

Pengaruh Ion Pb(II) Dan Ion Cd(II) Terhadap Efektivitas Fotoreduksi Ion Hg(II) Yang Terkatalisis TiO₂

(The Influences Of Pb(II) And Cd(II) Ions On The Effectiveness Of Hg(II) Ion Photoreduction Catalyzed By TiO₂)

Cory Novi, Endang Tri Wahyuni, and Nurul Hidayat Aprilita

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta
Email: cry_nv0703@yahoo.com

Intisari

Pada penelitian ini telah dipelajari pengaruh ion Pb(II) dan Cd(II) pada konsentrasi terhadap efektivitas fotoreduksi ion Hg(II) yang terkatalisis TiO₂. Proses fotoreduksi dilakukan dengan menyinari campuran yang terdiri dari larutan ion Hg(II) dan serbuk fotokatalis TiO₂ dengan dan tanpa adanya ion Pb(II) maupun ion Cd(II), dalam reaktor yang dilengkapi dengan lampu UV. Kondisi proses fotoreduksi adalah 50 mL larutan ion Hg(II) 5 ppm, ion Pb(II) dan Cd(II) dengan konsentrasi yang bervariasi, TiO₂ seberat 15 mg, pH larutan 4 dan waktu reaksi selama 24 jam. Jumlah Hg(II) yang tereduksi dihitung berdasarkan selisih antara konsentrasi ion Hg(II) awal dengan konsentrasi ion Hg(II) sisa dalam larutan setelah proses fotoreduksi. Konsentrasi Hg(II) sisa ditentukan dengan metode Spektrofotometri Serapan Atom teknik pembangkit uap dingin atau *Cold Vapor Atomic Absorption Spectrophotometric method* (CV-AAS). Hasil penelitian menunjukkan efektivitas fotoreduksi ion Hg(II) terkatalisis TiO₂ dengan adanya ion Pb(II) mengalami peningkatan seiring dengan kenaikan konsentrasi ion Pb(II) yaitu dari 80,8% menjadi 98,92%, hal ini terjadi karena adanya efek sinergi. Sebaliknya fotoreduksi ion Hg(II) dengan adanya penambahan ion Cd(II) dengan konsentrasi yang semakin besar menjadi berkurang yaitu dari 80,8% menjadi 33,32% disebabkan terjadi kompetisi adsorpsi.

Kata Kunci: Hg(II), Fotoreduksi, Pb(II), Cd(II), TiO₂.

Abstract

The influences of Pb(II) and Cd(II) ions with variation of concentration on the photoreduction of Hg(II) ion photocatalyzed by TiO₂ have been studied. The photoreduction process was carried out by irradiating a mixture of Hg(II) ion solution and TiO₂ photocatalyst powder with or without Pb(II) and Cd(II) ions in a closed reactor equipped with UV lamp and under continuous stirring. The condition of each experiment was 50 mL of Hg(II) ion with 15 mg of TiO₂, pH 4 for 24 reaction time. The effectiveness of the photoreduced Hg(II) ion in the solution was calculated by subtracting the initial Hg(II) ion concentration by the unreduced concentration after the photoreduction process. The unreduced Hg(II) ion concentration was determined by Cold Vapor Atomic Absorption Spectrophotometric method (CV-AAS). The results of the research showed the effectiveness of Hg(II) photoreduction catalyzed by TiO₂ improves with the increase of Pb(II) ion because of synergy effect in the solution from 80.8% to 98.92%. On the other hand, the effectiveness of Hg(II) ion photoreduction decreases by increasing amount of Cd(II) ion from 80.8% to 33.32% because of competition in adsorption.

Keywords: Hg(II), Photoreduction, Pb(II), Cd(II), TiO₂

1. Pendahuluan

Keberadaan merkuri di lingkungan dapat berasal dari pembuangan limbah berbagai aktivitas manusia seperti pengolahan emas dengan metode amalgamasi dan berbagai kegiatan industri seperti cat, elektronik, pulp/kertas, fungisida herbisida dan insektisida (Chen and Ray 2001). Di lingkungan perairan merkuri banyak ditemukan dalam bentuk ion Hg(II) yang dapat diubah menjadi senyawa metil merkuri (CH_3Hg^+) oleh adanya aktivitas mikroorganisme seperti *Desulfovibrio desulfuricans* ls (Arisandi, 2004). Senyawa ini bersifat volatil sehingga dapat tersebar luas di lingkungan.

Merkuri baik sebagai ion logam, senyawa metil merkuri (CH_3Hg^+) maupun uap dapat masuk ke dalam tubuh melalui beberapa cara. Ion Hg(II) dan senyawa metil merkuri (CH_3Hg^+) dapat berada dalam tubuh manusia melalui rantai makanan yang berawal dari bioakumulasi dan biomagnifikasi di dalam tubuh ikan dan makhluk hidup air lainnya sehingga mencapai kadar yang tinggi (Darmono, 1995). Uap merkuri dapat masuk ke dalam tubuh manusia melalui pernafasan dan dibawa ke otak melalui aliran darah dengan cara penetrasi pada sekat antara darah dan otak sehingga menyebabkan kerusakan pada sistem syaraf pusat (Manahan, 2000). Keberadaan ion Hg(II) dan senyawa metil merkuri (CH_3Hg^+) di dalam tubuh manusia dapat masuk merusak organ ginjal dan kematian.

Salah satu kasus pencemaran merkuri yang paling fenomenal terjadi pada tahun 1953-1960 di Teluk Minamata Jepang yang dikenal dengan *Minamata Diseases*. Hal ini disebabkan oleh pelepasan metil merkuri dalam air limbah dari pabrik kimia yang bernama *Chisso Corporation*. Dalam kasus tersebut dilaporkan lebih dari 3 ribu warga dari kota ini menderita penyakit dengan ciri-ciri sulit tidur, kaki dan tangan merasa dingin, gangguan penciuman, kerusakan pada otak, gagap bicara, hilangnya kesadaran, bayi-bayi yang lahir cacat sehingga menimbulkan kematian. *Minamata Diseases* tidak hanya menyerang manusia tetapi juga binatang yang mengkonsumsi bahan makanan yang tercemar merkuri atau menghirup udara yang mengandung merkuri, dimana kandungan yang terdapat di dalamnya mencapai 5-20 ppm (Manahan, 2000).

