

PENGOLAHAN LIMBAH ORGANIK DAN ANORGANIK MENGUNAKAN KOMBINASI FOTOKATALIS TiO_2 DAN SENYAWA *ETHYLENEDIAMINETETRAACETIC ACID* (EDTA)

F.X. Sulistiyanto Wibowo Sutardjo.¹⁾, Achmad Wildan²⁾, Eka Susanti Handyanaputri³⁾

¹Sekolah Tinggi Ilmu Farmasi “YAYASAN PHARMASI” Semarang
email: fxsulistiyanto@gmail.com

²Sekolah Tinggi Ilmu Farmasi “YAYASAN PHARMASI” Semarang
email: achmadwildan58@gmail.com

³Sekolah Tinggi Ilmu Farmasi “YAYASAN PHARMASI” Semarang
Email : ekaputriana212@yahoo.co.id

Abstrak

Titanium dioksida (TiO_2) adalah senyawa yang sering digunakan pada proses fotokatalisis, untuk lebih meningkatkan aktivitas fotokatalis TiO_2 dapat dilakukan dengan kombinasi TiO_2 dengan suatu khelat asam etilendiamintetraasetat (EDTA), EDTA ditambahkan untuk mencegah terjadinya rekombinasi electron-hole sehingga aktivitas fotokatalisis dalam mendegradasi senyawa organik dan mereduksi senyawa anorganik lebih efektif dan optimal. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh lama penyinaran dan pengaruh penambahan senyawa EDTA pada TiO_2 terhadap fotodegradasi amoksisilin dan fotoreduksi ion $Cu(II)$, massa kombinasi TiO_2 dengan EDTA yang digunakan adalah 1 : 0, 1 : 1, dan 1 : 2. Sedangkan variasi lama penyinaran yang digunakan adalah 20, 40, dan 60 menit. Metode yang digunakan untuk mengetahui konsentrasi amoksisilin menggunakan Spektrofotometri UV dan konsentrasi ion $Cu(II)$ menggunakan Spektrofotometri Serapan Atom. Hasil penelitian menunjukkan ada pengaruh variasi lama penyinaran dan penambahan senyawa EDTA pada katalis TiO_2 terhadap fotodegradasi amoksisilin dan fotoreduksi ion logam $Cu(II)$. Kondisi optimal lama penyinaran pada proses fotodegradasi amoksisilin dan fotoreduksi ion logam $Cu(II)$ adalah 60 menit dan dengan variasi TiO_2 kombinasi EDTA yaitu 1 : 2, pada konsentrasi tersebut amoksisilin yang terdegradasi sebesar 54,69% dan ion logam $Cu(II)$ yang tereduksi sebesar 47,74%.

Kata kunci: Titanium dioksida, Fotokatalis, asam diamintetraasetat (EDTA), ion logam Cu (II), Amoksisillin

Abstract

Titanium dioxide (TiO_2) is a compound that is often used in the photocatalyst, to increase the activity of TiO_2 photocatalyst can be done by a combination of TiO_2 with a chelate ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), with added EDTA is expected to prevent the recombination of electron-hole so that the photocatalyst activity in degrading organic compounds and inorganic compounds reduce more effectively and optimally. This study aims to determine the effect of irradiation time and the effect of adding the compound EDTA on TiO_2 against photodegradation amoxicillin and photoreduction $Cu(II)$ metal ion, the variation of a combination of TiO_2 with EDTA used is 1 : 0, 1 : 1 and 1 : 2. While variations of irradiation time used are 20, 40, and 60 minute. The method used to determine the concentration of amoxicillin using UV spectrophotometry and concentration of $Cu(II)$ metal ion using atomic absorption spectrophotometry. The results showed have effected of variations irradiation time and the addition of EDTA on TiO_2 catalyst against photodegradation amoxicillin and photoreduction $Cu(II)$ metal ion. Optimal conditions of irradiation time in the process of photodegradation amoxicillin and photoreduction $Cu(II)$ metal ion is 60 minute and the variation of a combination of TiO_2 with EDTA used is 1 : 2, at these concentrations of amoxicillin degraded by 54.69% and the $Cu(II)$ metal ion were reduced by 47.74%.

