan produksi Merck.

Alat

Analisis Cr(VI) dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis Lambda Bio 20, buatan Perkin Elmer. Ruang penyinaran berupa kotak berukuran 110 x 35 x 50 cm, yang dilengkapi dengan 2 buah lampu germisida ultraviolet bertipe TUV (Philips) yang memiliki panjang gelombang sekitar 254 nm dan masing-masing berkekuatan 30 watt. Bentuk ruangan ini diperlihatkan dalam gambar 1.

Prosedur Kerja

Metode subfraksinasi

Isolasi asam humat dari tanah gambut dilakukan dengan mengacu pada prosedur IHSS (*International Humic Substances Society*) [9]. Proses subfraksinasi asam humat (AH) dilakukan dengan menggunakan metode sentrifugasi pada kecepatan putaran per menit (rpm) yang divariasikan. Larutan AH pH 3 disentrifus pada kecepatan 2000 rpm selama 20 menit. Endapan diambil dan disebut sebagai subfraksi AH2000. Sisa larutan yang keruh disentrifus lagi pada kecepatan 3000 rpm selama 20 menit, padatan diambil dan disebut sebagai subfraksi AH3000. Demikian seterusnya untuk variasi rpm: 4000, 5000 dan 6000. Setelah

disentrifus 6000 rpm, ternyata supernatan masih gelap-keruh sehingga dilakukan sentrifus lagi pada kecepatan 6000 rpm selama 30 menit dan hasilnya disebut sebagai subfraksi AH6030. Supernatan hasil sentrifus ini sudah bening sehingga tidak dilakukan subfraksinasi lebih lanjut. Dengan demikian, semakin tinggi kecepatan (rpm) berarti semakin kecil ukuran molekul karena molekul yang lebih besar yang akan lebih mudah mengendap.

Metode Pengukuran Rasio E_4/E_6

Pengukuran rasio E_4/E_6 dilakukan dengan mengikuti metode Chen *et al* [10]. Sebanyak 25 mg asam humat tanpa subfraksinasi dan hasil subfraksinasi masing-masing dilarutkan dalam 100 mL $NaHCO_3$ 0,05N. Masing-masing larutan diukur absorbansinya pada panjang gelombang 465 dan 665 nm dengan larutan $NaHCO_3$ sebagai larutan blanko.

Metode Fotoreduksi

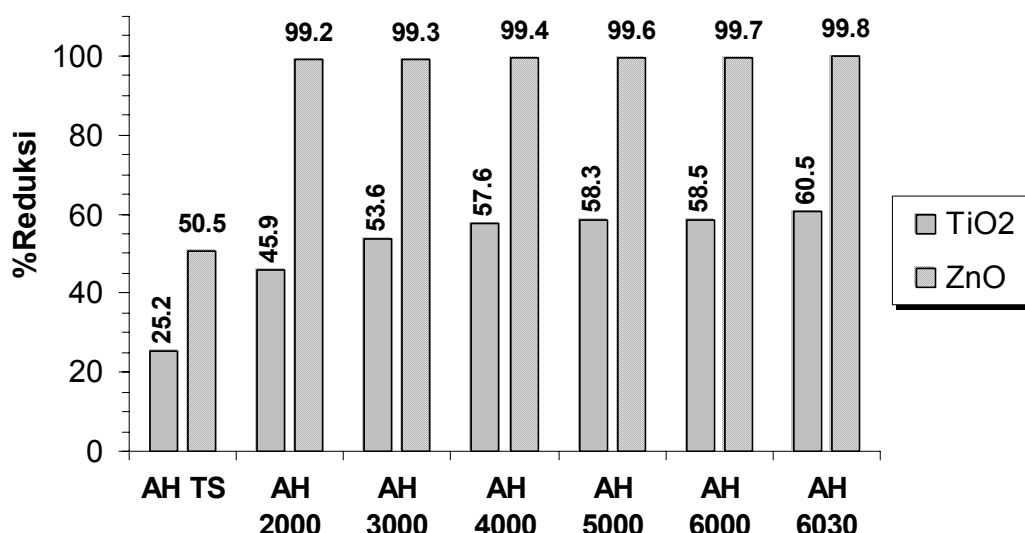
Suspensi TiO_2 yang mengandung Cr(VI) sebanyak 1 ppm disinari dengan sinar UV (30 atau 60 watt) dalam ruang penyinaran selama waktu tertentu tanpa dilakukan pengadukan. Pengaturan pH dilakukan dengan menambahkan H_2SO_4 1,0 N atau NaOH 1,0 N. Volume total sistem suspensi 500 mL, sedangkan jarak antara sumber radiasi UV dengan sampel adalah 20. Berkurangnya konsentrasi Cr(VI) dalam sampel dianalisis secara spektrofotometer UV-Vis dengan menggunakan reagen 1,5-difenilkarbasid pada panjang gelombang 542 nm.