Mengingat bahaya yang ditimbulkan oleh kontaminasi merkuri maka pemerintah RI melalui Keputusan Menteri Lingkungan Hidup No 02/MENKLH/1988 tentang pedoman penetapan baku mutu lingkungan bahwa nilai ambang batas merkuri yang diperbolehkan sangat rendah yaitu 0,001 mg/L (Anonim, 1998) dan berdasarkan Keputusan Menteri Lingkungan Hidup No 51/MENKLH/1995 tentang pedoman penetapan baku mutu air limbah, ditetapkan bahwa baku mutu kandungan ion Hg(II) dalam limbah cair industri cat dan baterai kering maksimal adalah sebesar 0,015 mg/L (Anonim, 2004). Batas maksimum tersebut sangat rendah sedangkan pada umumnya limbah mengandung merkuri lebih besar dari nilai tersebut. Oleh karena itu penghilangan atau penurunan kadar ion Hg(II) dari air limbah harus dilakukan.

Beberapa metode telah dikaji untuk menangani limbah yang mengandung merkuri di antaranya adalah metode adsorpsi, pengendapan, reaksi enzimatik serta fotoreduksi. Metode-metode tersebut memiliki kekurangan dan kelebihan masing-masing. Metode adsorpsi merupakan metode yang relatif sederhana dan efektif, namun metode tersebut hanya memindahkan ion Hg(II) dari larutan ke dalam padatan adsorben tanpa menghilangkan sifat racun Hg(II). Akibatnya apabila adsorben tersebut telah jenuh oleh ion Hg(II) maka akan menghasilkan limbah padat yang lebih berbahaya karena masih mengandung ion Hg(II) dengan konsentrasi yang lebih tinggi. Penanganan ion Hg(II) dengan metode pengendapan dilakukan dengan menggunakan garam sulfida yang akan

menghasilkan endapan HgS yang stabil (Okoronkwo *et al.*, 2007). Metode ini sebenarnya cukup efektif untuk menangani ion Hg(II) karena dapat melokalisir ion Hg(II) yang sangat beracun menjadi senyawa yang relatif kurang beracun. Namun, karena metode ini menggunakan bahan kimia sehingga dibutuhkan biaya yang mahal untuk mengaplikasikannya. Metode yang lain adalah metode enzimatik yaitu penanganan merkuri dengan menggunakan bakteri *Pseudomonas sp* (Wagner-Dobler *et al.*, 2000). Metode ini memerlukan biaya yang tinggi, walaupun cukup efektif untuk melokalisir ion Hg(II) di dalam limbah. Metode yang relatif baru namun dilaporkan cukup efektif untuk mengatasi limbah merkuri adalah metode fotoreduksi terkatalisis.

Metode fotoreduksi terkatalisis merupakan suatu metode reduksi yang menggunakan cahaya dengan serbuk TiO₂ sebagai fotokatalis. Fotokatalis TiO₂ merupakan fotokatalis yang telah diuji secara intensif dan banyak diaplikasikan pada teknologi lingkungan. Fotokatalis TiO₂ telah digunakan dalam fotoreduksi ion Hg(II) dengan efektivitas mencapai 100% dari konsentrasi 5 ppm (Marlim, 2008). Berbeda dengan metode-metode yang telah dikaji sebelumnya, metode fotoreduksi selain dapat menurunkan konsentrasi Hg(II), dapat juga mengubah sifat ion Hg(II) yang berbahaya dan beracun menjadi logam Hg(0) yang lebih mudah penanganannya dan relatif aman di lingkungan.

Keberadaan ion logam Hg(II) di dalam lingkungan perairan dapat bersama-sama dengan logam lain seperti Pb(II) dan Cd(II). Ketiga ion tersebut dapat berada bersama-sama antara lain dalam industri baterai. Mengingat bahwa ion Pb(II) dan Cd(II) dapat teradsorpsi pada permukaan fotokatalis maka keberadaan kedua ion tersebut diduga dapat berpengaruh terhadap fotoreduksi ion Hg(II). Namun kajian pengaruh ion Pb(II) dan Cd(II) terhadap fotoreduksi ion Hg(II) belum banyak dilaporkan. Hal inilah yang mendorong dilakukannya penelitian ini.

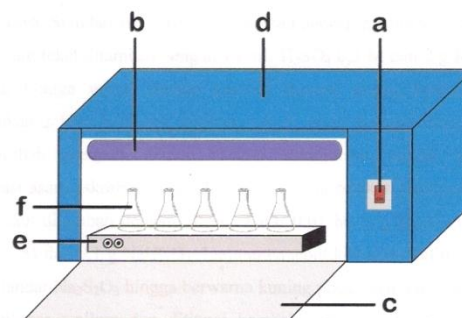
2. Metode Penelitian

2.1 Alat-alat Penelitian

Seperangkat alat gelas, satu set reaktor fotoreduksi yang dilengkapi dengan lampu UV tipe *Black Light Blue* (BLB) 40 watt 220 volt dengan panjang gelombang (λ) 340-390 nm, plat pengaduk magnetik (*Magnetic Plate Stirrer*), neraca analitik Mettler AE 100 dan Mettler AT 200, pH meter HM-58 buatan TOA *Electronic LTD*, seperangkat alat *sentrifuge* buatan *centrifugic* model 228 dan tabung *sentrifuge*. Untuk keperluan analisis digunakan satu set alat Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) *Perkin Elmer* model 3110, SSA GBC 932 AA teknik pembangkit uap dingin, dan XRD-6000.

Keterangan:

- (a) switch (on/off)
- (b) lampu UV
- (c) jendela
- (d) dinding reaktor
- (e) plat pengaduk magnet
- (f) Erlenmeyer berisi larutan sampel



Gambar 1. Satu set alat untuk proses fotoreduksi

2.2 Bahan-bahan Penelitian

Pada penelitian ini bahan-bahan yang digunakan adalah TiO_2 teknis, HgCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, CdI_2 , HCl 37% ($\rho = 1,19 \text{ g/mL}$, $M_r = 36,46$), KH_2PO_4 , $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, NaOH , NaHCO_3 , KOH yang semuanya buatan Merck dan $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Borak) buatan BDH *Chemical Limited Poole England*, Pellet buffer pH 4 dan 7 buatan BDH Analar, kertas saring Whatman 42 ($\Phi=110$) atau 42 ashless circles 110 nm dan akuabides buatan Laboratorium PAU UGM.

