

APLIKASI FOTOKATALIS TiO₂-RESIN PADA FOTOREDUKSI ION Cu²⁺**Rosyid Ridho**¹ Universitas PGRI Banyuwangi.

*E-mail: rosyidridho@gmail.com

ABSTRAK

Pada penelitian ini telah dilakukan proses fotoreduksi yang dilakukan dengan sistem *batch*, dan dalam tahap ini juga dipelajari pengaruh massa fotokatalis TiO₂-Resin, Pengaruh penyinaran, dan Pengaruh Ion CN terhadap fotoreduksi Ion Cu²⁺. Kenaikan massa fotokatalis (5–20 mg) memberikan efektivitas fotoreduksi ion Cu(II) yang semakin besar, namun untuk massa yang lebih tinggi lagi (30-40 mg) dapat menurunkan efektivitas. Penggunaan fotokatalis TiO₂-Resin memberikan hasil fotoreduksi ion Cu(II) yang lebih tinggi (77,6%) dibandingkan dengan tanpa menggunakan fotokatalis (38,98%). Penyinaran memberikan pengaruh yang signifikan pada fotoreduksi ion Cu(II) dibandingkan tanpa penyinaran. Sedangkan adanya ion CN akan menghambat proses fotoreduksi ion Cu(II).

Kata kunci : fotokatalis TiO₂-resin, fotoreduksi, ion Cu(II).

I.1 Latar Belakang

Ion tembaga (Cu) dapat masuk ke dalam lingkungan biasanya berasal dari limbah berbagai industri seperti pembuangan galangan kapal, pengolahan kayu, alat-alat listrik, buangan limbah rumah tangga, maupun elektroplating. Jika buangan air limbah tersebut dibuang tanpa mengalami proses pengolahan limbah yang tepat maka dapat menyebabkan terjadinya pencemaran lingkungan (Palar, 1994).

Tembaga pada konsentrasi rendah berperan dalam pembentukan enzim oksidatif dan pembentukan kompleks Cu-protein yang dibutuhkan

untuk pembentukan hemoglobin, kolagen, pembuluh darah dan myelin otak. Sehingga bila tubuh kekurangan tembaga dapat menghasilkan anemia. Namun konsentrasi ion Cu yang relatif tinggi dapat membahayakan kesehatan manusia dan dampaknya baru terlihat setelah beberapa tahun. Hal ini dikarenakan Cu dapat terikat pada membran sel sehingga dapat menghalangi proses pertukaran pada dinding sel. (Manahan, 2000).

Mengingat akan bahaya yang ditimbulkan oleh Cu, maka konsentrasi maksimal yang diperbolehkan dalam limbah cair relatif rendah. Berdasarkan

Keputusan Menteri Negara Lingkungan Kependudukan dan Lingkungan Hidup No. 03 / MENKLH / II / 1991 tentang pedoman penetapan baku mutu lingkungan ditetapkan bahwa baku mutu limbah logam Cu dalam perairan maksimal 1 mg/L (Anonim, 1991).

Suatu industri selain membuang air limbah yang mengandung ion Cu(II) juga dapat mengandung ion sianida (CN^-). Limbah industri yang semacam itu antara lain elektroplating, industri plastik, kimia organik, nilon, dan cat. Selain itu, di lingkungan perairan ion Cu(II) dan ion sianida dapat berada bersama-sama dari sumber limbah yang berbeda. Ion Cu(II) dan ion sianida di dalam air dapat bereaksi membentuk senyawa kompleks yang stabil (Palar, 1994).

Mengingat bahaya yang ditimbulkan oleh ion Cu(II) dan ion sianida maka diperlukan metode yang efektif untuk menurunkan konsentrasi atau menghilangkan ion logam berat tersebut atau bahkan merubahnya menjadi senyawa yang tidak berbahaya. Penurunan konsentrasi Cu telah banyak dilakukan adalah dengan metode adsorpsi, bioadsorpsi, dan fotoreduksi.

