

## STUDY ON SENSITIZATION OF FULVIC ACID ON PHOTOREDUCTION OF Cr(VI) TO Cr(III) BY TiO<sub>2</sub> PHOTOCATALYST

### *Kajian Sensitisasi Asam Fulvat pada Fotoreduksi Cr(VI) Menjadi Cr(III) oleh Fotokatalis TiO<sub>2</sub>*

Uripto Trisno Santoso<sup>1\*</sup>, Kamilia Mustikasaria<sup>1</sup>, Sri Juari Santosa<sup>2</sup> and Dwi Siswanta<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Program Study of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Lambung Mangkurat University, Ahmad Yani Km 35.5th Street, Banjarbaru, South Kalimantan 70714

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Gadjah Mada University, Sekip Utara Yogyakarta 55281

Received 22 August 2006; Accepted 24 November 2006

#### ABSTRACT

Sensitization of fulvic acid (FA) on photoreduction of Cr(VI) to Cr(III) by TiO<sub>2</sub> photocatalyst has been studied. Parameters influencing the sensitization, i.e., pH of medium, as well as FA concentrations, TiO<sub>2</sub> concentrations and initial Cr(VI) concentrations were critically evaluated. Extraction of FA from peat soil sampled in Gambut, South Kalimantan, Indonesia, was performed using Amberlite XAD-7 resin. The FA extract then was purified by cation exchange method using Amberlite IRA-120 resin. The TiO<sub>2</sub> produced by Merck was used as semiconducting photocatalyst and two 30-W UV lamps (Philips® model TUV) were used as photon source. The results showed that presence of FA on TiO<sub>2</sub> suspensions could sensitize the photoreduction of Cr(VI), enhancing of the amount of reduced Cr(VI) more significantly than the sensitization by humic acid. The effectiveness of this sensitization increased with increasing initial concentrations of FA, TiO<sub>2</sub>, or Cr(VI) until certain concentration, but no further improvement can be observed in excess FA, TiO<sub>2</sub>, or Cr(VI) concentrations. On the contrary, the effectiveness of this sensitization decreased with increasing of the medium pH.

**Keywords:** sensitization, fulvic acid, Cr(VI), photoreduction, TiO<sub>2</sub>.

#### PENDAHULUAN

Salah satu masalah pencemaran logam berat di lingkungan yang banyak mendapat perhatian di seluruh dunia adalah masalah pencemaran kromium [1]. Luasnya distribusi pencemaran kromium ini terkait dengan banyaknya industri yang dapat menghasilkan limbah yang mengandung kromium, seperti: industri *stainless steel*, penyamakan kulit, produksi kertas, pigmen cat, pembangkit tenaga listrik, kilang minyak bumi, dan sebagainya [2]. Pencemaran kromium ini menjadi masalah karena konsentrasi kromium sebesar 0,1 mg/kg berat badan sudah dapat mengakibatkan kematian [3]. Batas maksimum yang diperbolehkan untuk logam kromium dalam air minum adalah sebesar 0,05 mg/L [4].

Toksitas dan mobilitas kromium dalam lingkungan perairan bergantung pada keadaan oksidasinya [5]. Keadaan oksidasi kromium yang paling stabil di lingkungan adalah +3 dan +6. Kromium(VI) bersifat toksik baik pada manusia, hewan, tumbuhan maupun mikroorganisme. Mobilitas Cr(VI) lebih tinggi daripada Cr(III) karena pada kondisi basa sampai asam spesies Cr(VI) yaitu CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>, dan Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> tidak teradsorpsi secara kuat oleh tanah. Sebaliknya, Cr(III) tidak karsinogenik dan kurang beracun. Kromium(III) dapat dikeluarkan dengan mudah dari air dengan

pengendapan pada kondisi basa [6]. Berdasarkan pada sifat kromium ini maka usaha mereduksi Cr(VI) menjadi Cr(III) merupakan salah satu cara mengurangi tingkat toksisitas Cr(VI).

Kromium(VI) dalam tanah dapat direduksi menjadi Cr(III) melalui reaksi redoks dengan spesies-spesies anorganik dalam air, transfer elektron pada permukaan mineral, dan melalui reduksi oleh senyawa humat [5] yang merupakan konstituen utama dalam fraksi organik tanah gambut [7]. Wittbrodt dan Palmer menunjukkan bahwa laju reduksi Cr(VI) menjadi Cr(III) oleh asam fulvat lebih cepat daripada laju reduksi Cr(VI) oleh asam humat tetapi laju reduksi Cr(VI) ini masih tergolong lambat, karena waktu paruh reaksi masih dalam orde hari [8, 9]. Hasil penelitian yang lain menunjukkan bahwa adanya radiasi ultraviolet dapat meningkatkan laju reduksi Cr(VI) oleh asam humat hingga waktu paruh reaksi hanya sekitar 4 jam [10].

Penelitian selanjutnya menunjukkan bahwa asam humat dapat mensensitisasi fotoreduksi Cr(VI) menjadi Cr(III) oleh semikonduktor ZnO dan TiO<sub>2</sub> [11]. Pada pH optimum, konsentrasi fotokatalis 2 g/L, konsentrasi asam humat 5 mg/L dan konsentrasi awal Cr(VI) 1 mg/L, semua Cr(VI) telah direduksi menjadi Cr(III) dalam waktu reaksi 30 menit. Hasil penelitiannya yang lain menunjukkan bahwa subfraksi asam humat yang berukuran lebih kecil lebih efektif sebagai *sensitizer*

\* Corresponding author. Phone./Fax.: (0511)4773868.  
Email address : uriptots@yahoo.com

daripada subfraksi yang berukuran lebih besar [12]. Mengingat bahwa subfraksi asam humat yang mempunyai ukuran lebih kecil ternyata lebih efektif sebagai *sensitizer* [12], dan asam fulvat mempunyai ukuran yang lebih kecil daripada AH [7], maka dapat diduga bahwa kemampuan sensitisasi asam fulvat lebih baik daripada asam humat pada fotoreduksi Cr(VI) menjadi Cr(III) oleh semikonduktor TiO<sub>2</sub>. Artikel ini melaporkan hasil kajian kemampuan Asam fulvat dibandingkan dengan asam humat sebagai *sensitizer* pada fotoreduksi Cr(VI) menjadi Cr(III) oleh fotokatalis TiO<sub>2</sub> serta pengaruh konsentrasi awal Cr(VI), konsentrasi TiO<sub>2</sub>, pH dan konsentrasi AF terhadap efektivitas sensitisasi oleh AF.