Keywords : Titanium dioxide, Photocatalyst, ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), Cu (II) metal ion, Amoxicillin

PENDAHULUAN

Limbah zat anorganik seperti logam berat merupakan limbah berbahaya, contoh logam berat yang sering ditemukan yaitu ion logam $Cu(II)$ (Slamet dkk., 2003). Ion $Cu(II)$ dalam jumlah lebih dari 1 mg/L akan berdampak buruk

bagi manusia yaitu menyebabkan cirrhosis hati (Palar, 1994), sedangkan limbah dengan kandungan senyawa organik seperti residu amoksisilin dapat memicu beberapa reaksi alergi dan menyebabkan resistensi antibakteri pada mikroorganisme (Halling-Sorensen dkk., 1998), sehingga diperlukan metode alternatif untuk

mendegradasi senyawa organik dan mereduksi senyawa anorganik agar senyawa tersebut menjadi tidak toksik.

Metode pengolahan limbah yang relatif baru dan menarik perhatian adalah metode fotokatalisis. Fotokatalis adalah bahan yang dapat meningkatkan laju reaksi reduksi oksidasi yang diinduksi oleh cahaya. Kelebihan metode fotokatalisis dengan TiO_2 yaitu dapat mendegradasi senyawa organik dan mereduksi senyawa anorganik menjadi komponen-komponen sederhana dan lebih aman, ekonomis, ramah lingkungan, dan memiliki serapan di wilayah sinar UV (Permatasari dkk., 2015).

Dalam proses fotoreduksi terkatalisis TiO_2 , ion Cu(II) akan tereduksi dengan adanya elektron yang dilepaskan dari reaksi fotokatalis setelah menyerap energi foton, membentuk logam Cu yang tidak beracun dan stabil, selain itu metode ini mudah dilakukan, dan tidak memerlukan biaya yang besar.

Fotokatalis jika disinari dengan panjang gelombang antara 100-400 nm elektron akan teraktivasi dari pita valensi menuju pita konduksi sehingga menyebabkan terbentuknya hole (muatan positif) pada pita valensi berinteraksi dengan H_2O membentuk radikal OH yang bersifat sebagai oksidator kuat sehingga akan mendegradasi senyawa organik dan elektron pada pita konduksi (muatan negatif) yang berguna untuk mereduksi senyawa anorganik (Perdana dkk., 2014).

Pasangan elektron ini bersifat tidak stabil dan dapat terjadi rekombinasi dengan melepaskan panas, karena itu diperlukan senyawa yang dapat menjaga kesetimbangan muatan dalam sistem dengan cara mereduksi dan mencegah rekombinasi electron-hole dengan menambahkan doping pada semikonduktor fotokatalis.

Penambahan fotokatalis TiO_2 kombinasi EDTA diharapkan dapat mencegah terjadinya rekombinasi electron-hole sehingga aktifitas fotokatalis dalam mendegradasi senyawa organik dan mereduksi senyawa anorganik menjadi lebih efektif dan optimal. Melalui penelitian ini diharapkan pencemaran limbah khususnya amoksisilin dan ion Cu(II) dapat diolah dan dihilangkan melalui metode fotokatalisis.

METODE PENELITIAN

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah TiO_2 (Merck), amoksisilin trihidrat, Urea p.a, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ p.a, HCl (p), Na. EDTA, aquadestilata, kertas saring Whatman 42 (Φ 110

mm). Peralatan yang digunakan meliputi Spektrofotometer Serapan Atom merk Perkin Elmer no seri 3110, dan Spektrofotometer UV mini-1240, reaktor yang dilengkapi dengan satu set alat pengaduk magnetik merk Spinbar ukuran 2 cm, lampu UV 20 watt tipe Black Light Blue (BLB) merk Philips, dan lampu tungsten 45 watt merk VDR, erlenmeyer, pipet volume, corong gelas, labu ukur, gelas beker, neraca analitik.

