

ARTIKEL PENELITIAN DANA SPP/DPP UNAND 2003  
KONTRAK No. 12/LP-UA/SPP-DPP/K/Y/2003  
SPP/DPP 2003

PENANGANAN LIMBAH CAIR LABORATORIUM DENGAN METODE  
FOTOKIMIA; PEMANFAATAN FOTOKATALIS SEMIKONDUKTOR SENG  
OKSIDA (ZnO) DAN SINAR MATAHARI DALAM PROSES DESTRUKSI  
NATRIUM OKSALAT

Oleh : Syukri, MSi.  
Dr. Hermansyah Aziz  
Addinul Kayim

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam



Departemen Pendidikan nasional  
Lembaga Penelitian Universitas Andalas  
Padang, 2003

**Penanganan Limbah Cair Laboratorium dengan Metode Fotokimia:  
Pemanfaatan Fotokatalis Semikonduktor Seng Oksida (ZnO) dan Sinar Matahari  
dalam Proses Destruksi Natrium Oksalat**

**The Treatment of Laboratory Liquid Waste by Photochemical Method;  
The Utilization of ZnO Semiconductor Photocatalyst and Solar Light  
on Sodium Oxalic Destruction**

**ABSTRACT**

The experiment has been done to study the effect of ZnO photocatalyst semiconductor on sodium oxalic destruction by using solar light as photons source. Illumination of suspension that contain mixture of 75 mg of ZnO powder and 50 mL of 0,02 M of sodium oxalic as long as 8 hours cause 41,00 % of sodium oxalic destruction. The kinetic study gave information that the reaction was first order with  $2,58 \times 10^{-5}$  detik<sup>-1</sup> of rate constant and 26866,169 detik of half time.

**ABSTRAK**

Suatu penelitian telah dilakukan untuk mempelajari kemampuan fotokatalis semikonduktor ZnO pada destruksi natrium oksalat dengan menggunakan matahari sebagai sumber foton. Penyinaran terhadap suspensi yang berisi campuran 75 mg ZnO dan 50 mL larutan natrium oksalat 0,02 M selama 8 jam menyebabkan 41,00% natrium oksalat terdestruksi. Dari uji kinetika, reaksi ini orde 1 dengan konstanta laju reaksi rata-rata  $2,58 \times 10^{-5}$  detik<sup>-1</sup> dan waktu paruh 26866,169 detik.

**PENDAHULUAN**

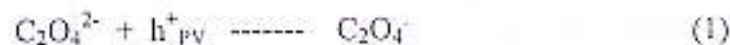
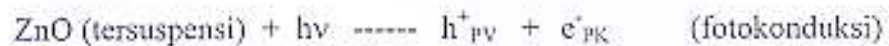
Fotokatalis semikonduktor (dengan fokus utama TiO<sub>2</sub> dan ZnO) merupakan fotokatalis yang berdayaguna tinggi untuk diaplikasikan pada pengolahan limbah, baik limbah cair maupun gas. TiO<sub>2</sub> dianggap sebagai pilihan terbaik yang disusul ZnO. Kedua jenis semikonduktor ini bersifat stabil, relatif murah dan non toksik, serta mudah dipisahkan dari larutannya. Kelemahan ZnO hanya terletak pada ketidakstabilannya pada larutan ber-pH diatas 12, dan ini dapat diatas dengan mengendalikan kondisi reaksi<sup>1</sup>.

Pada penelitian ini, fotokatalis semikonduktor ZnO diaplikasikan untuk mendestruksi natrium oksalat dalam pelarut air dengan menggunakan sinar matahari sebagai sumber foton pengekstiasi. Dasar pemikirannya adalah bahwa natrium oksalat ini sering terdapat pada limbah laboratorium, sebagai hasil reaksi dari asam oksalat dengan natrium hidroksida pada titrasi asam-basa. Senyawa ini sangat stabil sehingga digunakan sebagai standar primer pada dunia titrimetri.