## METODE PENELITIAN

### Isolasi Asam Fulvat dari Tanah Gambut

Campuran yang terdiri atas 100 g tanah gambut dan 1 L akuades digojok selama 15 menit. Campuran disentrifus pada kecepatan 3200 rpm selama 15 menit, kemudian supernatannya diasamkan dengan HCl 6 N hingga pH 1 dan disentrifus kembali selama 15 menit. Supernatan disaring dengan membran selulosanitat yang berdiameter pori rerata 0,45 µm. Filtrat yang diperoleh dielusikan ke dalam resin Amberlit XAD-7 yang sudah bebas Cl<sup>-</sup>. Setelah resin jenuh dengan asam fulvat (ditandai dengan perubahan warna resin menjadi coklat tua), kolom dielusikan dengan NaOH 0,1 N hingga warna resin putih kembali dan diperoleh larutan asam fulvat yang relatif lebih pekat. Larutan asam fulvat ini dielusikan lagi ke dalam resin kation-H<sup>+</sup> (resin Amberlit IRA-120 yang telah jenuh H<sup>+</sup>) dan sampel eluat pada tetes-tetes terakhir dianalisis kadar Na-nya menggunakan metode Spektrofotometri Serapan Atom. Elusi ke dalam resin kation ini diulang-ulang hingga eluat asam fulvat yang diperoleh bebas dari ion Na<sup>+</sup>. Asam fulvat murni yang diperoleh dikeringkan dalam oven pada suhu < 60 °C hingga menjadi sangat kental (terbentuk semacam gel). Gel asam fulvat ini dikeringkan menggunakan *freeze dryer* hingga bebas air.

### Uji Sensitisasi Asam Fulvat pada Fotoreduksi Cr(VI) oleh Semikonduktor TiO<sub>2</sub>

Sebanyak 1 g TiO<sub>2</sub> disuspensikan ke dalam 497 mL akuades, kemudian ditambahkan 2,5 mL asam fulvat 1000 ppm dan 0,5 mL larutan Cr(VI) 1000 ppm di dalam reaktor. Campuran diradiasi dengan radiasi UV 60 watt (2 buah lampu Philips<sup>(R)</sup> seri TUV) selama 30 menit sambil diaduk dengan pengaduk magnetik. Sebanyak 20 mL campuran kemudian diasamkan dengan 1 mL HCl 1 N dan disaring dengan kertas Whatman 42. Konsentrasi Cr(VI) dalam filtrat dianalisis menggunakan pengompleks difenilkarbasida pada panjang gelombang 540 nm [13].

Kemampuan asam fulvat (AF) dalam mensensitisasi fotoreduksi Cr(VI) oleh fotokatalis TiO<sub>2</sub> dipelajari dengan cara membandingkan jumlah Cr(VI) yang tereduksi oleh larutan AF 5 ppm (tanpa TiO<sub>2</sub>), oleh suspensi TiO<sub>2</sub> 2 g/L (tanpa AF) dengan jumlah Cr(VI) yang tereduksi oleh campuran suspensi TiO<sub>2</sub> dan AF tersebut, pada kondisi percobaan yang sama. Perlakuan yang sama juga diterapkan pada sampel yang menggunakan asam humat (AH) sebagai sensitizer, yakni AH2000 (subfraksi AH 2000 rpm) dan AH 6030 (subfraksi AH 6030 rpm) untuk mengetahui efektivitas sensitisasi AF dibandingkan dengan efektivitas sensitisasi AF.

Pengaruh konsentrasi Cr(VI) terhadap sensitisasi AF pada fotoreduksi Cr(VI) oleh TiO<sub>2</sub> dipelajari dengan cara memvariasi konsentrasi awal Cr(VI), yaitu: 1, 25, 50, 75, dan 100 ppm, sedangkan konsentrasi TiO<sub>2</sub> 2 g/L, konsentrasi AF 5 ppm, dan pH medium netral. Kemudian masing-masing campuran diradiasi dengan radiasi UV selama 30 menit. Sebanyak 20 mL campuran diasamkan dengan 1 mL HCl 1 N dan disaring dengan kertas Whatman 42. Konsentrasi Cr(VI) dalam filtrat dianalisis menggunakan pengompleks difenilkarbasida.

Pengaruh konsentrasi TiO<sub>2</sub> terhadap sensitisasi AF pada fotoreduksi Cr(VI) oleh TiO<sub>2</sub> dipelajari dengan cara yang sama dengan uji pengaruh konsentrasi Cr(VI), dengan konsentrasi TiO<sub>2</sub> yang divariasi menjadi 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; dan 10,0 g/L, sedangkan konsentrasi AF dibuat sama (5 ppm), konsentrasi awal Cr(VI) 1 ppm, dan medium netral.

