

UTILIZATION OF PINEAPPLE LEATHER WASTE (ANANAS COMOCUS) AS AN OKSALATE ACID SOURCE TO IMPROVE THE EFFECTIVENESS OF Cu (II) IONALIZED ION PHOTOREDUCTION OF TiO₂

Husnul Hatimah¹ dan Suryati²

^{1&2}Dosen Program Studi Pendidikan Kimia FPMIPA IKIP Mataram

E-mail: husnulhatimah@ikipmataram.ac.id

ABSTRACT: A study has been carried out on the effect of the addition of TiO₂ photocatalysts and oxalic acid sourced from pineapple skin at various pH and concentrations, to the effectiveness of Cu (II) ion photoreduction catalyzed by TiO₂. The photoreduction process was carried out by irradiating the mixture consisting of a solution of Cu (II) ion and TiO₂ photocatalyst powder without or in the presence of oxalic acid in a closed reactor equipped with a UV lamp with stirring. The photoreduction process conditions are 50 mL of 10 ppm Cu (II) ion solution (0.157 mmol / L) and varying concentrations of oxalic acid, and 20 mg of TiO₂, with a 24-hour reaction time. The photoreduction product was determined based on the difference in the initial Cu (II) ion concentration and the remaining Cu (II) ion concentration in the solution after the photoreduction process was determined by the Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS) method. The results showed that the addition of TiO₂ could increase the effectiveness of Cu (II) ion photoreduction from 9.03% to 43.22%, which was initiated by the adsorption process. The presence of oxalic acid in pineapple skin in a photoreduction reaction system with greater concentration causes a relatively high increase in Cu (II) ion photoreduction because oxalic acid can prevent recombination of electrons with OH radicals, so that the Cu (II) photoreduction process can run optimally due to the amount of relatively large number of available electrons.

Keywords; Cu photoreduction, oxalic acid, TiO₂

ABSTRAK: Dalam penelitian ini telah dilakukan kajian pengaruh penambahan fotokatalis TiO₂ dan Asam oksalat yang bersumber dari kulit nanas pada pH dan konsentrasi yang bervariasi, terhadap efektivitas fotoreduksi ion Cu(II) yang terkatalisis oleh TiO₂. Proses fotoreduksi dilakukan dengan cara menyinari campuran yang terdiri dari larutan ion Cu(II) dan serbuk fotokatalis TiO₂ tanpa maupun dengan adanya Asam oksalat dalam reaktor tertutup yang dilengkapi dengan lampu UV disertai pengadukan. Kondisi proses fotoreduksi adalah 50 mL larutan ion Cu(II) 10 ppm (0.157 mmol/L) dan Asam oksalat dengan konsentrasi yang bervariasi, dan TiO₂ seberat 20 mg, dengan waktu reaksi selama 24 jam. Hasil fotoreduksi ditentukan berdasarkan selisih konsentrasi ion Cu(II) awal dengan konsentrasi ion Cu(II) sisa dalam larutan setelah proses fotoreduksi yang ditentukan dengan metode Spektrofotometri Serapan Atom (AAS). Hasil penelitian menunjukkan bahwa penambahan TiO₂ dapat meningkatkan efektivitas fotoreduksi ion Cu(II) dari 9,03% menjadi 43,22%, yang diawali dengan proses adsorpsi. Adanya asam oksalat pada kulit nanas dalam sistem reaksi fotoreduksi dengan konsentrasi yang semakin besar menyebabkan peningkatan fotoreduksi ion Cu(II) yang relatif tinggi karena asam oksalat dapat mencegah rekombinasi elektron dengan radikal OH, sehingga proses fotoreduksi Cu(II) dapat berjalan dengan optimal karena jumlah elektron yang tersedia relatif banyak.

