

FOTOELEKTROKATALISIS KROMIUM (VI) MENJADI KROMIUM (III) DENGAN MENGGUNAKAN ELEKTRODA TIMBAL DIOKSIDA (PbO₂)

Muhamad Perdana, Didik Setiyo Widodo. M.Si, Nor Basid A. Prasetya, S.Si., M.Sc

Jurusan Kimia, Fakultas Sains dan Matematika, Universitas Diponegoro
Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang 50275, Telepon (024) 7474754

Abstrak: Telah dilakukan penelitian tentang fotoelektrokatalisis kromium (VI) menjadi kromium (III) dengan menggunakan elektroda timbal dioksida (PbO₂). Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh penggunaan elektroda PbO₂ dalam fotoelektrokatalisis kromium (VI) menjadi kromium (III) pada waktu minimum dan untuk mengetahui pH larutan terbaik untuk proses tersebut. Metode penelitian dari penelitian ini adalah pengukuran panjang gelombang maksimum, penentuan potensial aplikasi, fotoelektrokatalisis pada potensial tetap 5 volt dengan variasi waktu, fotoelektrokatalisis pada potensial tetap 5 volt dan waktu tetap dengan variasi pH, analisis dengan menggunakan *UV-Vis*. Hasil penelitian menunjukkan pH terbaik untuk fotoelektrokatalisis adalah pada pH 2 dengan waktu minimum yang diperlukan adalah 6 jam menghasilkan persen reduksi sebesar 82 %. Hasil tersebut menunjukkan bahwa dalam larutan asam proses fotoelektrokatalisis akan berlangsung dengan baik.

Kata kunci: fotoelektrokatalisis, kromium (VI), kromium (III), elektroda timbal dioksida (PbO₂)

PENDAHULUAN

Ketatnya peraturan mengenai limbah industri serta tuntutan untuk mewujudkan pembangunan yang berwawasan lingkungan, menyebabkan teknologi pengolahan limbah yang efektif dan efisien menjadi sangat penting untuk dilakukan. Salah satu limbah yang berbahaya adalah limbah logam berat kromium (VI) yang biasanya berasal dari industri pelapisan logam (*electroplating*), industri cat atau pigmen dan industri penyamakan kulit (*leather tanning*). Limbah kromium (VI) menjadi populer karena sifatnya yang karsinogenik. Kromium terdapat di alam dalam dua bentuk oksida, yaitu oksida kromium (III) dan kromium (VI).

Tingkat toksisitas kromium (VI) sekitar 100 kali dibandingkan dengan kromium (III) sehingga kromium (VI) harus di reduksi menjadi kromium (III) untuk menurunkan toksisitasnya. Kromium (VI) mudah larut dalam air dan membentuk divalent oxyanion yaitu chromate chrom (CrO₄²⁻) dan dicromate (Cr₂O₇²⁻) sedangkan kromium trivalent/

kromium (III) mudah diendapkan atau diabsorpsi oleh senyawa-senyawa organik dan anorganik pada pH netral atau alkali (Kimbrough dkk., 1999); (Slamet, 1999); dan (Khalil dkk., 1998).

Beberapa upaya pengolahan limbah kromium (VI) yang telah dilakukan seperti reduksi kimia, pertukaran ion, adsorpsi dengan batubara, atau karbon aktif dan reduksi dengan bantuan bakteri memiliki kelemahan yaitu diperlukannya energi yang sangat tinggi dan atau bahan kimia yang sangat banyak (Slamet dkk., 2002) dan (Khalil dkk., 1998), sedangkan untuk proses katalis memerlukan waktu yang cukup lama (Slamet dkk., 2003). Kelemahan inilah yang membuat metode fotoelektrokatalisis lebih prospektif dan menjanjikan untuk diterapkan.

Menurut Li dkk. (2006) katalis PbO₂ dapat digunakan sebagai elektroda pada proses fotoelektrokatalisis karena proses elektrolisis dan fotokatalisis dapat terjadi secara bersamaan. Timbal dioksida memiliki energi celah sebesar 1,5 eV (Heinemann dkk., 1995). Besarnya energi

celah (Eg) diantara pita valensi dan pita konduksi sangat menentukan karakter bahan semikonduktor dalam hal kebutuhan energi.

