

PENGOLAHAN LIMBAH Cr(VI) DAN FENOL DENGAN FOTOKATALIS SERBUK TiO₂ DAN CuO/TiO₂

Slamet, R. Arbianti dan E. Marliana^{*)}

Abstrak

Studi tentang pengolahan limbah Cr(VI) dan fenol secara fotokatalisis telah dilakukan dengan fotokatalis TiO₂ dan CuO/TiO₂. Katalis CuO/TiO₂ dipreparasi dengan cara impregnasi terhadap TiO₂ Degussa P25 menggunakan larutan garam tembaga yang berasal dari berbagai jenis prekursor. Komposisi Cu dalam katalis divariasikan dari 0,2% hingga 5%. Fotokatalis tersebut kemudian dikarakterisasi DRS (Diffuse Reflectance Spectroscopy) dan XRD (X-Ray Diffraction). Aktivitas fotokatalis diuji dengan menggunakan sistem reaktor slurry yang bekerja secara batch dan dilengkapi dengan 6 lampu UV black light selama 5 jam, kemudian hasilnya dianalisis dengan UV-VIS Spectrophotometer. Hasil karakterisasi DRS menunjukkan bahwa penambahan CuO dari 1% hingga 5% ke dalam TiO₂ dapat meningkatkan pita absorpsi katalis dari 398 hingga 413 nm dan menurunkan band gap dari 3,2 hingga 2,58 eV. Hasil karakterisasi XRD menunjukkan adanya struktur kristal anatase dan rutil dalam katalis TiO₂ dan CuO/TiO₂, sementara struktur kristal CuO muncul pada katalis CuO/TiO₂ yang dipreparasi dengan prekursor Cu-Asetat dan Cu-Nitrat. Fotokatalis 0,2% CuO/TiO₂ dari prekursor Cu-Asetat memiliki aktivitas optimal yang mereduksi Cr(VI) 99,67% dan mendegradasi fenol 97,16%. Sementara jika kedua limbah tersebut diolah secara simultan, katalis TiO₂ Degussa P25 memiliki aktivitas yang paling tinggi dengan meningkatkan konversi reduksi Cr(VI) menjadi 100% dan menurunkan konversi degradasi fenol menjadi 93,81% dengan waktu reaksi 5 jam.

Kata kunci: CuO/TiO₂; fotokatalis; degradasi fenol; reduksi Cr(VI)

Pendahuluan

Pesatnya perkembangan aktivitas perindustrian akhir-akhir ini telah menyebabkan permasalahan lingkungan, akibat bertambahnya limbah berbahaya yang dihasilkan industri tersebut. Beberapa limbah berbahaya yang menjadi perhatian masyarakat sekarang ini diantaranya adalah limbah Cr(VI) dan fenol.

Baik Cr(VI) maupun fenol bersifat racun terhadap semua organisme dan menyebabkan iritasi serta korosi pada kulit manusia. Mengingat bahaya yang ditimbulkannya, maka perlu dilakukan penanganan khusus terhadap limbah Cr(VI) dan fenol tersebut. Teknologi konvensional telah banyak dilakukan untuk mengolah limbah Cr(VI) dan fenol, tetapi metode tersebut masih memiliki beberapa kelemahan, diantaranya efisiensi pengolahan limbah yang rendah, pemakaian energi dan bahan kimia yang cukup tinggi, serta proses pengolahan limbah yang dilakukan tersebut ternyata masih menghasilkan residu berbahaya (Khalil dkk., 1998; Dingwangchen dkk., 1999; Ku dkk., 2001).

Teknologi fotokatalisis yang sekarang ini banyak dikembangkan ternyata juga baik untuk mereduksi Cr(VI) dan fenol. Bahkan, dinilai lebih ekonomis dalam pemakaian energi. Selain itu, teknologi fotokatalis juga dapat menekan pemakaian bahan kimia. Dengan demikian, fotokatalisis

merupakan salah satu alternatif metode yang lebih ekonomis.

Katalis semikonduktor yang sampai saat ini terbukti memiliki aktivitas tinggi dalam reduksi limbah Cr(VI) dan fenol adalah TiO₂. Begitu banyak cara telah dilakukan untuk meningkatkan aktivitas katalis TiO₂ tersebut, salah satunya dengan penambahan dopan logam, seperti logam Pt. Logam lainnya yang dapat ditambahkan sebagai dopan adalah logam Cu dalam bentuk oksidanya, yaitu CuO, yang telah terbukti lebih aktif dari titania untuk mereduksi CO₂ menjadi metanol (Slamet dkk, 2005).

Bokhimi dkk (1999) mengatakan bahwa penggunaan prekursor CuO yang berbeda memiliki pengaruh signifikan terhadap karakteristik dan aktivitas dari katalis semikonduktor TiO₂.

Penggunaan katalis TiO₂ dengan penambahan dopan CuO untuk reduksi limbah Cr(VI) dan fenol belum banyak diteliti. Oleh karena itu, pada penelitian ini akan dijelaskan mengenai pengolahan limbah Cr(VI) dan fenol pada sistem terpisah dan simultan secara fotokatalisis dengan katalis TiO₂ dan CuO/TiO₂ yang dibagi dalam tiga tahap, yaitu preparasi, karakterisasi (DRS dan XRD) dan uji aktivitas dari katalis CuO/TiO₂.