2.3 Prosedur Penelitian

Pada penelitian ini dilakukan beberapa tahapan penelitian, diantaranya adalah sebagai berikut:

1. Pembuatan larutan-larutan yang digunakan
2. Proses fotoreduksi ion $\text{Hg}(\text{II})$ menggunakan fotokatalis TiO_2 . Analisis ion $\text{Hg}(\text{II})$ dengan metode Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) teknik pembangkit uap dingin (*Cold-Vapor Atomic Absorption Spectrophotometry: CV-AAS*). Analisis ion $\text{Pb}(\text{II})$ dan $\text{Cd}(\text{II})$ dengan metode Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)

2.4 Proses fotoreduksi ion $\text{Hg}(\text{II})$ yang dikatalisis TiO_2

A. Pengaruh konsentrasi ion $\text{Pb}(\text{II})$ dan ion $\text{Cd}(\text{II})$ terhadap efektivitas fotoreduksi ion $\text{Hg}(\text{II})$ terkatalisis TiO_2

Untuk mempelajari pengaruh konsentrasi ion $\text{Pb}(\text{II})$ dan ion $\text{Cd}(\text{II})$ terhadap efektivitas fotoreduksi ion $\text{Hg}(\text{II})$ terkatalisis TiO_2 sebanyak 50 mL larutan $\text{Hg}(\text{II})$ 5 mg/L (0,025 mmol/L) dan larutan $\text{Pb}(\text{II})$ dengan variasi konsentrasi 0,00 mmol/L, 0,025 mmol/L, 0,05 mmol/L dan 0,075 mmol/L masing-masing larutan dimasukkan ke dalam erlenmeyer 100 mL dan ditambahkan akuabides, sehingga diperoleh perbandingan konsentrasi $\text{Hg}(\text{II}) : \text{Pb}(\text{II})$ secara berurutan 1 : 0; 1 : 1; 1 : 2 dan 1 : 3. Perlakuan yang sama dilakukan pada $\text{Cd}(\text{II})$ dengan variasi konsentrasi 0 mmol/L, 0,025 mmol/L, 0,05 mmol/L dan 0,075 mmol/L dan ditambahkan akuabides, sehingga diperoleh perbandingan konsentrasi $\text{Hg}(\text{II}) : \text{Cd}(\text{II})$ secara berurutan 1 : 0; 1 : 1; 1 : 2 dan 1 : 3. Selanjutnya ke dalam masing-masing erlenmeyer ditambahkan 15 mg fotokatalis TiO_2 . Erlenmeyer selanjutnya ditutup menggunakan plastik transparan dan dimasukkan ke dalam reaktor tertutup dengan sistem *batch* yang disinari oleh lampu UV yang disertai pengadukan selama 24 jam.

Untuk memisahkan filtrat maka campuran tersebut disentrifuge (3500 rpm) selama 30 menit kemudian disaring menggunakan kertas saring Whatman 42. Selanjutnya untuk menentukan konsentrasi $\text{Hg}(\text{II})$ yang tidak tereduksi, filtrat diukur absorbansinya menggunakan alat spektrofotometer serapan atom (SSA) teknik pembangkit uap dingin. Konsentrasi ion $\text{Hg}(\text{II})$ yang tidak tereduksi dihitung dengan cara mengekstrapolasikan data absorbansi pada kurva standar (kurva standar Hg dibuat dari satu seri larutan standar Hg dengan konsentrasi 5, 10, 15, 20, 25 ppb. Kurva standar Pb dibuat dari satu seri larutan standar Pb dengan konsentrasi 2, 4, 6, 8, 10 ppm melalui larutan induk. Kurva standar Cd dibuat dari satu seri larutan standar Cd dengan konsentrasi 0,4, 0,6, 0,8, 1, 1,2 ppm melalui larutan induk. Konsentrasi ion $\text{Hg}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$ dan $\text{Cd}(\text{II})$ yang

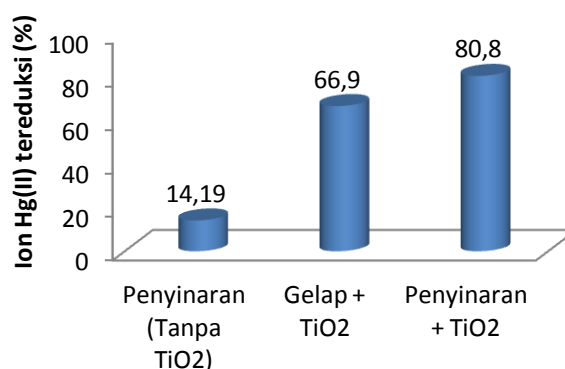
tereduksi dapat dihitung berdasarkan selisih antara konsentrasi awal dari masing-masing tiap logam dengan konsentrasi yang tidak tereduksi.

3. Hasil dan Pembahasan

Efektivitas fotoreduksi ion Hg(II) dinyatakan dalam persentase (%) ion Hg(II) yang tereduksi, yang dihitung berdasarkan selisih antara massa ion Hg(II) awal (sebelum proses fotoreduksi) dengan massa ion Hg(II) tidak tereduksi. Massa ion Hg(II) tereduksi dihitung berdasarkan konsentrasi ion Hg(II) dari hasil analisis dengan alat Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) teknik pembangkit uap dingin (*Cold-Vapor Atomic Absorption Spectrophotometry: CV-AAS*).

3.1 Pengaruh Fotokatalis TiO₂ dan Sinar UV Terhadap Efektivitas Fotoreduksi Ion Hg(II)

Pengaruh adanya fotokatalis TiO₂ dalam reaksi fotoreduksi dipelajari dengan cara melakukan proses fotoreduksi dengan maupun tanpa adanya fotokatalis TiO₂. Untuk mempelajari pengaruh sinar UV terhadap efektivitas fotoreduksi ion Hg(II) terkatalisis TiO₂ dilakukan proses fotoreduksi dengan maupun tanpa penyinaran dengan sinar UV. Proses dilakukan pada kondisi optimum fotoreduksi ion Hg(II) sesuai dengan hasil yang dilaporkan oleh Marlim (2007) dan Anggraini (2007), yaitu 50 mL Hg(II) 0,025 mmol/L (5 ppm), 15 mg TiO₂ dengan lama penyinaran 24 jam. Dari pengujian tersebut diperoleh data seperti yang disajikan pada gambar 2.



Gambar 2. Pengaruh penambahan fotokatalis TiO₂ dan sinar UV terhadap efektivitas fotoreduksi ion Hg(II)

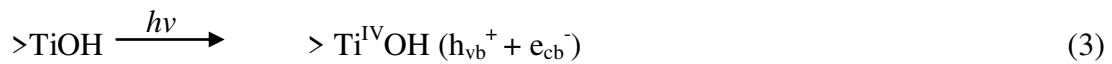
Gambar 2 memperlihatkan jumlah ion Hg(II) yang hilang dalam larutan pada berbagai kondisi. Berdasarkan gambar tersebut diketahui bahwa fotoreduksi ion Hg(II) menjadi Hg(0) tanpa adanya fotokatalis TiO₂ dengan adanya penyinaran dapat berlangsung dan menyebabkan ion Hg(II) berkurang sebesar 14,19%. Proses fotoreduksi ini berlangsung karena ion Hg(II) menangkap elektron di dalam larutan yang berasal dari fotolisis molekul air (H₂O) setelah terkena sinar UV. Penyerapan radiasi UV dapat menyebabkan terjadinya disosiasi molekul air (H₂O) menghasilkan radikal $\cdot\text{OH}$, ion H⁺ dan elektron (Burrows *et al.*, 1998), sebagaimana yang dituliskan sebagai persamaan 1 dan 2.