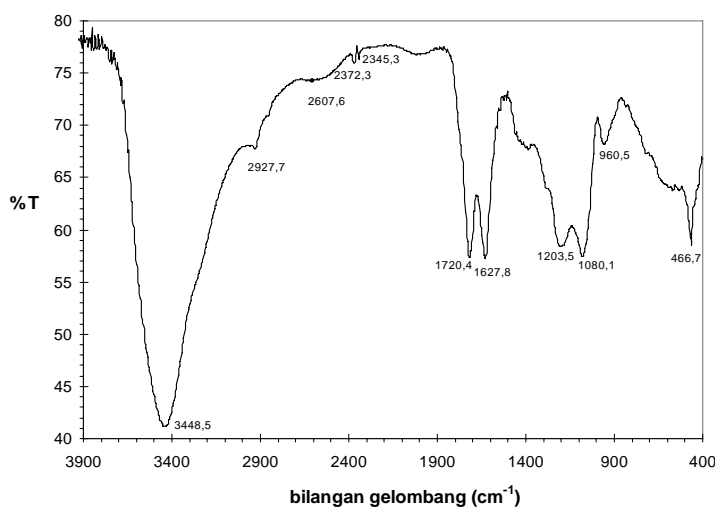
Pengaruh pH terhadap sensitisasi AF pada fotoreduksi Cr(VI) oleh TiO<sub>2</sub> dipelajari dengan cara yang sama dengan uji pengaruh konsentrasi Cr(VI), dengan pH medium yang divariasi, yakni: 1, 3, 5, 7, 9, dan 11, sedangkan konsentrasi awal Cr(VI) dibuat sama (1 mg/L), AF 5 mg/L, TiO<sub>2</sub> 2 g/L, dan medium netral.

Pengaruh Konsentrasi AF terhadap sensitisasi AF pada fotoreduksi Cr(VI) oleh TiO<sub>2</sub> dipelajari dengan cara yang sama dengan uji pengaruh konsentrasi Cr(VI), dengan konsentrasi AF yang divariasi menjadi 5, 25, 50 dan 75 mg/L, sedangkan konsentrasi TiO<sub>2</sub> dibuat sama (2 g/L), Cr(VI) 1 mg/L, dan medium netral.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Isolasi Asam Fulvat dari Tanah Gambut

Berdasarkan spektra FTIR sampel AF yang diperoleh, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1, terlihat ada beberapa buah puncak utama yang menunjukkan ciri khas AF, yaitu bilangan gelombang 3448,5; 2927,7; 1720,4; 1627,8; dan 1203,5 cm<sup>-1</sup>. Bilangan gelombang 3448,5 cm<sup>-1</sup> menunjukkan vibrasi

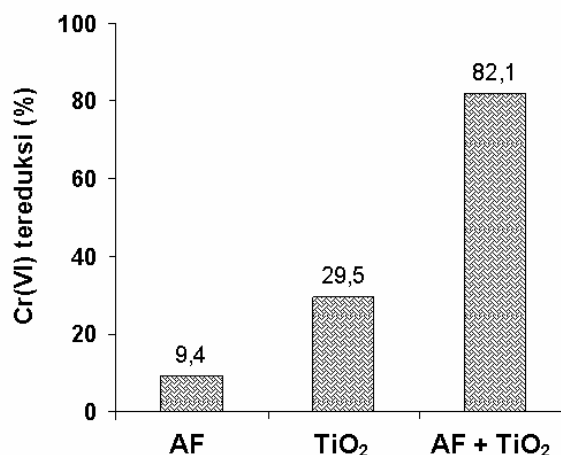


**Gambar 1.** Spektre FTIR asam fulvat tanah gambut

rentangan -OH. Pita serapan lemah pada bilangan gelombang 2927,7  $\text{cm}^{-1}$  teridentifikasi sebagai vibrasi rentangan C-H alifatik. Pita serapan yang muncul pada bilangan gelombang 1720,4  $\text{cm}^{-1}$  merupakan vibrasi rentangan C=O dari gugus COOH. Bilangan gelombang 627,8  $\text{cm}^{-1}$  ditafsirkan sebagai C=C aromatik dan H terkonjugasi dari keton, sedangkan pita serapan pada bilangan gelombang 1203,5  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi rentangan C-O dan deformasi OH dari -COOH.

Bilangan gelombang gugus fungsional tersebut sesuai dengan data spektroskopi inframerah AF yang dikemukakan oleh Tan [14]. Data tersebut menunjukkan terdapat pita serapan kuat pada bilangan gelombang 3400  $\text{cm}^{-1}$ . Pita serapan lemah antara 2980 dan 2920  $\text{cm}^{-1}$ . Pita serapan agak kuat pada 1720  $\text{cm}^{-1}$  dan disusul oleh suatu bahu pada 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Pita serapan lemah pada bilangan gelombang 2927,7  $\text{cm}^{-1}$  pada merupakan ciri khas AF, karena AH memiliki serapan yang lebih kuat pada daerah ini. Dengan demikian, dapat dinyatakan bahwa senyawa humat hasil isolasi mengarah pada AF, bukan asam humat. Pernyataan ini diperkuat dari hasil rasio  $E_4/E_6$  yang diperoleh, yakni 13,96. Hasil ini jauh lebih besar daripada rasio  $E_4/E_6$  asam humat, yakni  $\leq 5$  [14]. Semakin besar nilai rasio  $E_4/E_6$  yang diperoleh menunjukkan bahwa berat molekulnya semakin kecil dan derajat kondensasi aromatiknya semakin rendah serta struktur alifatik molekulnya relatif lebih banyak. Hal ini sesuai dengan hasil penelitian terdahulu [15] bahwa AF memiliki berat molekul yang jauh lebih rendah daripada asam humat.

