

Pengaruh Ion Cu(II) dan Ion Ni(II) Terhadap Efektivitas Fotoreduksi Ion Cr(VI) Terkatalisis TiO₂

Effect of Cu(II) and Ni(II) ions on the Photoreduction of Cr(VI) Catalyzed by TiO₂

Eni Kartika Sari¹, Endang Tri Wahyuni², Nurul Hidayat Aprilita²

¹Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Gadjah Mada, Sekip Utara, Yogyakarta 55281

²Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Gadjah Mada, Sekip Utara, Yogyakarta 55281

¹kartikasari_eni@yahoo.com

Abstrak

Telah dipelajari pengaruh ion Cu(II) dan Ni(II) pada konsentrasi yang bervariasi terhadap efektivitas fotoreduksi ion Cr(VI) yang terkatalisis TiO₂. Proses fotoreduksi dilakukan dengan menyinari campuran yang terdiri dari larutan ion Cr(VI) dan serbuk fotokatalis TiO₂ dengan dan tanpa adanya ion Cu(II) maupun ion Ni(II), dalam reaktor fotoreduksi yang dilengkapi lampu UV dan dengan pengadukan secara kontinyu. Kondisi proses fotoreduksi adalah 50 mL larutan ion Cr(VI) 0,05 mmol/L, ion Cu(II) dan Ni(II) dengan konsentrasi yang bervariasi, TiO₂ seberat 30 mg dan waktu reaksi selama 24 jam. Jumlah Cr(VI) yang tereduksi dihitung berdasarkan selisih antara konsentrasi ion Cr(VI) awal dengan konsentrasi ion Cr(VI) sisa dalam larutan setelah proses fotoreduksi. Konsentrasi Cr(VI) sisa ditentukan dengan metode Spektrofotometri UV/Vis.

Hasil penelitian menunjukkan efektivitas fotoreduksi ion Cr(VI) terkatalisis TiO₂ dengan adanya ion Cu(II) mengalami penurunan seiring dengan kenaikan konsentrasi ion Cu(II) karena adanya kompetisi fotoreduksi dan adsorpsi. Adanya penambahan ion Ni(II) tidak berpengaruh terhadap fotoreduksi ion Cr(VI) namun berpengaruh terhadap adsorpsi. Proses penyinaran dengan adanya TiO₂ terhadap limbah elektroplating yang mengandung ion Cr(VI), ion Cu(II) dan ion Ni(II) dapat menurunkan konsentrasi ketiga logam tersebut.

Kata kunci: Cr(VI), Fotoreduksi, Cu(II), Ni(II), TiO₂

Abstract

The influence of Cu(II) and Ni(II) at various concentrations on the effectiveness of photoreduction of Cr(VI) which was catalyzed by TiO₂ has been investigated. The photoreduction process was performed by illuminating a mixture containing Cr(VI) and photocatalyst TiO₂ powder with and without the presence of Cu(II) ion and Ni (II), in a photoreduction reactor equipped with a UV lamp with continuous stirring. The photoreduction process conditions were 50 mL solutions containing 0.05 mmol/L Cr(VI), with Cu(II) and Ni(II) at various concentrations, 30 mg TiO₂ and reaction time of 24 hours. The amount of Cr(VI) reduced is calculated based on the difference between the concentration of initial Cr(VI) and final Cr(VI) left in the solution after the reaction. The Cr(VI) is determined by using UV/Vis spectrophotometry.

The results showed that the effectiveness of photoreduction of Cr(VI) catalyzed by TiO₂ in the presence of Cu(II) decrease with the increase in the concentration of Cu(II) due to competition photoreduction and adsorption. The addition of Ni(II) ion had no effect on Cr(VI) reduction but had effect on the adsorption. The process of irradiation in the presence

of TiO_2 to the electroplating wastewater containing Cr(VI), Cu(II) and Ni (II) can lower the concentration of all of these three metals.

Keywords: Cr(VI), Photoreduction, Cu(II), Ni(II), TiO_2

1. Pendahuluan

Perkembangan industri di Indonesia selain membawa dampak positif juga menimbulkan dampak negatif, seperti terjadinya peningkatan jumlah limbah yang dibuang ke lingkungan. Salah satu penghasil limbah yang ada di Yogyakarta adalah industri elektroplating (pelapisan logam). Limbah elektroplating biasanya mengandung berbagai ion logam seperti krom (Cr), nikel (Ni), tembaga (Cu), dan seng (Zn). Diantara ion-ion logam tersebut yang konsentrasinya relatif tinggi dalam limbah adalah ion Cr(VI) karena merupakan logam pelapis yang utama.

Pembuangan limbah yang mengandung ion Cr(VI) ke lingkungan dapat menyebabkan terjadinya pencemaran lingkungan perairan. Pencemaran lingkungan perairan oleh Cr(VI) dapat membahayakan kesehatan manusia karena spesies Cr(VI) sangat beracun yang dapat menimbulkan efek mual, kanker saluran pernapasan dan paru-paru (Roney dkk., 2002). Mengingat bahaya yang ditimbulkan ion Cr(VI) maka limbah yang mengandung ion Cr(VI) harus diolah terlebih dahulu sebelum dibuang ke lingkungan.

Berbagai metode untuk menghilangkan ion Cr(VI) dari lingkungan telah banyak dipelajari, antara lain metode biologi, adsorpsi dan fotoreduksi. Metode penghilangan Cr(VI) secara biologi telah dilakukan dengan menggunakan bakteri atau biomassa (Mistry dkk., 2010; Liu dkk., 2007 dan Park dkk., 2006). Metode ini cukup efektif karena konsentrasi ion Cr(VI) menurun cukup signifikan, namun teknik ini relatif sulit dan mahal. Metode lain yang telah digunakan untuk penghilangan ion Cr(VI) adalah adsorpsi, yaitu dengan menggunakan adsorben karbon aktif (Mohamed dkk., 2012; dan Gupta dkk., 2011) dan zeolit (Silva dkk., 2008 dan Barakat, 2008). Metode tersebut sederhana, murah dan efektif, namun tidak menghilangkan sifat racun dari logam tersebut, melainkan hanya memindahkan ion logam dari larutan ke padatan adsorben atau bahan penukar ion. Selain itu, jika adsorben telah jenuh oleh ion logam berat maka akan menjadi limbah padat yang berbahaya karena masih mengandung ion logam berat dengan konsentrasi yang relatif besar.