Untuk menurunkan kadar konsentrasi Cu adalah dilakukan dengan metode adsorpsi yang menggunakan adsorben seperti silika gel (Ratna, 2004), zeolit (Tawa, 2001), dan asam humat (Sundari, 2005).. Walaupun metode ini sederhana dan murah namun bila adsorben yang digunakan telah jenuh oleh ion logam maka adsorben akan menjadi limbah baru berupa limbah padat. Metode lain yang telah digunakan adalah bioadsorpsi yaitu adsorpsi dengan menggunakan mikroorganisme *Saccaromyces Cerevisiae* sebagai bioadsorben. Pada metode ini dapat menurunkan konsentrasi tembaga secara signifikan, akan tetapi penanganannya sulit dan mahal. Selain kedua metode tersebut, telah dilakukan terobosan baru dalam teknologi lingkungan berupa metode yang efektif yaitu fotoreduksi terkatalisis. Fotoreduksi terkatalisis adalah reaksi reduksi yang terjadi oleh adanya cahaya ultraviolet yang dipercepat oleh katalis yang berupa semikonduktor seperti TiO_2 . Fotokatalis TiO_2 paling banyak digunakan untuk aplikasi lingkungan karena memiliki aktivitas yang tinggi, stabil terhadap penyinaran, murah, dan tidak berbahaya. Metode fotoreduksi hanya diperlukan

cahaya dan katalis berupa oksida logam. Sehingga metode ini merupakan salah satu metode alternatif yang dapat digunakan didalam aplikasi lingkungan serta murah dan aman.

Fotoreduksi ion Cu(II) terkatalisis TiO₂ telah banyak dikaji dalam rangka penghilangan ion logam tersebut, Namun demikian fotoreduksi ion Cu(II) terkatalisis TiO₂-Resin belum banyak dilaporkan. Mengingat luas permukaan TiO₂-Resin lebih besar dari TiO₂ sehingga elektron yang dihasilkan juga semakin banyak yang mengakibatkan efektifitas fotoreduksi akan semakin basar dandingkan TiO₂ biasa.oleh karena itu maka perlu dilakukan penelitian yang mempelajari pengaruh TiO₂-Resin terhadap fotoreduksi ion Cu(II).

II. METODE PENELITIAN

II.1.1 Alat-alat Penelitian

Alat Penelitian terdiri dari: Peralatan Gelas Laboratorium, Satu set timbangan analitik, Satu set alat pengaduk magnet (hot plate stirrer) dan pengaduk magnet, Satu set reaktor tertutup dilengkapi lampu UV tipe Black Light Blue (BLB) 10 watt 220 volt.

II.1.2 Bahan-Bahan Penelitian

Bahan Penelitian terdiri dari :Kristal CuSO₄.5H₂O (Merck), Kristal KCN (Merck), Titanium (IV) Isopropoksida (Merck), Resin Polistirene Sulfonat, larutan HCl 37% ($\rho = 1,19$ g/mL, Mr =36,46) buatan Merck, Kristal NaOH (Merck), kertas saring Whatman 42 *ashless circles 110 mm*, Akuades

II.2. Prosedur Penelitian

II.2.1 Pembuatan larutan-larutan yang digunakan

Pada penelitian ini digunakan berbagai larutan, antara lain larutan induk Cu(II) 80 ppm, larutan KCN 127,96 ppm, larutan KCl 0,2 M, larutan HCl 0,2 M, larutan Na₂HPO₄ 0,2 M, larutan C₆H₈O₇ 0,1 M, larutan Na₂B₄O₇ 0,025 M dan larutan induk NaCl 1 M.

Larutan induk Cu(II) 80 ppm dibuat dengan melarutkan 0,157166 gram CuSO₄.5H₂O(Mr= 249,5) dalam akuabides sehingga volume larutan menjadi 500 mL. Untuk membuat larutan KCN 127,96 ppm, sebanyak 0,3199 gram KCN(Mr = 65) diencerkan dengan akuabides dalam labu ukur 50 mL sampai tanda batas. Kemudian

diambil 4 mL larutan ini untuk diencerkan hingga menjadi 200 mL.