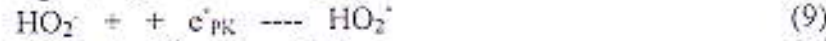
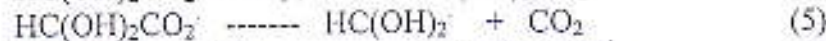
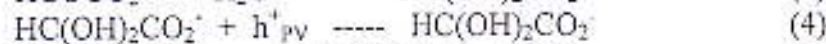
Kestabilan natrium oksalat akan diuji dengan cara mencampurkannya dengan bubuk putih semikonduktor ZnO. Ion oksalat yang terdapat dalam larutan dianggap mampu bertindak sebagai penyumbang elektron (donor/reduktor) untuk menetralsir hole pada

pita valensi ZnO sesaat setelah proses fotokonduksi. Sedangkan oksigen terlarut ditengarai akan bertindak selaku penangkap electron (akseptor/oksidator).

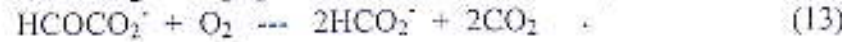
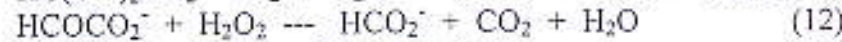


Kedua spesi yang dihasilkan oleh reaksi (1) dan (2) adalah spesi radikal aktif yang dapat bereaksi rantai untuk membentuk produk-produk mineralisasi seperti H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, dan asam-asam mineral lainnya<sup>2</sup>.

Sebagai perbandingan, dapat dilihat pada proses destruksi asam glioksilat yang dikatalisis oleh semikonduktor ZnO yang diterangkan oleh Carraway dkk sebagai berikut<sup>3</sup>:



Selanjutnya terjadi berbagai kemungkinan reaksi, seperti :



## TUJUAN PENELITIAN

Penelitian ini ditujukan untuk mempelajari sampai seberapa persen natrium oksalat dalam pelarut air dapat didestruksi oleh fotokatalis semikonduktor ZnO dengan menggunakan matahari sebagai sumber foton pengekstitasi. Selanjutnya juga untuk menentukan orde dan waktu paruh reaksi tersebut.

## MATERI DAN METODE PENELITIAN

### Materi Penelitian

Fotokatalis semikonduktor disiapkan dalam bentuk bubuk putih. Larutan natrium oksalat disiapkan dengan melarutkan sejumlah tertentu bubuk putih natrium oksalat dalam air sehingga konsentrasinya 0,02 M. Sedangkan asam sulfat pekat dan larutan KMnO<sub>4</sub> disiapkan untuk proses titrasi.

Berbagai peralatan yang dibutuhkan pada penelitian ini terdiri dari alat-alat gelas yang biasa digunakan, bola isap, cawan petri diameter 10 cm, buret, neraca listrik dan pemanas.

## Metode penelitian

### a. *Standarisasi Larutan $KMnO_4$ oleh Larutan Natrium Oksalat 0,02 M*

Penelitian diawali dengan melakukan standarisasi terhadap larutan pentiter  $KMnO_4$ . Untuk itu sebanyak 10 mL larutan natrium oksalat 0,02 M dititrasi dengan larutan  $KMnO_4$ . Jumlah volume (mL)  $KMnO_4$  terpakai dapat digunakan untuk menentukan konsentrasi  $KMnO_4$  itu sendiri.