Selain metode bioadsorpsi dan adsorpsi yang lain telah dikembangkan untuk mengatasi ion Cr(VI) adalah fotoreduksi (Rusmini, 2005). Metode ini merupakan reduksi suatu ion dengan menggunakan cahaya dan serbuk TiO_2 sebagai fotokatalis. Reduksi ion logam dapat terjadi oleh adanya elektron yang dihasilkan oleh air sebagai pelarut dan fotokatalis selama penyinaran dengan sinar UV. Reduksi semacam ini juga disebut dengan fotoreduksi. Dalam proses fotoreduksi ion Cr(VI) yang toksik akan tereduksi menjadi ion Cr(III) yang tidak toksik bahkan berguna bagi mamalia. Jadi dengan metode ini, ion Cr(VI) mengalami detoksifikasi. Metode fotoreduksi terkatalisis TiO_2 memiliki kelebihan karena hanya memerlukan cahaya ultraviolet dan fotokatalis yang relatif murah serta aman (Kanki dkk., 2004 dan Wang dkk., 2004).

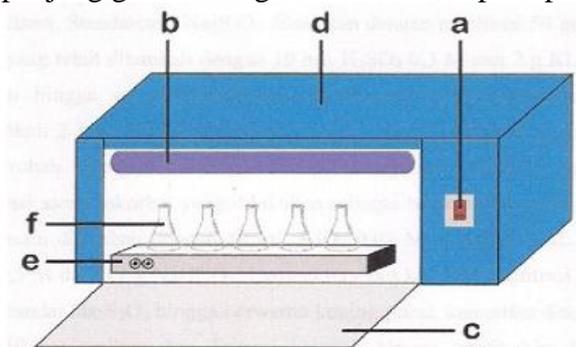
Keberadaan ion Cr(VI) dalam limbah cair elektroplating biasanya bersama dengan logam lain seperti ion Fe(III), Cu(II), Ni(II) dan Zn(II). Dalam proses fotoreduksi

keberadaan logam tersebut dimungkinkan dapat berpengaruh terhadap fotoreduksi ion Cr(VI). Pengaruh ion logam terhadap fotoreduksi ion Cr(VI) telah menarik perhatian dan diteliti beberapa peneliti. Namun sejauh ini pengaruh ion Cu(II) dan Ni(II), yang ada bersama dengan ion Cr(VI), terhadap efektivitas ion Cr(VI) belum pernah dilaporkan. Hal ini mendorong dilakukannya penelitian ini untuk mempelajari pengaruh adanya ion Cu(II) dan Ni(II) terhadap efektivitas fotoreduksi ion Cr(VI) dalam limbah cair elektroplating terkatalisis TiO₂.

2. Metode Penelitian

2.1 Alat dan Bahan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah seperangkat alat gelas laboratorium, timbangan analitik Mettler AE 100 dan Mettler AT 200, pH meter (HANNA HI98107), plat pengaduk magnet (*plate stirrer*), satu set alat Spektrometer Serapan Atom (SSA) buatan Perkin Elmer model 3110, spektrofotometer *UV Visible* 722, seperangkat alat sentrifuge buatan *centrifug model* 228, tabung sentrifuge, satu set alat fotoreduksi yang dilengkapi dengan lampu UV tipe *Black Light Blue* (BLB) 40 watt 220 volt dengan panjang gelombang 340-390 nm, seperti pada Gambar 1.



Keterangan :

(a) switch (*on/off*)

(b) lampu UV

(c) jendela

(d) dinding reaktor

(e) plat pengaduk magnet

(f) erlenmeyer berisi larutan sampel

Gambar 1. Reaktor untuk fotoreduksi

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah TiO₂, kristal K₂Cr₂O₇, CuCl₂.2H₂O, NiCl₂.6H₂O, 1,5-diphenilkarbasida, aseton yang diproduksi oleh Merck, dan HNO₃ pekat. Pellet buffer pH 4 dan pH 7 buatan BDH AnalAR. Kertas saring Whatman 42 ($\Phi = 110$ nm), akuabides buatan laboratorium Kimia Dasar UGM, dan limbah elektroplating yang diambil dari Kota Gede.

2.2 Prosedur Penelitian

Tahapan penelitian terdiri dari: (1) pembuatan larutan-larutan yang digunakan dalam penelitian, (2) proses fotoreduksi ion Cr(VI) yang terkatalisis TiO₂ dalam limbah buatan dengan adanya ion Cu(II) dan Ni(II), dan limbah elektroplating. (3) Analisis ion logam Cr(VI) dalam larutan setelah fotoreduksi dengan metode Spektrofotometer UV-Vis dan analisis ion logam Cu(II) dan Ni(II), dengan metode Spektrofotometer Serapan Atom (SSA).

2.3 Pembuatan Larutan yang Digunakan

Dalam penelitian ini digunakan larutan induk Cr(VI) 1000 ppm, larutan induk Cu(II) 1000 ppm, dan larutan induk Ni(II) 1000 ppm. Larutan Cr(VI) 1000 ppm dibuat dengan cara melarutkan 0,7056 gram $K_2Cr_2O_7$ dengan akuabides dan diencerkan dalam labu 250 mL. Pembuatan larutan induk Cu(II) 1000 ppm (15,75 mmol/L) dilakukan dengan melarutkan 0,134 gram kristal $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ($M_r = 170,48$ g/mol) dalam akuabides dan diencerkan dalam labu takar 50 mL. Larutan induk Ni(II) 1000 ppm dibuat dengan cara melarutkan 4,0489 gram $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ dengan akuabides sampai volume 1 L. Larutan 1,5-difenilkarbasida 0,5% dibuat dengan cara melarutkan 0,25 gram 1,5-difenilkarbasida dalam aseton diencerkan dalam labu 50 mL.

Proses Fotoreduksi Ion Cr(VI) Terkatalisis TiO_2 dalam Limbah Buatan dan Limbah Cair Elektroplating

Proses fotoreduksi ion Cr(VI) yang dikatalisis TiO_2 dilakukan dengan sistem *batch* dalam reaktor yang dilengkapi dengan lampu UV dan plate pengaduk magnet seperti yang terlihat pada Gambar 1. Prosedur utama proses fotoreduksi adalah sebagai berikut. Sebanyak 50 mL larutan yang mengandung ion Cr(VI) dengan konsentrasi 0,05 mmol/L dimasukkan ke dalam erlenmeyer dan ditambahkan 30 mg TiO_2 . Erlenmeyer ditutup dengan plastik transparan kemudian dimasukkan ke dalam reaktor tertutup dan disinari dengan lampu UV selama 24 jam disertai pengadukan.

