

KAJIAN PENGARUH ION Cd(II) TERHADAP EFEKTIVITAS FOTOREDUKSI ION Cu(II) YANG TERKATALISIS OLEH TiO₂

Husnul Hatimah, Endang Tri Wahyuni, Nurul Hidayat Aprilita
Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,
Universitas Gadjah Mada, Sekip Utara BLS 21, Yogyakarta.

ABSTRAK

Dalam penelitian ini telah dilakukan kajian pengaruh penambahan fotokatalis TiO_2 dan ion $Cd(II)$ pada pH dan konsentrasi yang bervariasi, terhadap efektivitas fotoreduksi ion $Cu(II)$ yang terkatalisis oleh TiO_2 . Proses fotoreduksi dilakukan dengan cara meninjau campuran yang terdiri dari larutan ion $Cu(II)$ dan serbuk fotokatalis TiO_2 tanpa maupun dengan adanya ion $Cd(II)$ dalam reaktor tertutup yang dilengkapi dengan lampu UV yang disertai pengadukan. Kondisi proses fotoreduksi adalah 50 mL larutan ion $Cu(II)$ 10 ppm (0.157 mmol/L) ion $Cd(II)$ dengan konsentrasi dan pH yang bervariasi, dan TiO_2 seberat 20 mg, dengan waktu reaksi selama 24 jam. Hasil fotoreduksi ditentukan berdasarkan selisih konsentrasi ion $Cu(II)$ awal dengan konsentrasi ion $Cu(II)$ sisa dalam larutan setelah proses fotoreduksi yang ditentukan dengan metode Spektrofotometri Serapan Atom (AAS).

Hasil penelitian menunjukkan bahwa penambahan TiO_2 dapat meningkatkan efektivitas fotoreduksi ion $Cu(II)$ dari 12,18% menjadi 43,28%, yang diawali dengan proses adsorpsi. Adanya ion $Cd(II)$ dalam sistem reaksi fotoreduksi dengan konsentrasi yang semakin besar menyebabkan penurunan fotoreduksi ion $Cu(II)$ yang relatif kecil karena adanya kompetisi dalam adsorpsi. Pada pH yang bervariasi penambahan ion $Cd(II)$ memberikan trend fotoreduksi ion $Cu(II)$ yang sama dengan trend fotoreduksi ion $Cu(II)$ tanpa adanya ion $Cd(II)$. Trend tersebut menunjukkan bahwa kenaikan pH 1 sampai 7 dapat menurunkan fotoreduksi ion $Cu(II)$, dan semua ion $Cu(II)$ hilang dari larutan pada pH lebih tinggi dari 8 karena terbentuknya endapan $Cu(OH)_2$. Fenomena ini berhubungan dengan spesiasi ion $Cu(II)$, ion $Cd(II)$, dan permukaan fotokatalis TiO_2 .

Kata Kunci : $Cu(II)$, Fotoreduksi, $Cd(II)$, TiO_2 .

PENDAHULUAN

Keberadaan polutan tembaga $Cu(II)$ di lingkungan biasanya berasal dari pembuangan air limbah industri pengolahan kayu, gelangan kapal, alat-alat listrik, kerajinan perak, buangan limbah rumah tangga, elektroplating dan pertambangan.

Pada konsentrasi relatif tinggi, ion Cu yang dapat membahayakan kesehatan manusia, karena mengganggu fungsi ginjal, kerusakan otak, dan pengendapan Cu pada kornea mata (Manahan, 2003). Hal tersebut mendorong dilakukan berbagai pengembangan metode penanganan air limbah dalam upaya untuk menghilangkan atau mengurangi konsentrasi ion $Cu(II)$ tersebut.

Air limbah industri tidak hanya mengandung ion logam Cu saja, tetapi juga dapat bersama-sama dengan logam lain seperti ion Cd. Logam ini juga merupakan logam berbahaya dan toksik karena dapat merusak paru-paru, hati, ginjal, sistem syaraf pusat otak dan bisa menyebabkan penyakit kanker.

Mengingat bahaya yang ditimbulkan oleh logam tersebut, mendorong dilakukannya pengembangan metode pengolahan limbah logam guna menurunkan konsentrasi atau menghilangkannya dari air limbah. Metode kimia yang baru-baru ini menarik perhatian adalah fotoreduksi terkatalisis. Penanganan limbah ion $Cu(II)$ dengan cara fotoreduksi terkatalisis adalah reaksi reduksi ion $Cu(II)$ menggunakan bantuan cahaya ultraviolet dan dipercepat dengan bantuan fotokatalis semikonduktor seperti TiO_2 .

Dalam proses fotoreduksi terkatalisis TiO_2 , ion-ion logam termasuk $Cu(II)$ akan tereduksi dengan adanya elektron yang dilepaskan dari reaksi fotolisis maupun dari fotokatalis setelah menyerap energi foton, membentuk

logam Cu(0) yang tidak beracun dan stabil yang menempel pada permukaan fotokatalis TiO_2 , selain itu metode ini juga mudah dilakukan, dan tidak memerlukan biaya yang besar. Sehingga metode ini merupakan salah satu metode alternatif yang dapat digunakan di dalam aplikasi lingkungan.