METODE PENELITIAN

Fotoelektrokatalisis Pelarut dan Penentuan Potensial Aplikasi

Na_2SO_4 sebanyak 1,42 gram dilarutkan dengan akuades sampai 100 mL kemudian digojok dan dilakukan pengukuran arus dengan variasi potensial listrik menggunakan elektroda PbO_2 . Langkah selanjutnya sebanyak 1,42 gram Na_2SO_4 ditambah dengan sampel dilarutkan dengan akuades sampai 100 mL kemudian digojok dan dilakukan pengukuran arus dengan variasi potensial listrik menggunakan elektroda PbO_2 .

Fotoelektrokatalisis Sampel Kromium (VI) pada Potensial Terkontrol dengan Variasi Waktu

Untuk menentukan waktu minimum fotoelektrokatalisis pada sampel kromium (VI), dilakukan fotoelektrokatalisis pada potensial terkontrol dengan variasi waktu dan absorbansi sebagai parameter yang diukur. Fotoelektrokatalisis dilakukan selama 10 jam dan absorbansi diukur setiap 1 jam fotoelektrokatalisis.

Fotoelektrokatalisis Sampel Kromium (VI) pada Potensial Terkontrol dan waktu terkontrol dengan Variasi pH

Untuk menentukan pH yang baik untuk fotoelektrokatalisis pada sampel kromium (VI), dilakukan fotoelektrokatalisis pada potensial terkontrol dengan variasi pH dan absorbansi sebagai parameter yang diukur. Fotoelektrokatalisis dilakukan pada range pH 1, 2, 4, 7 dan 9.

HASIL DAN PEMBAHASAN

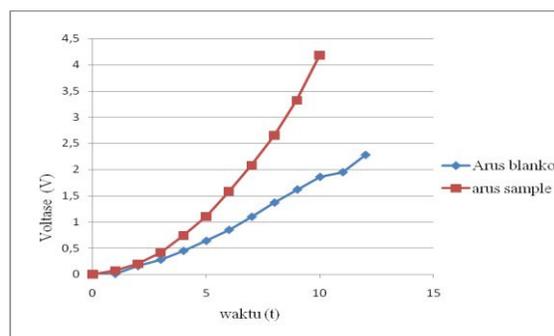
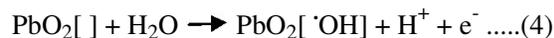
Fotoelektrokatalisis Pelarut dan Penentuan Potensial Aplikasi

Fotoelektrokatalisis pelarut dikerjakan dengan melakukan variasi potensial selama fotoelektrokatalisis berlangsung. Arus yang mengalir di dalam sistem elektrolisis pada potensial tertentu dicatat dan digambarkan sebagai kurva potensial terhadap arus. Kurva ini memberikan informasi tentang ranah elektroaktif sistem pelarut berair pada pH tertentu. Sistem ini terdiri atas akuades dan elektrolit pendukung (Na_2SO_4) tempat elektroda PbO_2 tercelup. Rentang potensial ini menggambarkan tingkat energi yang setara dengan energi yang diperlukan untuk berlangsungnya proses transfer elektron. Besar dan lebar rentang potensial ini bersifat khusus untuk setiap pelarut dan dalam penerapannya bergantung pula pada komposisi sistem elektrolit pendukung dan sifat alami elektroda kerja PbO_2 . Rentang potensial ini memberikan batas informasi terbesar pemberian potensial pada tahap elektrolisis selanjutnya. Hal tersebut bertujuan supaya kajian elektrolisis tidak diganggu dengan komplikasi reaksi yang bisa terjadi pada daerah potensial yang lebih besar.