Pada penelitian ini dilakukan proses fotodegradasi dengan cara menyinari campuran yang terdiri dari larutan amoksisilin dengan konsentrasi 20 mg/L sebanyak 50 mL, kemudian ditambah dengan larutan ion logam Cu(II) 4 mg/L sebanyak 25 mL, dan ditambahkan fotokatalis TiO_2 dopan-N yang bervariasi sehingga diperoleh suspensi. Erlenmeyer ditutup dengan plastik transparan kemudian disinari dengan lampu tungsten disertai pengadukan selama waktu tertentu. Untuk memperoleh filtrat dari suspensi tersebut dilakukan penyaringan dengan kertas whatman. Selanjutnya filtrat dianalisis dengan alat spektrofotometer UV untuk menentukan konsentrasi amoksisilin yang tidak terdegradasi dan alat Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) untuk menentukan konsentrasi ion logam Cu(II) yang tidak tereduksi. Selanjutnya untuk mengetahui pengaruh fotokatalis TiO_2 kombinasi EDTA dilakukan dengan cara menyinari campuran yang terdiri dari larutan amoksisilin dengan konsentrasi 20 mg/L sebanyak 25 mL, kemudian ditambah dengan larutan ion logam Cu(II) 4 mg/L sebanyak 25 mL, ditambahkan variasi perbandingan larutan TiO_2 dan EDTA yaitu 1 : 0, 1 : 1, dan 1 : 2 ke dalam erlenmeyer ditutup dengan plastik transparan kemudian disinari dengan lampu UV disertai pengadukan selama waktu tertentu.

Untuk memperoleh filtrat dari suspensi tersebut dilakukan penyaringan dengan kertas whatman. Selanjutnya filtrat dianalisis dengan alat spektrofotometer UV untuk menentukan konsentrasi amoksisilin yang tidak terdegradasi dan alat Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) untuk menentukan konsentrasi ion logam Cu(II) yang tidak tereduksi. Berdasarkan data absorbansi yang diperoleh, konsentrasi amoksisilin dan ion Cu(II) sisa dihitung dengan memasukkan data absorbansi pada kurva standar.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh lama penyinaran dan kombinasi senyawa EDTA terhadap efektivitas

photodegradation of amoxicillin and photoreduction of Cu(II) using TiO₂ photocatalyst.

The process of amoxicillin photodegradation and Cu(II) photoreduction was carried out by irradiating a mixture consisting of amoxicillin solution, Cu(II) ion solution, and TiO₂ photocatalyst powder using a UV lamp accompanied by magnetic stirring in a closed reactor. The UV lamp functions as a photon energy source that activates TiO₂, so the photocatalytic reaction can proceed, while the magnetic stirrer is used to mix all reactants evenly so that the photodegradation of amoxicillin and Cu(II) photoreduction proceeds effectively.