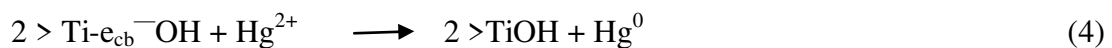


Reaksi fotolisis air (H_2O) tersebut berjalan sangat lambat sehingga elektron yang tersedia dalam sistem reaksi relatif sedikit. Hal ini menyebabkan efektivitas fotoreduksi ion $\text{Hg}(\text{II})$ berjalan kurang efektif.

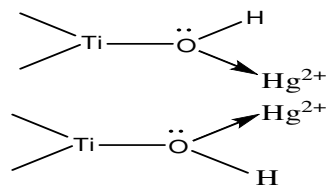
Adanya penambahan fotokatalis TiO_2 dan adanya penyinaran seperti yang terlihat juga pada gambar 2 menghasilkan peningkatan efektivitas fotoreduksi ion $\text{Hg}(\text{II})$ yang cukup besar yaitu sebesar 80,8%. Peningkatan ini terjadi karena fotokatalis TiO_2 setelah mengalami penyinaran dapat melepaskan elektron dan membentuk *hole* positif (h_{vb}^+) dan atau radikal $\cdot\text{OH}$. Reaksi pelepasan elektron dan pembentukan *hole* positif (h_{vb}^+) terjadi pada permukaan TiO_2 , yang ditulis sebagai $>\text{TiOH}$, ditunjukkan oleh persamaan 3.



Pelepasan elektron pada proses fotokatalisis TiO_2 relatif lebih mudah terjadi jika dibandingkan dengan proses fotolisis air (H_2O) sehingga jumlah elektron yang tersedia dalam sistem reaksi yang digunakan untuk mereduksi ion $\text{Hg}(\text{II})$ lebih banyak. Hal ini menghasilkan reaksi fotoreduksi ion $\text{Hg}(\text{II})$ yang lebih efektif. Reaksi fotoreduksi ion Hg^{2+} yang terjadi dapat dituliskan pada persamaan 4.

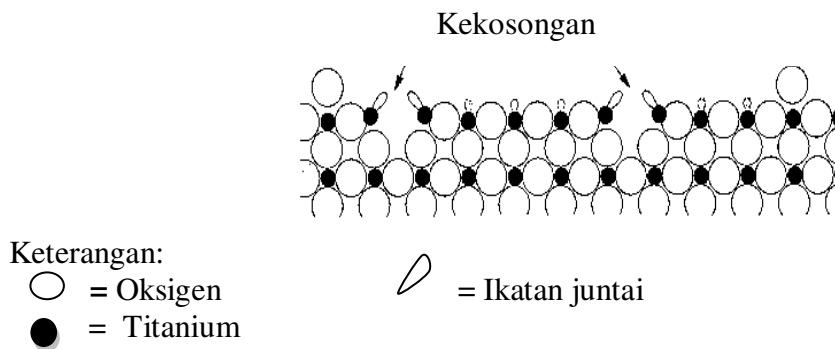


Gambar 2 juga memperlihatkan bahwa pada kondisi gelap dengan adanya fotokatalis TiO_2 , ion $\text{Hg}(\text{II})$ yang hilang lebih rendah yaitu 66,9% dibandingkan dengan adanya penyinaran yaitu 80,8%. Ini terjadi karena dalam gelap yang terjadi adalah adsorpsi ion $\text{Hg}(\text{II})$ pada permukaan TiO_2 . Adsorpsi tersebut dapat berlangsung melalui interaksi antara ion Hg^{2+} dengan pasangan elektron bebas pada atom oksigen pada permukaan $>\text{TiOH}$, seperti yang ditunjukkan oleh gambar 3.



Gambar 3. Interaksi ion $\text{Hg}(\text{II})$ pada permukaan TiO_2

Selain interaksi antara ion Hg^{2+} dengan pasangan elektron bebas dalam atom oksigen pada permukaan $>\text{TiOH}$, adsorpsi juga dapat terjadi karena adanya kekosongan sederetan ikatan jantai (*dangling bond*) pada permukaan TiO_2 yang merupakan pusat antara atom-atom Ti yang kehilangan atom oksigennya. Hal ini terjadi mungkin karena di dalam kisi-kisi kristal TiO_2 terdapat titik-titik kisi yang hilang yang menyebabkan kristal TiO_2 menjadi tidak sempurna atau cacat kristal. Adsorpsi pada permukaan cacat kristal TiO_2 disajikan pada gambar 4.



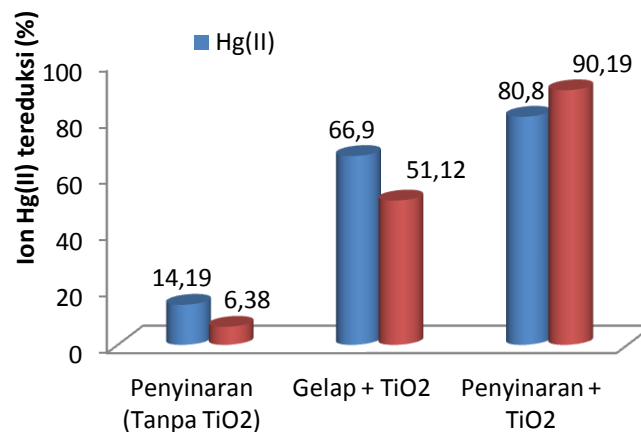
Gambar 4. Kekosongan oksigen pada permukaan TiO_2 (Masel, 1996)

Data tersebut menjelaskan bahwa proses fotokatalis reduksi selalu diawali dengan adsorpsi pada permukaan TiO_2 . Setelah ion Hg(II) teradsorpsi pada permukaan fotokatalis, kemudian terjadi proses fotoreduksi ion Hg(II) dengan adanya elektron yang berasal dari reaksi fotolisis air maupun fotokatalis TiO_2 . Semakin banyak ion Hg(II) yang teradsorpsi pada permukaan fotokatalis maka semakin banyak pula ion Hg(II) yang tereduksi.