Mengingat ion Cd(II) dapat mengalami adsorpsi oleh katalis TiO_2 , maka dimungkinkan keberadaan ion ini dapat mempengaruhi fotoreduksi ion Cu(II) terkatalisis TiO_2 . Telah dilaporkan bahwa efektivitas fotoreduksi Cu(II) terkatalisis TiO_2 dipengaruhi oleh beberapa faktor antara lain waktu peninjaman, konsentrasi awal larutan (Cu), pH larutan, berat fotokatalis, dan penambahan reduktor organik [6], namun pengaruh penambahan logam Cd(II) dalam fotoreduksi Cu(II) terkatalisis TiO_2 belum pernah dipelajari sehingga mendorong dilakukannya penelitian ini.

Tujuan Penelitian

Tujuan umum dari penelitian ini adalah untuk mempelajari pengaruh ion Cd(II) terhadap efektivitas fotoreduksi Cu(II) terkatalisis (TiO_2).

Adapun tujuan khusus penelitian ini :

1. Mempelajari pengaruh konsentrasi Cd(II) terhadap efektivitas fotoreduksi ion Cu(II) terkatalisis TiO_2
2. Mempelajari pengaruh pH larutan terhadap efektivitas fotoreduksi ion Cu(II) terkatalisis TiO_2 dengan adanya Cd(II).

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CdI_2 , TiO_2 , HCl 37% ($\rho = 1,19$ gr/mL, $\text{Mr}=36,46$), NaOH , KCl , NaHCO_3 , $\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$, KH_2PO_4 , TiO_2 , dan $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (borak).

Peralatan

Reaktor yang dilengkapi dengan lampu UV tipe *black light blue* (BLB) 40 watt 220 volt dengan panjang gelombang 340-390 nm, magnetic plate stirrer (plat pengaduk magnetik), neraca analitik Mettler AE 100 dan Mettler AT 200, pH meter HM-58, dan satu set alat *Spektrofotometer Serapan Atom* (SSA) Purkin Elmer model 3110.

Prosedur Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh penambahan ion Cd(II) dengan variasi konsentrasi terhadap efektivitas fotoreduksi ion Cu(II) terkatalisis TiO_2 . Untuk mencapai tujuan tersebut telah dilakukan proses fotoreduksi secara *batch* dalam suatu reaktor tertutup yang dilengkapi dengan lampu UV dan plate pengaduk magnetik.

Untuk mempelajari pengaruh besarnya konsentrasi ion Cd(II), proses dilakukan dengan cara menambahkan ion Cd(II) dengan berbagai konsentrasi terhadap ion Cu(II) pada konsentrasi tetap. Proses dilakukan dengan cara meninjami campuran yang terdiri dari 50 mL larutan Cu(II) 0.157mmol/L dan larutan CdI_2 dengan perbandingan mol 1:0,5, 1:1, 1:2, dan 1:4 serta penambahan serbuk TiO_2 pada masing-masing larutan dengan berat sebesar 20 mg, pengadukan selama 24 jam dengan pH apa adanya.

Untuk mempelajari pengaruh logam antara ion Cu(II) dengan ion Cd(II) terhadap pH larutan, maka proses fotoreduksi dilakukan dalam larutan dengan menggunakan massa fotokatalis sebesar 20 mg yang diperoleh dari penelitian sebelumnya dengan waktu peninjaman 24 jam serta konsentrasi larutan Cu(II) dengan konsentrasi ion Cd(II) pada perbandingan mol 1:1 yang dibuat tetap dan pH awal larutan yang divariasi yaitu pada pH 1, 3, 5, 7, 9,11,dan 13.

Konsentrasi ion Cu(II) yang tidak tereduksi ditentukan dengan alat AAS. Efektivitas fotoreduksi dinyatakan dengan % konsentrasi ion Cu(II) yang hilang, yang dihitung berdasarkan selisih antara massa ion Cu(II) awal dengan massa

Cu(II) yang tidak tereduksi atau sisa. Dalam mempelajari pengaruh besarnya konsentrasi ion Cd(II) terhadap efektivitas fotoreduksi ion Cu(II) terkatalisis TiO_2 , variabel lain seperti konsentrasi Cu(II), waktu penyinaran, massa fotokatalis dibuat tetap, sedangkan pH larutan adalah apa adanya. Demikian juga pada saat mempelajari pengaruh pH larutan terhadap efektivitas fotoreduksi ion Cu(II) terkatalisis TiO_2 dengan adanya ion Cd(II), pH larutan divariasi dengan penambahan larutan buffer, sedangkan konsentrasi Cu(II) dan ion Cd(II), waktu penyinaran, dan massa fotokatalis dibuat tetap.