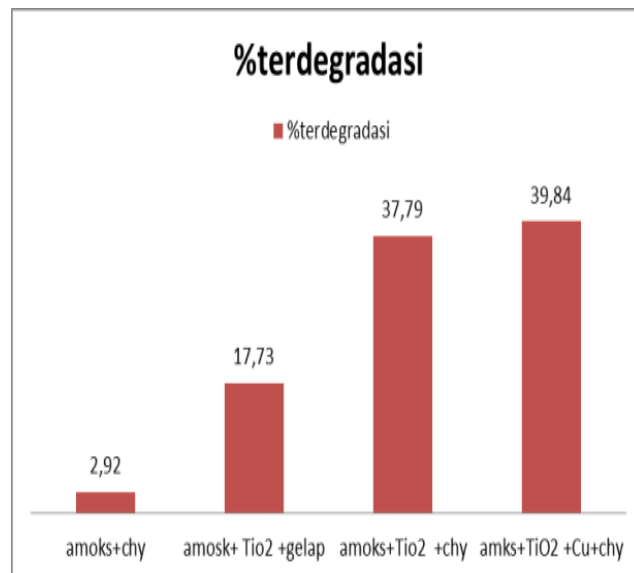
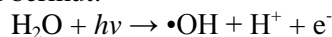
To know the effect of irradiation on amoxicillin photodegradation, irradiation was carried out by irradiating amoxicillin 20 mg/L without adding TiO₂ photocatalyst and Cu(II) ion solution. Then, irradiation was carried out to know the effect of adding TiO₂ photocatalyst with and without UV lamp. And finally, irradiation was carried out to know the effect of adding TiO₂ photocatalyst and Cu(II) ion 4 mg/L and irradiation with UV lamp on amoxicillin photodegradation and Cu(II) photoreduction.

Irradiation was carried out for 1 hour. The results of the irradiation study are shown in the figure below.

The results of the irradiation study show that irradiation with and without adding TiO₂ photocatalyst can reduce amoxicillin concentration. Amoxicillin concentration also decreases in a mixture of amoxicillin and TiO₂ photocatalyst that is irradiated in the dark (without irradiation).

The decrease in amoxicillin concentration that is irradiated without TiO₂ photocatalyst occurs because of the reaction between amoxicillin and hydroxyl radicals (•OH) produced from the photolysis of water molecules after absorbing UV light or photon energy (*hν*). The photolysis reaction of water by H₂O produces electrons and hydroxyl radicals (•OH) and H⁺ which is called photolysis (Burrows, dkk, 1998).

The photolysis reaction of water can be written as follows:



Gambar 1. Grafik Orientasi Peran Penyinaran Lampu Tungstein, Fotokatalis TiO₂ dan Keberadaan Ion Logam Cu(II) terhadap Fotodegradasi Amoksisilin

In Gambar 1 juga dapat dilihat adanya penurunan konsentrasi amoksisilin yang cukup besar pada penambahan fotokatalis TiO₂ dengan penyinaran. Hal ini dapat terjadi karena pada saat TiO₂ dikenai sinar lampu UV maka akan dihasilkan elektron dan radikal •OH dalam jumlah yang cukup besar (Hoffmann, dkk., 1995). Sehingga proses fotodegradasi amoksisilin menjadi lebih efektif.

Ion logam Cu(II) merupakan senyawa anorganik yang bisa mengalami proses fotoreduksi, sehingga keberadaannya dimungkinkan dapat memberikan pengaruh terhadap peningkatan fotodegradasi yang dikatalisis TiO₂ dopan-N.

Pada Gambar 1 dapat disimpulkan bahwa adanya penambahan ion logam Cu(II) ternyata memberikan hasil fotodegradasi yang lebih tinggi. Hal ini terjadi karena ion logam Cu(II) akan berikatan dengan elektron (mengalami reduksi) pada permukaan TiO₂ sehingga dapat mencegah terjadinya penggabungan kembali antara elektron dengan radikal •OH.

Penentuan sisa hasil amoksisilin yang tidak terdegradasi dapat dilakukan dengan Spektrofotometer UV.

Hasil fotodegradasi dinyatakan dalam persen (%) amoksisilin terdegradasi yang dihitung berdasarkan selisih massa amoksisilin mula-mula dengan amoksisilin sisa.

Pengukuran amoksisilin yang tidak terdegradasi diawali dengan pencarian panjang gelombang maksimal. Pencarian panjang gelombang

maksimal ini bertujuan untuk menentukan panjang gelombang yang memberikan serapan yang maksimal.