Fotoelektrokatalisis larutan Kromium (VI) dikerjakan pada harga potensial yang masuk dalam ranah elektroaktif pelarut akuades. Fotoelektrokatalisis yang dilakukan di luar daerah ini akan mengakibatkan pelarut yang digunakan ikut terelektrolisis sehingga mekanisme fotoelektrokimia yang dikaji menjadi bertambah rumit karena adanya kompetisi dan campur tangan reaksi kimia produk atau spesi kimia yang terbentuk selama proses fotoelektrokatalisis pelarut. Selain itu, untuk meningkatkan daya hantar listrik diperlukan penambahan larutan yang mempunyai daya hantar listrik yang baik tetapi merupakan larutan *inert* sehingga proses fotoelektrokatalisis tidak terganggu karena keberadaan senyawa lain. Fungsi utama penggunaan larutan elektrolit

pendukung ini adalah untuk menyediakan media penghantaran listrik dan mempertahankan daya hantar listrik selama elektrolisis terjaga konstan.

Menurut Li dkk. (2006), skema reaksi yang terjadi di permukaan anoda PbO_2 adalah sebagai berikut:



Gambar 1 Kurva hubungan antara arus dan potensial aplikasi dalam elektrolisis sistem pelarut (blanko) dan sampel dengan elektroda PbO_2

Gambar 1 memberikan informasi rentang potensial fotoelektrokatalisis untuk proses fotoelektrokatalisis selanjutnya. Rentang potensial diperoleh dengan menentukan titik belok kurva. Dari kurva di atas diperoleh rentang potensial 3,57-5,6 volt. Potensial aplikasi selanjutnya ditetapkan sebesar 5,0 volt dan dijaga konstan selama proses.

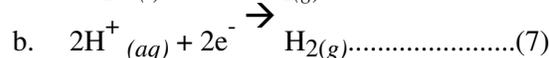
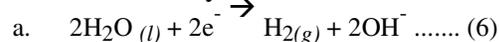
Fotoelektrokatalisis Sampel Kromium (VI) pada Potensial Terkontrol dengan Variasi Waktu

Untuk menentukan waktu minimum fotoelektrokatalisis pada sampel kromium (VI), dilakukan fotoelektrokatalisis pada potensial terkontrol dan pH terkontrol dengan variasi waktu dan absorbansi sebagai parameter yang diukur. Fotoelektrokatalisis dilakukan selama 10 jam dan absorbansi diukur setiap 60 menit fotoelektrokatalisis. Data yang

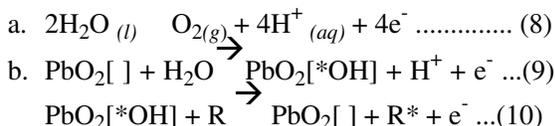
didapat (absorbansi) kemudian digambarkan sebagai kurva waktu terhadap absorbansi. Dalam proses fotoelektrokatalisis ini digunakan Na_2SO_4 sebagai elektrolit pendukung. Larutan Na_2SO_4 ini merupakan elektrolit kuat yang dapat terionisasi sempurna dalam larutan berair sehingga sangat baik untuk elektrolit pendukung.

Elektrolit pendukung yang baik harus bersifat inert sehingga proses fotoelektrokatalisis berlangsung dengan baik. Yang dimaksud dengan inert adalah senyawa ini tidak mengalami reduksi atau oksidasi dan tidak bereaksi dengan analit dalam hal ini adalah kromium (VI) sehingga tidak mengganggu proses fotoelektrokatalisis. Karena jika terjadi reaksi tersebut maka energi yang seharusnya untuk reduksi kromium (VI) akan terpakai dan efisiensi produk kecil.

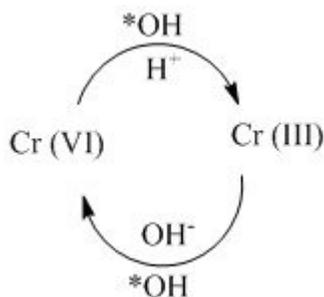
Gambar 1 memberikan informasi tentang hubungan antara lama waktu fotoelektrokatalisis dengan absorbansi sampel, selain itu juga diperoleh informasi tentang waktu minimum fotoelektrokatalisis sampel kromium (VI). Ketika elektroda dihubungkan dengan sumber arus listrik maka elektron akan mengalir ke anoda dan katoda maka elektron akan mengalir ke katoda maupun anoda ke katoda. Elektron yang mengalir itu ditangkap oleh ion Na^+ lebih besar daripada H_2O , maka di katoda yang mengalami reaksi reduksi adalah H_2O ($E^\circ_{\text{Na}^+/\text{Na}} = -2,71 \text{ V}$ dan $E^\circ_{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-} = -0,83 \text{ V}$). Reaksi yang terjadi di katoda merupakan reaksi reduksi, yaitu