^{*)} Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia
Kampus Baru UI Depok 16424, Telp. (021) 7863576. E-mail: slamet@che.ui.edu

Metode Penelitian

Preparasi katalis CuO/TiO₂

Preparasi katalis CuO/TiO₂ dilakukan dengan metode impregnasi termodifikasi menggunakan Cu(NO₃)₂·3H₂O (Merck 99,5%), (CH₃COO)₂Cu·H₂O (Merck 99%), CuSO₄ (Merck 99%) dan CuCl₂·2H₂O (Merck 99%) sebagai prekursor penghasil dopan CuO. Bahan awal TiO₂ digunakan TiO₂ komersial Degussa P25. Komposisi Cu divariasikan dari 0,2-5% berat.

TiO₂ dan bahan prekursor CuO dengan perbandingan berat tertentu, dimasukkan ke dalam 50 mL air demin (air bebas mineral), diaduk hingga membentuk larutan suspensi dan dilanjutkan dengan ultrasonifikasi selama 1 jam. Larutan suspensi dipanaskan di atas *hot plate-stirrer*, yang dilengkapi dengan *magnetic stirrer*, pada suhu 90°C selama ± 3 jam. Selanjutnya, dilakukan pengeringan dalam *vacuum furnace* pada suhu 150°C selama 2 jam. Kemudian dipindahkan ke dalam *atmospheric furnace* dan dikalsinasi pada suhu 500°C selama 0,5 jam dengan laju kenaikan suhu sebesar 5°C/menit.

Karakterisasi katalis CuO/TiO₂

Karakterisasi DRS menggunakan *Spectrophotometer* tipe CARY 2415 UV/Vis NIR yang dilengkapi dengan *sphere* terintegrasi untuk merekam *diffuse reflectance spectra* (DRS) dan data absorbansi sampel yang diamati. Spektrum reflektan dianalisis pada kondisi *ambient* pada panjang gelombang 340-700 nm.

Karakterisasi XRD bertujuan untuk mengidentifikasi struktur kristal dari katalis CuO/TiO₂ dengan kandungan Cu 5% dari empat prekursor yang berbeda, menggunakan XRD tipe PHILIPS PW 1710 dengan tabung anode Cu ($\lambda=0,154184$ nm). Ukuran kristal sampel juga diperoleh dari setengah lebar puncak maksimum dari XRD dengan persamaan Scherrer.

Tabung XRD dijalankan pada tegangan 40 kV dan arus sebesar 30 mA, *step size* diatur sebesar 0,01° dan *time per step* diatur pada 1,0 sekon, $2\theta = 20-60^\circ$. Puncak sampel hasil karakterisasi XRD dibandingkan dengan puncak standar yang diperoleh dari piranti lunak PCPDFWIN versi 2.01. Hasil karakterisasi pola difraksi sinar-X untuk setiap sampel di-*fitting* terlebih dahulu dengan menggunakan piranti lunak PC APD versi 3.5B.

Reaksi fotokatalisis

Reaksi fotokatalisis dilakukan dalam reaktor fotokatalisis jenis *slurry* yang bekerja secara *batch*. Reaktor terdiri dari tabung *pyrex* dengan tinggi 5 cm, diameter 14 cm, bagian atasnya terbuka dan berjarak 8 cm dari lampu UV sebanyak 6 buah merek TOKI Japan @ 10 watt, dengan intensitas 2450 $\mu\text{W}/\text{m}^2$.

Tiga ratus mL limbah dibuat dengan konsentrasi awal 40 ppm dan kondisi pH optimal diatur untuk masing-masing limbah. Spesifikasi pH

dari jenis limbah yang dibuat dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Spesifikasi jenis dan kondisi pH limbah

Jenis Limbah	pH
Limbah Cr(VI), 40 ppm	2
Limbah Fenol, 40 ppm	7
Limbah Cr(VI) + Fenol, 40 ppm	2

Fotokatalisis dengan berat tertentu dilarutkan ke dalam 100 mL limbah yang kemudian diultrasonik selama 45 menit. Sisa larutan limbah dimasukkan ke dalam reaktor terlebih dahulu. Lampu reaktor, pengontrol pengaduk dan kipas dinyalakan sampai kondisi temperatur reaktor konstant (± 1 jam). Hal ini dilakukan untuk analisis *blank test*, guna meyakinkan bahwa produk yang dihasilkan berasal dari proses fotokatalisis. Kemudian, katalis yang sudah diultrasonik dimasukkan ke dalam larutan limbah sehingga volume total menjadi 300 mL.

Reaktor dioperasikan selama 5 jam dan sampel diambil setiap jam. Sampel kemudian disentrifuge selama 1 jam dan dianalisis dengan UV-VIS *Spectrophotometer* buatan Labomed.Inc tipe Spectro UV-VIS RS. Kondisi operasi panjang gelombang untuk analisis Cr(VI) 398 nm dan fenol 500 nm.