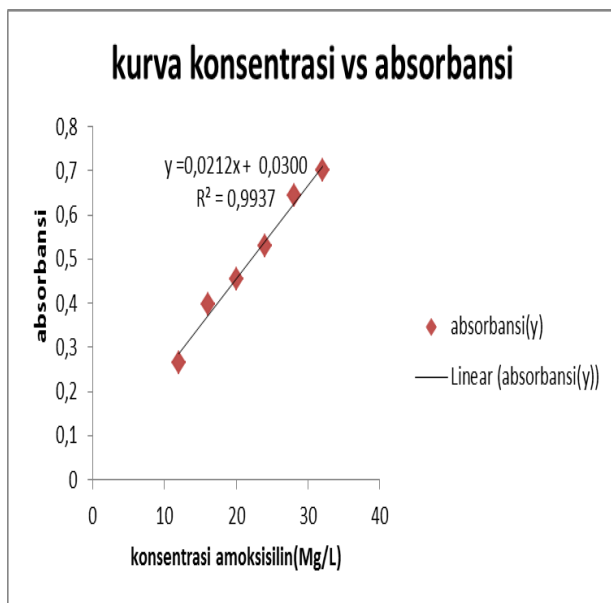
Dari hasil scanning didapatkan bahwa serapan amoksisilin yang maksimal ada pada panjang gelombang 230-247 nm (Gummadi dkk, 2012). Amoksisilin dapat dianalisis dengan spektrofotometer UV karena terdapat gugus kromo-for dan auksokrom (Fogarty, 2013).

Pada tahap selanjutnya adalah membuat kurva baku amoksisilin. Kurva baku ini ditentukan dengan membuat larutan amoksisilin pada deret konsentrasi tertentu.

Deret baku amoksisilin yang dibuat adalah 12,16,18, 20,24,28, dan 32 mg/L. Masing-masing dari deret baku tersebut diukur absorbansinya menggunakan spektrofotometer UV pada panjang gelombang 228 nm.

Setelah data absorbansinya didapatkan maka dibuat kurva hubungan antara konsentrasi (x) dengan absorbansi (y).

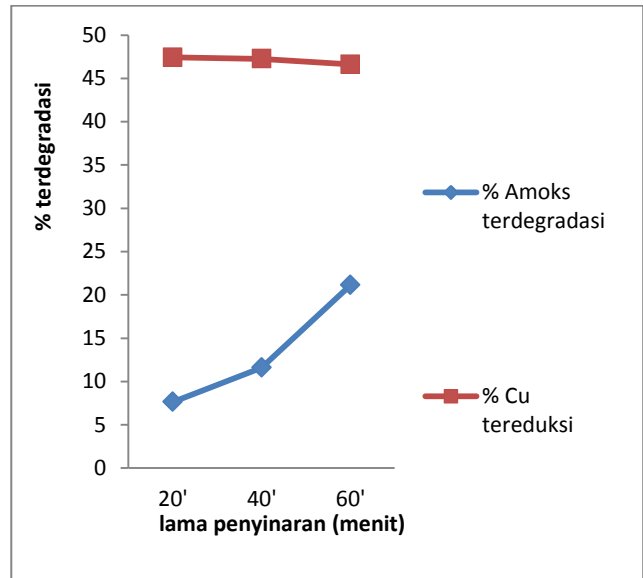
Pada Gambar 2 menunjukkan kurva regresi linier dari baku amoksisilin.



Gambar 2. Kurva Baku Amoksisilin

Tahap selanjutnya dilakukan perlakuan menggunakan fotokatalis TiO₂ kombinasi EDTA untuk mengetahui pengaruh lama penyinaran, pengaruh lama penyinaran fotokatalis TiO₂ dapat dilihat pada Gambar 3.

Pada Gambar 3 terlihat bahwa semakin waktu penyinaran maka semakin besar pula proses fotodegradasi amoksisilin yang terjadi.