Kata kunci; fotoreduksi Cu, asam oksalat, TiO₂

PENDAHULUAN

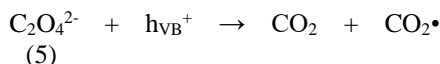
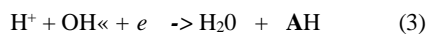
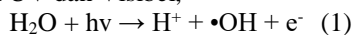
Logam Cu dapat tersebar di lingkungan akibat pembuangan air limbah industri, pergelangan kapa, pengolahan minyak bumi, pengolahan kayu lapis, obat-obatan dan limbah rumah sakit. Logam Cu sebagai polutan bersifat racun pada konsentrasi yang relatif rendah yakni 1 mg/L dan bersifat karsinogenik. Oleh karena itu penurunan

konsentrasi Cu(II) atau bahkan penghilangan Cu(II) dari air limbah mutlak dilakukan. Pada dasarnya ion Cu(II) dapat mengalami reduksi menjadi Cu(I) dan Cu(o) oleh adanya cahaya matahari (fotoreduksi), namun berjalan lambat, sehingga laju akumulasi ion Cu(II) lebih tinggi daripada laju reduksinya. Akibatnya konsentrasi ion Cu(II) akan semakin meningkat sampai akhirnya melewati

batas ambang yang diijinkan. Proses fotoreduksi Cu(II) pada dasarnya dapat dipercepat oleh keberadaan fotokatalis seperti TiO₂, CuO, ZnO, CdO, dan Fe₂O₃, yang masing-masing bertindak sebagai katalisator. Reaksi fotoreduksi terkatalisis sangat efektif untuk menguraikan ion Cu(II) secara sempurna menjadi Cu(I) dan Cu(0) yang aman bagi lingkungan. Di samping itu, ion-ion logam seperti Cr(VI) dilaporkan juga dapat meningkatkan laju reaksi fotoreduksi Cu(II). Selain pengaruh ion Cr(VI), efek ion Cr(III) terhadap fotoreduksi Cu(II) juga telah dikaji. Hasil penelitian tersebut menyimpulkan bahwa ion Cu(II) dapat sedikit meningkatkan fotoreduksi Cu(II), sedangkan ion Cr(III) dapat menghentikan reaksi. Namun demikian reaksi fotoreduksi Cu(II) dengan adanya limbah organik belum banyak dilakukan sehingga dilakukan penelitian pengaruh asam oksalat pada limbah kulit nanas terhadap fotoreduksi Cu(II).

Di lingkungan, Cu(II) maupun asam oksalat yang berasal dari limbah organik seperti limbah kulit nanas dapat berada di dalam perairan yang sama, meskipun berasal dari air limbah yang berbeda. Dengan ketersediaan sinar matahari yang cukup, maka reaksi fotoreduksi Cu(II) dengan adanya asam oksalat dapat berjalan lebih efektif. Dengan demikian hasil penelitian ini diharapkan dapat diterapkan untuk penanganan limbah Cu(II) alamiah dan sinergi.

Reaksi fotoreduksi Cu(II) dalam larutan berair dapat berlangsung jika dalam sistem reaksi terdapat cahaya/ foton pada daerah UV dan visibel. Molekul reaktan maupun air yang telah menyerap cahaya dengan energi pada daerah UV dan Visibel,



Sesuai strukturnya, molekul Cu(II) dapat menyerap radiasi foton pada daerah UV dan visibel. Selanjutnya molekul ini akan teraktivasi dan menjadi reaktif, yang mudah mengalami reduksi menjadi molekul yang lebih kecil (reaksi). Selain itu, reaksi fotoreduksi atau fotolisis Cu(II) juga dapat berlangsung karena penyerangan oleh elektron dari molekul air (reaksi (1)), yang bertindak sebagai reduktor. Selanjutnya Cu(II) akan tereduksi dengan cepat membentuk Cu⁰, [4]. Reaksi semacam ini disebut reaksi fotolisis, yang

biasanya relatif lambat. Namun demikian, radikal OH tersebut dapat bergabung kembali dengan elektron yang terbentuk pada reaksi (1), sambil melepaskan panas (reaksi (3)). Hal ini akan mengurangi jumlah elektron sehingga juga akan menurunkan efektivitas reaksi fotoreduksi. Penggabungan ini dapat dicegah dengan cara mengikat elektron dengan menambahkan suatu oksidator seperti asam oksalat. Reaksi penangkapan hole dapat dituliskan pada persamaan [] :Jadi dengan penambahan asam oksalat dalam reaksi fotoreduksi Cu(II), maka jumlah elektron tetap terjaga dalam jumlah yang cukup sehingga reaksi fotoreduksi diharapkan dapat berlangsung efektif.