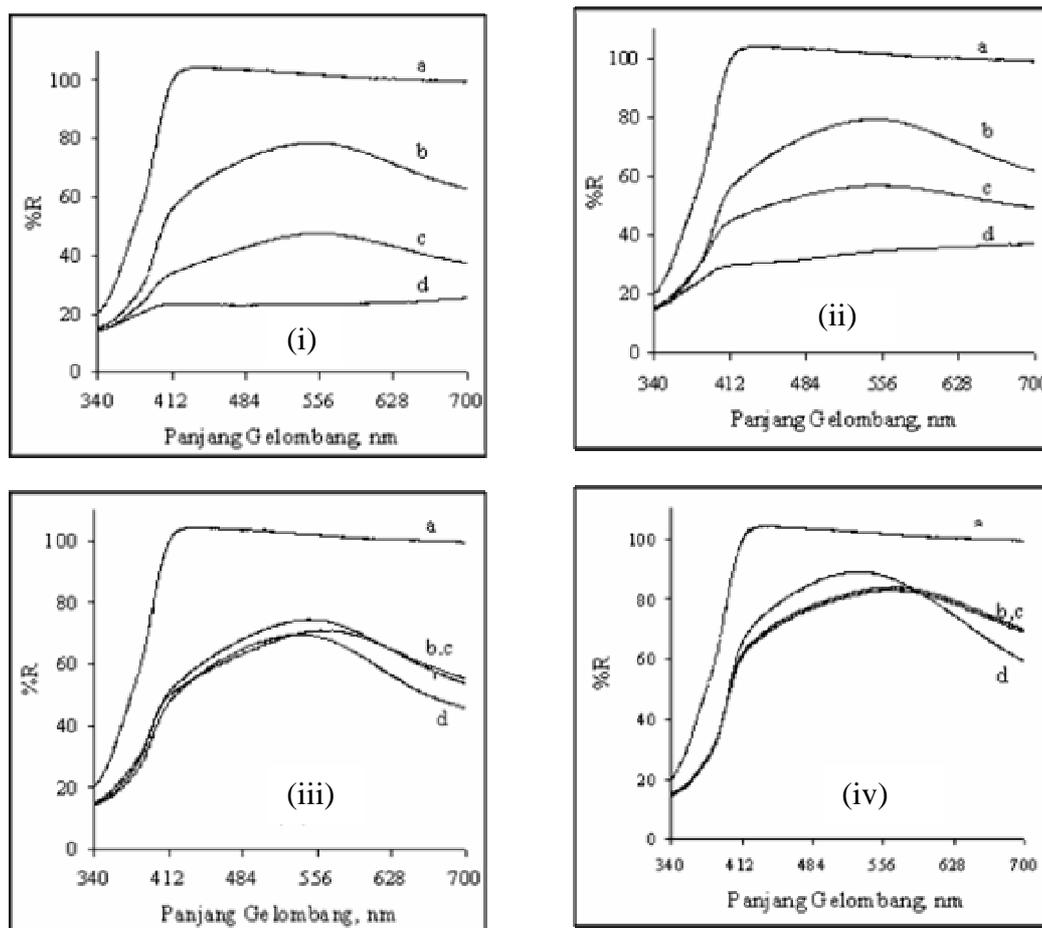
Hasil dan Pembahasan

Karakterisasi katalis CuO/TiO₂

Spektra DRS dari katalis yang dipreparasi berdasarkan variasi komposisi Cu pada bahan prekursor yang berbeda-beda dapat dilihat pada Gambar 1.

Dari hasil spektra DRS terlihat bahwa peningkatan komposisi Cu 1-5% pada katalis CuO/TiO₂, yang dipreparasi dari prekursor Cu-Nitrat dan Cu-Asetat, menyebabkan peningkatan absorbansi katalis CuO/TiO₂, sementara katalis yang dipreparasi dari prekursor Cu-Klorida dan Cu-Sulfat, peningkatan yang terjadi tidak signifikan. Dari pola pergeseran spektra absorbansi dapat dilihat bahwa peningkatan kandungan Cu 1-5% menyebabkan pergeseran pita absorbansi ke arah pita cahaya sinar tampak, sehingga katalis memiliki kemampuan lebih untuk menyerap cahaya pada panjang gelombang yang lebih tinggi.

Melalui karakterisasi DRS juga dapat diperoleh nilai *band gap* katalis. Pada Tabel 2 terlihat bahwa penambahan Cu 1-5% pada katalis CuO/TiO₂, yang dipreparasi dari prekursor Cu-Asetat, Cu-Nitrat, Cu-Klorida, dan Cu-Sulfat, meningkatkan pita absorbansi katalis berturut-turut 398-442 nm, 398-482 nm, 398-430 nm, 398-413 nm dan menurunkan nilai *band gap* katalis 3,2-2,81 eV, 3,2-2,58 eV, 3,2-2,89 eV dan 3,2-3,01 eV. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Chiang dkk (2002), bahwa peningkatan kandungan Cu meningkatkan absorbansi katalis dari 395 nm menjadi 405-450 nm.



Gambar 1. Spektra DRS dari TiO_2 dan CuO/TiO_2 pada precursor: (i) Cu-Nitrat; (ii) Cu-Asetat; (iii) Cu-Klorida; (iv) Cu-Sulfat. Keterangan kurva: a. TiO_2 ; b. 1% CuO/TiO_2 ; c. 3% CuO/TiO_2 ; d. 5% CuO/TiO_2

Tabel 2. Energi *band gap* katalis untuk berbagai kandungan Cu

Sampel	Panjang Gelombang (nm) ^a	Band gap (eV)
Degussa P25	398	3,20
1 % CuO/P25 (Cu-Nitrat)	418	2,97
3 % CuO/P25 (Cu-Nitrat)	439	2,83
5 % CuO/P25 (Cu-Nitrat)	482	2,58
1 % CuO/P25 (Cu-Sulfat)	407	3,05
3 % CuO/P25 (Cu-Sulfat)	412	3,01
5 % CuO/P25 (Cu-Sulfat)	413	3,01
1 % CuO/P25 (Cu-Asetat)	418	2,97
3 % CuO/P25 (Cu-Asetat)	427	2,91
5 % CuO/P25 (Cu-Asetat)	442	2,81
1 % CuO/P25 (Cu-Klorida)	418	2,97
3 % CuO/P25 (Cu-Klorida)	420	2,96
5 % CuO/P25 (Cu-Klorida)	430	2,89