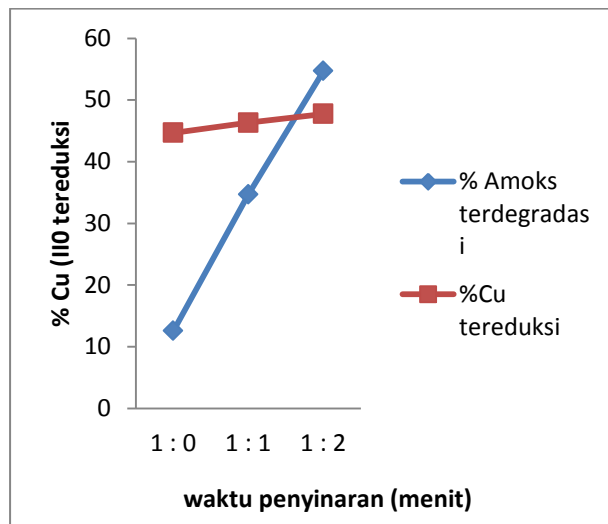
Gambar 3. Pengaruh lama penyinaran katalis TiO₂ terhadap fotodegradasi amoksisilin dan fotoreduksi ion logam Cu(II)

Dengan makin lamanya penyinaran maka sinar foton yang meradiasi TiO₂ semakin banyak, sehingga hole yang bereaksi dengan H₂O untuk membentuk radikal •OH juga semakin banyak (Darmawan, 2013).

Apabila semakin banyak radikal •OH yang terbentuk maka semakin besar pula amoksisilin yang bereaksi dengannya dan konsentrasi amoksisilin dalam larutan juga akan semakin menurun. Seperti halnya amoksisilin. Semakin lamanya penyinaran maka semakin lama juga kontak antara fotokatalis TiO₂ dengan energi foton dari sinar lampu. Dengan demikian maka semakin banyak elektron yang tersedia di permukaan fotokatalis TiO₂.

Semakin banyak elektron yang dihasilkan maka ion Cu (II) lebih banyak bereaksi dengan elektron tersebut. Jika banyak ion Cu (II) yang bereaksi dengan elektron maka dapat dipastikan bahwa penurunan konsentrasi ion Cu (II) dalam larutan semakin meningkat.

Pada gambar 4 dapat disimpulkan bahwa ada pengaruh penambahan EDTA terhadap fotokatalis TiO₂ dalam mendegradasi amoksisilin. Hal ini dapat dilihat dari hasil perbandingan massa katalis tersebut yaitu semakin besar konsentrasi EDTA yang digunakan maka persen amoksisilin yang terdegradasi semakin banyak dibandingkan dengan TiO₂ tanpa penambahan EDTA (1 : 0).



Gambar 4. Pengaruh variasi massa TiO_2 dengan kombinasi EDTA terhadap fotodegradasi Amoksisilin dan fotoreduksi ion logam Cu(II)

Penambahan EDTA dapat meningkatkan jumlah amoksisilin yang terdegradasi, hal ini karena senyawa EDTA berfungsi sebagai hole scavenger yang mengikat elektron pada pita konduksi sehingga terjadi pemisahan muatan, karena adanya pemisahan muatan menyebabkan terbentuknya radikal $\cdot\text{OH}$ dan reaksi secara fotokimia oleh sinar foton, sehingga radikal yang terbentuk dapat juga menghambat terjadinya rekombinasi (Permatasari dkk 2015).

Pada Gambar 4 hasil fotoreduksi ion logam Cu(II) juga mengalami peningkatan seiring dengan meningkatnya jumlah massa EDTA yang digunakan. Hal ini terjadi karena penambahan massa EDTA yang meningkat sehingga semakin banyak EDTA yang dapat berikatan dengan ion Cu(II) dan akan membentuk kompleks dengan ion Cu(II) , EDTA akan menghambat terjadinya rekombinasi electron-hole, sehingga banyak elektron yang sampai ke permukaan katalis dan menyebabkan ion Cu(II) lebih banyak tereduksi.