Pada spektra FTIR, tidak terdapat pita serapan pada bilangan gelombang 1380  $\text{cm}^{-1}$ . Pita serapan pada bilangan gelombang 1380  $\text{cm}^{-1}$  merupakan vibrasi rentangan anion  $\text{-COO}^-$  dari gugus karboksilat ( $\text{-COOH}$ ) yang berinteraksi dengan ion logam. Dengan tidak terdapatnya serapan pada bilangan gelombang tersebut, berarti AF hasil pemurnian ini sudah bebas dari ion logam, terutama kation  $\text{Na}^+$  yang banyak digunakan pada saat isolasi asam fulvat. Hal ini menunjukkan



**Gambar 2.** Uji sensitisasi AF pada fotoreduksi Cr(VI) oleh  $\text{TiO}_2$ .

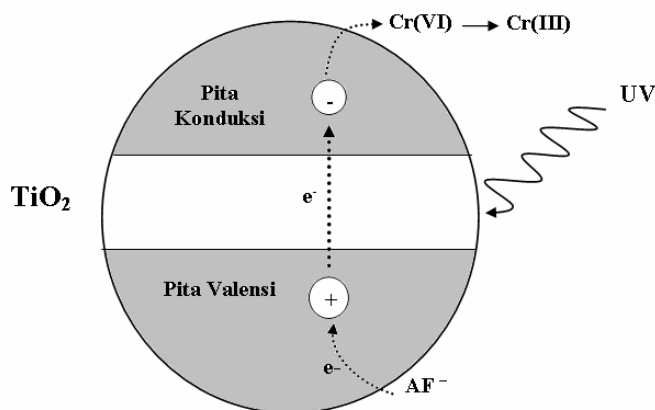
bahwa proses pemurnian dengan menggunakan resin kation, terutama untuk menghilangkan ion-ion  $\text{Na}^+$  telah berhasil.

Pada spektra terlihat bilangan gelombang 1080,1  $\text{cm}^{-1}$  dan 960,5  $\text{cm}^{-1}$ . Bilangan gelombang tersebut termasuk dalam kisaran bilangan gelombang 1170-950  $\text{cm}^{-1}$ . Bilangan gelombang tersebut menunjukkan regangan C-C, C-OH, dan C-O-C. Serapan di daerah 1000  $\text{cm}^{-1}$  ini merupakan salah satu pembeda antara asam humat dan asam fulvat, karena asam humat tidak mempunyai serapan di daerah tersebut [14].

Selain karena vibrasi rentangan C-C, C-OH, C-O-C, bilangan gelombang dalam kisaran 1170-950  $\text{cm}^{-1}$  juga menunjukkan vibrasi rentangan Si-O. Adanya vibrasi rentangan Si-O ini menunjukkan kehadiran silika yang ikut terisolasi bersama AF, karena pada pengisolasian AF dari tanah ini tidak digunakan larutan HF (tahapan isolasi asam humat biasanya melibatkan penggunaan larutan HF yang dapat melarutkan silika). Keberadaan silika dapat terekstrak bersama AF pada saat isolasi AF, karena di dalam tanah senyawa humat dapat berinteraksi dengan mineral lempung [14, 16]. Hal ini diperkuat dengan hasil uji kadar abu yang telah dilakukan. Setelah AF dibakar pada suhu 750°C selama 5 jam diperoleh kadar abu sebesar 3,4%. Jumlah kadar abu yang diperoleh ini menunjukkan bahwa masih terdapat pengotor silika pada AF hasil isolasi.

#### Uji Sensitisasi Asam Fulvat pada Fotoreduksi Cr(VI) oleh Semikonduktor $\text{TiO}_2$

Hasil uji sensitisasi AF dapat dilihat pada Gambar 2. Dari Gambar 2 dapat diketahui bahwa pada sampel yang mengandung  $\text{TiO}_2$  saja (tanpa AF), persen Cr(VI) yang tereduksi sebanyak 29,5%, sedangkan pada sampel yang hanya mengandung AF (tanpa  $\text{TiO}_2$ ), persen Cr(VI) yang tereduksi sebanyak 9,4%. Pada sampel yang mengandung  $\text{TiO}_2$  dan AF, Cr(VI) yang tereduksi mencapai 82,1%. Besarnya Cr(VI) yang

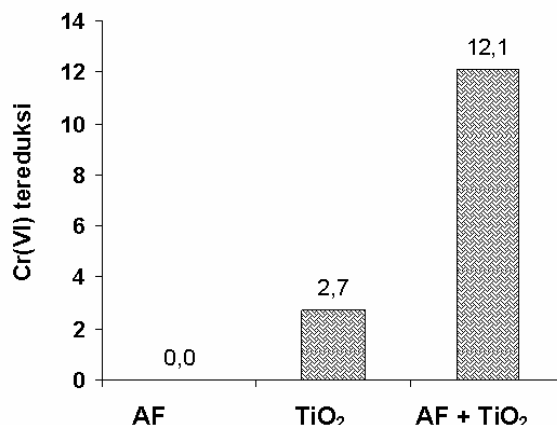


**Gambar 3.** Mekanisme sensitisasi AF pada fotoreduksi Cr(VI) menjadi Cr(III) oleh semikonduktor TiO<sub>2</sub>.

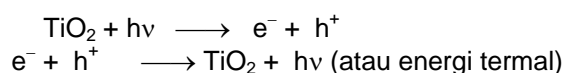
tereduksi pada sampel yang mengandung TiO<sub>2</sub> dan AF ini menunjukkan terjadinya proses sensitisasi. Jika proses fotoreduksi Cr(VI) yang terjadi bukan merupakan proses sensitisasi oleh AF, maka persen Cr(VI) yang tereduksi seharusnya merupakan hasil penjumlahan dari persen reduksi Cr(VI) oleh AF saja dan oleh TiO<sub>2</sub> saja, yakni sebesar 38,9%. Dengan demikian, terbukti bahwa AF mampu mensensitisasi fotoreduksi Cr(VI) oleh semikonduktor TiO<sub>2</sub>.