3.2 Pengaruh Adanya Ion Pb(II) Terhadap Efektivitas Fotoreduksi Ion Hg(II) Terkatalisis TiO_2

A. Pengaruh penambahan ion Pb(II) terhadap fotoreduksi ion Hg(II) terkatalisis TiO_2

Untuk mengetahui pengaruh adanya ion Pb(II) terhadap efektivitas ion Hg(II) terkatalisis TiO_2 maka dilakukan fotoreduksi larutan Hg(II) 0,025 mmol/L 50 mL, dengan penambahan ion Pb(II) 0,025 mmol/L dan massa fotokatalis TiO_2 15 mg dengan waktu penyinaran selama 24 jam dalam sebuah reaktor tertutup. Dari pengujian tersebut diperoleh data seperti yang disajikan pada gambar 5.



Gambar 5. Pengaruh adanya ion Pb(II) terhadap efektivitas fotoreduksi ion Hg(II) terkatalisis TiO_2

Gambar 5 menunjukkan hasil dari proses dengan adanya penyinaran tanpa fotokatalis TiO₂, tanpa penyinaran (gelap) dengan adanya fotokatalis TiO₂, serta dengan penyinaran dan adanya fotokatalis TiO₂.

Pada kondisi dengan penyinaran tanpa adanya fotokatalis TiO₂, penambahan ion Pb(II) menyebabkan penurunan efektivitas fotoreduksi ion Hg(II) dari 14,19% menjadi 6,38%. Hal ini terjadi karena pada proses ini Pb(II) dapat mengalami oksidasi oleh radikal ·OH hasil fotolisis air menjadi PbO₂ yang berupa padatan. Padatan ini kemungkinan dapat menghalangi interaksi antara sinar UV dengan ion Hg(II), sehingga fotoreduksi kurang efektif.

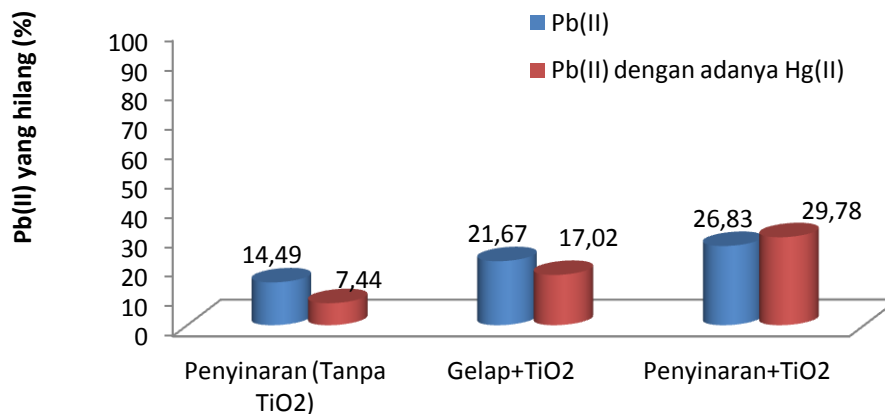
Pada kondisi tanpa penyinaran (gelap) dengan adanya fotokatalis TiO₂ memperlihatkan bahwa penambahan ion Pb(II) menyebabkan penurunan fotoreduksi ion Hg(II) yaitu dari 66,9% menjadi 51,12%. Penurunan ini terjadi karena baik Hg(II) dan Pb(II) berada sebagai ion Hg²⁺ dan ion Pb²⁺ yang dapat teradsorpsi pada permukaan TiO₂ sehingga terjadi kompetisi, dengan ukuran jari-jari ion Hg²⁺ sebesar 1,02 Å yang lebih kecil daripada ukuran jari-jari ion Pb²⁺ yaitu sebesar 1,32 Å sehingga ion Hg²⁺ lebih mudah teradsorpsi daripada ion Pb²⁺.

Pada proses dengan adanya penyinaran dan fotokatalis TiO₂, penambahan ion Pb(II) dapat meningkatkan efektivitas fotoreduksi ion Hg(II) dari 80,8% menjadi 90,19%. Hal ini terjadi karena ion Pb(II) dapat mengalami fotooksidasi oleh radikal ·OH yang berasal dari reaksi fotolisis air dan fotokatalis TiO₂ membentuk PbO₂. Reaksi oksidasi ion logam Pb(II) dapat dituliskan sebagai persamaan 5.



Reaksi ini dapat mencegah terjadinya rekombinasi pasangan e_{cb}^- dan h_{vb}^+ sehingga jumlah elektron yang tersedia dalam sistem reaksi tetap banyak (Widyasari 2007). Jumlah elektron yang relatif banyak ini menghasilkan fotoreduksi yang lebih besar.

Untuk membuktikan pengaruh adanya ion Pb(II) terhadap fotoreduksi ion Hg(II) terkatalisis TiO₂ juga dilakukan penentuan jumlah Pb(II) yang mengalami oksidasi. Dari pengujian tersebut diperoleh data seperti yang disajikan pada gambar 6.



Gambar 6. Pengaruh ion Hg(II) terhadap efektivitas fotooksidasi ion Pb(II) terkatalisis TiO₂

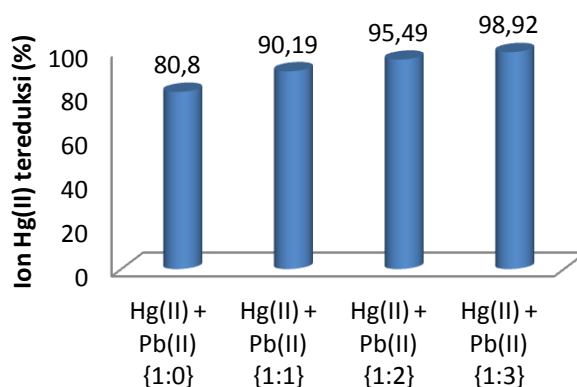
Gambar 6 menunjukkan bahwa ion Pb(II) yang hilang pada proses dengan penyinaran tanpa fotokatalis TiO₂, dengan adanya Hg(II) mengalami penurunan

fotooksidasi Pb(II) dari 14,49% menjadi 7,44%. Hal ini terjadi karena fotoreduksi Hg(II) telah membentuk Hg(0) padat, juga dapat menghalangi interaksi antara sinar UV dengan ion Pb(II). Akibatnya fotooksidasi ion Pb(II) menjadi kurang efektif. Dalam gambar tersebut juga terlihat bahwa pada proses tanpa penyinaran (gelap) atau adsorpsi, penambahan Hg(II) dapat menurunkan adsorpsi ion Pb(II) yaitu dari 21,67% menjadi 17,02%. Hal ini terjadi karena adanya kompetisi dalam adsorpsi seperti yang telah dijelaskan sebelumnya.