Untuk mendukung data eksperimen, juga dilakukan berbagai proses untuk mengetahui pengaruh fotokatalis dan sinar UV, terhadap efektivitas fotoreduksi ion Cu(II) selama 24 jam, dan berlangsungnya proses adsorpsi ion Cu(II) oleh TiO_2 . Proses-proses tersebut adalah sebagai berikut:

1. Larutan ion Cu(II) 0.157 mmol/L sebanyak 50 mL dan larutan ion Cu(II) 0.157 mmol/L sebanyak 50 mL, dengan penambahan masing-masing 20 mg TiO_2 yang disinari dari sinar dengan UV.
2. Larutan Cu(II) 0.157 mmol/L sebanyak 50 mL dan larutan ion Cu(II) 0.157 mmol/L sebanyak 50 mL, dengan penambahan masing-masing 20 mg TiO_2 yang dilakukan dalam ruang gelap.
3. Larutan Cu(II) 0.157 mmol/L sebanyak 50 mL dan larutan ion Cu(II) 0.157 mmol/L sebanyak 50 mL, masing-masing tanpa fotokatalis dan disinari dari sinar UV.
4. Sebanyak 50 mL campuran larutan yang mengandung 0.157 mmol/L ion Cu(II) dan 0.157 mmol/L ion logam Cd(II), dengan penambahan masing-masing 20 mg TiO_2 yang dilakukan pada ruang gelap.
5. Sebanyak 50 mL campuran larutan yang mengandung 0.157 mmol/L ion Cu(II) dan 0.157 mmol/L ion logam Cd(II), tanpa penambahan fotokatalis, yang disinari dengan UV.

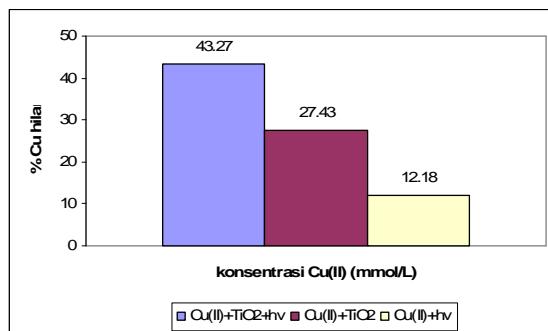
HASIL DAN PEMBAHASAN

Proses fotoreduksi ion Cu(II) terkatalisis TiO_2 dilakukan dengan cara menyinari campuran yang terdiri dari larutan Cu(II), serbuk katalis TiO_2 , dan larutan Cd(II) menggunakan lampu UV berfungsi sebagai sumber foton ($h\nu$) yang diperlukan agar proses fotoreduksi dapat terjadi. Selama berlangsungnya proses fotokatalitik agar seluruh reaktan dapat bercampur dengan baik dan dapat berinteraksi dengan cahaya secara efektif, maka harus dilakukan pengadukan menggunakan (magnetic stirrer).

Kemampuan ion Cu(II) terfotoreduksi dinyatakan dalam persentase ion Cu(II) tereduksi, yang ditentukan berdasarkan selisih antara konsentrasi awal ion Cu(II) dikurangi konsentrasi ion Cu(II) sisa. Konsentrasi ion Cu(II) sisa yang tidak tereduksi dan konsentrasi ion Cd(II) yang tidak tereduksi ditentukan dengan metode Spektrofotometri Serapan Atom (SSA).

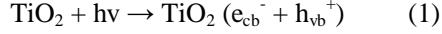
Pengaruh Penambahan TiO_2 dan Sinar UV terhadap Efektivitas Fotoreduksi Ion Cu(II)

Untuk mempelajari pengaruh adanya fotokatalis TiO_2 , dilakukan proses fotoreduksi dengan dan tanpa menambahkan fotokatalis TiO_2 , dan untuk mengetahui pengaruh sinar UV, dilakukan proses dengan dan tanpa adanya sinar UV. Percobaan ini dilakukan pada kondisi optimum sesuai dengan hasil optimasi yang telah dilakukan oleh Fitriani dan Nurhayati (2007) yaitu menggunakan larutan 50 mL ion Cu(II) dengan konsentrasi awal sebesar 10 ppm (0.157 mmol/L), fotokatalis TiO_2 seberat 20 mg dan penyinaran selama 24 jam. Hasil yang diperoleh disajikan pada gambar 1

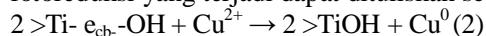


Gambar 1 Pengaruh penambahan fotokatalis TiO₂ dan sinar UV terhadap efektivitas fotoreduksi ion Cu(II).

Gambar 1. menunjukkan hasil yang diperoleh dari proses fotoreduksi ion Cu(II) dengan penambahan fotokatalis TiO₂ dan penyinaran yang relatif tinggi. Dari data yang diperoleh dapat dikatakan bahwa proses fotoreduksi berlangsung sangat efektif. Hal ini dapat terjadi karena adanya fotokatalis yang menghasilkan reduktor berupa elektron tidak hanya berasal dari fotolisis air, namun juga dari permukaan fotokatalis yang terkena sinar UV. Proses pembentukan elektron pada permukaan fotokatalis ditunjukkan oleh reaksi [5].