HASIL DAN PEMBAHASAN

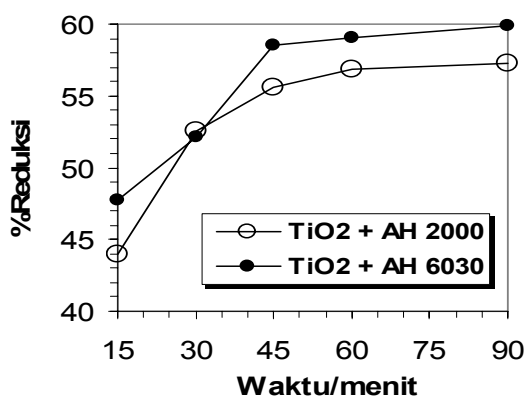
Data rasio E_4/E_6 dari fraksi asam humat tanpa subfraksinasi (AH TS) dan asam humat hasil subfraksinasi dapat dilihat pada Tabel 1. Dari Tabel 1, tampak bahwa semakin besar rpm, semakin besar rasio E_4/E_6 , yang berarti semakin kecil ukuran molekul semakin besar rasio E_4/E_6 . Hasil sesuai dengan pendapat Tan [11], bahwa nilai rasio E_4/E_6 yang lebih besar menunjukkan ukuran molekul yang lebih kecil.

Tabel 1 Rasio E_4/E_6 fraksi AH dan subfraksi AH

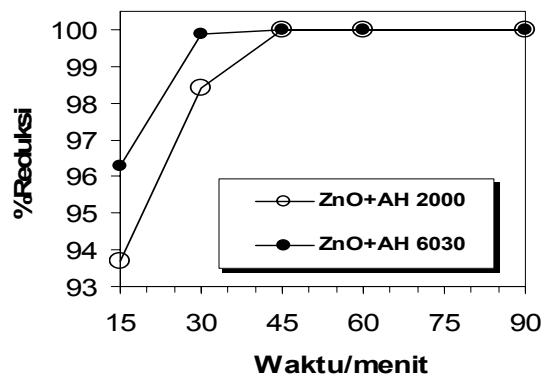
Sampel	Rasio E_4/E_6
AH TS	5,4
AH2000	5,2
AH3000	5,5
AH4000	5,9
AH5000	6,0
AH6000	6,5
AH6030	6,9



Gambar 2 Fotoreduksi Cr(VI) oleh ZnO dan TiO₂ dengan sensitizier fraksi dan subfraksi asam humat. Konsentrasi TiO₂ 2 g/L, konsentrasi AH dan SAH 5 ppm, pH 5, daya radiasi 60 watt dan waktu radiasi 30 menit.



Gambar 3 Fotoreduksi Cr(VI) oleh TiO₂ dengan sensitizier subfraksi AH 2000 dan AH 6030. Konsentrasi TiO₂ 2 g/L, konsentrasi AH 5 ppm, konsentrasi awal Cr(VI) 1 ppm, pH 5 dan daya radiasi 60 watt.



