

FOTOREDUKSI Cd (II) MENGGUNAKAN KATALIS TiO₂ DENGAN SENSITIZER KLOROFIL YANG DIAKTIVASI SINAR MATAHARI

Uyi Sulaeman , Kapti Riyani, Anung Riapanitra, Dyah Indriastuti

Program Studi Kimia, Jurusan MIPA UNSOED, Purwokerto.

ABSTRACT

The photoreduction of Cd (II) has been investigated using thin layer catalyst of titanium dioxide and chlorophyll as sensitizer. Thin layer catalyst could be prepared by sol gel method deposited on glass slide. The treatments of experimental are: TiO₂ catalyst using chlorophyll without sunlight illumination, TiO₂ catalyst using chlorophyll with sunlight illumination and TiO₂ catalyst with sunlight illumination. The concentration of Cd (II) in the solution is monitored every 30 minutes until 150 minutes illuminations by atomic absorption spectroscopy. The results showed that concentration of Cd (II) decreased reached to 45,53 % in TiO₂ catalyst using chlorophyll with sunlight illumination at pH 5 after 150 minutes illumination and it decreased reached to 34.07% at pH 7 after 120 minutes illumination. Addition the chlorophyll to TiO₂ catalyst increased photoreduction activities.

Keywords: photoreduction, chlorophyll, sol gel, thin layer, TiO₂, Cd(II).

PENDAHULUAN

Perkembangan industri yang cepat di berbagai daerah di Indonesia telah menimbulkan masalah yang cukup berat yaitu pencemaran lingkungan. Pencemaran ini tidak hanya merugikan masyarakat secara langsung tetapi juga mengancam kelestarian sumber daya alam, seperti kurangnya ketersediaan air bersih, kelangkaan sumber ikan dan kematian hewan lainnya. Oleh karena itu, usaha mengatasi masalah tersebut harus dilakukan sedini mungkin.

Salah satu pencemaran yang sangat berbahaya bagi kesehatan lingkungan adalah pencemaran logam berat seperti Cd, Hg, dan Pb. Logam berat tersebut akan terakumulasi pada jaringan makhluk hidup baik hewan maupun tumbuhan. Apabila hewan tersebut dikonsumsi oleh manusia, maka logam berat tersebut akan terakumulasi dalam tubuh manusia dan akhirnya akan mengganggu metabolismenya, bahkan akan menyebabkan kerusakan-kerusakan sel yang diakibatkan interaksi antara

logam berat tersebut dengan makromolekul-makromolekul yang terdapat di dalam sel tubuh manusia, sehingga kualitas kesehatan manusia akan semakin menurun. Oleh karena itu, perlu ada usaha alternatif dalam menangani pencemaran limbah logam berat tersebut. Salah satunya adalah dengan cara mereduksi ion-ion logam berat tersebut menjadi bentuk partikel logamnya agar mudah dipisahkan dari perairan. Teknologi untuk mereduksi logam berat yang lebih murah, mudah dan efisien yaitu dengan menggunakan katalis titanium dioksida melalui metode fotoreduksi.

Fotoreduksi dengan katalis semikonduktor membutuhkan sinar ultraviolet, karena celah pita TiO₂ tersebut dapat menyerap sinar UV. Elektron yang teraktivasi ke pita konduksi ini akan mereduksi ion-ion logam berat. Namun demikian sinar UV harus dibangkitkan dengan lampu UV yang membutuhkan energi listrik. Oleh karena itu beberapa penelitian sudah

mengembangkan sumber energi lain yaitu energi matahari. Metode fotoreduksi tersebut dilakukan dengan cara menambahkan sensitizer pada katalis titanium dioksida. Beberapa sensitizer yang telah diuji diantaranya adalah senyawa kompleks rutenium (Bae, 2003), dan asam humat (Cho dan Choi, 2002). Senyawa sensitizer tersebut dapat diaktivasi oleh cahaya tampak, sehingga dapat menggunkan cahaya matahari.