Setelah proses fotoreduksi selama 24 jam selesai, dilakukan proses sentrifugasi terhadap suspensi selama 30 menit dengan kecepatan 3500 rpm yang dilanjutkan dengan penyaringan dengan menggunakan kertas saring Whatman 42 untuk memperoleh filtrat yang jernih. Selanjutnya filtrat tersebut dianalisis untuk menentukan ion Cr(VI) yang tidak tereduksi. Proses fotokatalitik terhadap limbah elektroplating dilakukan dengan cara menyinari limbah elektroplating yang dicampur dengan fotokatalis TiO_2 . Prosedur selanjutnya sama dengan proses fotoreduksi dalam limbah buatan. Untuk mempelajari pengaruh penambahan massa fotokatalis TiO_2 terhadap fotoreduksi ion Cr(VI) dilakukan dengan menambahkan fotokatalis TiO_2 dengan berat yang bervariasi yaitu 5, 15, 30, 50 dan 80 mg.

Konsentrasi Cr(VI) sisa ditentukan secara spektrofotometri UV-Vis dengan terlebih dahulu dikomplekskan dengan 1,5-difenilkarbasida. Penentuan konsentrasi sampel dilakukan sebagai berikut: sejumlah tertentu filtrat hasil fotoreduksi diencerkan pada labu 25 mL dengan akuabides, ditambahkan 0,7 mL larutan 1,5-difenilkarbasida 0,5%, diasamkan menggunakan larutan H_2SO_4 5 M, dikocok dan didiamkan selama 15-20 menit, kemudian diukur absorbansinya. Penentuan konsentrasi Cr(VI) sisa ditentukan dengan menggunakan kurva standar yang dibuat dari hasil pengukuran absorbansi satu seri larutan standar Cr(VI) dengan konsentrasi 0,1; 0,2, 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 dan 0,7 ppm. Absorbansi larutan sampel yang mengandung Cr(VI) selanjutnya diinterpolasikan pada persamaan garis regresi linier dari larutan standar Cr(VI) tersebut.

Dalam tahap ini dipelajari pengaruh ion Cu(II) dan Ni(II) terhadap efektivitas fotoreduksi Cr(VI). Untuk mempelajari pengaruh konsentrasi ion logam Cu(II) terhadap fotoreduksi ion Cr(VI), dilakukan dengan langkah yang sama dengan kontrol. Larutan Cr(VI) dengan konsentrasi 0,05 mmol/L dan Cu(II) dengan konsentrasi berurutan 0,00; 0,05; 0,10; 0,15 mmol/L, dan ditambahkan akuabides sehingga diperoleh perbandingan konsentrasi Cr(VI) : Cu(II) secara berurutan 1:0; 1:1; 1:2 dan 1:3. Pengaruh konsentrasi Ni(II) dipelajari dengan cara yang sama seperti pengaruh ion Cu(II) terhadap fotoreduksi Cr(VI).

Adapun analisis ion Cu(II) dan Ni(II) masing-masing dengan sampel yang sama untuk menentukan konsentrasi ion Cu(II) dan Ni(II) yang tersisa menggunakan Spektrofotometer Serapan Atom (SSA). Kurva standar Cu(II) dibuat dari satu seri larutan standar ion Cu(II) dengan konsentrasi 2, 4, 6, 8 dan 10 ppm, sedangkan kurva standar Ni(II) dibuat dari satu seri larutan standar ion Ni(II) dengan konsentrasi 2, 4, 6, 8, dan 10 ppm.

3. Hasil dan Pembahasan

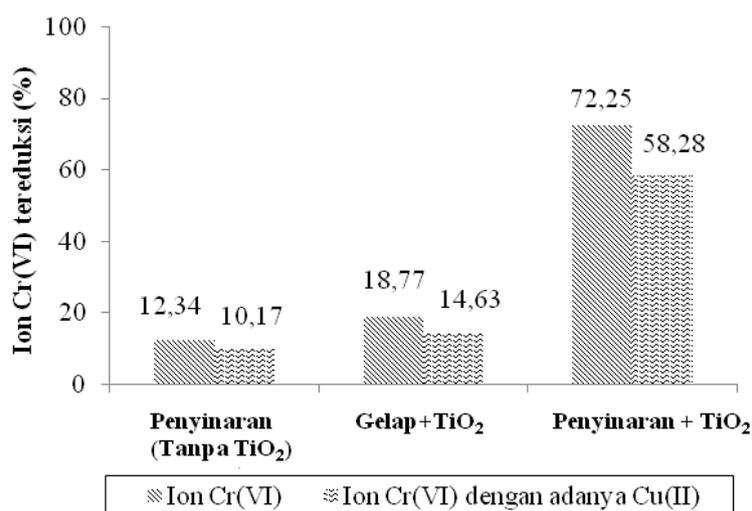
Analisis Ion Cr(VI) Secara Spektrofotometri UV/Vis dengan Pengompleks 1,5-Difenilkarbasida

Pada penentuan konsentrasi ion Cr(VI) secara spektrofotometri UV/Vis dengan Metode Difenilkarbasida (DPC) terlebih dahulu dilakukan optimasi untuk menghasilkan hasil yang akurat. Optimasi dilakukan terhadap panjang gelombang, waktu kestabilan kompleks, volume 1,5-difenilkarbazid dan pH awal larutan Cr(VI). Hasil optimasi kompleks ion Cr(VI)-DPC diperoleh pada panjang gelombang 524 nm, dengan pH 1,56 dan waktu kestabilan 5-20 menit. Sementara untuk optimasi volume DPC yang ditambahkan diperoleh volume optimum 0,7 mL.