Pola difraksi XRD dari katalis CuO/TiO_2 dengan kandungan Cu 5% untuk precursor berbeda dapat dilihat pada Gambar 2. Pada gambar terlihat bahwa struktur kristal anatase muncul pada $2\theta=25,34^\circ$ dan rutil pada $2\theta=27,42^\circ$. Sementara struktur kristal CuO ($2\theta=35,6^\circ$) hanya muncul pada katalis CuO/TiO_2

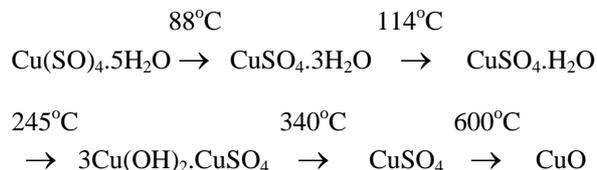
yang dipreparasi dari precursor Cu-Asetat dan Cu-Nitrat. Dari Tabel 3 dapat disimpulkan bahwa variasi precursor tidak memiliki pengaruh yang signifikan terhadap perubahan ukuran kristal anatase (18-21 nm) dan rutil (23-32 nm). Sementara untuk ukuran kristal CuO , pada katalis CuO/TiO_2 , yang dipreparasi dari precursor Cu-Asetat memiliki ukuran kristal lebih

kecil dibandingkan dengan katalis CuO/TiO₂ yang dipreparasi dari prekursor Cu-Nitrat. Pada Tabel 3 terlihat bahwa modifikasi katalis TiO₂ dengan dopan CuO pada katalis 5% CuO/TiO₂ menurunkan komposisi kristal anatase. Hal ini disebabkan karena pada preparasi katalis CuO/TiO₂ terdapat proses kalsinasi yang merubah fasa anatase menjadi fasa rutil, sementara untuk TiO₂ tidak.

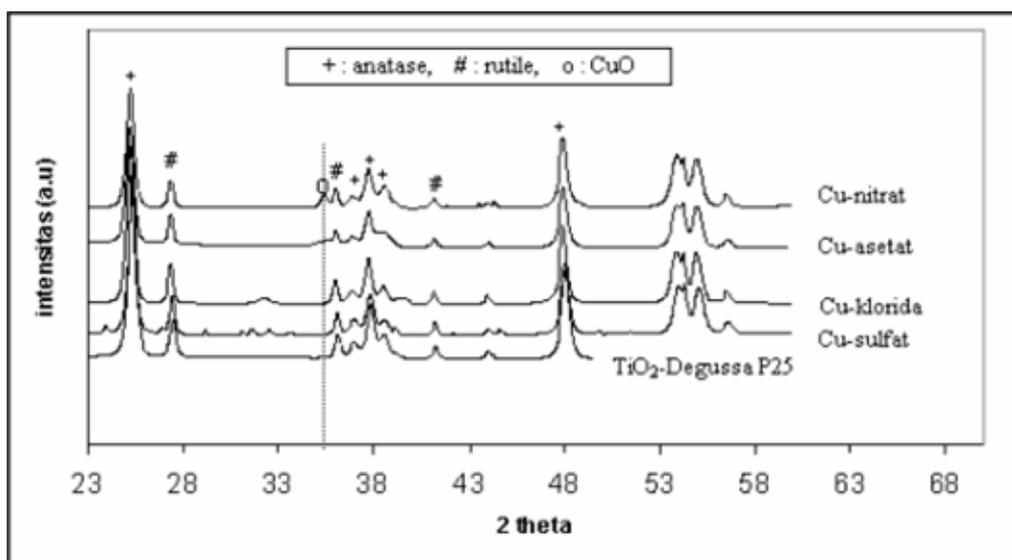
Tidak signifikannya pengaruh penambahan Cu terhadap peningkatan pita absorbansi katalis dan penurunan nilai *band gap* katalis, serta tidak munculnya struktur kristal CuO pada katalis CuO/TiO₂ yang dipreparasi dari prekursor Cu-Klorida dan Cu-Sulfat, disebabkan karena belum terbentuknya kristal CuO pada katalis CuO/TiO₂ yang dipreparasi dari prekursor Cu-Klorida dan Cu-Sulfat pada temperatur kalsinasi 500°C. Jika dilihat dari rumus molekul yang dimiliki oleh masing-masing prekursor yang digunakan, untuk Cu-Asetat, Cu-Nitrat dan Cu-Sulfat, ketiganya memiliki gugus oksigen, sementara untuk Cu-Klorida tidak ada. Hal tersebut membuktikan bahwa ketiga prekursor memiliki

kesempatan lebih besar untuk terdekomposisi menjadi kristal CuO.

Dalam *Encyclopedia of Chemistry* tertulis bahwa CuO bisa dibentuk dari CuSO₄ melalui proses dekomposisi termal pada temperatur 600-700°C dan CuO juga bisa dibentuk dari Cu(SO₄)₄.5H₂O dengan proses reaksi sebagai berikut:



Dari Tabel 2 terlihat bahwa nilai *band gap* untuk katalis yang dipreparasi dengan prekursor Cu-Sulfat masih tinggi karena kondisi temperatur kalsinasi yang digunakan masih belum optimum, sehingga disinyalir masih adanya garam sulfat dalam katalis CuO. Maka untuk menurunkan nilai *band gap*, temperatur kalsinasinya perlu ditingkatkan. Begitu pula dengan katalis CuO/TiO₂ yang dipreparasi dari prekursor Cu-Klorida.