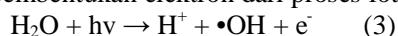
Pelepasan elektron oleh TiO₂ selama proses fotokatalisis relatif lebih mudah jika dibandingkan dengan pelepasan elektron oleh fotolisis molekul air, sehingga elektron yang tersedia untuk mereduksi ion Cu(II) lebih banyak. Hal ini menjadikan reaksi fotoreduksi ion Cu(II) berjalan lebih efektif, yang ditandai oleh nilai persen Cu yang tereduksi lebih besar, adapun reaksi fotoreduksi yang terjadi dapat dituliskan sebagai berikut:



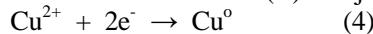
Telah dijelaskan bahwa terjadinya fotoreduksi karena adanya pengaruh penyinaran, maka untuk memastikan bahwa reaksi fotoreduksi terjadi oleh adanya penyinaran, dilakukan proses tanpa dan dengan penyinaran yang ditambah dengan TiO₂. Hasilnya juga diperlihatkan pada gambar 4.1. Proses tanpa penyinaran menyebabkan penurunan konsentrasi sebesar 15,85%. Penurunan konsentrasi ini bukan disebabkan oleh fotoreduksi, karena fotoreduksi terjadi jika ada sinar, melainkan akibat proses adsorpsi ke permukaan TiO₂. Proses adsorpsi ion Cu(II) pada permukaan TiO₂ dapat berlangsung dimungkinkan karena terjadi interaksi elektrostatis antara ion Cu(II) dengan pasangan elektron bebas pada atom oksigen pada permukaan >TiOH, interaksi tersebut dapat digambarkan sebagai berikut:

Selain interaksi antara ion Cu(II) dengan pasangan elektron pada atom oksigen pada struktur TiO₂. Kekosongan ini terjadi karena adanya sederetan ikatan juntai (dongling bond) pada permukaan TiO₂ yang merupakan pusat antara atom-atom Ti yang kehilangan atom oksigennya. Hal ini dapat dimungkinkan karena di dalam kisi-kisi kristal TiO₂ terdapat titik-titik kisi yang hilang, yang menyebabkan terbentuknya kristal TiO₂ yang tidak sempurna (cacat kristal) [7].

Gambar 4.1 juga memperlihatkan bahwa fotoreduksi ion Cu(II) menjadi Cu⁰ dapat terjadi hanya dengan penyinaran sinar UV tanpa adanya fotokatalis sebesar 12.176%. Reaksi fotoreduksi ion Cu(II) ini terjadi karena ion Cu(II) menangkap elektron yang berasal dari fotolisis air, setelah terkena sinar UV. Pada reaksi fotolisis ini, molekul air pada larutan menyerap radiasi UV sehingga mengalami dissosiasi yang menghasilkan elektron, H⁺, dan radikal OH, pembentukan elektron dari proses fotolisis ditunjukkan oleh reaksi 4.3.



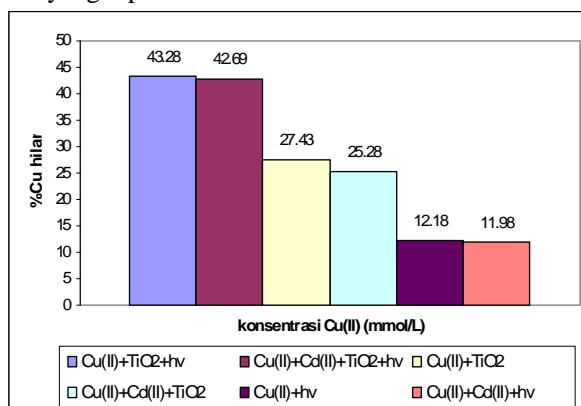
Selanjutnya elektron yang terbentuk kemudian dapat menyerang ion-ion logam sehingga terjadi proses fotoreduksi yang ditunjukkan oleh adanya penurunan konsentrasi ion Cu(II) menjadi ion Cu⁰.



Akan tetapi dalam fotolisis air, jumlah elektron yang terbentuk relatif sedikit karena reaksi ini berjalan lambat [1], sehingga penurunan konsentrasi ion Cu(II) juga relatif rendah.

Pengaruh Ion Logam Cd(II) Terhadap Efektivitas Fotoreduksi Ion Cu(II) Terkatalisis TiO₂

Untuk menguji pengaruh adanya ion logam Cd(II) terhadap efektivitas fotoreduksi ion Cu(II), dilakukan perbandingan efektivitas fotoreduksi tanpa dan dengan penambahan ion logam Cd(II). Dipelajari dengan cara melakukan proses fotoreduksi terhadap campuran yang terdiri dari 50 ml larutan Cu(II) 10 ppm (0.157 mmol/L), 20 mg TiO₂ selama 24 jam, dan sebagai pembandingnya dilakukan juga proses pengadukan terhadap campuran ion Cd(II) dengan konsentrasi yang sama yaitu 10 ppm (0.157 mmol/L). Gambar 2. menyajikan data hasil yang diperoleh.



Gambar 2. Pengaruh adanya ion logam Cd(II) terhadap efektivitas fotoreduksi ion Cu(II) terkatalisis TiO₂.