Gambar 4 Fotoreduksi Cr(VI) oleh ZnO dengan sensitizier subfraksi AH 2000 dan AH 6030. Konsentrasi TiO₂ 2 g/L, konsentrasi AH 5 ppm, konsentrasi awal Cr(VI) 1 ppm, pH 5 dan daya radiasi 60 watt.

Gambar 2 memperlihatkan hasil fotoreduksi Cr(VI) oleh semikonduktor TiO₂ dengan sensitizier fraksi dan subfraksi asam humat. Dari Gambar 2 tampak bahwa semakin kecil ukuran molekul semakin besar hasil fotoreduksinya. Menurut Cabaniss *et al* [12], senyawa humat yang memiliki ukuran yang lebih kecil akan bersifat lebih hidrofilik, lebih mudah diadsorpsi, dan memiliki koefisien difusi yang lebih besar. Karena proses sensitisasi dapat berlangsung jika terjadi suatu adsorpsi antara sensitizier dengan bahan semikonduktor maka sensitisasi oleh subfraksi asam fumar yang berukuran lebih kecil pada semikonduktor TiO₂ akan lebih efektif daripada sensitisasi oleh asam humat yang berukuran lebih besar.

Untuk memperjelas pengaruh ukuran molekul subfraksi asam humat terhadap efektivitas sensitisasi, percobaan efektivitas sensitisasi AH2000 dan AH6030 fotoreduksi Cr(VI) oleh fotokatalis TiO₂ (Gambar 3) dan ZnO (Gambar 4) diulang dengan waktu divariasi dari 15-90 menit. Pada gambar ini tampak bahwa semakin lama reaksi, semakin banyak Cr(VI) yang direduksi. Untuk katalis TiO₂, perbedaan efektivitas sensitisasi tampak lebih jelas pada selang waktu 45-90 menit dimana AH6030 lebih efektif daripada AH2000. Untuk katalis ZnO, perbedaan efektivitas sensitisasi tampak lebih jelas pada selang waktu 15-30 menit dan AH6030 lebih efektif daripada AH2000.

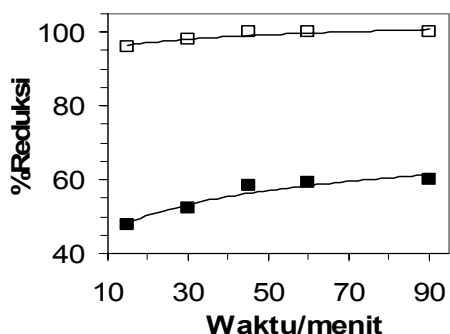
Pengaruh pH terhadap efektivitas sensitisasi AH 6030 terhadap fotoreduksi Cr(VI) oleh TiO₂

diperlihatkan dalam Gambar 5. Pada gambar ini dapat dilihat bahwa hasil fotoreduksi Cr(VI) pada pH 1 lebih baik daripada pada pH 5. Hasil ini sejalan dengan hasil penelitian Praire *et al* [13] bahwa kemampuan asam-asam organik sederhana (asam asetat, asam salisilat, asam sitrat, dan lain-lain) dalam meningkatkan hasil fotoreduksi Cr(VI) oleh TiO₂ menjadi lebih baik pada pH yang lebih asam.

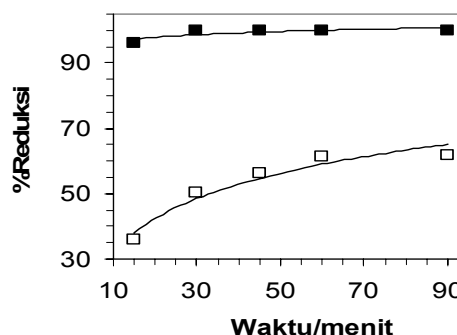
Pengaruh pH terhadap efektivitas sensitisasi AH 6030 terhadap fotoreduksi Cr(VI) oleh ZnO diperlihatkan dalam Gambar 6. Pada gambar ini dapat dilihat bahwa hasil fotoreduksi Cr(VI) pada pH 5 lebih baik daripada pada pH 1. Hal ini dapat terjadi karena pada pH yang lebih asam, ZnO banyak yang larut dan terdekomposisi menjadi Zn²⁺ [14].