Gambar 2. Pola difraksi XRD katalis TiO₂ Degussa P25 dan CuO/TiO₂ dengan variasi prekursor

Tabel 3. Hasil Karakterisasi XRD pada katalis TiO₂ Degussa P25 dan CuO/TiO₂

Sampel	Ukuran Kristal (nm)			Komposisi TiO ₂ (%berat)	
	Anatase	Rutil	CuO	Anatase	Rutil
TiO ₂ Degussa P25	20	23	0	79.23	20.77
5% CuO/TiO ₂ (Cu-Nitrat)	19	23	18	74.88	25.12
5% CuO/TiO ₂ (Cu-Asetat)	18	26	10	70.75	29.25
5% CuO/TiO ₂ (Cu-Klorida)	21	32	0	73.61	26.39
5% CuO/TiO ₂ (Cu-Sulfat)	20	30	0	73.11	26.89

Bokhimi dkk (1999) juga menemukan hal yang sama. Melalui penelitian yang dilakukannya, hasil karakterisasi XRD menunjukkan bahwa katalis CuO/TiO₂ yang dipreparasi dengan prekursor Cu-Klorida dan Cu-Sulfat, puncak CuO tidak muncul apabila dikalsinasi pada temperatur 400°C, tetapi baru muncul apabila proses kalsinasi dilakukan pada temperatur 800°C (Bokhimi dkk, 1999).

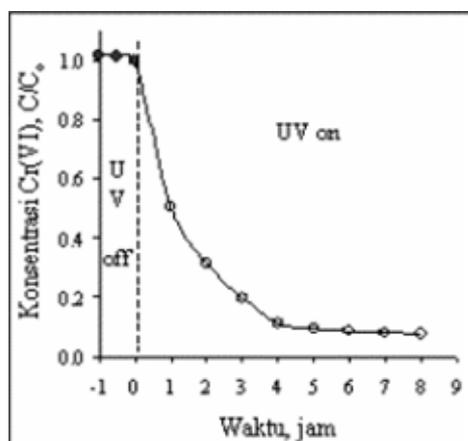
Reaksi fotokatalisis

Reaksi fotokatalisis dilakukan pada proses pengolahan limbah Cr(VI) dan fenol. Kondisi operasi proses reaksi yang diatur untuk mendapatkan hasil optimal diantaranya adalah konsentrasi awal limbah dan pH larutan. Konsentrasi awal limbah yang akan diolah sebesar 40 mg/L. Hal ini berdasarkan atas penelitian terdahulu yang mendapatkan hasil bahwa konsentrasi awal limbah yang optimum sebesar 40 mg/L (Syakur, 2002).

Pada Limbah Cr(VI), larutan diatur pada kondisi pH=2. Pada penelitian yang dilakukan oleh Ku dkk (2001) diperoleh pH=2 merupakan kondisi yang optimal (Ku dkk, 2001). Sementara untuk larutan fenol dilakukan pada kondisi netral (pH=7). Pada pengolahan limbah secara simultan kondisi larutan diatur pada pH=2. Dalam paper ini tidak dibahas aspek mekanisme dan kinetika reaksinya.

Pengaruh waktu reaksi

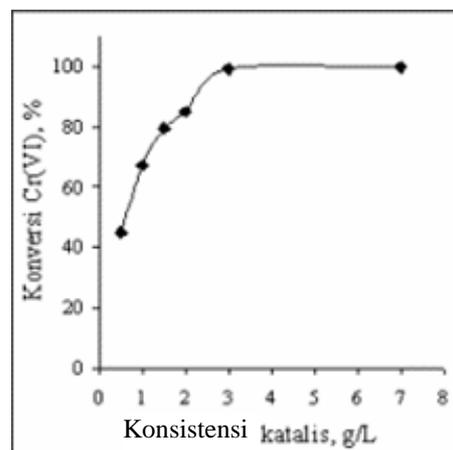
Pada Gambar 3 terlihat bahwa peningkatan waktu reaksi menyebabkan bertambahnya jumlah Cr(VI) yang tereduksi. Akan tetapi, ketika waktu reaksi lebih dari lima jam terlihat bahwa jumlah Cr(VI) yang tereduksi tidak mengalami peningkatan lagi (konstan). Hal tersebut menunjukkan bahwa waktu reaksi lima jam merupakan waktu yang optimal untuk proses reduksi. Penambahan waktu proses reduksi tidak berpengaruh signifikan terhadap pengurangan konsentrasi Cr(VI).



Gambar 3. Pengaruh waktu reaksi pada reduksi Cr(VI) dengan TiO₂/P25 3 g/L pada pH=2 dan C₀=40 ppm.

Pengaruh konsistensi katalis terhadap reduksi limbah Cr(VI)

Dalam penelitian ini dilakukan reaksi fotoreduksi Cr(VI) dengan variasi konsistensi katalis sebesar 0,5; 1; 1,5; 2; 3 dan 7 g/L. Data aktivitas katalis untuk reduksi Cr(VI) dengan variasi konsistensi katalis dapat dilihat pada Gambar 4.

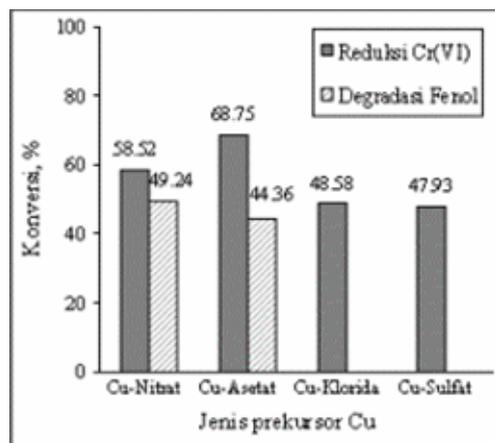


Gambar 4. Pengaruh konsistensi katalis terhadap reduksi Cr(VI) (pH=2, t= 5 jam dan C₀= 40 ppm).