Reaksi yang terjadi pada anoda adalah proses oksidasi dan pemecahan H_2O sehingga dapat memproduksi elektron yang digunakan untuk mereduksi kromium (VI) menjadi kromium (III). Selain proses pemecahan H_2O elektron juga diproduksi dari H_2O yang terserap di permukaan elektroda PbO_2 .



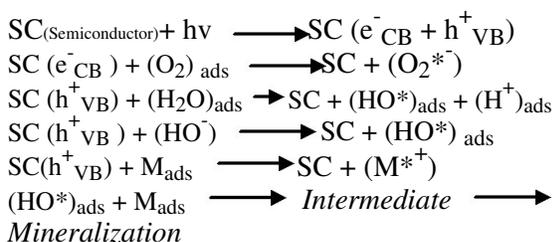
Hidroksil yang terbentuk pada reaksi di atas berperan untuk memperbesar peluang terjadinya reaksi reduksi pada substrat atau sampel dalam hal ini adalah kromium (VI) sebagaimana skema reaksi dibawah ini:



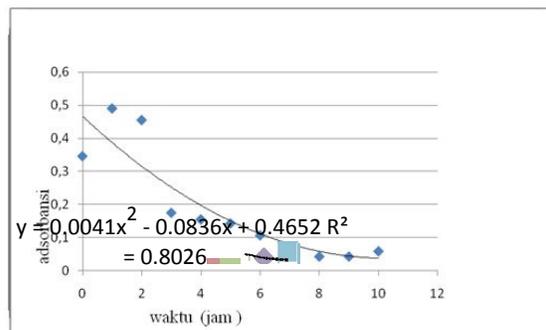
Gambar 2 Skema reduksi kromium (VI) dengan *OH

Pada gambar 2 skema reaksi di atas terlihat bahwa kromium (VI) berada dalam siklus reduksi atau oksidasi dengan Cr (III) dalam sistem yang mengandung radikal OH (Alok dan Wonyong 2011). Pemakaian dengan siklus ini pengaturan pH asam dapat dimungkinkan terjadinya peningkatan reduksi Cr (VI) menjadi Cr (III).

Pada proses fotokatalisis yang terjadi dalam proses ini molekul oksigen yang teradsorpsi pada permukaan semikonduktor bertindak sebagai akseptor elektron, sedangkan molekul air yang teradsorpsi dan anion hidroksil bertindak sebagai donor elektron, yang mengarah pada pembentukan *OH radikal yang mempunyai daya oksidasi yang sangat kuat (Silva 2008). Proses secara keseluruhan adalah sebagai berikut:



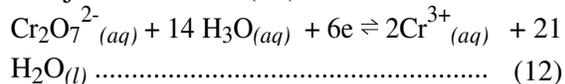
Untuk mengetahui adanya pengurangan konsentrasi kromium (IV) setelah elektrolisis maka dilakukan analisis dengan menggunakan spektrofotometer *UV-Vis* pada panjang gelombang kromium (VI) yaitu 544 nm. Pemilihan instrumen ini dikarenakan kromium (VI) memiliki panjang gelombang pada rentang 450 nm-650 nm. Kemampuan suatu larutan dalam menyerap intensitas sinar dengan panjang gelombang tertentu, terkait dengan kemampuan suatu spesies kimia khususnya molekul-molekul untuk memberdayakan energi pada panjang gelombang tersebut untuk melakukan suatu transisi elektronik. Semakin banyak spesies kimia yang memiliki kemampuan menyerap energi yang terkandung maka akan semakin banyak intensitas sinar yang diserap oleh sistem larutan.