METODE

Bahan

Asam oksalat pada kulit nanas (Ananas Comocus), CuCl₂·2H₂O, TiO₂, HCl 37% (ρ =1,19 gr/mL, Mr=36,46), NaOH,

Peralatan

Reaktor/tempat reaksi fotokimia tertutup yang dilengkapi dengan lampu UV, satu set alat *Spektrofotometer Serapan Atom* (SSA) Purkin Elmer model 3110,

Prosedur Kerja

Proses fotoreduksi dilakukan dalam suatu reaktor tertutup yang dilengkapi dengan lampu UV, dengan cara menyinari larutan yang mengandung Cu(II) tanpa maupun dengan penambahan serbuk kulit nanas dengan volume yang bervariasi, sambil dilakukan pengadukan. Setelah periode waktu tertentu, larutan dianalisis guna penentuan konsentrasi Cu(II) yang tersisa, dengan menggunakan alat *Spektrofotometer Serapan Atom* (SSA)..

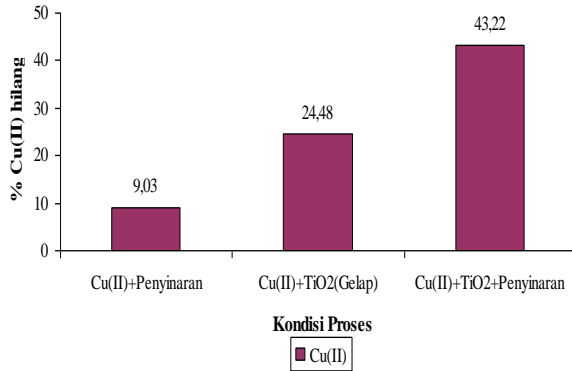
HASIL DAN PEMBAHASAN

Dalam penelitian ini telah dilakukan beberapa tahapan penelitian yang terdiri dari: 1) Kajian pengaruh penambahan fotokatalis TiO₂ dan sinar UV terhadap fotoreduksi Cu(II), dan 2) Kajian pengaruh penambahan Asam oksalat dari ekstrak kulit nanas pada konsentrasi dan pH yang bervariasi terhadap efektivitas fotoreduksi Cu(II) terkatalisis TiO₂,

1 Pengaruh Fotokatalis TiO₂ dan Sinar UV terhadap Efektivitas Fotoreduksi Cu(II)

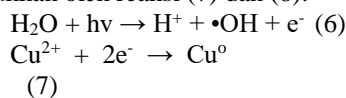
Pengaruh adanya fotokatalis TiO₂ terhadap efektivitas fotoreduksi Cu(II) dipelajari dengan cara melakukan proses fotoreduksi tanpa dan dengan penambahan fotokatalis TiO₂, sedangkan untuk mempelajari pengaruh sinar UV terhadap efektivitas fotoreduksi Cu(II) dilakukan proses tanpa dan dengan adanya penyinaran dengan sinar UV. Proses dilakukan pada kondisi optimum

fotoreduksi Cu(II) sesuai dengan hasil yang diperoleh Nurhayati (2007) dan Fitriani (2007). Kondisi tersebut adalah 50 mL Cu(II) 10 ppm atau 0,157 mmol/L, 20 mg TiO₂ dengan lama penyinaran 24 jam dapat dilihat pada Gambar 1.

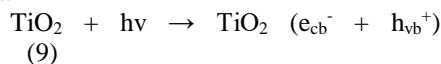


Gambar 1 Pengaruh penambahan fotokatalis TiO₂ dan sinar UV terhadap efektivitas fotoreduksi ion Cu(II)

Gambar 1 menunjukkan bahwa fotoreduksi ion Cu(II) menjadi Cu(0) tanpa adanya fotokatalis TiO₂ dapat berlangsung, yang menyebabkan pengurangan ion Cu(II) sebesar 9,03%. Reaksi fotoreduksi Cu(II) dapat terjadi karena ion Cu(II) menangkap elektron yang berasal dari fotolisis air, setelah terkena sinar UV. Selain melepaskan elektron, dalam fotolisis air juga terbentuk ion H⁺ dan radikal OH (Burrows, et al., 1998). Proses fotolisis air berlangsung lambat dan hanya menghasilkan elektron dalam jumlah yang relatif sedikit, sehingga fotoreduksi berjalan kurang efektif. Reaksi pembentukan elektron dari hasil fotolisis air dan reaksi fotoreduksi Cu(II) ditunjukkan oleh reaksi (7) dan (8):



Pada Gambar 4.1 juga terlihat bahwa efektivitas fotoreduksi Cu(II) meningkat cukup besar dengan penambahan fotokatalis TiO₂. Peningkatan fotoreduksi Cu(II) terjadi karena fotokatalis TiO₂ setelah disinari dapat menghasilkan elektron dengan reaksi sebagai berikut.