Dari gambar 2. dapat terlihat bahwa adanya ion logam Cd(II) relatif menurunkan efektivitas fotoreduksi ion Cu(II) dibandingkan proses fotoreduksi tanpa penambahan logam. Ion Cd(II) memiliki harga potensial reduksi yang negatif, yang berarti tidak mudah mengalami reduksi. Dengan demikian, seharusnya adanya ion Cd(II) tidak berpengaruh pada fotoreduksi. Jadi adanya penurunan konsentrasi ion Cu(II) pada proses ini dapat disebabkan oleh faktor lain, yaitu proses adsorpsi ion logam Cd(II) pada permukaan TiO₂. Adanya adsorpsi ini akan mengakibatkan terganggunya interaksi antara fotokatalis dengan ion Cu(II) maupun dengan sinar UV.

Penurunan efektivitas fotoreduksi ion Cu(II) yang sangat kecil tersebut menunjukkan bahwa gangguan Cd(II) pada adsorpsi Cu(II) terkatalisis TiO₂ juga sangat kecil. Penjelasan ini dapat diberikan dengan meninjau nilai densitas ion Cu(II) yaitu 8.96 g/cm³ dan Cd(II) 8.65 g/cm³. karena kedua ion mempunyai muatan yang sama (+2) dan ukuran yang relatif juga hampir sama maka adsorpsi

Pengaruh adanya penambahan ion Cd(II) terhadap efektivitas fotoreduksi ion Cu(II) terkatalisis TiO₂ tanpa penyinaran yang bertujuan untuk mengetahui besarnya daya kompetisi adsorpsi logam-logam tersebut pada permukaan TiO₂.

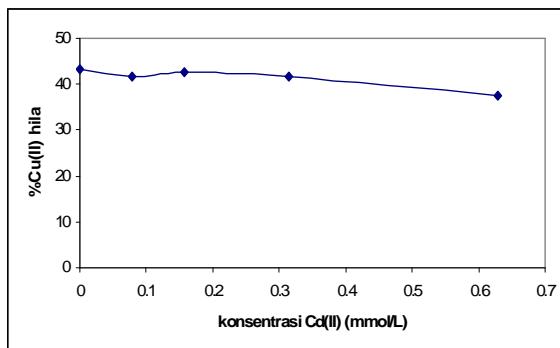
Gambar 2. memperlihatkan bahwa pada proses adsorpsi oleh TiO₂ tanpa penyinaran dengan penambahan ion Cd(II) dapat terjadi penurunan

konsentrasi ion Cu(II) yang teradsorp dalam larutan sebesar 2,15% dan 10,81%, sedangkan tanpa penambahan logam lain konsentrasi ion Cu(II) yang terasorp dapat mencapai 27,43%. Adsorpsi ion Cu(II) pada permukaan TiOH dapat berlangsung melalui pembentukan komplek antara ion Cu(II) dengan pasangan elektron bebas pada atom oksigen pada permukaan TiOH . Penurunan konsentrasi ion Cu(II) dengan adanya penambahan ion Cd(II) terjadi karena adanya kompetisi adsorpsi pada permukaan TiOH .

Untuk mempelajari pengaruh penambahan ion Cd(II) terhadap efektivitas fotoreduksi ion Cu(II) dengan penyinaran namun tanpa penambahan katalis TiO_2 , Gambar 2 menunjukkan bahwa pada proses tanpa katalis dengan penambahan ion Cd(II) dapat terjadi penurunan konsentrasi ion Cu(II) yang tereduksi. Penurunan konsentrasi ion Cu(II) dengan adanya penambahan ion Cd(II) tidak begitu signifikan jika dibandingkan dengan persen tereduksi ion Cu(II) tanpa adanya logam. Hal ini disebabkan karena ion Cd(II) memiliki harga potensial reduksi bernilai negatif sehingga sukar untuk menangkap elektron yang berasal dari reaksi fotolisis.

Pengaruh Konsentrasi Awal Ion Cd(II) Terhadap Efektivitas Fotoreduksi Ion Cu(II) Terkatalisis TiO_2

Dari hasil tahapan penelitian sebelumnya diketahui bahwa penambahan ion Cd(II) akan menurunkan efektivitas fotoreduksi ion Cu(II). Untuk mendukung data tersebut, dilakukan kajian untuk mengetahui pengaruh konsentrasi awal ion Cd(II) terhadap fotoreduksi ion Cu(II). Hasil penelitian disajikan pada gambar 3, yang diperoleh dari proses fotoreduksi ion Cu(II) dengan kondisi 50 mL larutan ion Cu(II) 10 ppm dan penambahan ion Cd(II) dengan variasi konsentrasi 5-40 ppm (0.157-0.628 mmol/L) dengan massa TiO_2 20 mg dan waktu penyinaran 24 jam.