II.2.2 Variasi massa Fotokatalis TiO₂-Resin pada Proses fotoreduksi ion Cu(II)

Proses fotoreduksi ion Cu(II) dengan penambahan variasi Fotokatalis TiO₂-Resin dilakukan dengan sistem *batch* dalam reaktor yang dilengkapi lampu ultraviolet dan plat pengaduk magnet. Pada penelitian ini telah dipelajari pengaruh variasi penambahan massa fotokatalis terhadap proses fotoreduksi ion Cu(II)

Untuk mempelajari pengaruh penambahan massa fotokatalis terhadap proses fotoreduksi ion Cu(II) dilakukan dengan menambahkan 0, 5, 10, 20, 30, dan 40 mg TiO₂-Resin ke dalam 50 mL larutan Cu 10 ppm. Selanjutnya ke enam larutan tersebut ditutup rapat dengan plastik transparan dan dimasukkan ke dalam reaktor, kemudian disinari dengan lampu ultraviolet yang disertai dengan pengadukan selama 24 jam.

Setelah langkah-langkah selesai, percobaan dilanjutkan dengan penyaringan endapan (fotokatalis) dengan kertas saring Whatman 42.

Filtrat yang diperoleh dicuci dengan akuabides hingga volume 75 mL dan dianalisis dengan AAS untuk menentukan konsentrasi Cu(II) yang tidak tereduksi. Konsentrasi Cu(II) yang tidak tereduksi ditentukan dengan kurva standar. Kurva standar dibuat dari satu seri larutan standar Cu dengan konsentrasi 2, 4, 6, 8 dan 10 ppm melalui pengenceran larutan induk. Konsentrasi Cu(II) yang tereduksi dapat dihitung berdasarkan selisih antara massa awal Cu(II) dan massa Cu(II) dalam filtrat yang tidak tereduksi.

II.2.3 Pengaruh Cahaya pada Proses fotoreduksi ion Cu(II)

Percobaan ini dilakukan dengan menambahkan massa fotokatalis optimum pada percobaan diatas kedalam 50 mL Larutan Cu²⁺ 10 ppm yang disinari dengan lampu UV ($Cu^{2+} + h\nu + TiO_2$) dan yang tidak disinari lampu UV

II.2.4 Pengaruh ion CN pada Proses fotoreduksi ion Cu(II)

Campuran larutan yang mengandung larutan Cu²⁺ 10 ppm dan larutan KCN pada perbandingan mol 1:4 sebanyak 50 mL dengan penambahan

massa fotokatalis optimum yang disinari dengan lampu UV atau (Cu^{2+} , ion sianida (CN^-) + $h\nu$ + TiO_2).

Campuran larutan yang mengandung larutan Cu^{2+} 10 ppm dan larutan KCN pada perbandingan mol 1:4 sebanyak 50 mL dengan penambahan 20 mg fotokatalis TiO_2 -resin tanpa disinari lampu UV (Cu^{2+} , ion sianida (CN^-) + gelap + TiO_2).

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada bab ini dipaparkan pembahasan hasil penelitian yang terdiri dari pengaruh penambahan massa fotokatalis TiO_2 -Resin, pengaruh cahaya dan pengaruh adanya Ion sianida pada proses fotoreduksi Ion Cu (II).

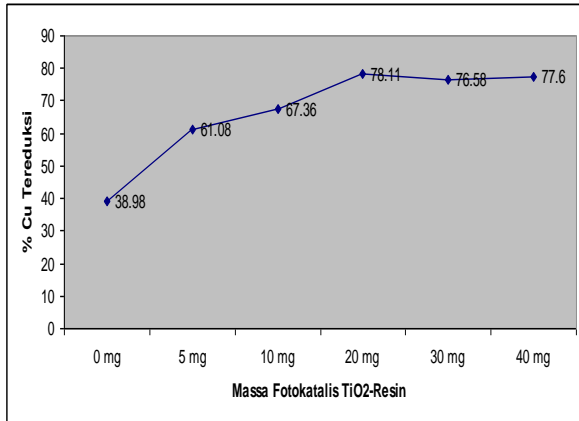
Proses fotoreduksi ion Cu(II) dilakukan dengan cara menyinari suspensi yang terdiri dari larutan ion Cu(II) dan fotokatalis TiO_2 -Resin dengan lampu UV di dalam suatu reaktor tertutup selama waktu kontak tertentu, baik tanpa maupun dengan penambahan ion sianida. Lampu UV yang digunakan memiliki panjang gelombang antara 340-390 nm yang berfungsi sebagai sumber radiasi foton ($h\nu$) sehingga reaksi fotoreduksi dapat terjadi. Agar interaksi antara larutan dengan padatan katalis