Proses sensitisasi ini dapat terjadi karena dengan adanya radiasi UV, AF yang teradsorpsi di permukaan semikonduktor dapat mentransfer elektronnya ke pita valensi semikonduktor TiO<sub>2</sub>, sehingga semakin banyak elektron yang dapat dipromosikan dari pita valensi ke pita konduksi. Sebagai akibatnya, akan semakin banyak pula elektron yang dapat ditransfer ke ion Cr(VI) sebagai akseptor elektron. Dengan meningkatnya transfer elektron dari pita konduksi ke akseptor elektron, maka semakin banyak Cr(VI) yang dapat tereduksi. Mekanisme reaksi sensitisasi AF pada fotoreduksi Cr(VI) oleh semikonduktor TiO<sub>2</sub> ini diilustrasikan pada Gambar 3.

Suatu semikonduktor dapat berfungsi sebagai reduktor atau oksidator dalam suatu reaksi redoks yang terinduksi oleh cahaya berdasarkan struktur elektroniknya. Jika ada foton dengan energi  $h\nu$  sesuai atau melebihi energi celah pita maka elektron di pita valensi akan dipromosikan ke pita konduksi menghasilkan pembawa muatan, yaitu elektron pada pita konduksi ( $e^-$ ) dan *hole* pada pita valensi ( $h^+$ ). Elektron pita konduksi merupakan oksidator sedangkan *hole* pita valensi merupakan reduktor [17, 18]. Jika tidak terdapat donor elektron (yang dapat dioksidasi) atau akseptor elektron (yang dapat direduksi) yang teradsorpsi pada permukaan semikonduktor maka akan terjadi proses rekombinasi, yaitu kembalinya elektron pada pita konduksi ke pita valensi sambil melepaskan suatu energi  $h\nu$  (atau energi dalam bentuk lain, misalnya panas). Proses rekombinasi ini berlangsung sangat cepat dan dapat mendeaktivasi aktivitas fotokatalitik suatu semikonduktor.



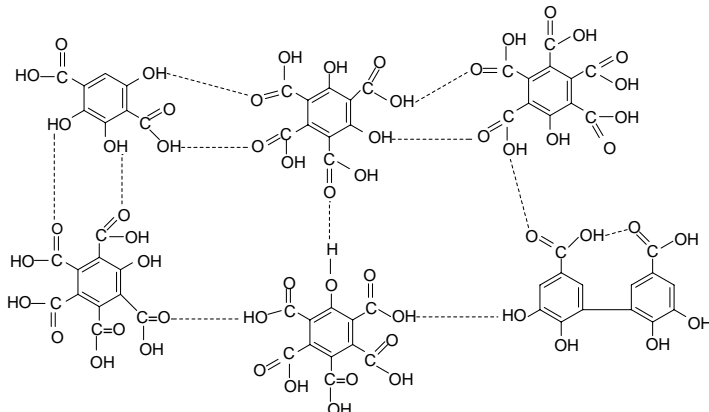
**Gambar 4.** Uji adsorpsi Cr(VI) oleh AF, TiO<sub>2</sub>, dan TiO<sub>2</sub>+ AF.



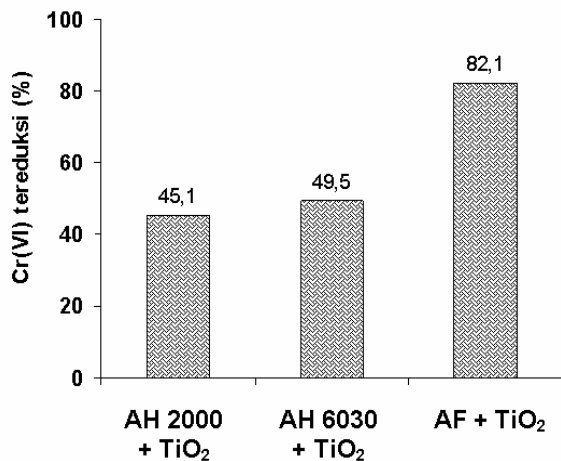
Suatu senyawa organik terlarut yang memiliki gugus kromofor dan teradsorpsi pada permukaan partikel semikonduktor dapat meningkatkan transfer elektron dari pita konduksi ke akseptor elektron dalam larutan [18]. Karena sebagian besar spesies senyawa humat akan bermuatan negatif pada pH > 2 maka secara elektrostatis, senyawa humat ini dapat diadsorpsi oleh permukaan semikonduktor yang bermuatan positif. Mengingat permukaan TiO<sub>2</sub> akan bermuatan positif pada pH < 6,5 ([19] maka pada kondisi pH yang sesuai, asam humat dapat dijadikan sebagai sensitizer dalam reaksi fotoreduksi Cr(VI) oleh semikonduktor TiO<sub>2</sub>. Karena asam humat merupakan senyawa yang mudah teroksidasi maka asam humat merupakan suatu donor elektron yang baik. Asam humat yang teradsorpsi pada permukaan semikonduktor dapat mentransferkan elektronnya ke *hole* pada pita valensi sehingga dapat mencegah kecenderungan terjadinya proses rekombinasi dan sebagai akibatnya aktivitas fotokatalitik TiO<sub>2</sub> dapat meningkat.

Selain karena fotoreduksi, berkurangnya konsentrasi Cr(VI) dalam larutan mungkin juga dapat terjadi karena proses adsorpsi. Untuk itu dilakukan uji dengan perlakuan yang sama seperti uji sensitisasi di atas, bedanya sampel berada dalam keadaan gelap (tanpa radiasi UV dan sampel ditutup dengan aluminium foil serta dimasukkan dalam lemari tertutup). Hasil percobaan dapat dilihat pada Gambar 4.