### b. *Penentuan konsentrasi efektif $ZnO$*

Selanjutnya Disiapkan 7 cawan petri yang masing-masingnya ditambahkan 0, 15, 30, 45, 60, 75 dan 90 mg bubuk putih  $ZnO$  dan 50 mL larutan natrium oksalat 0,02 M. Ketujuh suspensi ini dibiarkan terkena sinar matahari selama 4 jam, dimana penyinaran dimulai jam 8<sup>00</sup> pagi sampai jam 12<sup>00</sup> tengah hari. Karena  $ZnO$  akhirnya mengendap pada dasar cawan petri, maka larutan natrium oksalat hasil penyinaran dapat diambil dengan menggunakan pipet secara hati-hati. Masing-masing larutan ini dititrasi dengan larutan  $KMnO_4$  (yang konsentrasinya telah diketahui dari standarisasi) untuk mendapatkan data pada penambahan (mg) berapa  $ZnO$  paling efektif mengkatalisis.

### c. *Uji efektifitas fotokatalis semikonduktor $ZnO$*

Uji efektifitas dilakukan dengan menyiapkan 3 cawan petri yang masing-masingnya ditambahkan 50 mL larutan natrium oksalat 0,02 M. Cawan petri pertama yang telah berisi 50 mL larutan natrium oksalat 0,02 M ditambahkan sejumlah (X mg)  $ZnO$  dan disinari dengan cahaya matahari selama 8 jam mulai jam 8<sup>00</sup> pagi sampai jam 16<sup>00</sup> sore. Cawan petri kedua yang telah berisi 50 mL natrium oksalat ditambahkan sejumlah (X mg)  $ZnO$  dan diletakkan ditempat gelap selama 8 jam, bersamaan waktunya dengan perlakuan pertama. 9Cawan petri ketiga yang telah berisi 50 mL larutan natrium oksalat 0,02 M dibiarkan terkena sinar matahari selama 8 jam, juga bersamaan waktunya dengan perlakuan pertama.

Selesai penyinaran, larutan pada cawan petri pertama dan kedua dipisahkan dari  $ZnO$  dengan cara memipetnya hati-hati setelah terlebih dahulu dilakukan koreksi kesalahan akibat penguapan (menambahkan air sesuai jumlah yang menguap) dan selanjutnya dititrasi dengan  $KMnO_4$  untuk mengetahui jumlah ion oksalat yang terdestruksi. Sementara pada larutan pada cawan petri ketiga, selesai koreksi kesalahan akibat penguapan, langsung siap untuk dititrasi dengan  $KMnO_4$ .

### d. *Uji kinetika*

Uji kinetika dilakukan dengan cara menyediakan 8 buah cawan petri yang kedalam masing-masingnya ditambahkan 50 mL larutan natrium oksalat 0,02 M dan 75 mg  $ZnO$ . Selanjutnya dilakukan variasi waktu penyinaran yang dimulai pada jam 8<sup>00</sup> pagi sampai berakhir pada jam 16<sup>00</sup> sore . Adapun variasinya adalah ,2,3,4,5,6,7 dan 8 jam penyinaran. Selesai setiap penyinaran, larutan pada masing-masing cawan petri dipisahkan dengan cara memipet hati-hati dan selanjutnya dititrasi dengan larutan  $KMnO_4$  untuk mengetahui jumlah ion oksalat yang hilang.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### a. Standarisasi Larutan $KMnO_4$ oleh Larutan Natrium Oksalat 0,02 M

Dari 3 kali titrasi terhadap 10 mL larutan natrium oksalat 0,02 M, dihabiskan rata-rata 2,80 mL larutan  $KMnO_4$  sehingga ;

$$M_{KMnO_4} = \frac{(10 \text{ mL} \times 0,02 \text{ M} \times 2 \text{ ekivalen})Na_2C_2O_4}{(2,80 \text{ mL} \times 5 \text{ ekivalen})KMnO_4}$$