berlangsung maksimal, juga dilakukan pengadukan terhadap suspensi dengan plat pengaduk magnet. Dengan pengadukan, semua reaktan diharapkan dapat bercampur dengan rata pada setiap bagian suspensi, sehingga reaksi lebih efektif.

Efektivitas fotoreduksi dinyatakan dengan % ion Cu(II) yang tereduksi, yang ditentukan berdasarkan selisih antara konsentrasi ion Cu(II) awal dan konsentrasi ion Cu(II) sisa. Konsentrasi ion Cu(II) yang tidak tereduksi dianalisis dengan metode Spektrofotometri Serapan Atom (SSA).

III.1 Pengaruh Massa Fotokatalis TiO_2 -Resin Terhadap Efektivitas Fotoreduksi Ion Cu(II)

Untuk mempelajari pengaruh penambahan massa fotokatalis TiO_2 -Resin terhadap efektivitas fotoreduksi ion Cu(II) telah dilakukan dengan menambahkan 0, 5, 10, 20, 30, dan 40 mg TiO_2 -Resin ke dalam 50 mL larutan Cu 10 ppm yang kemudian di uji dengan menggunakan AAS. Dari hasil pengujian diperoleh data Seperti yang disajikan pada Gambar III.1



Gambar III.1. Pengaruh massa TiO₂-Resin terhadap efektifitas Fotoreduksi Ion Cu

Gambar III.1 memperlihatkan secara umum bahwa kenaikan massa fotokatalis TiO₂-resin yang digunakan, dapat meningkatkan jumlah ion Cu(II) yang tereduksi dari 38,98-78,11 %, akan tetapi penambahan fotokatalis TiO₂-resin yang lebih besar lagi menyebabkan penurunan ion Cu(II) yang tereduksi yaitu menjadi 77,6%.

Kenaikan massa TiO₂-resin dapat meningkatkan jumlah elektron yang disediakan, sehingga dapat meningkatkan reduksi Cu²⁺ menjadi Cu⁰. Akan tetapi penggunaan TiO₂-resin dalam jumlah yang semakin besar menyebabkan penurunan persen ion Cu(II) yang tereduksi. Serbuk TiO₂-resin dengan massa yang besar lebih mudah mengalami penggumpalan dalam suspensi. Hal ini menyebabkan luas permukaan aktif pada fotokatalis

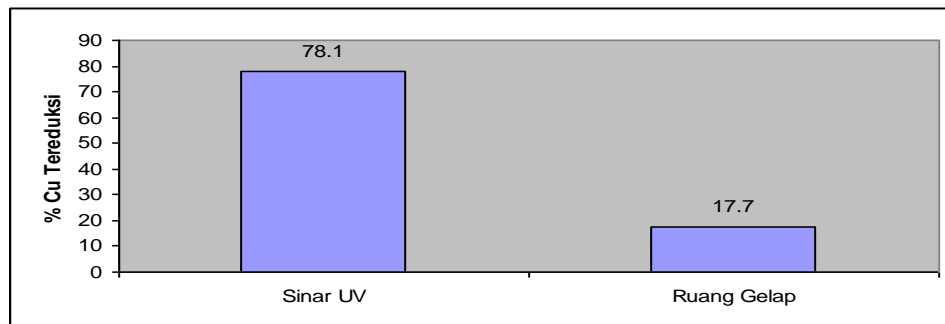
semakin kecil sehingga efektivitas ion Cu(II) yang tereduksi dapat mengalami penurunan (Hoffman *et al*, 1995). Selain itu, dengan bertambah banyaknya fotokatalis yang digunakan dapat mengakibatkan kekeruhan pada larutan. Hal ini dapat menghalangi sinar UV yang masuk ke dalam sistem reaksi yang berakibat pada berkurangnya elektron yang dihasilkan dari fotokatalis, sehingga efektivitas fotoreduksi mengalami penurunan. Jadi jelas dengan semakin banyaknya fotokatalis yang ditambahkan tidak selalu berbanding lurus dengan efektivitas fotoreduksi. Hasil optimum ditunjukkan massa jumlah fotokatalis TiO₂-resin sebanyak 20 mg. Hasil ini disajikan sebagai dasar untuk proses fotoreduksi selanjutnya.