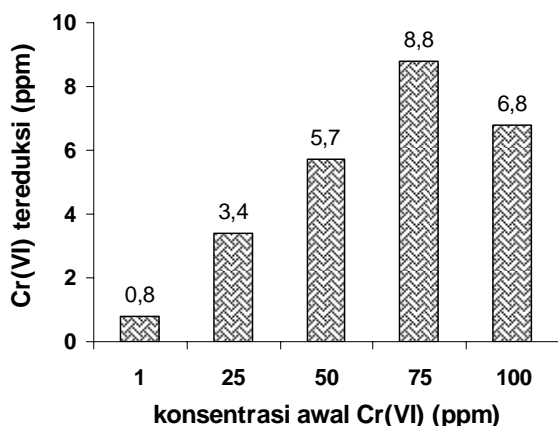
Pada Gambar 4 terlihat bahwa tidak ada Cr(VI) yang teradsorpsi dalam sampel yang hanya mengandung AF. Pada sampel yang mengandung TiO<sub>2</sub> saja, Cr(VI) yang teradsorpsi hanya sebesar 2,7%, sedangkan pada sampel yang mengandung TiO<sub>2</sub> dan AF, Cr(VI) yang teradsorpsi sebesar 12,1%. Tidak terjadinya adsorpsi Cr(VI) pada sampel yang mengandung AF saja disebabkan Cr(VI) dalam larutan bermuatan negatif, demikian pula halnya dengan AF,



**Gambar 5.** Struktur asam fulvat menurut Schnitzer [16]. Garis putus-putus menggambarkan suatu ikatan hidrogen.



**Gambar 6.** Hasil fotoreduksi Cr(VI) dengan sensitizer AF, AH 2000 dan AH 6030 rpm



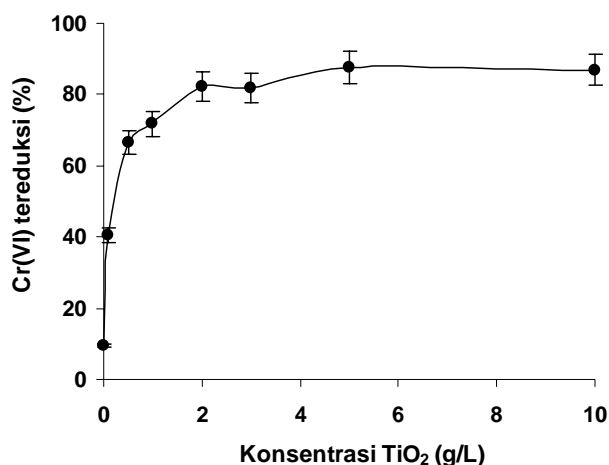
**Gambar 7.** Fotoreduksi Cr(VI) pada berbagai konsentrasi awal Cr(VI).

yang bermuatan negatif pada pH > 2, sehingga tidak mungkin terjadi interaksi elektrostatis di antara keduanya. Pada sampel yang hanya mengandung TiO<sub>2</sub>, Cr(VI) dapat teradsorpsi pada permukaan TiO<sub>2</sub> karena pada pH < 6,5 permukaan TiO<sub>2</sub> bermuatan positif [18] sedangkan Cr(VI) bermuatan negatif.

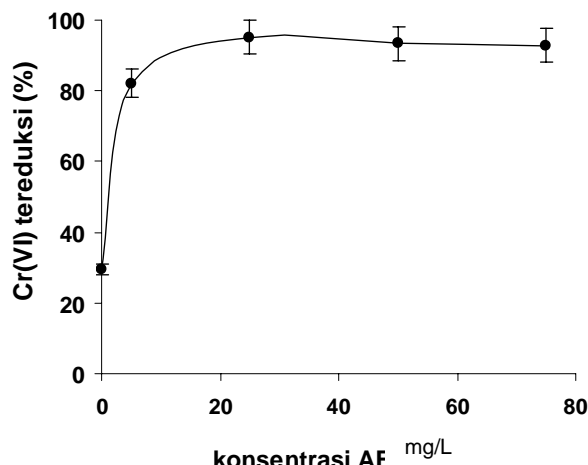
Pada sampel yang di dalamnya terdapat campuran TiO<sub>2</sub> dan AF, terlihat terjadi peningkatan Cr(VI) yang teradsorpsi. Karena asam fulvat saja tidak dapat mengadsorpsi Cr(VI) sedangkan jumlah Cr(VI) teradsorpsi oleh campuran TiO<sub>2</sub> dan AF jauh lebih besar (4 kali lipat) daripada jumlah Cr(VI) teradsorpsi oleh TiO<sub>2</sub> maka penjelasan yang mungkin untuk ini adalah peningkatan adsorpsi Cr(VI) oleh TiO<sub>2</sub> dengan adanya AF dapat terjadi karena peningkatan luas permukaan TiO<sub>2</sub> dengan adanya AF. Seperti telah diketahui bersama bahwa adsorpsi suatu adsorbat dapat meningkat dengan meningkatnya luas permukaan adsorben [20]. AF yang teradsorpsi pada permukaan TiO<sub>2</sub> dapat ditarik oleh molekul AF lain, karena antarmolekul asam fulvat dapat terjadi ikatan hidrogen yang cukup kuat [7, 16], seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5. Adanya saling tarik-menarik antara AF teradsorpsi pada permukaan TiO<sub>2</sub> dan AF terlarut (yang tidak teradsorpsi) akan dapat mengakibatkan pecahnya partikel TiO<sub>2</sub> menjadi lebih kecil. Hal ini sesuai dengan data pengamatan bahwa suspensi TiO<sub>2</sub> saja (tanpa TiO<sub>2</sub>) cenderung lebih keruh daripada suspensi TiO<sub>2</sub> yang mengandung AF. Selain itu, setelah rentang waktu pendiaman yang sama, endapan yang terbentuk oleh suspensi TiO<sub>2</sub> tampak lebih banyak daripada endapan yang terbentuk oleh suspensi TiO<sub>2</sub> yang mengandung AF. Ukuran partikel TiO<sub>2</sub> yang semakin kecil dapat mengakibatkan total luas permukaan partikel semikonduktor TiO<sub>2</sub> menjadi lebih besar sehingga semakin banyak Cr(VI) yang dapat teradsorpsi pada permukaan TiO<sub>2</sub>.