Proses Fotoreduksi Ion Cr(VI) Terkatalisis TiO₂

Pengaruh ion Cu(II) terhadap efektivitas fotoreduksi ion Cr(VI) terkatalisis TiO₂

Untuk mengetahui pengaruh adanya ion Cu(II) terhadap efektivitas ion Cr(VI) terkatalisis TiO₂ maka dilakukan fotoreduksi larutan Cr(VI) 0,05 mmol/L dengan penambahan ion Cu(II) 0,05 mmol/L dan massa katalis TiO₂ 30 mg dengan waktu penyinaran selama 24 jam dalam reaktor tertutup. Dari pengujian tersebut diperoleh data sebagaimana terlihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Pengaruh adanya ion Cu(II) terhadap efektivitas fotoreduksi ion Cr(VI)

Terlihat dari Gambar 2. bahwa secara umum adanya ion Cu(II) menyebabkan terjadinya penurunan jumlah ion Cr(VI) yang tereduksi. Pada kondisi dengan penyinaran tanpa TiO₂, dengan adanya Cu(II) terjadi penurunan jumlah ion Cr(VI) yang tereduksi

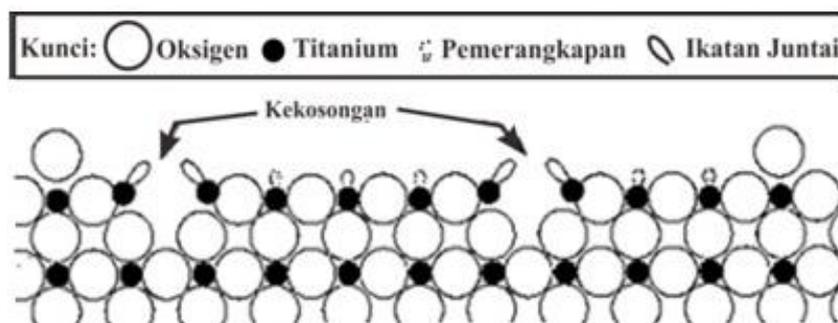
dari 12,34% menjadi 10,17%. Penurunan fotoreduksi ion Cr(VI) oleh adanya ion Cu(II) dapat disebabkan oleh kompetisi pada reduksi, karena ion Cu(II) juga dapat mengalami reduksi sebagaimana ditandai oleh $E^0 = 0,34 \text{ V}$.

Proses fotoreduksi tanpa adanya fotokatalis TiO_2 berlangsung karena ion Cr(VI) menangkap elektron di dalam larutan yang berasal dari fotolisis molekul air setelah terkena sinar UV. Penyerapan radiasi UV dapat menyebabkan terjadinya disosiasi molekul air (H_2O) menghasilkan radikal $\cdot\text{OH}$, ion H^+ dan elektron (Burrows *et al.*, 1998), sebagaimana dituliskan dalam Persamaan 1.



Gambar 2 memberikan informasi pula bahwa dalam keadaan tanpa penyinaran dengan penambahan fotokatalis TiO_2 juga terjadi penurunan konsentrasi yang semakin besar dengan adanya ion Cu(II). Penurunan konsentrasi disebabkan oleh kompetisi adsorpsi ion Cr(VI) dan Cu(II) pada permukaan TiO_2 .

Penurunan konsentrasi ion Cr(VI) terjadi pada kondisi tanpa penyinaran dengan penambahan fotokatalis TiO_2 . Hal ini menunjukkan bahwa proses adsorpsi ion Cr(VI) pada permukaan TiO_2 dapat terjadi. Adsorpsi ini dapat terjadi karena adanya ikatan jantai pada permukaan TiO_2 . Pada daerah ikatan jantai ini bisa terjadi pemerangkapan (*deep trap*). Kekosongan oksigen pada permukaan TiO_2 inilah yang mungkin akan diisi oleh Cr(VI), yang spesiesnya berupa anion, yaitu $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- , dan CrO_4^{2-} sehingga terjadi proses adsorpsi. Ikatan jantai pada TiO_2 ditunjukkan pada Gambar 3.



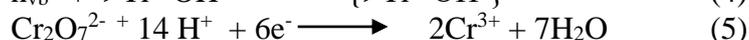
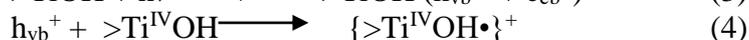
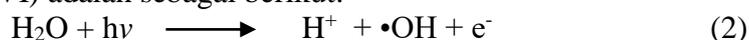
Gambar 3. Ikatan jantai (*dangling bonds*) pada permukaan TiO_2 (Masel, 1996)

Pada daerah ikatan jantai dapat terjadi pemerangkapan Cr(VI) sebagai proses adsorpsi. Ikatan jantai (*dangling bonds*) terjadi ketika satu atom kehilangan atom tetangganya yang seharusnya bisa berikatan dengan atom tersebut. ikatan jantai pada permukaan TiO_2 merupakan pusat antara atom-atom Ti yang kehilangan atom oksigen. Hal ini terjadi 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 (Masel, 1996). Adsorpsi ion Cr(VI) sebagaimana yang telah diuraikan menunjukkan bahwa reaksi fotoreduksi terkatalisis TiO_2 diawali dengan adsorpsi ion Cr(VI) pada permukaan fotokatalis terlebih dahulu, kemudian terjadi proses fotoreduksi Cr(VI) menjadi Cr(III) dengan adanya elektron yang berasal dari reaksi fotolisis air maupun fotokatalis TiO_2 .

Fotoreduksi dalam sistem campuran ion Cr(VI) dan Cu(II) menggunakan sinar UV dan katalis TiO_2 terjadi penurunan persentase ion Cr(VI) tereduksi yang lebih besar

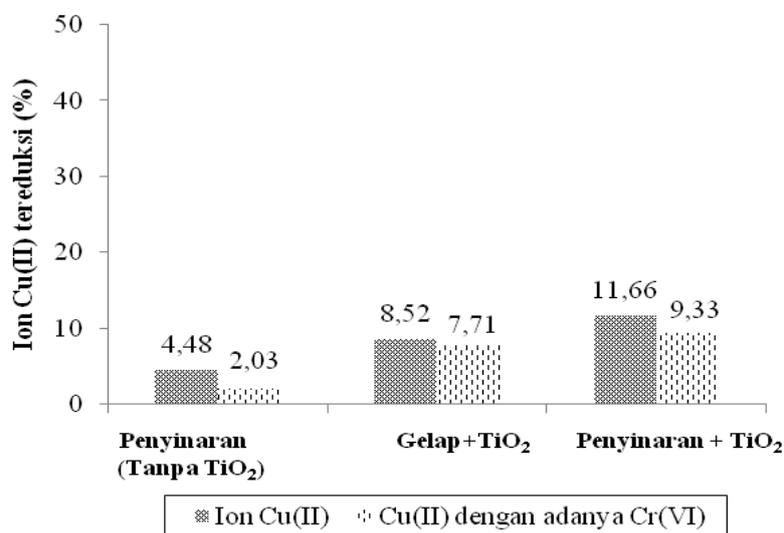
daripada pada kondisi penyinaran tanpa fotokatalis TiO₂ dan tanpa penyinaran dengan adanya TiO₂. Hal ini disebabkan selain kompetisi penggunaan elektron untuk mereduksi kedua logam, juga kompetisi adsorpsi pada permukaan fotokatalis TiO₂.