Sebaliknya, pada proses dengan penyinaran dan adanya fotokatalis TiO₂, penambahan Hg(II) memberikan kenaikan Pb(II) yang hilang dari 26,83% menjadi 29,78%. Hal ini terjadi karena dalam proses tersebut Hg(II) mengalami reduksi oleh elektron sehingga terjadi pencegahan rekombinasi elektron dan radikal ·OH. Hal ini mengakibatkan jumlah radikal ·OH yang digunakan untuk mengoksidasi Pb(II) tetap banyak sehingga fotooksidasi meningkat. Hal ini mengakibatkan jumlah radikal ·OH yang digunakan untuk mengoksidasi Pb(II) tetap banyak sehingga fotooksidasi meningkat.

B. Pengaruh konsentrasi ion Pb(II) terhadap efektivitas fotoreduksi ion Hg(II) yang dikatalisis TiO₂

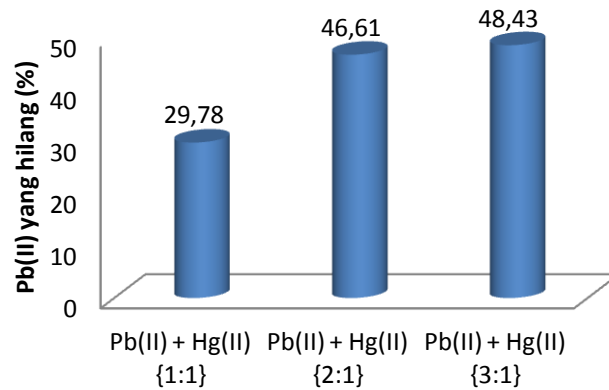
Untuk mendukung data bahwa adanya ion Pb(II) dapat menaikkan fotoreduksi ion Hg(II) maka dilakukan proses fotoreduksi ion Hg(II) 0,025 mmol/L terkatalisis 15 mg TiO₂ dengan penambahan ion Pb(II) dengan konsentrasi yang bervariasi yaitu 0 mmol/L; 0,025 mmol/L; 0,05 mmol/L dan 0,075 mmol/L dan waktu penyinaran selama 24 jam. Hasil yang diperoleh disajikan pada gambar 7.



Gambar 7. Pengaruh konsentrasi ion Pb(II) awal terhadap efektivitas fotoreduksi ion Hg(II) terkatalisis TiO₂

Gambar 7 memperlihatkan bahwa semakin besar konsentrasi ion Pb(II) yang ditambahkan maka efektivitas fotoreduksi ion Hg(II) dalam larutan juga semakin meningkat. Peningkatan ini terjadi karena ion Pb(II) yang bereaksi dengan radikal ·OH semakin banyak sehingga pencegahan rekombinasi semakin efektif. Akibatnya elektron yang tersedia dalam larutan semakin banyak sehingga memberikan fotoreduksi Hg(II) yang semakin efektif.

Untuk memperkuat bukti bahwa fotooksidasi ion Pb(II) mengalami kenaikan dengan kenaikan konsentrasinya maka dilakukan analisis Pb(II) yang hilang selama proses fotoreduksi Hg(II). Hasil yang diperoleh disajikan pada gambar 8.



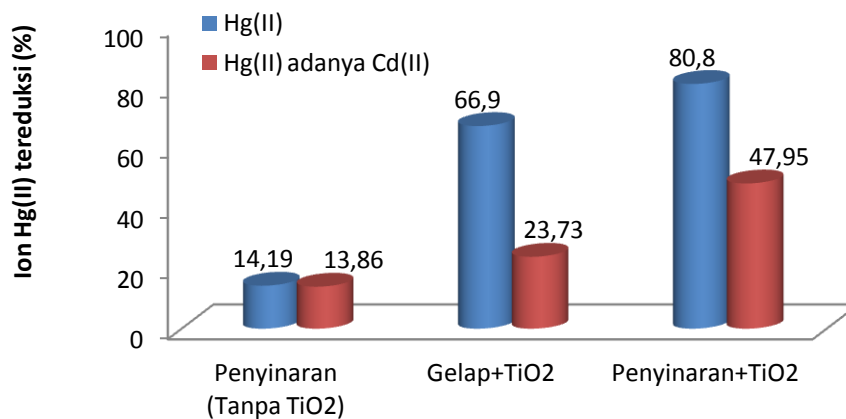
Gambar 8. Pengaruh konsentrasi ion Pb(II) awal terhadap persentase Pb(II) yang hilang dengan adanya ion Hg(II)

Pada gambar 8 terlihat bahwa semakin besar konsentrasi Pb(II) yang ditambahkan ke dalam sistem reaksi maka Pb(II) yang hilang juga semakin besar. Hal ini sejalan dengan penjelasan yang telah diberikan.

3.3 Pengaruh Adanya Ion Cd(II) Terhadap Efektivitas Fotoreduksi Ion Hg(II) Terkatalisis TiO₂

A. Pengaruh penambahan ion Cd(II) terhadap fotoreduksi ion Hg(II) terkatalisis TiO₂

Untuk mengetahui pengaruh adanya ion Cd(II) terhadap efektivitas ion Hg(II) terkatalisis TiO₂ maka dilakukan fotoreduksi terhadap larutan Hg(II) 0,025 mmol/L, konsentrasi larutan Cd(II) 0,025 mmol/L, volume awal larutan 50 mL, massa fotokatalis TiO₂ 15 mg dengan waktu penyinaran selama 24 jam dalam sebuah reaktor tertutup. Dari pengujian tersebut diperoleh data seperti yang disajikan pada gambar 9.