Titanium dioksida adalah semikonduktor yang diaktifkan dengan menggunakan cahaya ultraviolet (UV) karena titanium dioksida memiliki energi celah pita 3,2 eV yang sesuai dengan panjang gelombang sinar ultraviolet (Fujishima *et. al.*, 1997, Linsebigler *et. al.*, 1995). Oleh karena itu, agar titanium dioksida dapat diaktivasi dengan cahaya tampak maka ditambahkan sensitizer yaitu klorofil. Klorofil dapat menyerap panjang gelombang sinar tampak. Apabila sinar tampak mengenai klorofil maka senyawa ini akan teraktivasi menjadi klorofil teraktivasi, elektron pada klorofil teraktivasi tersebut akan ditransfer ke dalam pita konduksi semikonduktor TiO₂, elektron pada pita konduksi ini akan ditransfer ke dalam Cd²⁺ yang teradsorpsi di permukaan katalis, sehingga terjadi reaksi reduksi Cd²⁺. Kadmium ini kemudian akan mengendap atau teradsorpsi pada permukaan katalis TiO₂. Oleh karena itu, penelitian ini bertujuan untuk mereduksi ion logam berat Cd²⁺ menggunakan katalis TiO₂ dengan sensitizer klorofil yang diaktivasi sinar matahari.

METODE PENELITIAN

Bahan yang digunakan adalah Ti(OC₃H₇)₄, HNO₃, Cd(NO₃)₂.4H₂O, KH₂PO₄, asam sitrat, natrium sitrat, daun suji, aquademineral dan aquades. Peralatan yang digunakan adalah sentrifus, gelas piala, shaker, batang pengaduk magnet, oven, neraca analitik,

pH meter, kertas Whatman 125 mm, pipet ukur 125 mL, peralatan gelas, AAS (*atomic absorption spectroscopy*), Spektrofotometer UV-VIS, XRD (*X-ray diffraction*) dan SEM (*scanning electron microscope*)

Preparasi dan Karakterisasi Lapis Tipis Nanoporous TiO₂

Lapis tipis TiO₂ disintesis dengan menggunakan metode sol gel (Kim & Anderson, 1994), menggunakan precursor titanium isopropoksida (Agoudjil & Benkacem, 2007). Larutan sol disintesis dengan campuran 150 mL H₂O, 15 mL titanium isopropoksida (Ti(OC₃H₇)₄) dan 1 mL HNO₃ lalu diekstraks pada suhu 80°C selama 3 hari. Kaca preparat ukuran 2.54 cm x 7.62 cm dengan ketebalan 0.8-1 mm dicelupkan pada larutan sol tersebut. Lapisan pada permukaan kaca tersebut dibiarkan semalam. Lapisan tersebut dikalsinasi pada suhu 400°C selama 2 jam. Setelah itu, lapisan tipis yang terbentuk dicuci dengan akuades dan dikeringkan pada suhu 110 °C lalu dicelupkan kembali pada larutan sol dan dibiarkan semalam. Lapisan dikalsinasi kembali pada 400°C. Pelapisan dilakukan dua kali. Kristal yang terbentuk dikarakterisasi dengan menggunakan XRD dan SEM.

Ekstraksi dan Karakterisasi Klorofil

Klorofil diekstrak dari daun suji. Sampel daun suji diekstrak dengan 50 mL aseton, lalu disaring. Ekstraks tersebut diambil sebanyak 5 mL dan dimasukkan ke dalam reaktor uji sehingga mengandung 250 mL larutan. Larutan yang mengandung ekstraksi klorofil ini diukur serapan pada berbagai pH, yaitu pH 3, 5 dan 7. Untuk melihat pengaruh Cd(II), serapan klorofil pada larutan Cd(II) 5 mg/L diukur serapannya pada variasi pH 3, 5 dan 7.