Hasil fotoreduksi Cr(VI) oleh semikonduktor TiO<sub>2</sub> tersensitisasi AF dan AH ditunjukkan oleh Gambar 6. Berdasarkan data pada Gambar 6 terlihat bahwa persen Cr(VI) yang tereduksi oleh AF jauh lebih besar daripada persen Cr(VI) yang tereduksi oleh AH, baik AH2000 maupun AH6030, yakni oleh AF sebesar 82,1% dan oleh AH2000 sebesar 45,1% dan AH 6030 sebesar 49,5%. Hal ini sesuai dengan hipotesis bahwa sensitisasi oleh AF akan lebih efektif daripada oleh asam humat. Hal ini disebabkan AF memiliki ukuran yang lebih kecil daripada AH dan AF mengandung gugus -COOH lebih banyak daripada AH [7, 13] sehingga lebih mudah teradsorpsi pada permukaan semikonduktor TiO<sub>2</sub>. Mengingat proses sensitisasi melibatkan adsorpsi AF pada permukaan semikonduktor, maka AF lebih efektif sebagai sensitizer daripada AH.

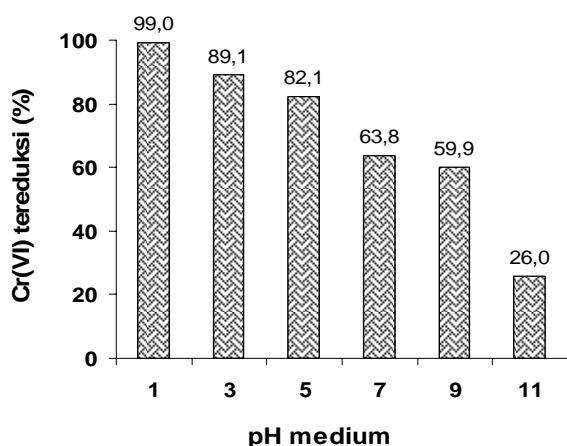
Banyaknya Cr(VI) yang tereduksi dimana konsentrasi awal Cr(VI) divariasikan ditunjukkan oleh Gambar 7. Gambar 7 memperlihatkan kecenderungan bahwa sampai dengan konsentrasi awal Cr(VI) sebesar 75 ppm, semakin besar konsentrasi awal Cr(VI), semakin banyak Cr(VI) yang dapat tereduksi. Namun demikian, pada konsentrasi awal Cr(VI) 100 ppm terjadi penurunan Cr(VI) yang tereduksi. Hal ini dapat terjadi karena banyaknya konsentrasi Cr(VI) yang



**Gambar 8.** Fotoreduksi Cr(VI) pada berbagai konsentrasi TiO<sub>2</sub>.



**Gambar 10.** Fotoreduksi Cr(VI) pada berbagai konsentrasi AF.



**Gambar 9.** Fotoreduksi Cr(VI) pada berbagai pH medium.

ditambahkan tidak sebanding dengan konsentrasi AF yang ditambahkan, yakni hanya 5 ppm. Selain itu, sebagian besar AF akan bermuatan negatif pada pH > 2, sedangkan Cr(VI) juga bermuatan negatif, maka di dalam larutan dapat terjadi persaingan antara Cr(VI) dengan AF dalam proses adsorpsi ke permukaan TiO<sub>2</sub>. Dengan kata lain, pada saat Cr(VI) yang ditambahkan sangat berlebih, yang banyak teradsorpsi ke permukaan TiO<sub>2</sub> adalah Cr(VI), sehingga mengakibatkan terhambatnya proses sensitisasi oleh AF.

Pengaruh konsentrasi TiO<sub>2</sub> terhadap fotoreduksi Cr(VI) terlihat pada Gambar 8. Berdasarkan data pada Gambar 8 terlihat kecenderungan bahwa dengan semakin banyak TiO<sub>2</sub> yang ditambahkan (dari 0,1 g/L hingga 2 g/L), semakin banyak pula Cr(VI) yang dapat tereduksi, tetapi pada konsentrasi TiO<sub>2</sub> yang lebih besar tampak bahwa jumlah Cr(VI) yang dapat direduksi cenderung konstan. Peningkatan Cr(VI) yang tereduksi ini dapat terjadi karena semakin besar konsentrasi TiO<sub>2</sub> semakin banyak fotokatalis yang akan menghasilkan pembawa muatan yang dapat mereduksi Cr(VI) menjadi Cr(III). Hal ini sejalan dengan penelitian terdahulu,

bahwa fotoreduksi Cr(VI) oleh sensitizer AH yang menunjukkan bahwa Cr(VI) yang tereduksi semakin meningkat dengan semakin banyaknya TiO<sub>2</sub> yang ditambahkan [11, 12]. Jumlah Cr(VI) yang tereduksi cenderung konstan pada konsentrasi TiO<sub>2</sub> yang lebih besar daripada 2 g/L dapat terjadi karena adanya *screening effect* dari TiO<sub>2</sub> yang ditambahkan, yakni partikel-partikel TiO<sub>2</sub> yang berlebih dapat menghalangi masuknya cahaya UV sehingga proses fotoreduksi dapat terhambat.