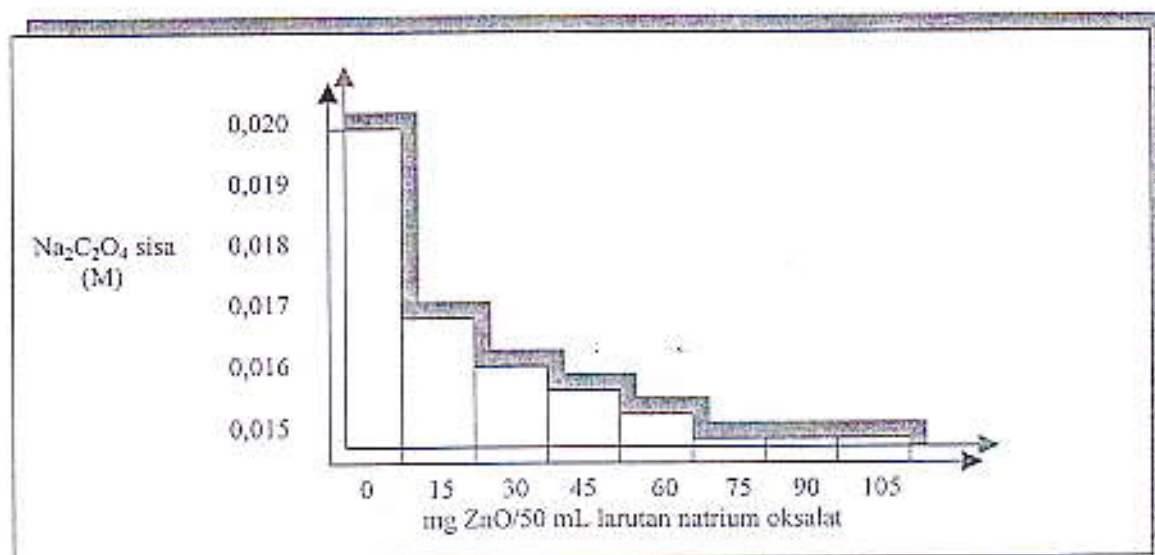
$$M_{KMnO_4} = 0,0286 \text{ M}$$

### b. Penentuan konsentrasi efektif $ZnO$

Dari hasil titrasi terhadap larutan hasil penyinaran didapatkan data seperti tercantum pada Tabel 1. Diamati bahwa pada konsentrasi 75 mg  $ZnO$  per 50 mL larutan natrium oksalat 0,02 M didapatkan nilai yang paling efektif dimana penambahan sejumlah (mg)  $ZnO$  selanjutnya tidak lagi meningkatkan kinerja fotokatalis tersebut.

Tabel 1. Data hasil titrasi larutan natrium oksalat hasil penyinaran yang dibantu oleh fotokatalis semikonduktor  $ZnO$  (bervariasi) untuk menentukan konsentrasi efektif  $ZnO$

Jumlah $ZnO$ (mg) 50 mL $Na_2C_2O_4$ 0,02 M	rata-rata $KMnO_4$ terpakai pada titrasi (mL)	$Na_2C_2O_4$ sisa (M)
0	2,80	0,0200
15	2,35	0,0168
30	2,25	0,0161
45	2,20	0,0157
60	2,15	0,0154
75	2,10	0,0150
90	2,10	0,0150
105	2,10	0,0150



Gambar 1. Hubungan antara jumlah  $ZnO$  (mg) dengan kemampuannya mengkatalis proses destruksi 50 mL larutan natrium oksalat 0,02 M dengan matahari sebagai sumber foton serta penyinaran selama 4 jam.

Dibawah 75 mg ZnO/50 mL larutan natrium oksalat 0,02 M, belum dicapai kondisi yang terbaik. Hal ini dikarenakan belum semua permukaan partikel fotokatalis ZnO yang terdistribusi pada larutan (suspensi) terpakai untuk mengkatalisis. Diatas jumlah ini, kemampuan ZnO tidak mengalami peningkatan lagi karena permukaan ZnO telah mengalami kejenuhan. Ini diterangkan oleh Atkins, bahwa proses adsorpsi-desorpsi pada permukaan katalis pada katalis jenis heterogen memegang peranan sangat penting pada kinerjanya sebagai katalis<sup>4</sup>.