Sedangkan proses fotoreduksi tanpa penambahan fotokatalis akan menghasilkan efektifitas fotoreduksi yang cukup rendah yaitu 38,9 % dibandingkan dengan yang menggunakan fotokatalis. Pengurangan Ion Cu(II) selama penyinaran tanpa adanya fotokatalis TiO₂-Resin terjadi oleh adanya reaksi ion Hg(II) oleh elektron yang dihasilkan oleh peruraian molekul H₂O setelah menyerap UV atau Energi Foton. Reaksi penyerapan cahaya

oleh H₂O selain menghasilkan elektron juga menghasilkan radikal Hidroksida dan h⁺, yang disebut reaksi fotolisis (Burrows, dkk, 1998). Reaksi ini berjalan lambat karena proses pelepasan elektron oleh molekul air relatif sulit, sehingga efektifitas fotoreduksi menjadi rendah.

III.2 Pengaruh Radiasi Sinar UV Terhadap Efektivitas Fotoreduksi Ion Cu(II) Terkatalisis TiO₂-Resin

Pengaruh adanya penyinaran dengan sinar UV terhadap efektivitas fotoreduksi ion Cu(II) terkatalisis TiO₂-Resin dipelajari dengan cara melakukan proses terhadap campuran yang terdiri dari 50 ml larutan Cu(II) 10 ppm, 20 mg TiO₂-Resin dengan penyinaran selama 24 jam, dan sebagai pembandingnya dilakukan juga proses pengadukan terhadap campuran yang sama namun tanpa adanya penyinaran. Hasil kajian tersebut disajikan pada Gambar III.2



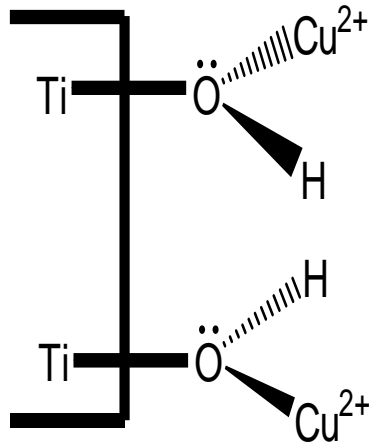
Gambar III.2 Pengaruh penyinaran terhadap efektivitas fotoreduksi ion Cu(II) terkatalisis TiO₂-Resin.

Secara umum proses fotoreduksi ion Cu(II) terkatalisis TiO₂-Resin biasanya diawali oleh adsorpsi Cu(II) pada permukaan TiO₂-Resin yang terdispersi di dalam larutan (Chen dan Ray, 2001). Gambar III.2 memperlihatkan bahwa pada proses tanpa penyinaran dapat terjadi penurunan konsentrasi ion Cu(II) dalam

larutan sebesar 17,7 %, sedangkan dengan adanya penyinaran penurunan konsentrasi dapat mencapai 78,1%. Penurunan konsentrasi ion Cu(II) pada proses tanpa penyinaran ini dikarenakan terjadinya proses adsorpsi ion Cu(II) pada permukaan TiO₂-Resin. Adsorpsi ion Cu(II) pada permukaan TiO₂-Resin dapat berlangsung melalui pembentukan

komplek antara ion Cu(II) dengan pasangan elektron bebas pada atom oksigen pada permukaan $>\text{TiOH}$. Interaksi tersebut dapat digambarkan oleh Gambar III.3. Sementara itu, penurunan konsentrasi ion Cu(II) yang

lebih besar dengan adanya penyinaran ini karena terjadinya proses fotoreduksi yang diawali dengan proses adsorpsi. Fotoreduksi terjadi oleh elektron yang berasal dari air dan fotokatalis TiO_2 -Resin setelah menyerap sinar UV.