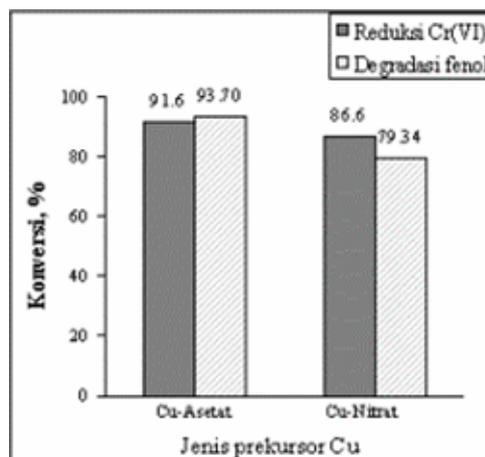
Pada Gambar 4 terlihat bahwa peningkatan konsistensi TiO₂ menyebabkan peningkatan fotoreduksi dari Cr(VI). Akan tetapi, kenaikan konsistensi katalis memiliki batas optimal, dimana peningkatan persen konversi yang diperoleh tidak terlalu signifikan diantara penggunaan katalis TiO₂ 3 g/L dengan 7 g/L. Hal tersebut menandakan bahwa nilai optimal telah dicapai dan apabila konsistensi TiO₂ terus ditambahkan akan menurunkan laju fotoreduksi Cr(VI), karena banyaknya partikel TiO₂ yang berada dalam larutan menghalangi penetrasi sinar UV ke dalam katalis TiO₂ yang berada di bagian dalam. Sebaliknya, jika konsistensi katalis yang digunakan lebih sedikit dari nilai optimal, akan mengurangi luas permukaan katalis yang digunakan untuk fotoreduksi sehingga laju reduksi akan turun. Penggunaan katalis sebanyak 3 g/L akan dipakai terus untuk uji aktivitas katalis pada penelitian ini.

Pengaruh prekursor terhadap pengolahan limbah

Prekursor sebagai bahan awal pembuat dopan ternyata juga memiliki pengaruh terhadap aktivitas katalis CuO/TiO₂. Berdasarkan pernyataan tersebut, dalam penelitian ini dilakukan uji aktivitas terhadap katalis CuO/TiO₂ untuk jenis prekursor Cu-Nitrat, Cu-Asetat, Cu-Klorida dan Cu-Sulfat pada dua jenis limbah yang berbeda. Pada Gambar 5 bisa dilihat kurva hasil uji aktivitas katalis CuO/TiO₂ dengan jenis prekursor yang berbeda untuk pengolahan dua jenis limbah.



Gambar 5. Pengaruh prekursor Cu dalam 1% CuO/TiO₂ terhadap reduksi Cr(VI) dan degradasi fenol pada sistem terpisah (t=5 jam, pH=2 untuk reduksi Cr(VI) dan pH=7 untuk degradasi fenol, C₀=40 ppm)



Gambar 6. Pengaruh prekursor Cu dalam 1% CuO/TiO₂ terhadap reduksi Cr(VI) dan degradasi fenol pada sistem simultan (t=5 jam, pH=2 untuk reduksi Cr(VI) dan pH=7 untuk degradasi fenol, C₀=40 ppm)

Pada Gambar 5 terlihat bahwa katalis CuO/TiO₂ yang dipreparasi dari prekursor Cu-Asetat dan Cu-Nitrat memiliki aktivitas lebih tinggi dibandingkan katalis CuO/TiO₂ yang dipreparasi dari prekursor Cu-Klorida dan Cu-Sulfat. Hal ini sesuai dengan data karakterisasi XRD yang menyatakan bahwa pada katalis yang berasal dari prekursor Cu-Asetat dan Cu-Nitrat telah terbentuk kristal CuO, sementara untuk Cu-Klorida dan Cu-Sulfat tidak.

Apabila dibandingkan antara Cu-Asetat dengan Cu-Nitrat, katalis yang dipreparasi dari prekursor Cu-Asetat memiliki aktivitas lebih tinggi dibandingkan dengan Cu-Nitrat. Hal ini disebabkan karena pada katalis yang dipreparasi dengan prekursor Cu-Asetat memiliki ukuran kristal CuO lebih kecil dibandingkan ukuran kristal CuO yang dipreparasi dengan prekursor Cu-Nitrat, sehingga luas permukaannya lebih besar dan permukaan TiO₂ yang tertutupi tidak banyak.