Gambar 3 Kurva hubungan antara waktu dan absorbansi dalam elektrolisis sampel dengan variasi waktu pada potensial 5 volt

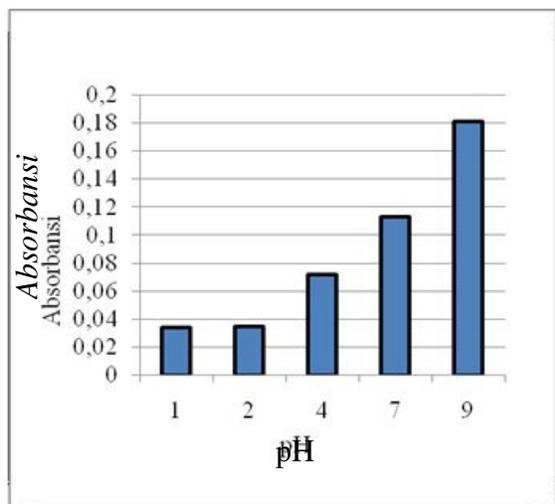
Dari kurva tersebut didapat informasi bahwa penggunaan PbO_2 sebagai anoda menyebabkan waktu minimal untuk fotoelektrokatalisis sampel kromium (VI) adalah 7 jam. Elektroda yang digunakan pada proses fotoelektrokatalisis ini yaitu elektroda timbal dioksida (PbO_2) pada anoda dan katoda. Penggunaan PbO_2 sebagai elektroda adalah PbO_2 mudah diperoleh dan sangat baik digunakan untuk oksidasi dalam proses elektrolisis. Elektroda ini bersifat *inert* dalam proses transfer elektron dan mempunyai luas permukaan yang besar (struktur berpori pada

permukaan). Selain itu pula mempunyai sifat elektrokatalisis sehingga dapat mempercepat proses fotoelektrokatalisis. Efektifitas penggunaan PbO_2 sebagai anoda disebabkan karena PbO_2 mampu memproduksi elektron dari pemecahan air oleh anoda dan dari H_2O di permukaan elektroda. Elektron-elektron tersebut mampu mereduksi sampel kromium (VI) menjadi kromium (III).



Fotoelektrokatalisis Sampel Kromium (VI) pada Potensial Terkontrol dan waktu terkontrol dengan Variasi pH

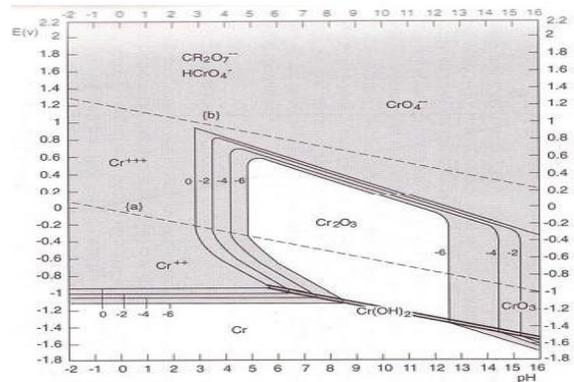
Untuk mengkaji pengaruh pH larutan fotoelektrokatalisis pada sampel kromium (VI), dilakukan proses pada potensial terkontrol dengan variasi pH dan absorbansi sebagai parameter yang diukur. Fotoelektrokatalisis dilakukan pada rentang pH 1,2,4,7 dan 9. Data yang didapat (absorbansi) kemudian digambarkan sebagai kurva pH terhadap absorbansi. Kurva ini memberikan informasi bahwa pada pH yang lebih asam akan menghasilkan proses yang lebih baik.



Gambar 4 Kurva hubungan antara pH dan penurunan absorbansi dalam fotoelektrokatalisis sampel dengan variasi pH pada potensial 5 volt

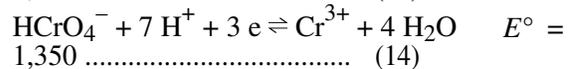
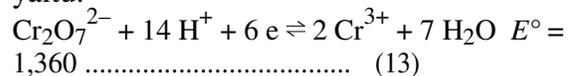
Kondisi ini sesuai dengan spesiasi kromium (VI) bahwa pada pH asam

spesies yang dominan adalah kromium (VI). Pada kondisi ini $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ berada dalam kesetimbangan dengan HCrO_4^- sebagaimana disajikan pada gambar 5.