#### c. Uji efektifitas fotokatalis semikonduktor ZnO

Dari hasil titrasi terhadap ketiga larutan natrium oksalat 0,02 M yang diperlakukan berbeda, didapatkan data seperti tercantum pada Tabel 2. Dibandingkan penelitian terdahulu, dimana 50 mL air gambut difotokatalisis dengan ZnO dibawah sinar matahari selama 3,5 jam dan menghasilkan destruksi 100%<sup>3</sup>, maka pada penelitian ini ZnO menunjukkan kinerja yang tidak begitu tinggi terhadap natrium oksalat. Karena selama 8 jam penyinaran, natrium oksalat yang mampu didestruksi hanya 41%. ZnO juga tidak menunjukkan kinerja sama sekali terhadap natrium oksalat bila sinar matahari dihalangi. Ini berhubungan dengan kestabilan natrium oksalat sebagai suatu standar primer dalam dunia titrimetri. Dapat juga diamati bahwa natrium oksalat sangat stabil terhadap penyinaran, meskipun lama penyinaran mencapai 8 jam.

Tabel 1. Data hasil titrasi larutan natrium oksalat hasil penyinaran yang dibantu oleh fotokatalis semikonduktor ZnO untuk menguji efektifitas ZnO

No	Perlakuan	rata-rata KMnO <sub>4</sub> terpakai pada titrasi (mL)	Destruksi Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (%)
1	ZnO + Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,02 M + hv	1,65	41,00
2	ZnO + Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,02 M	2,80	0,00
3	Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,02 M + hv	2,80	0,00