Pelepasan elektron oleh TiO₂ selama proses fotokatalisis relatif lebih mudah jika dibandingkan dengan pelepasan elektron dalam fotolisis molekul air, sehingga elektron yang tersedia untuk mereduksi Cu(II) lebih banyak. Jadi dalam reaksi fotoreduksi Cu(II) terkatalisis TiO₂, tersedia elektron dalam jumlah yang

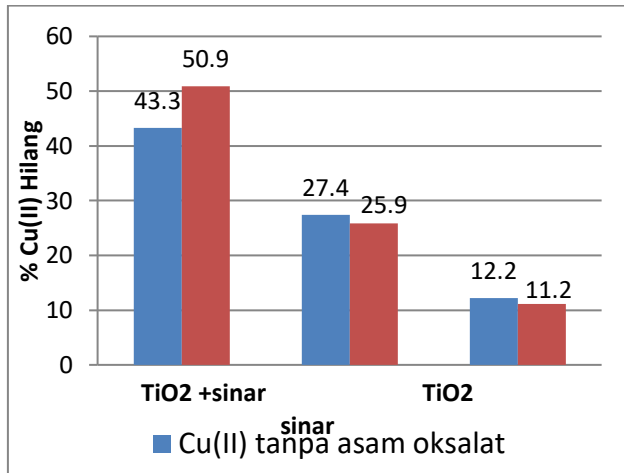
relatif lebih banyak, karena selain berasal dari air juga dari fotokatalis TiO₂. Oleh karena itu, reaksi fotoreduksi Cu(II) dapat berjalan jauh lebih efektif, yang menyebabkan pengurangan Cu(II) sebesar 43,22%.

Gambar 4.1 juga menunjukkan bahwa proses dengan adanya TiO₂ tanpa penyinaran menyebabkan penurunan jumlah Cu(II) sebesar 24,48%. Dalam proses tanpa penyinaran, penurunan konsentrasi ini bukan disebabkan oleh fotoreduksi karena tanpa penyinaran tidak dapat terbentuk elektron, melainkan akibat adsorpsi ion Cu²⁺ pada permukaan TiO₂. Adsorpsi pada permukaan padatan dapat terjadi karena adanya medan gaya permukaan adsorben yang menarik atom/ion ataupun molekul adsorbat yang ada di sekitarnya (Alberty dan Ronals, 1987). Proses adsorpsi ion Cu(II) pada permukaan TiO₂ dapat berlangsung, karena terjadinya interaksi elektrostatik antara ion Cu(II) yang bermuatan positif dengan pasangan elektron bebas pada atom oksigen pada permukaan >TiOH.

Selain adanya interaksi antara ion Cu(II) dengan pasangan elektron dalam atom oksigen pada struktur TiO₂, adsorpsi juga dapat terjadi karena adanya kekosongan sederetan ikatan jantai (*dangling bond*) pada permukaan TiO₂, yang merupakan pusat antara atom-atom Ti yang kehilangan atom oksigennya. Hal ini dapat dimungkinkan karena di dalam kisi-kisi kristal TiO₂ terdapat titik-titik kisi yang hilang, yang menyebabkan terbentuknya kristal TiO₂ yang tidak sempurna atau cacat kristal (Masel, 1996). Data adsorpsi ini mengindikasikan bahwa fotoreduksi terkatalisis TiO₂ berlangsung yang dimulai dengan adsorpsi terlebih dahulu.