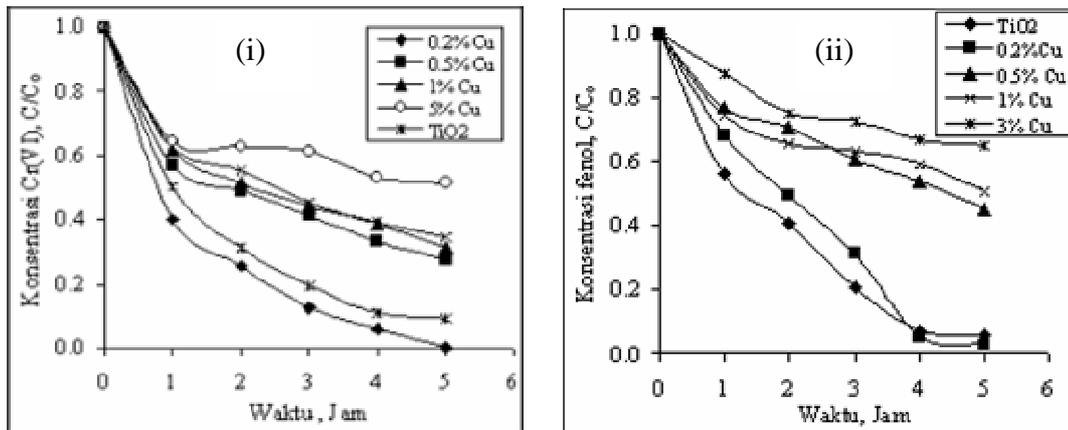
Apabila dikaitkan dengan nilai *band gap* dari data karakterisasi DRS, katalis 1% CuO/TiO₂ yang dipreparasi dari prekursor Cu-Nitrat dan Cu-Asetat memiliki nilai *band gap* yang sama. Hal itu menunjukkan bahwa berdasarkan nilai *band gap*, seharusnya kedua katalis tersebut memiliki aktivitas katalis yang sama. Akan tetapi pada Gambar 5 menunjukkan hasil yang bertentangan. Sehingga dapat disimpulkan ukuran kristal CuO merupakan faktor yang lebih dominan dibandingkan nilai *band gap* dalam mempengaruhi aktivitas katalis. Fenomena yang sama juga terjadi pada pengolahan limbah secara simultan antara limbah Cr(VI) dengan fenol, seperti terlihat pada Gambar 6.

Pengaruh komposisi Cu

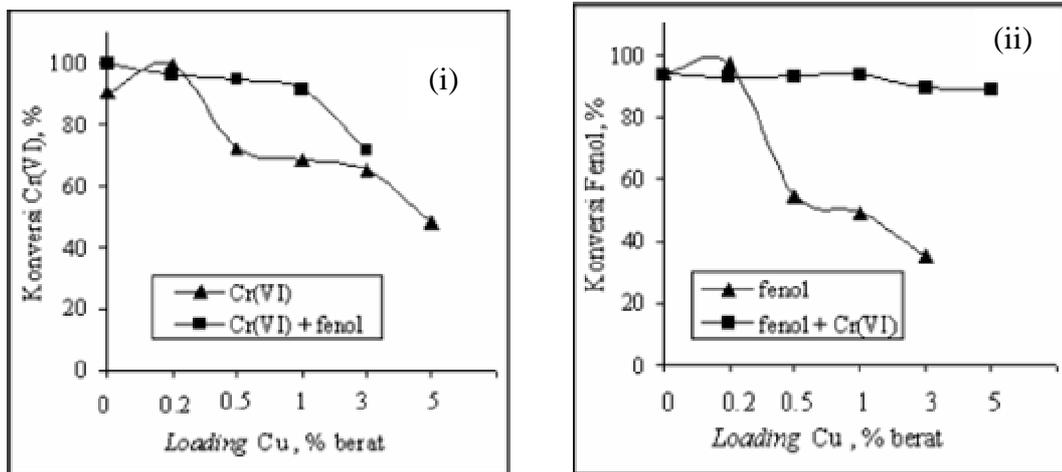
Selain jenis prekursor, yang berpengaruh terhadap aktivitas katalis CuO/TiO₂ adalah komposisi Cu yang ditambahkan pada katalis tersebut. Cu-Asetat sebagai prekursor yang optimal untuk mengolah limbah Cr(VI) dan fenol, baik secara terpisah dan simultan, selanjutnya diuji dengan variasi komposisi Cu. Hasil pengujian dapat dilihat pada Gambar 7.

Dari Gambar 7 dapat dilihat bahwa katalis CuO/TiO₂ dengan komposisi Cu 0,2% memiliki aktivitas optimal dibandingkan katalis lainnya. Semakin meningkat komposisi Cu pada katalis CuO/TiO₂ menyebabkan aktivitasnya semakin menurun. Hal ini disebabkan karena pada katalis CuO/TiO₂ dengan Cu di atas 0,2%, permukaan aktif dari TiO₂ tertutupi oleh kristal CuO sehingga menurunkan aktivitas katalis. Dengan demikian, penambahan dopan CuO yang semula dapat mencegah terjadinya rekombinasi elektron-hole tidak berperan secara optimal, melainkan CuO berfungsi sebagai penghalang terjadinya reaksi reduksi Cr(VI) maupun degradasi fenol. Sebaliknya untuk komposisi Cu 0,2%, kristal CuO berfungsi sebagai dopan sehingga dapat berperan sebagai penangkap elektron yang mencegah terjadinya rekombinasi elektron-hole sehingga meningkatkan aktivitas katalis.

Hal tersebut memberikan hasil yang bertentangan terhadap hasil karakterisasi DRS. Berdasarkan karakterisasi DRS, peningkatan jumlah Cu dapat meningkatkan aktivitas katalis karena energi *band gap* yang dibutuhkan untuk mengeksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi semakin kecil. Maka dapat disimpulkan bahwa *band gap* bukan merupakan faktor dominan yang mempengaruhi aktivitas dari katalis.



Gambar 7. Pengaruh komposisi Cu pada katalis CuO/TiO₂ yang dipreparasi dari prekursor Cu-Asetat terhadap: (i) reduksi Cr(VI) ; (ii) degradasi fenol pada sistem terpisah (pH=2 untuk reduksi Cr(VI) dan pH=7 untuk degradasi fenol, C₀ = 40 ppm)



Gambar 8. Grafik perbandingan pengolahan limbah secara terpisah dan simultan, (i) reduksi Cr(VI); (ii) degradasi fenol (t=5 jam, pH=2, C₀=40 ppm, katalis CuO/TiO₂ dengan prekursor Cu-Asetat)

Fenomena berbeda terjadi pada pengolahan limbah secara simultan, seperti terlihat pada Gambar 8. Penambahan dopan CuO dengan komposisi 0,2% tidak menghasilkan reduksi limbah Cr(VI) maupun degradasi fenol yang optimal. Bahkan untuk degradasi fenol, penambahan CuO dari 0,2-1% tidak memberikan perubahan yang berarti, hal itu dapat disebabkan karena tingkat kesulitan oksidasi dari fenol, karena untuk dapat mengoksidasi fenol perlu ditempuh jalur yang begitu panjang dengan adanya pembentukan intermediet-intermediet dari senyawa fenol.