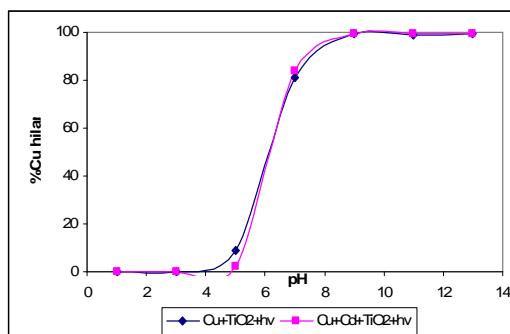


Gambar 3. Pengaruh Konsentrasi Awal Ion Cd(II) Terhadap Efektivitas Fotoreduksi Ion Cu(II) Terkatalisis TiO_2

Gambar 3. menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi awal ion Cd(II) yang ditambahkan, secara umum menurunkan efektivitas fotoreduksi ion Cu(II). Namun penurunannya tidak begitu signifikan, hal ini dapat dijelaskan karena semakin banyak konsentrasi ion Cd(II) dalam larutan, maka semakin banyak ion Cd(II) yang teradsorp pada permukaan TiO_2 yang dapat menghalangi interaksi sinar UV dengan TiO_2 karena permukaan fotokatalis yang tertutupi tidak mampu mengeksitasi elektron dari pita koduki sehingga elektron yang berikatan dengan ion Cu(II) berkurang dan menurunkan efektivitas fotoreduksi ion Cu(II).

Pengaruh pH Larutan dan Penambahan Ion Cd(II) Terhadap Efektivitas Fotoreduksi Ion Cu(II) Terkatalisis TiO_2

Kajian pengaruh pH dan penambahan ion Cd(II) dilakukan karena spesiasi ion Cu(II), Cd(II) maupun TiO_2 sangat dipengaruhi oleh pH larutan. Spesiasi tersebut akan menentukan kemudahan terjadinya proses fotoreduksi ion Cu(II) terkatalisis TiO_2 . Untuk mengkaji pengaruh pH larutan dan penambahan ion Cd(II) terhadap efektivitas fotoreduksi ion Cu(II) terkatalisis TiO_2 , telah dilakukan proses fotoreduksi ion Cu(II) menggunakan larutan dengan variasi pH yaitu: 1,3, 5, 7, 9, 11, dan 13. Data yang diperoleh disajikan dalam gambar 4.



Gambar 4 Pengaruh pH larutan terhadap efektivitas fotoreduksi ion Cu(II) terkatalisis TiO_2 .

Dari gambar 4. terlihat bahwa fotoreduksi ion Cu(II) meningkat pada kenaikan pH dari 1-7, dan cenderung tetap pada kenaikan pH dari 9-13. hal tersebut dapat dijelaskan berdasarkan spesiasi ion Cu(II) maupun TiO_2 .

Dalam larutan spesiasi ion Cu(II) terdapat dalam beberapa bentuk spesies seperti $\text{Cu}(\text{OH})^+$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$, Cu^{2+} , $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$, dan $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ tergantung pada pH larutan Cu(II). Pada pH larutan 1-5, spesies ion Cu(II) yang terdapat dalam larutan adalah campuran $\text{Cu}(\text{OH})^+$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ dan Cu^{2+} , dengan fraksi $\text{Cu}(\text{OH})^+$ dan $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ yang semakin kecil dengan naiknya harga pH. spesies Cu^{2+} lebih mudah mengikat elektron bila dibandingkan dengan spesies CuOH^+ dan $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ karena elektron dapat dengan mudah terikat pada ion logam Cu^{2+} yang memiliki kerapatan elektron kecil akibat tidak adanya ligan hidroksida sebagai donor elektron [4]. Oleh karena itu kenaikan pH larutan dari 1-5 memberikan hasil fotoreduksi yang semakin besar.

Pada pH 7 efektivitas fotoreduksi seharusnya mengalami peningkatan karena spesies TiOH yang mudah melepas elektron semakin banyak. Tapi dari gambar 4, peningkatan efektivitas fotoreduksi Cu(II) pada pH 7 bukan karena tereduksi namun karena Cu(II) telah mengendap. Hal ini dapat terjadi karena pada pH 6,5, spesies Cu(II) berada sebagai $\text{Cu}(\text{OH})_2$ sesuai dengan harga konstanta solubility produknya (K_{sp}) yaitu $1,6 \times 10^{-19}$.

Pada pH larutan lebih tinggi dari 7,9 mulai terbentuk ion-ion $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ dan $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ yang jumlahnya semakin meningkat dengan kenaikan pH larutan. Namun jumlah ion-ion yang terbentuk relatif sedikit daripada jumlah endapan $\text{Cu}(\text{OH})_2$ yang terbentuk. Hal inilah yang menjelaskan bahwa pada pH 9-13 fotoreduksi dapat berlangsung 100%. Hilangnya ion Cu(II) dalam larutan pada pH 6 dan lebih tinggi kemungkinan bukan karena fotoreduksi tapi karena terjadi pengendapan $\text{Cu}(\text{OH})_2$ pada permukaan fotokatalis.