Penambahan fotokatalis TiO₂ dalam reaksi fotoreduksi ion Cr(VI) dalam larutan dapat meningkatkan hasil reduksi yang relatif besar. Dalam sistem reaksi dengan cahaya, fotokatalis TiO₂ dapat menghasilkan e⁻ (e_{cb}⁻) dan hole (h_{vb}⁺) atau radikal •OH dengan mudah sehingga jumlah spesies tersebut jauh lebih besar daripada yang disediakan oleh H₂O. Pelepasan elektron oleh TiO₂ jauh lebih mudah terjadi karena TiO₂ merupakan semikonduktor tipe-n (negatif) yaitu semikonduktor yang kelebihan elektron. Jadi dengan adanya fotokatalis, jumlah elektron yang dapat ditangkap oleh ion Cr(VI) relatif banyak karena tidak hanya disediakan oleh air tetapi juga oleh fotokatalis TiO₂. Reaksi fotoreduksi ion Cr(VI) adalah sebagai berikut:



Adsorpsi ion Cu(II) dapat berlangsung melalui interaksi antara ion Cu(II) dengan pasangan elektron bebas pada permukaan >TiOH.

Untuk membuktikan adanya pengaruh ion Cu(II) terhadap efektivitas fotoreduksi ion Cr(VI) terkatalisis TiO₂, telah dilakukan penentuan jumlah Cu(II) yang mengalami reduksi. Jumlah ion Cu(II) ini dihitung berdasarkan selisih antara konsentrasi Cu(II) sebelum dan setelah dilakukan proses fotoreduksi. Data yang diperoleh disajikan pada Gambar 4.

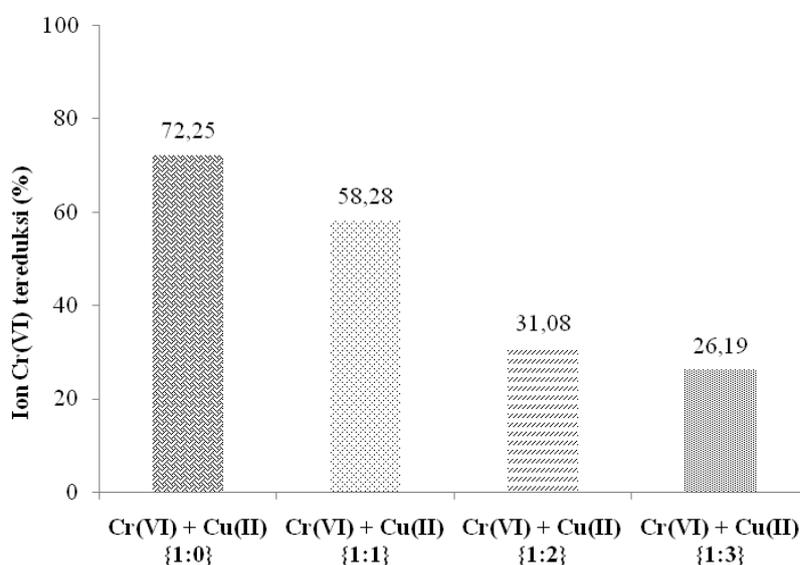


Gambar 4. Pengaruh ion Cr(VI) terhadap ion Cu(II)

Gambar 4. menunjukkan bahwa adanya ion Cr(VI) dapat menurunkan jumlah ion Cu(II) yang tereduksi. Hal ini mendukung data sebelumnya yaitu adanya kompetisi penggunaan elektron dalam mereduksi ion Cr(VI) dan Cu(II).

Untuk mendukung data bahwa adanya ion Cu(II) dapat menurunkan fotoreduksi ion Cr(VI) maka dilakukan proses fotoreduksi ion Cr(VI) 0,05 mmol/L terkatalisis 30 mg TiO₂ dengan penambahan ion Cu(II) dengan konsentrasi yang bervariasi yaitu 0,00

mmol/L; 0,05 mmol/L; 0,10 mmol/L; 0,15 mmol/L dan waktu penyinaran selama 24 jam. Hasil yang diperoleh disajikan pada Gambar 5.

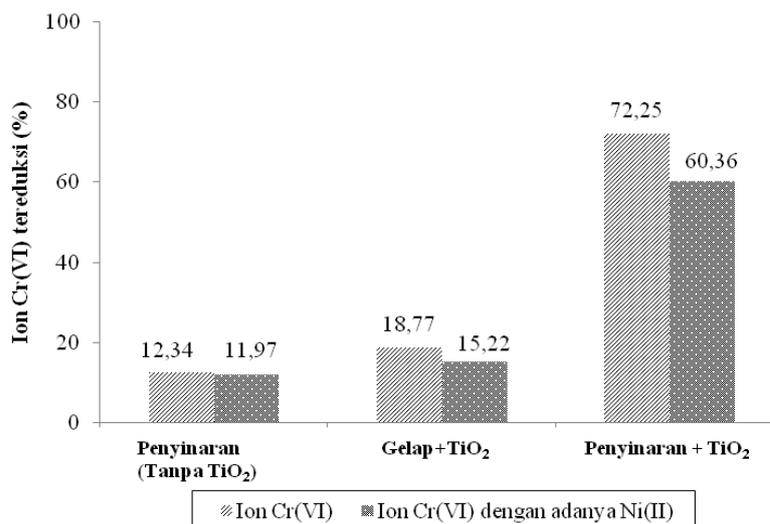


Gambar 5. Pengaruh konsentrasi ion Cu(II) awal terhadap efektivitas fotoreduksi ion Cr(VI) terkatalisis TiO₂

Gambar 5 menunjukkan bahwa dengan kenaikan konsentrasi ion Cu(II) menyebabkan penurunan ion Cr(VI) yang tereduksi yang semakin besar. Hal ini dikarenakan semakin banyak ion Cu(II) dalam larutan maka akan terjadi adsorpsi ion Cu(II) pada permukaan TiO₂ yang semakin banyak. Hal ini menghalangi interaksi antara sinar UV dengan permukaan TiO₂ dalam menghasilkan elektron, yang menyebabkan ketersediaan elektron dalam larutan menjadi berkurang, selain adanya kompetisi reduksi ion Cu(II) dan Cr(VI) yang semakin besar sehingga fotoreduksi semakin berkurang.