Perlakuan Fotoreduksi Cd (II)

Larutan Cd (II) yang mengandung klorofil dibuat dengan konsentrasi 5 mg/L dalam volume 250 mL larutan dengan kondisi pH terdiri

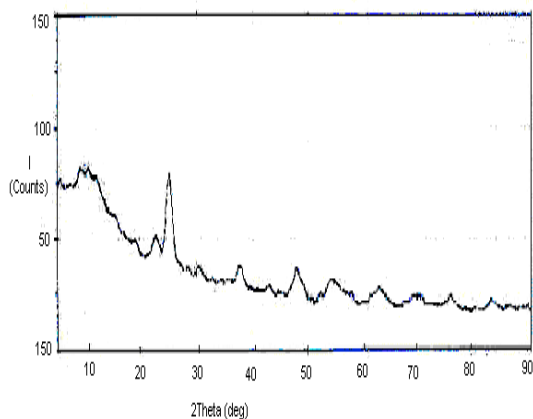
atas 3, 5 dan 7 menggunakan bufer. Pada larutan tersebut dimasukkan katalis lapis tipis TiO₂, setiap reaktor digunakan dua preparat kaca yang mengandung katalis lapis tipis TiO₂. Adapun perlakuan secara keseluruhan adalah sebagai berikut: katalis TiO₂ dan klorofil tanpa sinar matahari, katalis TiO₂ dan klorofil dengan sinar matahari, katalis TiO₂ dengan sinar matahari.

Reaktor yang berisi perlakuan tersebut disinari dengan cahaya matahari. Sampel sebanyak 10 mL diambil menggunakan *syringe* lalu disentrifus. Sampel diambil setiap 30 menit sampai 150 menit penyinaran. Sampel tersebut dianalisis kandungan Cd (II) dengan menggunakan AAS

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi Nanoporous TiO₂.

Kristal yang terbentuk pada teknik sol-gel untuk membuat lapis tipis adalah kristal anatase yang dianalisis menggunakan XRD (Gambar 1).

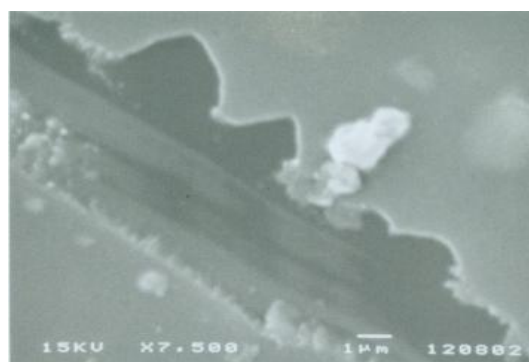


Gambar 1. Difraksi sinar X nanoporous TiO₂.

Puncak yang terkuat yang teramati adalah pada sudut 2θ yaitu, 25,0700; 37,5800 dan 48,0400 dengan nilai (d) masing-masing 3,54918; 2,39149 dan 1,89237 Å, bidang-bidang tersebut adalah bidang 101, 004 dan 200 berturut-turut. Kristal tersebut transparan dan dapat ditembus oleh cahaya matahari. Ukuran kristal diperoleh dari lebar pita pada sudut 2θ yaitu 25.0700, besarnya

adalah 7.40 nm. Lapisan terbentuk di atas plat kaca, dapat diamati melalui foto SEM, lapisan cukup rata dengan ketebalan sekitar 0.283 μm (Gambar 2).

Menurut Sato *et. al.* (2006), bentuk kristal hasil sintesis (anatase, rutil, brukit) dan karakteristik lainnya seperti ukuran kristal, luas permukaan spesifik dan warna tergantung dari kondisi reaksi seperti pelarut, temperatur kalsinasi dan jenis prekursor Ti yang digunakan. Temperatur yang terlalu tinggi cenderung terbentuk struktur rutil.