Pengaruh pH terhadap fotoreduksi Cr(VI) oleh semikonduktor TiO<sub>2</sub> ditunjukkan oleh Gambar 9. Berdasarkan gambar tersebut dapat dilihat bahwa semakin banyak persen Cr(VI) yang tereduksi dengan semakin menurunnya pH. Hasil penelitian ini juga sejalan dengan hasil penelitian terdahulu [11, 12] yang menunjukkan bahwa fotoreduksi Cr(VI) oleh AH cenderung meningkat dengan semakin menurunnya pH. Peningkatan sensitisasi pada pH asam ini karena pada kondisi medium yang semakin asam (pada pH < 6,5), muatan *netto* permukaan TiO<sub>2</sub> semakin positif [19] sementara AF bermuatan negatif pada kisaran pH ini sehingga semakin banyak AF yang dapat teradsorpsi ke permukaan TiO<sub>2</sub>. Semakin banyak AF yang teradsorpsi pada permukaan semikonduktor ini mengakibatkan semakin banyak elektron yang dapat ditransfer oleh AF ke pita valensi semikonduktor. Dengan adanya donor elektron dari AF ini, maka proses rekombinasi pasangan e<sup>-</sup> dan h<sup>+</sup> dapat dihambat sehingga proses fotoreduksi akan semakin cepat. Menurunnya sensitisasi pada pH yang lebih basa dapat terjadi karena pada kondisi yang semakin basa, permukaan TiO<sub>2</sub> semakin bermuatan negatif [19], sedangkan gugus karboksilat AF semakin banyak yang terdeprotonasi dan bermuatan negatif.

Berdasarkan data pada Gambar 10, dapat dilihat bahwa pada kisaran konsentrasi AF 5 hingga 25 mg/L, jumlah Cr(VI) yang tereduksi semakin besar dengan semakin besarnya konsentrasi AF, tetapi cenderung konstan pada penambahan konsentrasi AF yang lebih

besar. Peningkatan jumlah Cr(VI) yang tereduksi ini dapat diakibatkan oleh semakin banyaknya AF yang dapat teradsorpsi di permukaan semikonduktor ketika konsentrasi AF dalam suspensi TiO<sub>2</sub> semakin besar, sehingga semakin banyak elektron yang di transfer oleh AF ke pita valensi semikonduktor. Menurunnya hasil fotoreduksi ketika AF yang ditambahkan berlebih dapat terjadi karena adanya *screening effect*, yakni pada saat AF yang ditambahkan sangat banyak, suspensi menjadi kuning kecoklatan yang keruh sehingga dapat menghambat radiasi cahaya UV mencapai permukaan fotokatalis TiO<sub>2</sub>.

## KESIMPULAN

Beberapa kesimpulan yang dapat diambil dari hasil penelitian ini adalah: (1) AF dapat mensensitisasi fotoreduksi Cr(VI) oleh semikonduktor TiO<sub>2</sub>, (2) AF tanah gambut merupakan sensitizer yang lebih efektif daripada AH tanah gambut, (3) Pada konsentrasi 1 hingga 75 ppm, jumlah Cr(VI) yang tereduksi semakin meningkat dengan semakin banyaknya konsentrasi awal Cr(VI), tetapi jumlah Cr(VI) yang dapat direduksi cenderung konstan pada konsentrasi awal Cr(VI) yang lebih besar, (4) Pada rentang konsentrasi TiO<sub>2</sub> 1 hingga 5 g/L, efektivitas sensitisasi AF semakin meningkat dengan semakin banyaknya TiO<sub>2</sub> yang ditambahkan tetapi cenderung konstan pada konsentrasi TiO<sub>2</sub> yang lebih besar, (5) Pada kisaran pH medium 1 hingga 11, efektivitas sensitisasi AF semakin menurun dengan bertambah besarnya pH medium, dan (6) Pada rentang konsentrasi AF 5 hingga 25 ppm, efektivitas sensitisasi AF semakin besar dengan semakin banyaknya AF yang ditambahkan tetapi cenderung konstan pada konsentrasi AF yang lebih besar.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi, Depdiknas, yang telah mendanai penelitian ini melalui Surat Perjanjian Pelaksanaan Penelitian nomor: 074/P4T/DPPM/HTTP, PHP/III/2004 tanggal 1 Maret 2004.

## DAFTAR PUSTAKA

- Buerge, I.J. and Hug, S.J., 1998, *Environ. Sci. Technol.* 32, 2092-2099.
- Rodriguez, F.J., Gutierrez, S., Lebanez, J.G., Bravo, J.L. and Batina, N., 2000, *Environ. Sci. Technol.* 34, 2018-2023.
- Richard, F.C. and Bourg, A.C.H., 1991, *Wat. Res.* 25, 807-8-6.
- WHO, 1981, *Guidelines for Drinking Water Quality, Health Criteria dan Other Supporting Information.* 84-89, 111-118, 262-263.
- Kozuh, N., Stupar, J. and Gorenc, B., 2000, *Environ. Sci. Technol.* 34, 112-119.
- Svehla, G, 1985, *Buku Teks Analisis Anorganik Kualitatif Makro dan Semimikro* (terjemahan), Jilid 1. PT. Kalman Media Pustaka, Jakarta.
- 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, New York.
- Witbrodt, P.R. and Palmer, C.D., 1995, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 255-263.
- Witbrodt, P.R. and Palmer, C.D., 1996, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2470-2477.
- Santoso, U.T., Herdiansyah, Santosa, S.J., and Siswanta, D., 2003, *Indon. J. Chem.* 4 (1), 12-25.
- 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 FMIPA UGM, Yogyakarta.
- Santoso, U.T., Herdiansyah, Santosa, S.J. and Siswanta, D., 2004, *Indon. J. Chem.*, 4(3), 168-173
- Greenberg, A.E., Clesceri, L.S. and Eaton, A.E., 1992, *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater.* APHA, WEF, AWWA, 18th ed. Washington, pp. (3-58)-(3-60).
- Tan, K.H., 1998, *Dasar-Dasar Kimia Tanah* (terjemahan), Gadjah 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.
- Stevenson, F.J., 1994, *Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reaction*, second edition, John Wiley & Sons, New York.
- Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W. and Bahnemann, D.W., 1995, *Chem. Rev.*, 95, 69-96.
- Stumm, W. and Morgan, J.J, 1996, *Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, third edition, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Prairie, M.R., Evan, L.R., Stange, B.M. and Martinez, S.L, 1993, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1776-1782.
- Oscik, J. and Cooper, I.L., 1982, *Adsorption*, Ellis Horwood Ltd., Chichester.