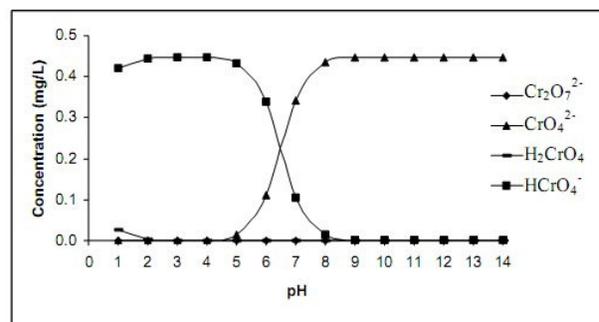


Gambar 5 Diagram Pourbaix kromium (VI)

Tampak pada gambar 5 pada pH asam $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ hadir bersama-sama dengan HCrO_4^- sebagaimana bersesuaian dengan diagram spesiasi kromium (VI) pada gambar IV.6 dengan memperhatikan data potensial reduksi pada kedua spesies, yaitu:



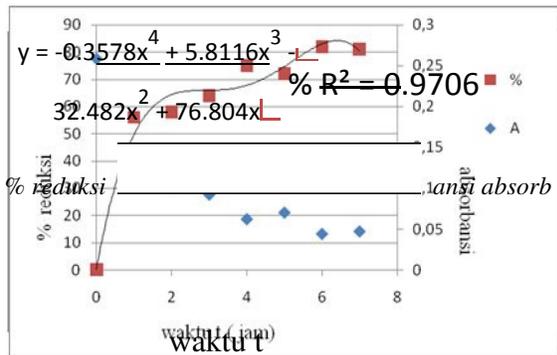
Maka proses reduksi kromium (VI) menjadi kromium (III) pada pH semakin asam berasal dari kedua spesies, sehingga reduksi kromium (VI) semakin besar.



Gambar 6 Diagram spesiasi dari kromium (VI) (konsentrasi Kromium (VI) = 1,0 mg/L kekuatan ion sekitar 0.01 M)

Dalam gambar diagram spesiasi kromium (VI) (Kumral, 2007) terlihat

bahwa pada pH asam konsentrasi HCrO_4^- mempunyai konsentrasi tertinggi dibandingkan spesiasi lainnya sehingga dapat disimpulkan fotoelektrokatalisis kromium (VI) baik berlangsung pada pH asam.



Gambar 7 Kurva hubungan antara waktu dan absorbansi dalam fotoelektrokatalisis sampel dengan variasi waktu pada potensial 5 volt dan pH asam (pH 2)

Dari kurva tersebut didapat informasi bahwa dengan pengaturan pH menjadi asam menyebabkan waktu fotoelektrokatalisis menjadi lebih baik lagi dari sebelumnya 7 jam menjadi 6 jam.

KESIMPULAN

1. Limbah kromium (VI) dapat direduksi menjadi kromium (III) dengan menggunakan fotoelektrokatalisis dengan elektroda PbO_2 .
2. Fotoelektrokatalisis limbah kromium (VI) menggunakan elektroda PbO_2 dengan volume 100 mL dan voltase 5 volt baik dilaksanakan pada pH 2 dan dilakukan selama 6 jam.

DAFTAR PUSTAKA

Ackerley, D.F, Gonzales.C.F, Park, C.H, Blake,R, Keyhan,M, dan Martin,A., 2004, Chromat reducing Properties of Soluble Flavoprotein from Pseudomonas Putida and Escherichia Coli. *Applied and Enviromental Biology* , 70.(2) : 873-882

Bard, A.J dan Faulkner, L.R, 1980, *Electrochemical Methods*, John Wiley and Sons, New York.

Buchari, 1990, *Analisis Instrumental: Tinjauan Umum dan Analisis Elektrometri*, FMIPA ITB, Bandung.

Bokare, A.D. dan Choi Wonyong., 2011, Advanced Oxidation Process Based on the Cr (III) / Cr (VI) Redox Cycle. *Enviromental Science & Technology*, 45, 9332-9338. Pohang.