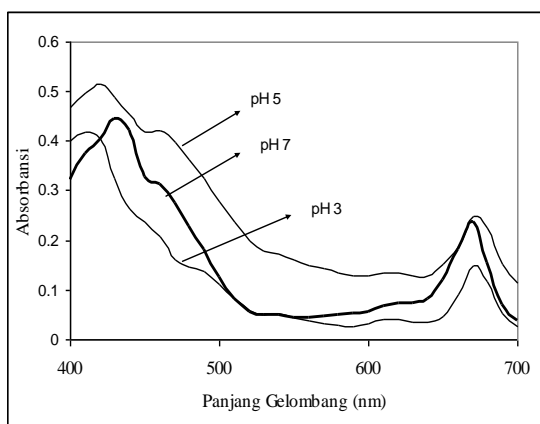


Gambar 2. SEM lapis tipis titanium dioksida

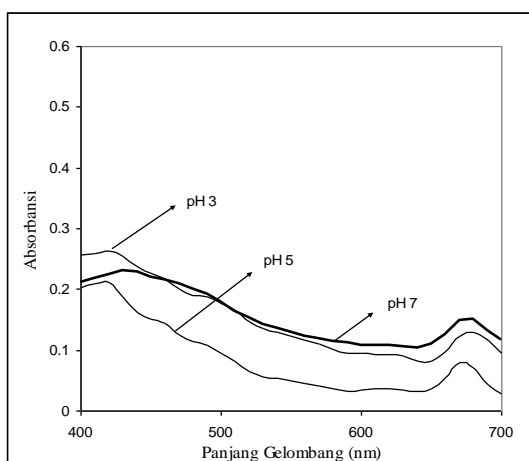
Serapan Klorofil pada berbagai pH

Ekstrak klorofil memiliki serapan pada daerah sinar tampak sebagaimana yang terdapat pada Gambar 3. Pada pH 7 (netral) tanpa mengandung Cd (II), teramati puncak serapan pada panjang gelombang 435 nm dan 670 nm. Pada pH 3 teramati puncak serapan pada 415 nm dan 670 nm, dan pada pH 5 puncak serapannya pada 420 nm dan 670 nm. Pada perlakuan tersebut terjadi pergeseran serapan yaitu puncak 435 nm (pH 7) bergeser menjadi 420 nm pada pH 5 dan 415 nm pada pH 3. Pergeseran terjadi ke arah panjang gelombang yang lebih kecil, hal ini menunjukkan bahwa struktur klorofil tersebut berubah menjadi struktur yang memiliki energi yang lebih tinggi dan kurang stabil dari struktur sebelumnya. Fenomena ini terjadi akibat berkurangnya delokalisasi elektron pada klorofil tersebut akibat penurunan pH, sedangkan serapan pada

puncak 670 nm tetap tidak mengalami perubahan terhadap variasi pH.



Gambar 3. Serapan Klorofil pada Berbagai pH



Gambar 4. Pengaruh Cd terhadap Serapan Klorofil pada Berbagai pH

Kadmium ternyata juga mempengaruhi serapan, secara keseluruhan Cd (II) ternyata mengurangi serapan klorofil sebagaimana yang tertera pada Gambar 4, meskipun jumlah ekstrak klorofil dalam reaktor uji sama yaitu 5 mL ekstrak. Posisi panjang gelombang puncak-puncak serapannya tidak berbeda jauh dengan serapan larutan yang tidak mengandung Cd (II). Berkurangnya serapan struktur klorofil berkaitan dengan berkurangnya konsentrasi klorofil tersebut dalam larutan. Hal ini disebabkan adanya

kerusakan sebagian klorofil atau bahkan terjadinya perubahan struktur menjadi struktur yang tidak menyerap pada panjang gelombang sinar tampak. Kerusakan ini diakibatkan interaksi logam berat Cd(II) dengan gugus fungsi-gugus fungsi klorofil seperti gugus keton atau bahkan cincin pirol. Kation Cd(II) merupakan asam lunak yang mudah berinteraksi dengan gugus fungsi yang bersifat basa lunak berdasarkan teori HSAB (Huheey *et. al.*, 1993).