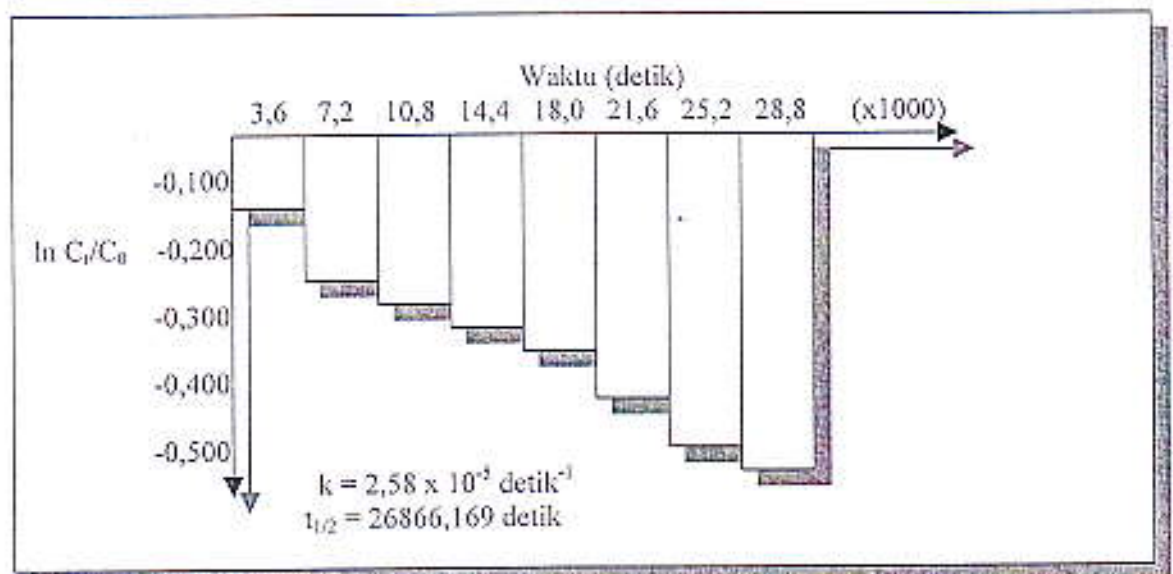
#### d. Uji kinetika

Dengan memvariasikan waktu penyinaran, diperoleh data seperti yang tertera pada Tabel 3 dan Gambar 2, dimana reaksi ini bisa dianggap berorde satu (sesuai keterangan dari Tony Bird) karena setelah dicek dengan persamaan orde 1, nilai konstanta lajunya hampir berdekatan yaitu  $2,58 \times 10^{-5}$ . Sementara bila diuji dengan persamaan orde nol, nilai konstanta lajunya sangat beragam dan tidak sama satu sama lain. Kemudian untuk menentukan waktu paruh, dapat dilakukan dengan memasukkan nilai-nilai kepersamaan matematik orde satu sebagai berikut :

$$\begin{aligned} \ln C_t/C_0 &= -kt \\ \text{pada saat } C_t &= 0,5 C_0 \text{ maka} \\ \ln 0,5 &= -2,58 \times 10^{-5} \text{ detik}^{-1} t_{1/2} \\ t_{1/2} &= 26866,169 \text{ detik} = 7,46 \text{ jam} \end{aligned}$$

Tabel 1. Data hasil titrasi larutan natrium oksalat hasil penyinaran yang dibantu oleh fotokatalis semikonduktor ZnO untuk uji kinetika reaksi fotodestruksi na-oksalat

Waktu (detik)	rata-rata KMnO <sub>4</sub> terpakai pada titrasi (mL)	Natrium Oksalat sisa (M)	ln C <sub>t</sub> /C <sub>0</sub>
0	2,80	0,0200	
3600	2,40	0,0172	-0,1508
7200	2,15	0,0154	-0,2614
10800	2,10	0,0150	-0,2877
14400	2,00	0,0143	-0,3355
18000	1,95	0,0139	-0,3638
21600	1,80	0,0129	-0,4385
25200	1,70	0,0122	-0,4942
28800	1,65	0,0118	-0,5276



Gambar 2. Hubungan antara variasi waktu penyinaran dengan ln C<sub>t</sub>/C<sub>0</sub> pada uji kinetika untuk menentukan nilai konstanta laju reaksi dan waktu paruh

#### KESIMPULAN

Fotokatalis semikonduktor ZnO menunjukkan kinerja yang tidak terlalu tinggi pada proses destruksi natrium oksalat (dalam pelarut air) dibawah penyinaran dengan sinar matahari. Dimana penyinaran dengan sinar matahari terhadap suspensi yang terdiri dari campuran 75 mg bubuk putih ZnO dan 50 ml larutan natrium oksalat 0,02 M selama 8 jam menghasilkan destruksi hanya 41,00 %. Sementara dari hasil uji kinetika, reaksi ini adalah orde satu dengan nilai konstanta laju dan waktu paruh masing-masing adalah  $2,58 \times 10^{-5} \text{ detik}^{-1}$  dan 26866,169 detik (7,46 jam).

## DAFTAR PUSTAKA

1. Wong, C.S., A. Linsebigler, G. Lu., J. Fan., and J.T. Yates, 1995. Photooxidation of  $\text{CH}_3\text{Cl}$  on  $\text{TiO}_2$  (110) Single crystal and Powdered  $\text{TiO}_2$  Surfaces. *J. Phys. Chem.*, 99.1.335
2. Adamson, A.W. 1990. *Physical Chemistry of Surfaces*. John Willey and Sons. New York, p. 730 – 731.
3. Hoffman, M.R., S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahneman. 1995. Environmental Application of semiconductors Photocatalysts. *Chem. Review*, 95. 1. P. 71-74, 85-87.
4. Atkins, Kimia Fisik untuk Universitas, UI Press, 1994
5. Syukri dan Admin Alif, 2003, Penjernihan air dengan metode fotokimia, *J. Kimia Andalas*. Vol. 9 No. 2, hal. 67-72