Pengaruh Fe(II) terhadap sensitisasi AH 6030 pada fotoreduksi Cr(VI) oleh TiO₂ (Gambar 7).

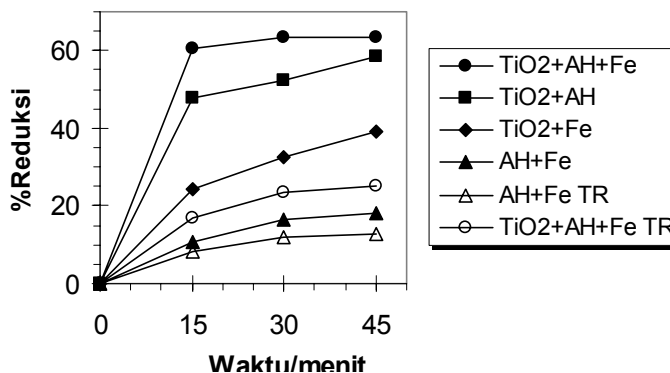
Pada Gambar 7 tampak bahwa terdapat beda yang signifikan antara fotoreduksi Cr(VI) oleh TiO₂ tersensitisasi AH dengan dan tanpa Fe(II). Hasil fotoreduksi Cr(VI) oleh TiO₂ tersensitisasi AH dengan adanya Fe(II) lebih besar daripada hasil fotoreduksi Cr(VI) oleh TiO₂ tanpa Fe(II). Hasil reduksi Cr(VI) oleh AH + Fe(II) dengan adanya radiasi UV lebih tinggi daripada hasil reduksi Cr(VI) tanpa adanya radiasi UV, tetapi ini masih lebih rendah daripada fotoreduksi TiO₂ + Fe(II) yang menunjukkan pengaruh yang dominan dari fotokatalis TiO₂. Fotoreduksi Cr(VI) oleh TiO₂ + AH lebih tinggi daripada fotoreduksi Cr(VI) oleh TiO₂ + Fe(II). Ini menunjukkan bahwa kemampuan asam humat dalam mensensitisasi fotoreduksi Cr(VI) oleh TiO₂, sedangkan Fe(II) bukan sebagai sensitizer tetapi membantu proses reduksi Cr(VI) karena Fe(II) saja (tanpa asam humat atau TiO₂) juga merupakan reduktor bagi Cr(VI) [4].



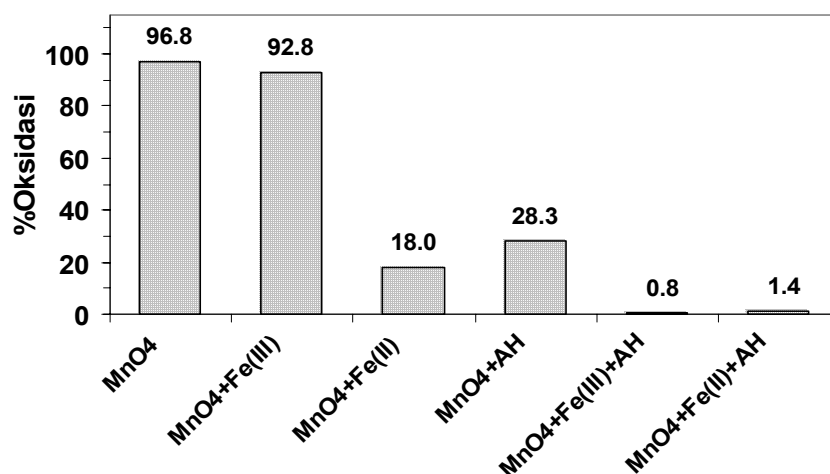
Gambar 5 Sensitisasi AH 6030 pada pH 1 (□) dan pH 5 (■) terhadap fotoreduksi Cr(VI) oleh TiO₂. Konsentrasi TiO₂ 2 g/L, konsentrasi AH 5 ppm, konsentrasi awal Cr(VI) 1 ppm, pH 5 dan daya radiasi 60 watt.