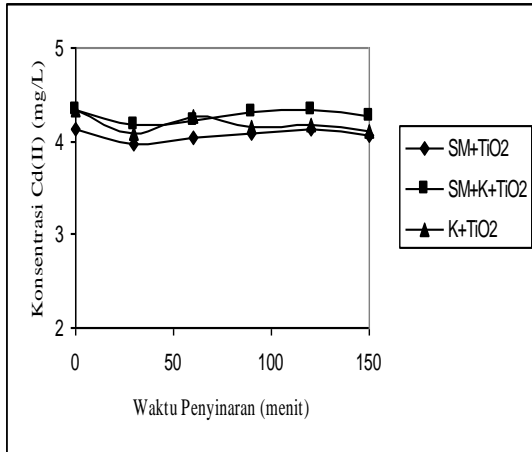
Aktivitas Fotoreduksi Cd (II)

Proses fotoreduksi dilakukan pada pH 3, 5 dan 7 dengan perlakuan: katalis TiO_2 dengan sinar matahari, katalis TiO_2 menggunakan klorofil dan sinar matahari, dan katalis TiO_2 menggunakan klorofil tanpa sinar matahari (dalam keadaan gelap). Hasil pada percobaan tersebut dapat dilihat pada atau pada Gambar 5, 6 dan 7. Pada pH 3, tidak nampak adanya fenomena fotoreduksi karena tidak adanya penurunan Cd (II) dalam larutan. Sedangkan pada pH 5 dan 7 terjadi fenomena fotoreduksi terlihat adanya penurunan Cd(II) dalam larutan

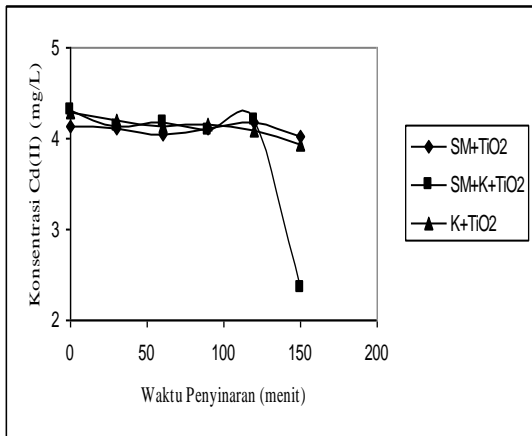
Pada pH 5 terjadi penurunan yang cukup drastis pada menit ke 150, konsentrasi Cd (II) turun hingga 45,53 %. Pada pH 7, juga terjadi penurunan yang cukup drastis yaitu pada menit ke 120, konsentrasi Cd (II) turun hingga 34,07 %. Penurunan yang cukup drastis itu hanya terjadi pada perlakuan dengan menggunakan katalis TiO_2 yang ditambah dengan klorofil dan disinari dengan sinar matahari.

Penurunan ini terjadi karena kation Cd(II) yang larut dalam larutan tersebut teradsorpsi pada titanium dioksida. Energi cahaya matahari mengeksitasi elektron pada klorofil sehingga menjadi klorofil tereksitasi. Elektron yang tereksitasi ini akan ditransfer pada pita konduksi yang akan digunakan untuk mereduksi logam berat

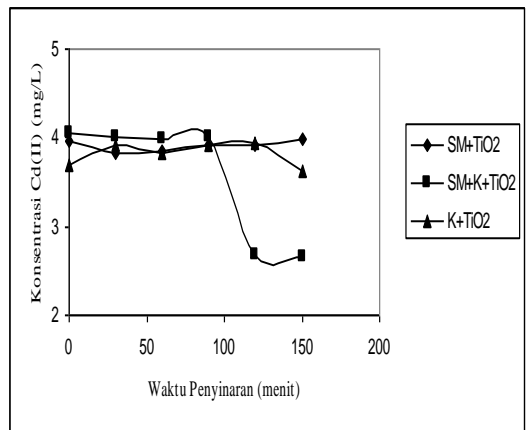
Cd(II). Kation Cd^{2+} yang tereduksi teradsorpsi pada lapisan tipis, atau mengendap, karena densitasnya jauh lebih besar dibanding air, partikel ini dapat dipisahkan dengan menggunakan sentrifus.