Penambahan EDTA dapat meningkatkan proses fotoreduksi ion Cu(II) juga didukung dengan penelitian Haris dkk., (2007) yang menyatakan bahwa elektrolisis tanpa penambahan pengompleks mempunyai nilai potensial katoda sebesar + 0,340 volt, sedangkan nilai potensial katoda untuk elektrolisis dengan penambahan pengompleks EDTA sebesar +0,895 V.

Nilai potensial katode dengan pengompleks apabila dibandingkan dengan nilai potensial katoda tanpa pengompleks, menjadi lebih tinggi

dan menunjukkan bahwa kemampuan reduksi ion tembaga dengan adanya pengompleks menjadi lebih besar, hal ini berpengaruh pada harga potensial sel.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian ini dapat diambil kesimpulan adanya pengaruh lama penyinaran dan perbandingan senyawa Ethylenediaminetetraacetic Acid (EDTA) dan katalis TiO_2 terhadap fotodegradasi amoksisilin dan fotoreduksi ion Cu(II) .

Kondisi reaksi yang menghasilkan proses fotodegradasi amoksisilin dan fotoreduksi ion Cu(II) paling optimum yaitu lama penyinaran 60 menit dan perbandingan TiO_2 dan EDTA adalah 1 : 2 .

DAFTAR PUSTAKA

- Burrows, H. D., Ernestova, L. S., Kemp, T. J., Skurlatov, Y., I., Purmal, A. P., & Yermakov, A. N. 1998. *Kinetics and mechanism of photodegradation of chlorophenol*. *J. Sci. & Techn. Lett.* 23, 4285-4299.
- Fogarty, C. 2013. *Photocatalytic Oxidation of Amoxicillin Under UV-LED Light*. *Worcester Polytechnic Institute*: 1-40.
- Gummadi, S., Devi, T., Sri V.V., Pratyusha, V., Venkata, L.N. S. R.J. 2012. *Development and Validation of UV Spectroscopic Methods for Simultaneous Estimation of Amoxicillin and Tinidazole in Tablet Formulation*. *International Current Pharmaceutical Journal*. 1(10) : 317-321
- Halling-Sorensen, B., Nors-Nielsen, S., Lanzky, P. F., Ingerslev, F., Holten-Lützhøft, H. C., dan Jørgensen, S. E. 1998. *Occurrence, Fate, and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment*. *Chemosphere*. 36. (2) : 357-393.
- Haris, A., Widodo, S.D., Yunita, L. 2007. Pengambilan Tembaga dari Batuan Bornit (Cu_5FeS_4) Variasi Rapat Arus dan pengompleks EDTA Secara Elektrokimia. *Journal Student Kimia Analysis Vol. X*. No.2 tahun 2007.

- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., dan Bahnemann, D. W. 1995. *Environmental Applications of Semiconductor Photo-catalysis*. *Chem. Rev.* **95** : 69-96
- Pallar, H. 1994. *Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat*. Jakarta : Rhineka Cipta.
- Perdana, D. N., Wardhani, S., Khunur, M. 2014. Pengaruh Penambahan Hidrogen Peroksida (H_2O_2) Terhadap Degradasi Methylene Blue Dengan Menggunakan Fotokatalis ZnO-Zeolit. *Kimia Student Journal*. Vol. **2** : 576-582.
- Permatasari, S, O., Wardhani S., Darjito.2015. Studi Pengaruh Penambahan H_2O_2 Terhadap Degradasi *Methyl Orange* Menggunakan Fotokatalis TiO_2 -N. *Kimia Student Journal*.Vol.**1** : 661-667.
- Slamet, S. R., Danumulyo W. 2003. Pengolahan Limbah Logam Berat Chromium Cr(VI) dengan Fotokatalis TiO_2 . *Makara Teknologi*Vol. **7**. 1 April 2003.