Gambar 6 Sensitisasi AH 6030 pada pH 1 (□) dan pH 5 (■) terhadap fotoreduksi Cr(VI) oleh ZnO. Konsentrasi ZnO 2 g/L, konsentrasi AH 5 ppm, konsentrasi awal Cr(VI) 1 ppm, pH 5 dan daya radiasi 60 watt.



Gambar 7 Sensitisasi AH 6030 terhadap fotoreduksi Cr(VI) Oleh TiO₂ pada selang waktu 0-45 menit. Konsentrasi TiO₂ 2 g/L, AH 5 ppm, [Cr(VI)] awal 1 ppm, Fe 0,16 ppm, pH 5 dan daya radiasi 60 watt. TR = tanpa radiasi UV.

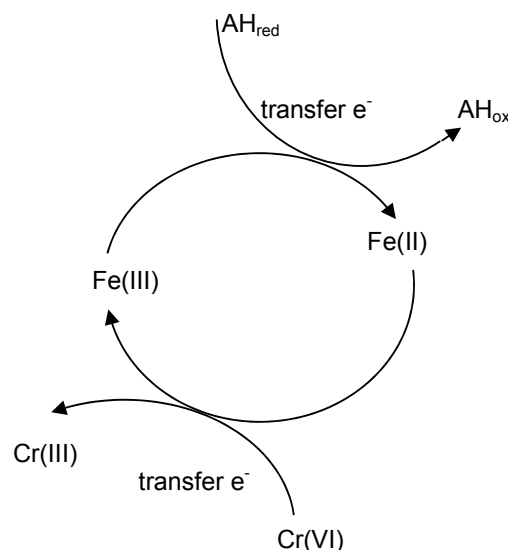


Gambar 8 Fotooksidasi Cr(III) oleh MnO₄⁻ 2 ppm dengan adanya Fe(II) 3 ppm, Fe(III) 3 ppm dan AH 5 ppm. Konsentrasi awal Cr(III) 2 ppm, pH 5, daya radiasi 60 watt dan waktu reaksi 0,5 jam.

Wittbrodt dan Palmer [8] menunjukkan bahwa ion Fe(III) juga dapat mempercepat laju reduksi Cr(VI) oleh asam humat, bahkan walaupun hanya sedikit Fe(III) yang ditambahkan. Sebaliknya, MnO₄⁻ dapat mengoksidasi Cr(III) menjadi Cr(VI) [2]. Dengan demikian dapat diharapkan bahwa keberadaan Fe(II), Fe(III) dan/atau asam humat dapat menghambat laju oksidasi Cr(III) oleh MnO₄⁻. Pada Gambar 8 diperlihatkan pengaruh keberadaan Fe(II), Fe(III) dan/atau asam humat terhadap persen fotooksidasi Cr(III) oleh MnO₄⁻.