Gambar 5. Fotoreduksi Cd(II) pada pH 3



Gambar 6. Fotoreduksi Cd(II) pada pH 5



Gambar 7. Fotoreduksi Cd(II) pada pH 7

Pada pH 5 terjadi penurunan kadmium yang signifikan. Hal ini disebabkan pada pH tersebut, jumlah elektron yang tereksitasi ke pita konduksi probabilitasnya cukup besar. Senyawa TiO_2 mempunyai pH kesetimbangan sekitar pH 6,25 (Hoffmann *et al.*, 1995). Senyawa TiO_2 berada dalam kesetimbangan antara kedua sifat dasarnya yaitu sifat hidrofilik dan hidrofobik. Kondisi pH 5 memungkinkan permukaan TiO_2 bersifat hidrofilik sehingga akan meningkatkan kemungkinan terjadinya kontak dengan larutan system, sehingga memperbesar peluang ion Cd^{2+} untuk teradsorpsi pada permukaan katalis. Pada pH 3, larutan terlalu asam dan lebih banyak mengandung proton (ion H^+). Ion H^+ dalam system akan berkompetisi dengan ion kadmium, sehingga semakin banyak jumlah H^+ maka jumlah kadmium yang tereduksi semakin sedikit.

KESIMPULAN

Klorofil dapat mempengaruhi fotoreduksi Cd (II) melalui katalis lapis tipis TiO_2 dan bertindak sebagai sensitizer. Penurunan konsentrasi Cd (II) terjadi pada perlakuan dengan katalis TiO_2 yang ditambah klorofil dan sinar matahari. Konsentrasi Cd(II) menurun hingga 45,53% pada katalis TiO_2 dengan klorofil dan sinar matahari pada pH 5 setelah 150 menit penyinaran, dan menurun hingga 34,07% pada pH 7 setelah 120 menit penyinaran. Penambahan klorofil pada katalis TiO_2 meningkatkan aktivitas fotoreduksi.

DAFTAR PUSTAKA

Agoudji, N.L, T. Benkacem, 2007. Synthesis of Porous Titanium Dioxide Membranes, *Desalination*, Vol. 206, 531–537.

Bae, E. and W. Choi, 2003, Highly Enhanced Photoreductive

- Degradation of Perchlorinated Compounds on Dye-Sensitized Metal/TiO₂ under Visible Light, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 37, 147-152.
- Cho, Y., and W. Choi, 2002, Visible light-induced Reactions of Humic Acids on TiO₂, *J. Photochem. & Photobiol. A: Chem.*, Vol. 148, 129-135.
- Fujishima, A., Hashimoto and T. Watanabe, 1997, *TiO₂ Photocatalysis: Fundamental and Applications*, BKC Inc., Tokyo.
- Hooffmann, M. R.S.T. Martin, W. Choi and D.W. Bahnemann, 1995, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.*, Vol. 95. 69-96.
- Huheey, J.E., E. A. Keiter, R. L. Keiter, 1993, *Inorganic Chemistry*, Fourth Edition, Harper Collins College Publisher, New York.
- Kim, D.H., and M.A. Anderson, 1994, Photoelectrocatalytic Degradation of Formic Acid Using a Porous TiO₂ Thin- Film Electrode, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 28, 479-403
- Linsebigler, A.L., G. Lu, dan J.T. Yates Jr., 1995, Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: principles, Mechanisme, and Selected Result, *Chem. Rev.*, Vol. 95, 735-758.
- Sato, T., Y. Aita, M. Komatsu, S. Yin, 2006, Solvothermal synthesis of visible light responsive nitrogen-doped titania nanocrystals, *J Mater Sci*, Vol. 41, 1433–1438