D. E. Kimbrough, Y. Cohen, A. M. Winer, L. Creelman, dan C. Mabuni., 1999, A critical assessment of chromium in the environment, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 29, no. 1, pp. 1–46, 1999.

Day, R.A dan Underwood, A.L, 2000, *Analisa Kimia Kuantitatif*, Erlangga, Jakarta, 390-392.

Dogra S, dan Dogra, S, ab. Umar Mansyur, 1990, *Kimia Fisik Cetakan I*, UI Press, Jakarta, 511.

Kumral, Elif., 2007, Speciation of Chromium In Waters Via Sol Gel Preconsentration Prior to Atomic Spectrofotometric Determination, Izmir, Turkey.

Fry, A.J, 1989, *Synthetic Organik Electrochemistry*, edisi ke-2, John Wiley & Sons, New York.

Fuller, S, 1995, *Rocks and Minerals (Fredly Pocket Guide)*, Downly Leadership, London, 136-139.

Gunlazuardi, J. 1999, Studi Pemanfaatan Fotoelektrokatalisis Dengan Menggunakan Lapisan Tipis Titanium Dioksida Untuk Detoksifikasi Air, FMIPA UI, Jakarta

Gunlazuardi, J., 2001., *Fotokatalis Pada Permukaan TiO_2* , Aspek Fundamental dan Aplikasinya, FMIPA UI, Jakarta.

Hendayana, S., 1994, *Kimia Analitik Instrumen*, IKIP Semarang Press, Semarang.

- Heinemann, M., Haas, C., Terpstra, H. J., dan de Groot, R. A., 1995, Electronic structure of β -PbO₂ and its relation with BaPbO₃: Physical review B. *The American Physical Society: The Int.J.*, Vol 52 , no 16
- Ismunandar, 2004, Padatan Oksida Logam, Struktur, Sintesis, dan sifat-sifatnya, Dep. Kimia Fmipa ITB, Bandung.
- Khalil, L.B., Mourad, W., Rophael, M.W., 1998, Photocatalytic reduction of environmental pollutant Cr(VI) over some semiconductors under UV/visible light illumination *Appl. Catal. B: Environ.* 17 267.
- Li, J., Zheng, L., Li, L., Shi, G dan Xian, Y, 2006, Photoelectro-Synergistic Catalysis at Ti/TiO₂/PbO₂ Electrode and Its Application on Determination of Chemical Oxygen Demand, Shanghai, China.
- Lowe, K.L., Fliflet, R.E., Tonny Le., Little, B.J, dan Meehan, J.J., 2002 Chromium Tolerant Microbial Communities from The Chesapeake Bay Watershed. *Virginia Journal of science* .53.(3): 142-155
- Mulyani. B. 2004. Analisis Variasi Biomassa *Saccharomyces cerevisiae* Terhadap Serapan Logam Krom . *Sain Mat.* 2 (4) 1-9
- Palar, H., 1994. *Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat*, jakarta: Rineka Cipta.
- Rahman, M.U., Gul,S., UIHaq, M.Z., 2007. Reduction of Chromium (VI) by Locally Isolated *pseudomonas* sp . C171 . *Turkey Journal Biol* .31.\: 161-166
- Silva, C.S.C.G., 2008. Synthesis, Spectroscopy and Characterization of Titanium Dioxide Based Photocatalysts for the Degradative Oxidation of Organic Pollutants., Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto.
- Slamet, Riyadi dan Danumulyo W., 2003, Pengolahan Limbah Logam Berat Chromium (VI) Dengan Fotokatalis TiO₂, Departemen Teknik Gas dan Petrokimia, Universitas Indonesia, Depok, Jakarta
- Sugiyarto, H.K., dan Suyanti D.R. 2010, *Kimia Anorganik Logam*, Yogyakarta : Graha Ilmu
- Upreti, R.K., Srivastha,R., dan Chaturvedi,U.C., 2004. Gut Microflora & Toxic Metal: Chromium (VI) as a Model , *Indian Journal Medicine Res.* 119.2004: 49-59