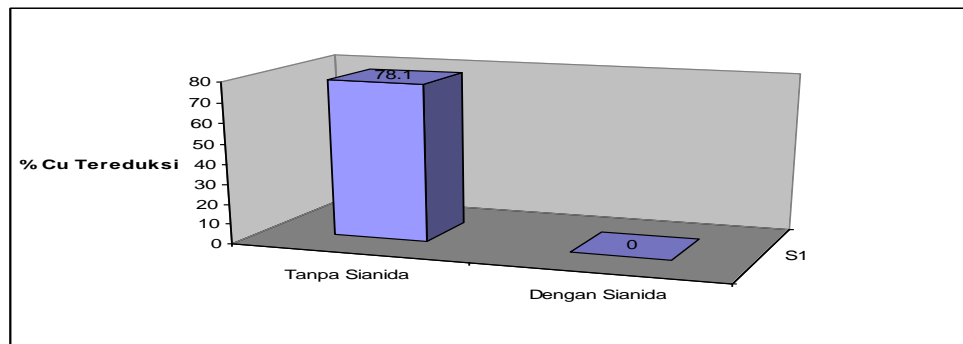


Gambar III.3 Interaksi ion Cu(II) pada permukaan TiO_2 -Resin (Barakat, 2005)

III.3 Pengaruh Ion Sianida (CN^-) terhadap Efektivitas Fotoreduksi ion Cu(II) Terkatalisis TiO_2 -Resin

Pengaruh penambahan ion sianida dipelajari terhadap efektivitas fotoreduksi ion Cu(II) terkatalisis TiO_2 -Resin, mengingat kedua ion tersebut dapat ditemukan bersama-sama baik yang berasal dari sumber limbah yang sama atau sumber limbah yang berbeda. Pengaruh tersebut dipelajari dengan cara melakukan fotoreduksi selama 24 jam terhadap campuran yang terdiri dari 50

ml larutan Cu(II) 10 ppm dengan 20 mg fotokatalis TiO_2 -Resin, dan terhadap larutan Cu(II) dan 20 mg TiO_2 -Resin yang ditambah dengan sianida sedemikian rupa sehingga perbandingan mol Cu/CN sebesar 1:4. Hasil pengujian ini ditunjukkan oleh Gambar III.4



Gambar III.4 Pengaruh ion sianida (CN^-) terhadap efektivitas fotoreduksi ion Cu(II) terkatalisis TiO_2 -Resin.

Pada Gambar III.4 memperlihatkan bahwa tanpa adanya sianida, fotoreduksi ion Cu(II) dapat berlangsung efektif yaitu mencapai 78,1%. Namun keberadaan ion sianida dengan rasio mol 4:1 terhadap mol ion Cu(II) menyebabkan fotoreduksi tidak terjadi sama sekali yaitu 0%. Fenomena ini dapat dijelaskan berdasarkan sifat reaksi ion Cu(II) dengan ion sianida maupun sifat oksidasi ion sianida. Ion Cu(II) dan ion sianida bereaksi membentuk berbagai senyawa baik berupa endapan maupun senyawa kompleks yang larut, tergantung pada perbandingan mol antara ion Cu(II) dengan ion sianida (Barakat, 2005).