2 Pengaruh Asam oksalat dari ekstrak kulit nanas Terhadap Efektivitas Fotoreduksi Cu(II) Terkatalisis TiO₂

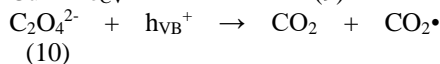
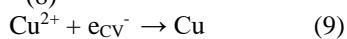
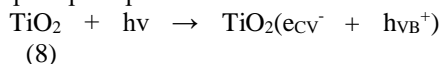
Proses fotoreduksi Cu(II) dilakukan terhadap campuran yang terdiri dari 50 ml Cu(II) 0,157 mmol/L, 20 mg TiO₂ selama 24 jam, tanpa dan dengan penambahan Asam oksalat dari ekstrak kulit nanas sebanyak 20 mg. Hasil yang diperoleh dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2 Pengaruh adanya asam oksalat dari ekstrak kulit nanas terhadap efektivitas fotoreduksi Cu(II) terkatalisis TiO₂.

Gambar 2 menunjukkan bahwa efektivitas fotoreduksi Cu(II) dengan penambahan Asam oksalat dari ekstrak kulit nanas pada proses fotoreduksi (dengan penyinaran dan penambahan fotokatalis TiO₂) mengalami peningkatan yang sangat signifikan yaitu mencapai 50.9% (meningkat sekitar 7.6%). Peningkatan ini disebabkan oleh jumlah elektron bebas yang mereduksi logam Cu(II) relatif banyak karena adanya reduktor asam oksalat yang dapat mencegah rekombinasi elektron dengan oksidator radikal OH pada permukaan fotokatalis setelah dikenai sinar, sehingga jumlah elektron dalam larutan tetap terjaga. Baik yang berasal dari fotokatalis TiO₂ maupun dari fotolisis air itu sendiri.

Dengan adanya oksalat sebagai hole scavenger, maka oksalat akan dioksidasi, reduksi Cu(II) terjadi melalui proses yang tidak langsung dimana proses dimulai dengan oksidasi ion oksalat oleh hole yang dihasilkan oleh fotokatalisis menjadi spesies CO₂ dan CO₂• seperti pada persamaan berikut:



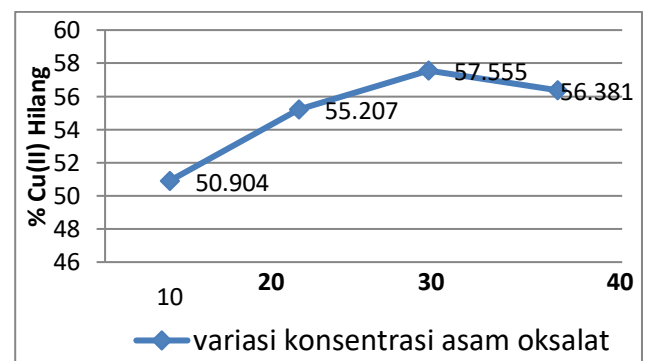
Pada gambar 2 juga di tampilkan pengaruh asam oksalat dari ekstrak kulit nanas pada keadaan gelap dengan penambahan fotokatalis, hal ini bertujuan untuk memperkuat data sebelumnya bahwa keberadaan asam oksalat sebagai reduktor dapat mencegah rekombinasi elektron dengan radikal OH pada proses fotoreduksi, ataupun ada pengaruh lain seperti adsorpsi pada permukaan fotokatalis. Terlihat bahwa pada gambar 2 menunjukkan terjadinya penurunan

jumlah Cu(II) yang hilang pada larutan dibandingkan dengan Cu(II) pada keadaan gelap tanpa adanya asam oksalat. Kemungkinan untuk terjadinya kompetisi adsorpsi pada permukaan fotokatalis TiO₂ antara Cu(II) dan asam oksalat sangat kecil, mengingat berat molekul (90,04 gr/mol) dan densitas dari asam oksalat yang besar sehingga sulit sekali untuk dapat teradsorpsi pada permukaan TiO₂. Jadi, dapat dipastikan bahwa penurunan fotoreduksi Cu(II) bukan disebabkan oleh kompetisi adsorpsi melainkan karena ion Cu(II) tidak dapat teradsorpsi sempurna pada permukaan TiO₂ karena terhalang oleh molekul asam oksalat yang elatif besar.