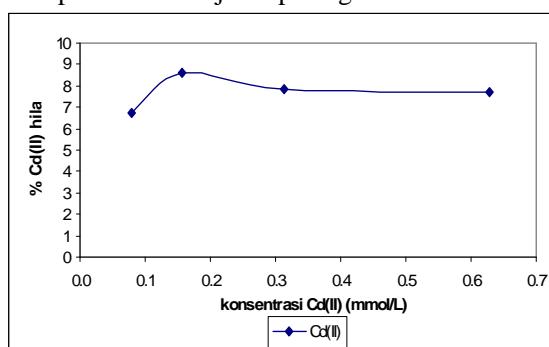
Kemudahan proses fotoreduksi ion Cu(II) selain dipengaruhi oleh spesiasi ion Cu(II) juga dipengaruhi oleh spesiasi TiO_2 sebagai fotokatalis. Dalam larutan berair permukaan TiO_2 berada dalam bentuk $>\text{TiOH}$, $>\text{TiOH}^{2+}$, dan TiO^- yang keberadaannya tergantung pada pH larutan. Pada $\text{pH} < 3$, permukaan TiO_2 berbentuk $>\text{TiOH}$ dan $>\text{TiOH}^{2+}$ dengan jumlah kelimpahan

TiOH^{2+} yang lebih besar. Pada kisaran pH 3>pH>10, permukaan TiO_2 seluruhnya berbentuk TiOH . Pada pH>10, permukaan TiO_2 bermuatan negatif yaitu sebagai TiO^- . Bentuk TiOH memiliki kemampuan melepaskan elektron yang lebih tinggi daripada kedua spesies lainnya. Kemudian TiO_2 membentuk radikal OH setara dengan kemampuan dalam membentuk elektron (Mrowec, 1980 dalam Chotimah dkk, 2002).

Gambar 4. Menunjukkan bahwa pada pH 1-3, dan pH 9-13 adanya ion Cd(II) tidak memberikan pengaruh yang signifikan terhadap efektivitas fotoreduksi ion Cu(II). Hal ini dapat terjadi karena pada pH ini, permukaan fotokatalis masih berbentuk TiOH_2^+ dan TiO^- sehingga sulit mengadsorp kation Cd^{2+} yang ada dalam larutan. Adapun peningkatan efektivitas fotoreduksi ion Cu(II) pada pH 7 dengan adanya penambahan logam Cd(II) terjadi bukan karena fotoreduksi melainkan disebabkan karena ion Cu(II) telah mengendap, terlihat dari harga $K_{\text{sp}} 1.6 \times 10^{-19}$ ion Cu(II) yang mulai membentuk endapan pada pH 6,5. Sedangkan pada pH 5, adanya ion Cd(II) menurunkan efektivitas fotoreduksi ion Cu(II) dibandingkan dengan pada keadaan tanpa adanya penambahan ion logam. Hal ini berkaitan dengan spesiasi ion Cd(II) dan TiO_2 dalam larutan. Pada pH 1-9 spesies Cd(II) yang dominan adalah ion Cd^{2+} sedangkan pada pH 4,5-8 permukaan fotokatalis berbentuk TiOH sehingga memungkinkan terjadinya adsorpsi Cd^{2+} pada permukaan fotokatalis dan mengurangi kapasitas Cu(II) untuk teradsorp maupun untuk menangkap elektron tereksitasi walupun Cd(II) sukar untuk menangkap elektron .

Fotoreduksi Ion Cd(II) Dalam Campuran Dengan Ion Cu(II) Terkatalisis TiO_2 .

Untuk mendukung hasil yang telah didapatkan, telah dilakukan analisis konsentrasi Cd(II) yang hilang setelah proses fotoreduksi ion Cu(II). Pengaruh konsentrasi awal larutan Cd(II) dipelajari untuk membuktikan bahwa dengan penambahan konsentrasi ion Cd(II) dapat menurunkan efektivitas fotoreduksi ion Cu(II). Hasil penelitian disajikan pada gambar 6.

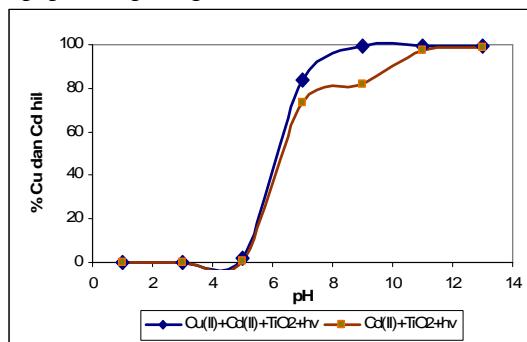


Gambar 5. Pengaruh konsentrasi awal Cd(II) terhadap efektivitas fotoreduksi ion Cu(II) terkatalisis oleh TiO_2

Gambar 5. menunjukkan bahwa persen Cd(II) yang hilang mengalami peningkatan sejalan dengan meningkatnya konsentrasi Cd terhadap konsentrasi Cu yang tetap. Data tersebut dapat dijelaskan bahwa bertambahnya konsentrasi ion Cd(II) dengan perbandingan konsentrasi 1:1/2 dan 1:1 meningkatkan jumlah ion Cd(II) yang teradsorp pada permukaan TiO_2 namun pada penambahan konsentrasi ion Cd(II) berlebih yaitu pada perbandingan 1:2 dan 1:4 cenderung menurun hal ini dimungkinkan terjadi karena kapasitas adsorpsi fotokatalis TiO_2 telah optimum sehingga tidak mampu lagi menyerap ion logam.