Apabila dibandingkan antara proses terpisah dengan simultan, terlihat bahwa proses simultan memiliki efisiensi pengolahan limbah yang lebih tinggi. Hal tersebut terjadi karena selain CuO yang berfungsi sebagai *electron trapping* penambahan fenol juga menyebabkan terhambatnya rekombinasi elektron-hole karena fenol berfungsi sebagai *hole scavenger*. Sehingga dalam proses pengolahan limbah

secara simultan terdapat reaksi reduksi-oksidasi yang berjalan secara sinergis.

Kesimpulan

Dari penelitian yang dilakukan didapatkan kesimpulan, antara lain :

1. Peningkatan komposisi Cu (1-5%) pada katalis CuO/TiO₂ yang dipreparasi dari prekursor Cu-Asetat dan Cu-Nitrat memiliki pengaruh signifikan terhadap perubahan spektra absorbansi dan nilai energi *band gap* dari katalis TiO₂. Penggunaan prekursor Cu-Nitrat menyebabkan pergeseran pita absorbansi dari katalis TiO₂ ke arah sinar tampak (398-482 nm) dan menurunkan energi *band gap* (3,20-2,58 eV), sementara prekursor Cu-Asetat menggeser pita absorbansi (398-430 nm) dan menurunkan energi *band gap* (3,20-2,81 eV).
2. Hasil karakterisasi XRD memperlihatkan kristal TiO₂ Degussa P25, yaitu anatase dan rutil, tidak

- berubah signifikan terhadap penambahan dopan CuO. Sementara puncak CuO hanya muncul pada katalis CuO/TiO₂ yang dipreparasi dari prekursor Cu-Nitrat dan Cu-Asetat dengan ukuran kristal CuO dari prekursor Cu-Asetat lebih kecil dibandingkan dari prekursor Cu-Nitrat.
3. Pada proses pengolahan limbah Cr(VI) dan degradasi fenol dengan konsentrasi awal limbah 40 ppm, katalis 0,2% CuO/TiO₂ yang dipreparasi dari prekursor Cu-Asetat merupakan katalis yang memiliki aktivitas optimal. Jumlah Cr(VI) yang berhasil direduksi sebesar 99,67% dan fenol terdegradasi sebesar 97,18%.
 4. Pada proses pengolahan limbah fenol dan Cr(VI) secara simultan katalis TiO₂ Degussa P25 merupakan katalis yang memiliki aktivitas tertinggi. Jumlah Cr(VI) yang direduksi sebesar 100% dan jumlah fenol yang berhasil direduksi sebesar 93,81%.
 5. Secara umum kinerja katalis 0,2% CuO/TiO₂ dari prekursor Cu-Asetat merupakan katalis yang memiliki aktivitas optimal pada proses pengolahan limbah fenol dan Cr(VI), baik secara terpisah maupun simultan.

Ucapan Terima Kasih

Penulis ingin mengucapkan terima kasih kepada RUT 11 sebagai pemberi bantuan dana terhadap berlangsungnya penelitian ini.

Daftar Pustaka

- Angelidis, T. N., Koutlemani, M., Poullos, (1998), "Kinetic Study of the Photocatalytic Recovery of Pt from Aqueous Solution by TiO₂, in A Closed-loop Reactor", *Appl. Catal. B: Environmental*, 16, 347-357.
- Bokhimi, X., dan Novaro, O., (1999), "copper precursor Effect on Reducibility and Titania Phases Concentration of Sol-Gel Cu/TiO₂ Catalyst", *J. Solid State Chem.*, vol.144, 349-353.
- Chiang, K., Amal, R., dan T. Tran, (2002), "Photocatalytic Degradation of Cyanides Using Titanium Dioxide Modified with Copper Oxide", *Adv. in Environ. Res.*, vol.6, 471-485.
- Dingwangchen, Ray, A. K., (1999), "Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂", *Appl. Catal. B: Environmental*, 23:2-3:143-157.
- Khalil, L.B., Mourad, W.E., Rophael, M.W., (1998), "Photocatalytic reduction of environmental pollutant Cr(VI) over some semiconductors under UV/visible light illumination", *Appl. Catal. B: Environmental*, 17:3:267-273.
- Ku, Y., Jung, I., (2001), "Photocatalytic Reduction Of Cr(VI) in Aqueous Solutions By UV Irradiation with the Presence of Titanium Dioxide", *Wat. Res.*, vol. 35, No.1, hal. 135-142.
- Richard, WH., "Copper Compounds", *Encyclopedia of Chemistry*, vol.7, hal. .505-520.
- Slamet; Nasution, H.W.; Purnama, E.; Kosela, S.; Gunlazuardi, J., (2005), "Photocatalytic Reduction of CO₂ on Copper-Doped Titania Catalysts Prepared by Improved-Impregnation Method", *Catal. Commun.*, 6 (5), 313-319.
- Syakur, R., (2002), "Reduksi Limbah Logam Berat Chromium (VI) dengan Fotokatalis Serbuk TiO₂", *Skripsi Sarjana*, Jurusan TGP FTUI, Depok.