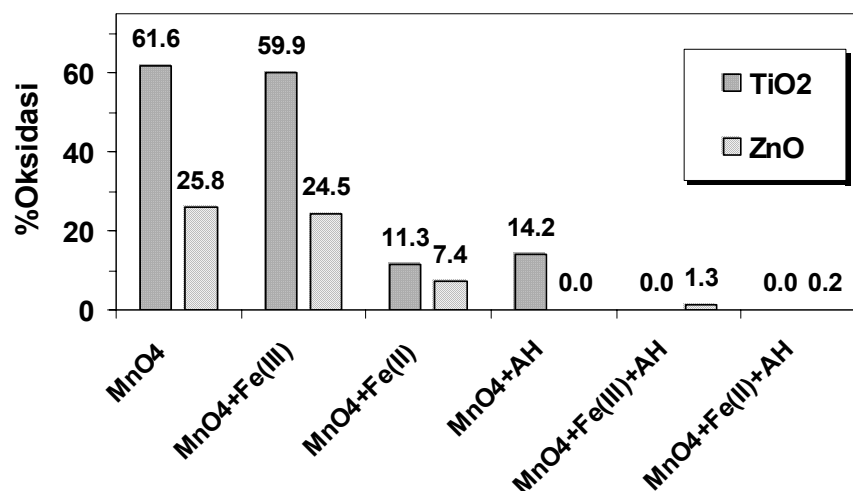
Dari Gambar 8 dapat dilihat bahwa tanpa Fe(II), Fe(III) atau AH, ion MnO₄⁻ dengan adanya radiasi UV, dapat mengoksidasi Cr(III) menjadi Cr(VI) hingga 96,8% pada selang waktu radiasi 30 menit, sedangkan dalam gelap hanya 1,4% Cr(III) yang teroksidasi menjadi Cr(VI) (tidak ditunjukkan pada gambar). Fe(II) merupakan ion yang lebih mudah teroksidasi dibandingkan Cr(III) sehingga Cr(VI) akan tereduksi menjadi Cr(III) sedangkan Fe(II) teroksidasi menjadi Fe(III). Hal ini diperkuat oleh data bahwa tanpa asam humat, Fe(III) tidak banyak menghambat oksidasi Cr(III) oleh MnO₄⁻ (tingkat oksidasi masih tinggi, yakni 92,8%). Namun demikian, dengan penambahan asam humat sangat membantu penghambatan laju oksidasi ini (yang teroksidasi hanya 0,8%). Hal ini dapat terjadi karena keberadaan asam humat dapat mereduksi Fe(III) menjadi Fe(II), yang berlangsung cepat dengan adanya radiasi UV, selanjutnya Fe(II) mereduksi Cr(VI). Fe(III) yang terbentuk, setelah mereduksi Cr(VI), juga akan direduksi menjadi Fe(II), dan seterusnya sehingga terjadi siklus redoks seperti yang ditunjukkan pada Gambar 9.

Pengaruh keberadaan semikonduktor ZnO dan TiO₂ serta Fe(II), Fe(III) dan/atau asam humat terhadap laju oksidasi Cr(III) oleh MnO₄⁻ ditunjukkan pada Gambar 10.



Gambar 9 Siklus redoks besi dalam sistem kromium dan asam humat.

Kecenderungan (*trend*) yang terdapat pada Gambar 10 sama dengan kecenderungan yang terdapat pada gambar 8. Hal ini menunjukkan peranan siklus redoks yang dapat meningkatkan laju reduksi Cr(VI) oleh Fe(II) atau bahkan oleh Fe(III). Dengan kata lain, sistem campuran AH, Fe(III) dan semikonduktor atau campuran AH, Fe(II) dan semikonduktor dapat menghambat laju oksidasi Cr(III) oleh MnO₄⁻ dengan lebih baik (hingga persen oksidasi mendekati 0%) daripada sistem campuran semikonduktor dan AH tanpa Fe(II) atau Fe(III), atau sistem campuran semikonduktor dan Fe(II) saja atau campuran semikonduktor dan Fe(III) tanpa asam humat.



Gambar 10 Fotooksidasi Cr(III) oleh MnO₄⁻ 2 ppm dengan Fe(II) 3 ppm, Fe(III) 3 ppm dan/atau AH 5 ppm serta ZnO/TiO₂ 2 g/L. Konsentrasi awal Cr(III) 2 ppm, pH 5, daya radiasi 60 watt dan waktu reaksi 0,5 jam.