Pengaruh pH larutan terhadap efektivitas fotoreduksi ion Cu(II) terkatalisis TiO_2 dengan adanya ion Cd(II)

Gambar 4. Menunjukkan bahwa pada pH 1-3, dan pH 9-13 adanya ion Cd(II) tidak memberikan pengaruh yang signifikan terhadap efektivitas fotoreduksi ion Cu(II). Hal ini dapat terjadi karena pada pH ini, permukaan fotokatalis masih berbentuk TiOH_2^+ dan TiO^- sehingga sulit mengadsorp kation Cd^{2+} yang ada dalam larutan. Adapun peningkatan efektivitas fotoreduksi ion Cu(II) pada pH 7 dengan adanya penambahan logam Cd(II) terjadi bukan karena fotoreduksi melainkan disebabkan karena ion Cu(II) telah mengendap, terlihat dari harga $K_{\text{sp}} 1.6 \times 10^{-19}$ ion Cu(II) yang mulai membentuk endapan pada pH 6,5. Sedangkan pada pH 5, adanya ion Cd(II) menurunkan efektivitas fotoreduksi ion Cu(II) dibandingkan dengan pada keadaan tanpa adanya penambahan ion logam. Hal ini berkaitan dengan spesiasi ion Cd(II) dan TiO_2 dalam larutan. Pada pH 1-9 spesies Cd(II) yang dominan adalah ion Cd^{2+} sedangkan pada pH 4,5-8 permukaan fotokatalis berbentuk $>\text{TiOH}$ sehingga memungkinkan terjadinya adsorpsi Cd^{2+} pada permukaan fotokatalis dan mengurangi kapasitas Cu(II) untuk teradsorp maupun untuk menangkap elektron terekstasi walupun Cd(II) sukar untuk menangkap elektron. Untuk mendukung dugaan terjadinya adsorpsi Cd(II), dilakukan pengujian terhadap kandungan ion Cd^{2+} setelah proses fotoreduksi sebagai fungsi pH sebagaimana dipaparkan pada gambar 6.



Gambar 6. Pengaruh pH larutan terhadap konsentrasi ion Cd(II) pada proses fotoreduksi ion Cu(II) terkatalisis TiO_2 .

Gambar 6. menunjukkan bahwa pada pH 1-3 hampir tidak ada ion Cd yang hilang, yang mengindikasikan tidak terjadinya adsorpsi ion Cd pada permukaan TiO_2 . Pada pH 5-9 terjadi peningkatan persen ion Cd(II) yang hilang yang mengindikasikan terjadinya adsorpsi yang cukup signifikan. Jadi data ini sesuai dengan data fotoreduksi ion Cu(II) yang disajikan pada gambar .

Pada rentang pH 11-13 Cd(II) ada dalam bentuk endapan $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Adanya endapan ini menyebabkan kekeruhan larutan dan penutupan fotokatalis sehingga menghalangi interaksi sinar UV dengan fotokatalis dan ion Cu(II). Akibatnya, fotoreduksi menjadi kurang efektif. Adanya endapan $\text{Cd}(\text{OH})_2$ yang menempel pada padatan TiO_2 memungkinkan ion Cd(II) tidak dapat terdeteksi dalam larutan. Hal ini sejalan dengan data yang disajikan pada gambar 7, dimana ion Cd yang hilang dari larutan hampir mencapai 100%.

KESIMPULAN

1. Penambahan TiO_2 dapat meningkatkan efektivitas fotoreduksi ion Cu(II) yang diawali dengan proses adsorpsi.
2. Kenaikan konsentrasi awal ion Cd(II) menyebabkan penurunan efektifitas ion Cu(II) yang relatif kecil karena adanya kompetisi dalam adsorpsi..
3. Pada pH yang bervariasi penambahan ion Cd(II) memberikan *trend* fotoreduksi ion Cu(II) yang sama engan *trend* fotoreduksi ion Cu(II) tanpa adanya ion Cd(II).

DAFTAR PUSTAKA

- 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 Chlorophenols, *Sci. Technol. Lett.*, 23, 145-207.
- Cotton, F.A. dan Wilkinson, G., 1989, *Kimia Anorganik*, 6th ed., John Wiley & Sons, New York.
- Chen, D dan Ray, A. K., 2001, Removal of Toxic Metal Ions from Wastewater by Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Engineering Sci.*, 56, 1561-1570
- Day, R. A., dan Underwood, A. L., 2002, *Analisis Kimia Kuantitatif*, Sofyan, I., dan Simamarta, K., edisi ke-6, Erlangga, Jakarta.
- Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., dan Bahnemann, D.W., 1995, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.*
- Manahan, S.E., 2000, *Environmental Chemistry*, Seventh edition, Lewis Publishers, London.
- Masel, R.I., 1996, *Principles Adsorption and Reaction on Solid Surface*, John Wiley & Sons, Inc, Canada.
- Nurhayati, S., 2007, Kajian Pengaruh pH Larutan, Massa Fotokatalis dan Asam Askorbat terhadap Efektivitas Fotoreduksi Ion Cu(II) Terkatalisis TiO₂, *Skripsi*, FMIPA UGM, Yogyakarta