Gambar 9. Pengaruh adanya ion Cd(II) terhadap efektivitas fotoreduksi ion Hg(II) terkatalisis TiO₂

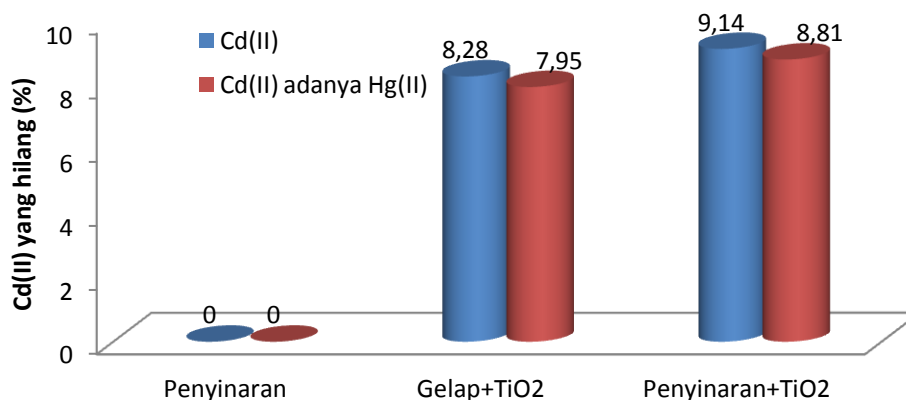
Gambar 9 menunjukkan pengaruh adanya ion Cd(II) terhadap penghilangan ion Hg(II) yang dilakukan dengan penyinaran tanpa fotokatalis TiO₂, tanpa penyinaran dengan adanya fotokatalis TiO₂ dan dengan penyinaran dan adanya fotokatalis TiO₂. Dari gambar tersebut dapat dilihat bahwa penambahan ion Cd(II) dalam proses

penyinaran tanpa adanya fotokatalis TiO_2 , terjadi penurunan fotoreduksi Hg(II) yang relatif kecil yaitu sebesar 0,33% atau dapat dikatakan bahwa ion Cd(II) tidak berpengaruh terhadap fotoreduksi ion Hg(II) . Hal ini terjadi karena ion Cd(II) tidak dapat mengalami reduksi sesuai dengan harga potensial reduksi yang bernilai negatif yaitu $E^0 = -0,403$ Volt, sehingga tidak terjadi kompetisi dalam reaksi reduksi.

Adanya ion Cd(II) dalam larutan Hg(II) dengan penambahan fotokatalis TiO_2 dan tanpa penyinaran (gelap) menyebabkan penurunan adsorpsi ion Hg(II) yang sangat drastis yaitu dari 66,9% menjadi 23,73%. Penurunan ini dapat disebabkan oleh kompetisi adsorpsi antara ion Hg(II) dengan ion Cd(II) pada permukaan TiO_2 karena kedua ion ini mempunyai muatan yang sama yaitu +2 sehingga dapat teradsorpsi pada permukaan TiO_2 . Penurunan adsorpsi Hg(II) yang drastis oleh penambahan Cd(II) menunjukkan bahwa Cd(II) lebih mudah teradsorpsi daripada ion Hg(II) . Ion Cd(II) lebih mudah teradsorpsi pada permukaan TiO_2 karena mempunyai ukuran jari-jari yang lebih kecil daripada Hg(II) yaitu sebesar 0,97 Å.

Selain itu, adsorpsi ion Cd(II) pada permukaan TiO_2 dapat menyebabkan terganggunya interaksi antara fotokatalis TiO_2 dengan sinar UV maupun dengan ion Hg(II) . Hal ini yang menjelaskan terjadinya penurunan efektivitas fotoreduksi ion Hg(II) yang dikatalisis TiO_2 oleh adanya ion Cd(II) sebagaimana juga terlihat pada gambar 9.

Untuk membuktikan bahwa ion Cd(II) tidak tereduksi tetapi dapat teradsorpsi pada TiO_2 maka juga dilakukan proses fotolisis, fotokatalisis dan adsorpsi terhadap Cd(II) . Proses fotokatalitik dilakukan dengan kondisi 50 mL Cd(II) 0,025 mmol/L, 15 mg TiO_2 dalam waktu 24 jam. Dari pengujian tersebut diperoleh data seperti yang disajikan pada gambar 10.

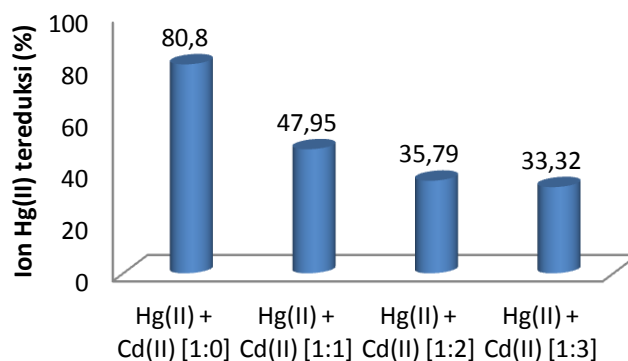


Gambar 10. Pengaruh ion Hg(II) terhadap efektivitas Cd(II) yang hilang terkatalisis TiO_2

Gambar 10 memperlihatkan bahwa dalam proses dengan penyinaran tanpa fotokatalis TiO_2 baik tanpa maupun adanya ion Hg(II) , tidak ada ion Cd(II) yang hilang. Ini membuktikan bahwa ion Cd(II) tidak dapat mengalami fotoreduksi. Sementara itu, dengan adanya ion Hg(II) dalam proses tanpa maupun adanya penyinaran dengan adanya TiO_2 menyebabkan penurunan konsentrasi ion Cd(II) dari larutan. Hal ini disebabkan oleh kompetisi dalam adsorpsi antara ion Cd(II) dengan ion Hg(II) pada permukaan TiO_2 .

B. Pengaruh konsentrasi ion Cd(II) terhadap efektivitas fotoreduksi ion Hg(II) yang dikatalisis TiO₂

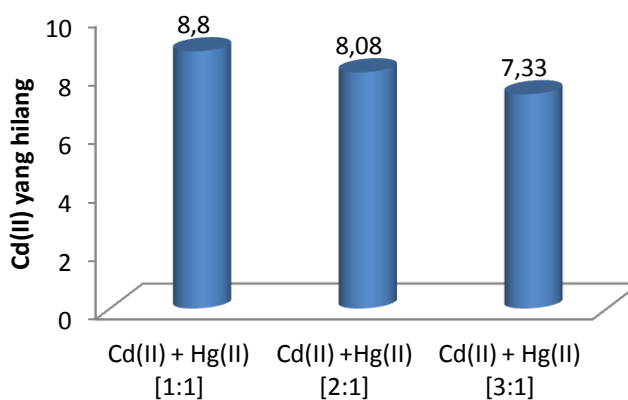
Untuk mendukung data bahwa adanya ion Cd(II) dapat menurunkan fotoreduksi ion Hg(II) terkatalisis TiO₂ maka dilakukan proses fotoreduksi ion Hg(II) terkatalisis TiO₂ dengan konsentrasi awal 0,025 mmol/L dan penambahan ion Cd(II) dengan konsentrasi bervariasi yaitu 0 mmol/L; 0,025 mmol/L; 0,05 mmol/L dan 0,075 mmol/L, dan fotokatalis TiO₂ sebesar 15 mg, dengan waktu penyinaran selama 24 jam. Hasil yang diperoleh disajikan pada gambar 11.