Pengaruh ion Ni(II) terhadap efektivitas fotoreduksi ion Cr(VI) terkatalisis TiO₂

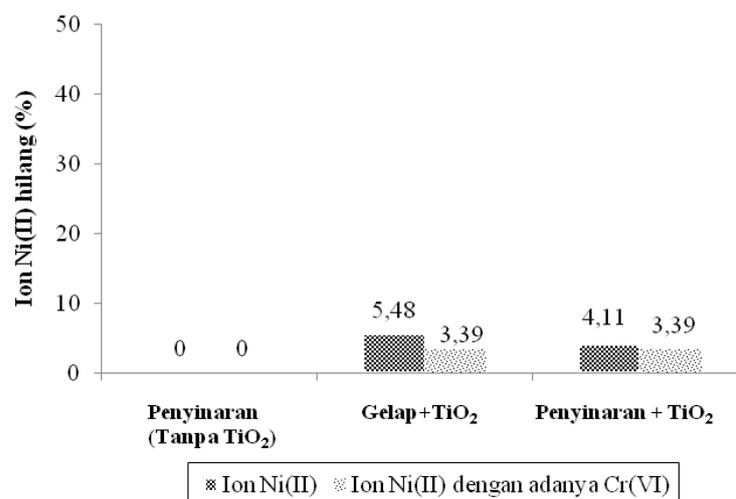
Untuk mengetahui pengaruh adanya ion Ni(II) terhadap efektivitas ion Cr(VI) terkatalisis TiO₂ maka dilakukan fotoreduksi larutan Cr(VI) 0,05 mmol/L dengan penambahan ion Ni(II) 0,05 mmol/L dan massa katalis TiO₂ 30 mg dengan waktu penyinaran selama 24 jam dalam reaktor tertutup. Dari proses tersebut diperoleh data yang tersaji pada Gambar 6. Terlihat dari Gambar 6. pengaruh adanya ion Ni(II) terhadap efektivitas fotoreduksi ion Cr(VI) pada kondisi penyinaran tanpa adanya fotokatalis TiO₂, tanpa penyinaran dengan penambahan fotokatalis TiO₂ dan kondisi penyinaran dengan penambahan fotokatalis TiO₂. Pada sistem campuran ion Cr(VI) dan Ni(II) dengan penyinaran tanpa fotokatalis TiO₂ ion Ni(II) tidak berpengaruh signifikan terhadap fotoreduksi ion Cr(VI). Hal ini dapat dipahami karena harga potensial sel Ni(II) sangat rendah yaitu -0,25V yang menunjukkan ion Ni(II) sangat sukar tereduksi sehingga tidak terjadi kompetisi fotoreduksi dengan ion Cr(VI).



Gambar 6. Pengaruh adanya ion Ni(II) terhadap efektivitas fotoreduksi ion Cr(VI)

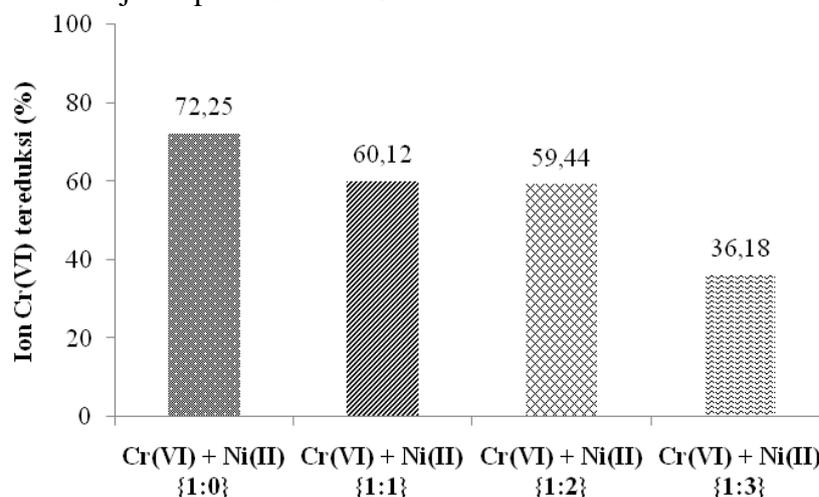
Pada kondisi gelap (tanpa penyinaran) dengan penambahan TiO₂ terjadi penurunan jumlah ion Cr(VI) yang teradsorpsi dari 18,77% menjadi 15,22%. Hal ini disebabkan adanya kompetisi adsorpsi pada permukaan TiO₂. Adsorpsi ion Ni(II) pada permukaan TiO₂ berpengaruh dalam menurunkan jumlah ion Cr(VI) tereduksi. Begitu juga halnya dalam kondisi penyinaran dengan adanya fotokatalis TiO₂, keberadaan ion Ni(II) dalam larutan dapat menurunkan efektivitas fotoreduksi ion Cr(VI). Penurunan efektivitas fotoreduksi ion Cr(VI) ini disebabkan oleh proses adsorpsi ion Ni(II) pada permukaan fotokatalis TiO₂ yang dapat menghalangi interaksi fotokatalis TiO₂ sinar UV. Akibatnya jumlah elektron yang terbentuk untuk mereduksi ion Cr(VI) berkurang, sehingga menurunkan efektivitas fotoreduksi ion Cr(VI).