Dengan penambahan ion sianida dengan jumlah mol 4 kali lebih besar dari mol Cu(II) atau rasio Cu/CN 1:4

akan terbentuk senyawa kompleks $[\text{Cu(CN)}_4]^{3-}$ yang stabil dengan harga tetapan ketidakstabilan (K_{inst}) sebesar $1,0 \times 10^{-28}$ (Petrucci,1998). Selain itu, senyawa kompleks $[\text{Cu(CN)}_4]^{3-}$ yang terbentuk tidak dapat mengalami reaksi reduksi karena mempunyai potensial reduksi bernilai negatif, yaitu - 1,291 volt (Sobral,2002). Jadi jelas tidak terjadinya fotoreduksi ion Cu(II) terkatalisis TiO_2 -Resin ini antara lain disebabkan oleh pembentukan senyawa kompleks tersebut.

Tidak terjadinya fotoreduksi juga dimungkinkan karena tidak berlangsungnya adsorpsi kompleks $[\text{Cu(CN)}_4]^{3-}$ pada permukaan TiO_2 -Resin, adsorpsi tidak terjadi karena baik senyawa kompleks tersebut maupun permukaan TiO_2 -Resin bermuatan

negatif. Seperti yang telah dikemukakan sebelumnya bahwa proses fotoreduksi ion Cu(II) terkatalisis TiO₂-Resin selalu diawali dengan adsorpsi ion Cu(II) pada permukaan fotokatalis TiO₂-Resin. Jadi jika adsorpsi tidak terjadi maka fotoreduksi tidak berlangsung.

IV. Kesimpulan

1. Kenaikan massa fotokatalis sampai nilai tertentu dapat meningkatkan efektivitas fotoreduksi ion Cu(II), namun untuk kadar dan massa yang lebih tinggi menyebabkan penurunan efektivitas fotoreduksi ion Cu(II).
2. Penyinaran mempunyai pengaruh yang signifikan terhadap proses fotoreduksi Ion Cu(II)
3. Penambahan ion sianida (CN⁻) menyebabkan fotoreduksi ion Cu(II) yang terkatalisis TiO₂ berlangsung kurang efektif dan terhenti sama sekali.

DAFTAR PUSTAKA

- Anonim, 1991, *Keputusan Menteri Negara Kependudukan dan Lingkungan Hidup*, No. Kep. 03/KEPMENLH/II/1991
Tentang Pedoman Penetapan Baku Mutu Limbah Cair, Sekretariat Menteri Negara KLH, Jakarta
- Barakat, 2005, Effect of Cobalt Doping on the phase transformation of TiO₂ Particle, *Journal nanoscience nano technology*, 759-65
- Hoffman, M.R. , Martin, S.T. , Choi, W. And Bahremann, D.W., 1995, Environmental Application of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.*, 95, 69.
- Manahan, 2000, *Environmental Chemistry*, 7 ed, CRC-Press. LCC
- Palar, H. 1994. *Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat*. PT Rineka. Jakarta
- Petrucci, R.H., Hartwood, W.S 1999. *Química General*. 7a Edición. PrenticePrentice may Iberia, Madrid, Umland, J. B., Bellama, J.M. Química General. 3a Edición. International Thomson Editores, S.A.
- Ratna, H. Yang, P. H. Holloway and B. B, 2004, Photoluminescent and electroluminescent properties of Mn-doped ZnS nanocrystals, *J. Appl. Phys*, 93, 586

- Sulastri, 2007, Pengaruh Perendaman tanah diatome dengan berbagai asam dengan efisiensi penyerapan ion logam berat Kromium (III), Proceeding Seminar Nasional Kimia UNY, ISBN:978-979-98063-14
- Sundari, Rahmanto, W.H, Sri Juari S, dan Sri Sudiono. 2006. A New Type of Adsorbent Based on the Immobilization of Humic Acid on Chitin and Its Application to Adsorb Cu(II). *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*. 4: 46-52
- Tawa K, T. Inoguchi, K. Mori, K. Kondo, K. Kamada, K. Shiga, K. Ohta, T. Maruo, E. Mochizuki and Y. Kai, 2001, *Macromol. Chem. Phys.*, 202, 257
- Ziolo, RF, Giannelis, E.P., Ganguly, B.N., Huffman, and D.R., and Mehhotra, B.A., 1992, Matrix Mediated Synthesis of Nanocrystalline Fe₂O₃, *Science* 257, 219-222