Gambar 11. Pengaruh konsentrasi ion Cd(II) awal terhadap efektivitas fotoreduksi ion Hg(II) terkatalisis TiO₂

Gambar 11 menunjukkan bahwa kenaikan konsentrasi awal ion Cd(II) yang ditambahkan menyebabkan penurunan efektivitas fotoreduksi ion Hg(II) meskipun relatif kecil. Hal ini terjadi karena semakin besar konsentrasi ion Cd(II) dalam larutan, maka semakin banyak pula ion Cd(II) yang teradsorpsi pada permukaan TiO₂ sehingga semakin besar permukaan TiO₂ yang tertutup oleh ion Cd(II). Hal ini menyebabkan gangguan interaksi TiO₂ dengan sinar UV yang semakin besar, sehingga elektron yang tersedia semakin sedikit. Akibatnya fotoreduksi ion Hg(II) semakin berkurang.

Untuk memperkuat bukti terjadinya kompetisi dalam adsorpsi antara ion Hg(II) dengan ion Cd(II) dalam larutan maka dilakukan analisis Cd(II) yang hilang setelah fotoreduksi Hg(II). Hasil yang diperoleh disajikan pada gambar 12.



Gambar 12. Pengaruh konsentrasi ion Cd(II) awal terhadap persentase Cd(II) yang hilang dengan adanya ion Hg(II) selama proses fotokatalitik oleh TiO₂

Gambar 12 memperlihatkan bahwa kenaikan konsentrasi ion Cd(II) dengan adanya ion Hg(II) menyebabkan penurunan Cd(II) yang hilang oleh proses adsorpsi. Dalam proses tersebut permukaan TiO₂ telah mengadsorpsi ion Hg(II) sehingga sisi aktif yang tersedia untuk Cd(II) relatif kecil. Akibatnya kenaikan jumlah ion Cd(II) tidak menaikkan adsorpsinya atau jumlah ion Cd(II) yang teradsorpsi relatif tetap dibandingkan dengan konsentrasi Cd(II) awal yang semakin besar. Hal ini memberikan persen Cd(II) yang hilang semakin kecil.

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan yang telah diuraikan, maka dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

1. Efektivitas fotoreduksi ion Hg(II) terkatalisis TiO₂ dengan adanya ion Pb(II) mengalami peningkatan seiring dengan kenaikan konsentrasi ion Pb(II) karena adanya efek sinergi.
2. Fotoreduksi ion Hg(II) dengan adanya penambahan ion Cd(II) dengan konsentrasi yang semakin besar menjadi berkurang karena terjadi kompetisi adsorpsi.

Daftar Pustaka

- Anggraini, D.I., 2007, Pengaruh senyawa p-klorofenol terhadap efektivitas fotoreduksi ion Hg(II) yang dikatalisis TiO₂, *Tesis*, Program Pascasarjana Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (MIPA), Universitas Gadjah Mada
- Anonim., 1998, Keputusan Menteri Negara Kependudukan dan Lingkungan Hidup, No. Kep. 02/KEPMENLH/1988 Tentang Pedoman Penetapan Baku Mutu Lingkungan, Sekretariat Menteri Negara KLH, Jakarta
- Anonim., 2004, *Kep.Men.Neg.L.H.No.:KEP-51/MENLH/10/1995* Tentang Baku Mutu Limbah Cair Bagi Kegiatan Industri, Sekretariat Menteri Negara KLH, Jakarta
- Artanti, M., 2009, Pengaruh Ion Cu(II) dan Zn(II) terhadap Efektivitas ion Hg(II) yang dikatalisis TiO₂, *Tesis*, Program Pascasarjana Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (MIPA), Universitas Gadjah Mada
- Arisandi, P., 2004, *10 Hal Tentang Penyakit Minamata*, <http://www.ecoton.or.id/tulisanlengkap.php.htm>, diakses tanggal 28 Pebruari 2007.
- Burrows, H.D., Ernestova, L.S., Kemp, T.J., Skurlatov, Y.I., Purmal, A.P., and Yermakov, A.N., 1998, Kinetics and Mechanism of Photodegradation of Chlorophenol, *J.Sc. and Techn. Lett.*, 23, 4285-4299
- Chen, D and Ray, A.K., 2001, Removal of Toxic Metal Ions from Wastewater by Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Eng. Sci.*,56, 1561-1570
- Darmono, 1995, Logam Dalam Sistem Biologi Makhhluk Hidup, UI-press, Jakarta
- Kadirvelu, K., Kavipriya, M., Karthika, C., Vennilomani, N., and Pattabhi, S., 2004, Mercury(II) Adsorption by Activated Carbon Made from Sego Waste, *Sci. Dir.*,4, 42, 745-752
- Manahan, S.E., 2000, *Environmental Chemistry*, Seventh edition, Lewis Publishers, London
- Marlim, R.A., 2008, Kajian Pengaruh Massa Fotokatalis, pH Awal Larutan dan Penambahan Ion Cl⁻ terhadap Efektivitas Fotoreduksi Ion Hg(II) Terkatalisis TiO₂, *Skripsi*, Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (MIPA), Universitas Gadjah Mada
- Masel, R.I., 1996, Principles Adsorption and Reaction on Solid Surface, John Wiley and Sons, Inc, Canada

- Okoronkwo, N.E., Igwe, J.C., and Okoronkwo, I.J., 2007, Environmental Impacts of Mercury and Its Detoxification from Aqueous Solutions, *Afr. J. Biotech.*, 6, 335-340
- Tipping, E., and Hurley, M.A., 1992, A Unifying Model of Cation Binding by Humic Substances, *Geochim. Et Cosmochim. Acta* 56, 3627-3641
- Wang, X., Pchconch, S.O., and Ajay K.Ray., 2003, Photocatalytic Reduction of Hg(II) on Two Commercial TiO₂ Catalysts, *J. Electacta*, 49, 1435-1444
- Wagner-Dobler, I., Canstein, H.V., Li, Y., Timmis, K.N., and Deckwer, W.D., 2000, Removal of Mercury from Chemical Wastewater by Microorganisms in Technical Scale, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 1435-1444
- Widyasari, A., 2007, Kajian Pengaruh Massa Fotokatalis, pH Larutan dan Adanya Ion Fe(III) Terhadap Efektivitas Fotooksidasi Ion Pb(II) Terkatalisis TiO₂, *Skripsi*, Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (MIPA), Universitas Gadjah Mada