Seperti halnya pengaruh ion Cr(VI) terhadap ion Cu(II), pada penelitian ini juga diamati pengaruh ion Cr(VI) terhadap hilangnya ion Ni(II) dengan cara mengukur konsentrasi Ni(II) sebelum dilakukan proses fotoreduksi dan setelah dilakukan fotoreduksi pada sistem yang terdiri dari ion Cr(VI) terhadap ion Ni(II). Hasil analisis ditampilkan pada Gambar 7. Gambar 7. menunjukkan bahwa dalam sistem tanpa penyinaran dengan penambahan TiO₂ dan dengan penyinaran serta penambahan fotokatalis TiO₂, adanya ion Cr(VI) telah menurunkan jumlah ion Ni(II) yang teradsorpsi pada permukaan katalis TiO₂. Hal ini terjadi karena kompetisi adsorpsi pada permukaan fotokatalis TiO₂ sehingga menurunkan adsorpsi ion Ni(II) pada permukaan TiO₂ menurun. Terlihat pula pada Gambar 8, bahwa pada sistem dengan penyinaran tanpa fotokatalis TiO₂ tidak mengurangi ion Ni(II) karena tidak terjadi fotoreduksi. Ion Ni(II) sangat sukar tereduksi oleh elektron dalam sistem berair disebabkan rendahnya potensial sel Ni(II).



Gambar 7. Pengaruh adanya ion Cr(VI) terhadap ion Ni(II) yang hilang

Untuk mendukung data bahwa adanya ion Ni(II) dapat menurunkan efektivitas fotoreduksi ion Cr(VI) maka dilakukan proses fotoreduksi ion Cr(VI) terkatalisis TiO₂ dengan penambahan ion Ni(II) dengan konsentrasi yang bervariasi yaitu 0,00 mmol/L; 0,05 mmol/L; 0,10 mmol/L; 0,15 mmol/L dan waktu penyinaran selama 24 jam. Hasil yang diperoleh disajikan pada Gambar 8.



Gambar 8. Pengaruh konsentrasi ion Ni(II) awal terhadap efektivitas fotoreduksi ion Cr(VI) terkatalisis TiO₂

Gambar 8. menunjukkan bahwa seiring dengan kenaikan konsentrasi ion Ni(II) maka ion Cr(VI) yang tereduksi juga semakin berkurang. Hal ini dikarenakan semakin banyak ion Ni(II) dalam larutan sehingga ion Ni(II) yang teradsorpsi pada permukaan fotokatalis TiO₂ juga semakin besar. Akibatnya adsorpsi ion Cr(VI) pada permukaan TiO₂ juga berkurang. Selain itu, dengan meningkatnya jumlah ion Ni(II) dalam larutan maka akan mengganggu interaksi sinar UV dengan permukaan TiO₂ untuk menghasilkan elektron yang akan mereduksi ion Cr(VI), sehingga menurunkan efektivitas fotoreduksi ion Cr(VI).

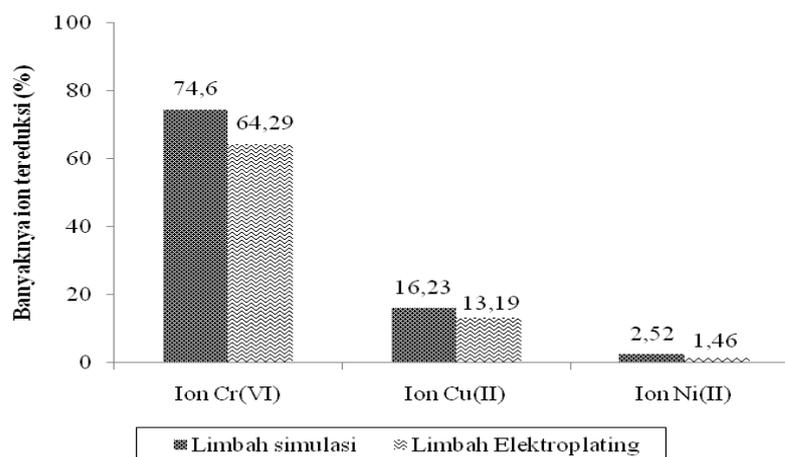
Aplikasi Fotoreduksi Terhadap Limbah Cair Elektroplating yang Mengandung Ion Cr(VI), Ion Cu(II) dan Ion Ni(II)

Fotoreduksi terkatalisis TiO₂ telah diujikan pada limbah elektroplating yang kemungkinan besar mengandung ion Cr(VI), Cu(II) dan Ni(II). Hasil analisis terhadap limbah menunjukkan kandungan ion logam dalam limbah seperti pada Tabel 1.

Tabel 1. Konsentrasi ion logam dalam limbah cair elektroplating

No.	Jenis Logam Berat	Konsentrasi (mmol/L)
1.	Cr(VI)	0,04
2.	Cu(II)	1,11
3.	Ni(II)	0,073

Proses fotoreduksi dilakukan terhadap 50 mL sampel limbah cair elektroplating dan 30 mg fotokatalis TiO₂ selama 24 jam. Langkah yang sama dilakukan terhadap limbah simulasi yang mengandung ion Cr(VI), Cu(II) dan Ni(II) dengan konsentrasi masing-masing ion sama dengan dalam limbah elektroplating. Hasil fotoreduksi ditampilkan pada Gambar 9.

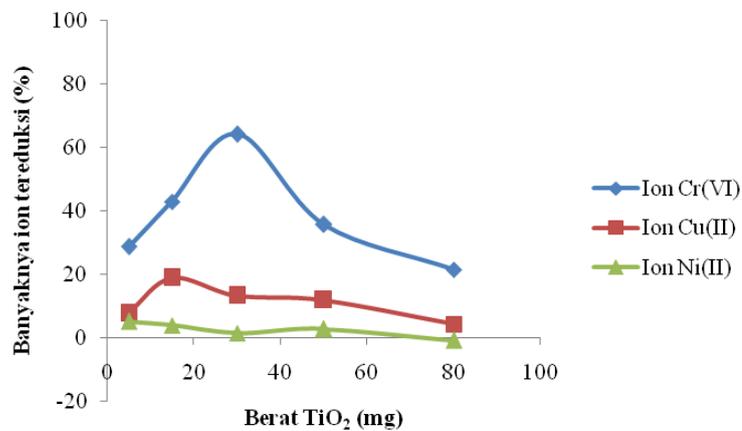


Gambar 9. Fotoreduksi ion Cr(VI), ion Cu(II) dan ion Ni(II) pada limbah simulasi dan limbah cair elektroplating terkatalisis TiO₂

Dari Gambar 9. terlihat bahwa persentase ion tereduksi pada limbah simulasi baik untuk ion Cr(VI), Cu(II) dan Ni(II) lebih besar daripada dalam limbah cair elektroplating. Hal ini dapat dipahami karena dalam limbah elektroplating terdapat beberapa ion logam lain selain ion Cr(VI), Cu(II), dan Ni(II) yang dapat mengganggu interaksi cahaya dengan permukaan TiO₂ untuk menghasilkan elektron yang digunakan dalam mereduksi ion logam. Sementara dalam limbah simulasi hanya terdapat ion Cr(VI), Cu(II) dan Ni(II) yang artinya pengaruhnya lebih rendah daripada dalam limbah cair elektroplating. Pada Gambar 9 terlihat pula bahwa prosentase ion Cr(VI) tereduksi paling tinggi diikuti dengan ion Cu(II) dan Ni(II), karena kemudahan tereduksi Cr(VI) lebih besar daripada Cu(II).