Tanpa Proses fotolisis (penyinaran tanpa adanya fotokatalis) juga peneliti lakukan dengan adanya asam oksalat pada larutan. Dari gambar 2 terlihat bahwa terjadi penurunan fotoreduksi Cu(II) dengan adanya penambahan asam oksalat. Hal ini juga dimungkinkan juga terjadi karena terhalangnya ion Cu(II) menangkap elektron yang ada pada pelarut karena terhalang oleh total suspensi yang ada pada ekstrak kulit nanas tersebut.

3 Pengaruh Variasi Konsentrasi Asam oksalat dari ekstrak kulit nanas Terhadap Efektivitas Fotoreduksi Cu(II) Terkatalisis TiO₂

Proses fotoreduksi Cu(II) dilakukan dengan kondisi 50 mL Cu(II) 0,157 mmol/L, 20 mg TiO₂ dan penambahan Asam oksalat dari ekstrak kulit nanas dengan perbandingan volume 5 mg, 10 mg, 20 mg, dan 40 mg, terhadap Cu(II) dengan waktu penyinaran 24 jam.



Gambar 3. Pengaruh Konsentrasi Awal Asam Oksalat (dalam mg ekstrak kulit nanas) Terhadap Efektivitas Fotoreduksi Cu(II) Terkatalisis TiO₂

Dari Gambar 3 dapat dilihat bahwa penambahan asam oksalat dapat meningkatkan

Cu(II) yang hilang, namun semakin besar penambahan volume asam oksalat dari ekstrak kulit nanas menyebabkan penurunan Cu(II) yang hilang. Jumlah yang sangat banyak memungkinkan terjadinya tumbukan antar molekul atau antar ion menjadi lebih sering terjadi sehingga proses fotoreduksi Cu(II) menjadi kurang sempurna, sehingga jumlah Cu(II) yang tereduksi dalam larutan menurun. Selain itu besarnya konsentrasi dalam larutan dapat menghalangi interaksi Cu(II) dengan fotokatalis maupun interaksi fotokatalis dengan sinar UV menyebabkan elektron yang dihasilkan berkurang, sehingga efektivitas fotoreduksi Cu(II) mengalami penurunan.

KESIMPULAN

- Penambahan TiO₂ pada fotoreduksi Cu(II) dapat meningkatkan jumlah Cu(II) yang hilang diperairan.
- Kenaikan konsentrasi awal Asam oksalat dari ekstrak kulit nanas dapat meningkatkan efektifitas fotoreduksi Cu(II) yang terkatalisis oleh TiO₂.

DAFTAR RUJUKAN

- Alberty, R.A. and F. Daniels, 1987, *Physical Chemistry*, 5th ed., S1 version, John Wiley and Sons, Inc., New York.
- Burrows, H.D., Ernestova, L.S., Kemp, T.J., Skurlatov, Y.I., Purmal, A.P., dan Yermakov, A.N., 1998, Kinetics and Mechanism of Photodegradation of Chlorophenols, *Sci. Technol. Lett.*, 23, 145-207.
- Cotton, F.A. dan Wilkinson, G., 1989, *Kimia Anorganik*, 6th ed., John Wiley & Sons, New York.
- Gunlazuardi, J., 2001, *Fotokatalisis pada Permukaan TiO₂, Aspek Fundamental dan Aplikasinya*, Prosiding Seminar Nasional Kimia Fisika II, Jakarta.
- Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., dan Bahnemann, D.W., 1995, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.*, 95, 69-96.
- Manahan, S.E., 2000, *Environmental Chemistry*, Seventh edition, Lewis Publishers, London.
- Masel, R.I., 1996, *Principles Adsorption and Reaction on Solid Surface*, John Wiley & Sons, Inc, Canada.
- Merck, 2000. *The Merck Index on CD-Room Version 12 : 3*, Merck & Co, Inc, USE.
- Palar, H, 1994, *Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat*, Cetakan pertama, Rineka Cipta, Jakarta.
- Snoeyink, V.L. dan Jenkins, D., 1980, *Water Chemistry*, John Wiley and Sons, New York
- Wahyuni, E.T., Hadipranoto N., Tahir, I., dan Tamtama, B.H.G., 2004, Effect of Ions on the Effectiveness of Chlorophenol Photodegradation, *Indonesian Journal of Chemistry*, 49(3), 156-160.