KESIMPULAN

Metode sentrifugasi dengan memvariasi rpm (*rotation per minute*) dapat digunakan untuk me-subfraksinasi asam humat pada berbagai ukuran molekul yang berbeda. Fraksi dan subfraksi asam humat dapat mensensitisasi fotoreduksi Cr(VI) menjadi Cr(III) oleh semikonduktor ZnO ataupun TiO₂. Subfraksi asam humat yang berukuran lebih kecil memberikan efektivitas sensitisasi yang lebih baik daripada subfraksi yang yang berukuran lebih besar. Aktivitas fotokatalitik ZnO tersensitisasi humat pada pH 5 lebih baik daripada aktivitas fotokatalitiknya pada pH 1, sebaliknya aktivitas fotokatalitik TiO₂ tersensitisasi humat pada pH 1 lebih baik daripada aktivitas fotokatalitiknya pada pH 5. Keberadaan Fe(II) atau Fe(III) dapat meningkatkan efektivitas sensitisasi subfraksi asam humat pada fotoreduksi Cr(VI) menjadi Cr(III) oleh ZnO/TiO₂. Keberadaan Fe(III) atau subfraksi asam humat saja tidak dapat menghambat fotooksidasi Cr(III) menjadi Cr(VI) oleh MnO₄⁻ secara berarti, tetapi campuran Fe(III) dan subfraksi asam humat dapat menghambat secara signifikan. Daya hambatan terhadap fotooksidasi Cr(III) oleh Fe(III) dan subfraksi asam humat meningkat dengan adanya fotokatalis ZnO atau TiO₂.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Proyek Hibah Pekerti (Penelitian Kerjasama antar Perguruan Tinggi), Proyek Peningkatan Penelitian Pendidikan Tinggi, Ditjen Dikti Depdiknas, yang mendanai penelitian ini melalui kontrak nomor: 317/P4T/DPPM/PHP/IV/2003.

DAFTAR PUSTAKA

- Richard, F.C. and Bourg, A.C.H., 1991, *Wat. Res.*, 25: 807-8-6.

- Kozuh, N., Štupar, J. and Gorenc, B., 2000, *Environ. Sci. Technol.*, 34: 112-119.
- Sperling, M., Xu, S. and Welz, B., 1992, *Anal. Chem.*, 64: 3101-3108.
- Buerge, I.J., and Hug, S.J., 1998, *Environ. Sci. Technol.*, 32: 2092-2099.
- Sylvester, P., Rutherford, L.A., Gonzalez-martin, A., Kim, J., Rapko, B.M., and Lumetta, G.J., 2001, *Environ. Sci. Technol.*, 35: 216-221.
- Santoso, U.T., Herdiansyah, Santosa, S.J. and Siswanta, D., 2003, *Kajian Pemanfaatan Asam Humat Tanah Gambut sebagai Sensitizer Reduksi Cr(VI) Menjadi Cr(III) Secara Fotokatalitik*, Prosiding Seminar Nasional Kimia XIII, Yogyakarta, 4 Oktober 2003.
- Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L. and MacCarthy, P., 1985, *Humic Substance in Soil, Sedimen and Water: Geochemistry, Isolation and Characterization*, John Wiley & Sons, Ney York.
- Witbrodt, P.R. and Palmer, C.D., 1996, *Environ. Sci. Technol.*, 30: 2470-2477.
- Tarchitzky, J., Chen, Y., and Banin, A., 1993, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57: 367-372.
- Chen, Y., Senesi, N. and Schnitzer, M., 1997, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41: 352-358.
- Tan, K.H., 1998, *Dasar-dasar Kimia Tanah* (terjemahan), Gajah Mada University Press, Yogyakarta.
- Cabaniss, S.E., Zhou, Q., Maurice, P.A., Chin, Y.P. and Aiken, G.R., 2000, *Environ. Sci. Technol.*, 34: 1103-1109.
- Prairie, M.R., Evan, L.R., Stange, B.M., and Martinez, S.L., 1993, *Environ. Sci. Technol.*, 27: 1776-1782.
- Selli, E., Giorgi, A.D., and Bidoglio, G., 1996, *Environ. Sci. Technol.*, 30: 598-604.