Untuk mengetahui pengaruh massa fotokatalis TiO₂ terhadap fotoreduksi limbah elektroplating, telah diteliti pengaruh massa fotokatalis TiO₂ pada limbah elektroplating

dengan variasi berat TiO_2 5, 15, 30 50 dan 80 mg. Hasil analisis disajikan sebagai Gambar 10.



Gambar 10. Pengaruh massa fotokatalis TiO_2 terhadap fotoreduksi ion Cr(VI), Cu(II) dan Ni(II) pada limbah cair elektroplating

Gambar 10. secara umum menunjukkan bahwa semakin banyak fotokatalis TiO_2 yang digunakan semakin banyak juga ion logam yang tereduksi. Hal ini disebabkan dengan bertambahnya jumlah fotokatalis TiO_2 , jumlah elektron yang tersedia semakin banyak dan permukaan TiO_2 untuk proses adsorpsi juga lebih banyak sampai pada berat fotokatalis TiO_2 tertentu. Dengan penambahan fotokatalis yang lebih besar menyebabkan penurunan prosentase ion logam tereduksi. Semakin banyak TiO_2 menyebabkan peningkatan kekeruhan larutan. Hal ini dapat menghalangi interaksi fotokatalis dengan cahaya sehingga jumlah elektron yang dihasilkan untuk mereduksi ion logam berkurang. Dalam hal ini ion logam Ni(II) tidak mengalami reduksi namun teradsorp pada permukaan katalis. Dengan penambahan fotokatalis yang lebih banyak kemungkinan permukaan fotokatalis telah tertutup oleh ion logam, ion Ni(II) tidak bisa lagi teradsorp pada permukaan fotokatalis ataupun terjebak dalam pori-pori TiO_2 .

4. Kesimpulan

Efektivitas fotoreduksi ion Cr(VI) dengan adanya ion Cu(II) mengalami penurunan seiring dengan kenaikan konsentrasi ion Cu(II) karena terjadi kompetisi penggunaan elektron dalam larutan maupun adsorpsi pada permukaan TiO_2 . Adanya ion Ni(II) tidak berpengaruh terhadap fotoreduksi ion Cr(VI) namun dapat menyebabkan penurunan adsorpsi. Fotoreduksi ion Cr(VI), ion Cu(II) dan ion Ni(II) dalam limbah cair elektroplating meningkat dengan penambahan fotokatalis TiO_2 sampai pada penambahan massa fotokatalis sebesar 30 mg untuk ion Cr(VI) dan 15 mg untuk ion Cu(II). Dengan penambahan fotokatalis yang lebih banyak terjadi penurunan persentase ion logam yang hilang karena fotokatalis TiO_2 telah jenuh dengan ion logam.

Daftar Pustaka

- Barakat, M.A., 2008, Adsorption of Heavy Metals from Aqueous Solutions on Synthetic Zeolite, *Res. J. Environ. Sci.*, 2, 1, 13-22.
- Burrows, H.D., Ernestova, L.S., Kemp, T.J., Skurlatov, Y.I., Purmal, A.P. dan Yermakov, A.N., 1998, Kinetics and Mechanism of Photodegradation of Chlorophenol, *J. Sci and Techn. Lett.*, 23, 4285-4299.
- Gupta, A., Yadav, R., dan Devi, P., 2011, Removal of Hexavalent Chromium Using Activated Coconut Shell and Activated Coconut Coir as Low Cost Adsorbent, *The IIOAB Journal*, 2, 8-12.
- Kanki, T., Yoneda, H., Sano, N., Toyoda, A., and Nagai, C., 2004, Photocatalytic Reduction and Deposition of Metallic Ions in Aqueous Phase, *Chem. Eng.* 97, 77-81.
- Liu, T., Li, H., Li, Z., Xiao, X., Chen, D., and Deng, L.. 2007, Removal of Hexavalent Chromium by Fungal Biomass of *Mucor racemosus*: Influencing Factors and Removal Mechanism, *J. Microbiol Biotechnol*, 23: 1685-1693.
- Masel, R.I., 1996, *Principles Adsorption and Reaction on Solid Surface*, John Wiley & Sons, Inc., Canada.
- Mistry, K., Desai, C., Lal, S., Patel, K. dan Patel, B., 2010, Hexavalent Chromium Reduction by *Staphylococcus* sp. Isolated From Cr(VI) Contaminated Land Fill, *Int. J. Biotech. & Biochem.*, 1, 6, 117-129.
- Mohamed, M.A., Wanees, S.A., Ahmed., A.M.M., dan Adam, M.S., 2012, Adsorption Studies on the Removal of Hexavalent Chromium-Contaminated Wastewater using Activated Carbon and Bentonite, *Chem. J.*, 02, 03, pp. 95-105
- Park, D., Yun, Y-S, dan Park, J.M., 2005, Use of Dead Fungal Biomass for the Detoxification of Hexavalent Chromium: Screening and Kinetics, *J. Proc. Biochemistry.*, 40, 2559-2565.
- Roney, N., Colman, J., Ingerman, L. dan Diamond, G., 2002, *Draft Interaction Profile For : Arsenic, Cadmium, Chromium and Lead*, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substance and Diseases Registry, Atlanta.
- Rusmini, 2005, Kajian Fotoreduksi Kromium (VI) Terkatalisis TiO₂, *Tesis*, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Silva, B., Figueiredo, H., Quintelas, C., Neves, I.C., dan Tavares, T., 2008, Zeolites as supports for the Biorecovery of Hexavalent and Trivalent Chromium, *J. Micro and Meso. Mat.*, 116, 555-560.
- Wang, X., Pehkonen, S.O., dan Ray, A.K., 2004, Removal of Aqueous Cr(VI) by a Combination of Photocatalytic Reduction and Coprecipitation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 1665-1672.