

PENGARUH SIANIDA PADA FOTOREDUKSI Hg(II) YANG DIKATALISIS TiO₂

Diky Hidayat

Jurusan Kimia F. MIPA Universitas Lampung
Jl. Soemantri Brojonegoro No1 Bandar Lampung
diky_hidayat@unila.ac.id

ABSTRACT

Influence of cyanide on the photoreduction of Hg(II) catalyzed by TiO₂ had been studied. Photoreduction process was carried out in a closed reactor equipped with UV lamp. The process was done by radiated and stirred a mixture of Hg(II) solution, TiO₂, and cyanide for a certain period of time. The amount of reduced Hg(II) by photoreduction was calculated by the subtracting initial Hg(II) concentration with unreduced one, which was determined by used *cold vapor atomic absorption spectrophotometer* method. In this research influences of solution concentration and pH solution in the presence cyanide were also evaluated.

The result of this research indicated that the presence of cyanide lead to decrease Hg(II) photoreduction, and a drastical drop was observed when more than 2 mmole cyanide was added for each mmole of Hg(II). Increased pH solution from 2 to 4 in the presence of cyanide can improve photoreduction process, but further increased of pH solution higher than 4 lead to decrease photoreduction of Hg(II).

Keywords : **photoreduction, Hg(II), TiO₂, cyanide**

PENDAHULUAN

Telah lama disadari bahwa tersebarnya senyawa merkuri ke lingkungan menimbulkan masalah yang serius, sebagai contoh peristiwa yang terjadi di Teluk Minamata. Hal ini karena Merkuri (Hg(II)) dan garamnya merupakan senyawa yang berbahaya yang dapat tersebar luas, baik di dalam air maupun di udara. Senyawa merkuri yang biasa ditemukan dalam perairan adalah HgCl₂ dan Hg²⁺ yang larut, yang dapat mengalami metilasi oleh bakteri menjadi metil merkuri dan dimetil merkuri. Kedua senyawa tersebut dapat terakumulasi pada organisme perairan, seperti pada ikan sehingga konsentrasinya meningkat ratusan kali. Toksisitas senyawa metil merkuri dan dimetil merkuri lebih tinggi dibandingkan dengan merkuri anorganik seperti HgCl₂ karena senyawa metil merkuri mudah larut dalam lapisan lemak sehingga

sebesar 90% metil merkuri tersebut dapat diabsorpsi oleh dinding usus. Selain itu penyerapan metil merkuri dan dimetil merkuri dalam tubuh juga menyebabkan keanehan mental dan gangguan fungsi saraf pada manusia. Berbeda dengan merkuri organik, merkuri bentuk anorganik (HgCl₂) hanya terserap sekitar 10% saja dalam dinding usus. Penyerapan HgCl₂ dapat menyebabkan kerusakan permanen pada otak, hati dan ginjal (Darmono, 2001). Sementara itu spesies merkuri di udara biasanya berupa Hg(0), yang dapat masuk dalam tubuh melalui pernafasan sehingga dapat menyerang ginjal secara kronis.

Kenaikan konsentrasi merkuri di lingkungan terutama disebabkan oleh pembuangan limbah industri yang masih mengandung merkuri dengan konsentrasi yang cukup tinggi (Mailman, 1980). Beberapa aktivitas manusia yang merupakan sumber tidak langsung pencemaran merkuri di lingkungan

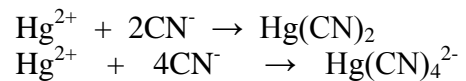
adalah pembakaran bahan bakar fosil, produksi baja, semen, fosfat dan peleburan logam dari biji sulfidanya (WHO, 1976). Sumber yang terkait secara langsung dengan pencemaran merkuri adalah penggunaan fungisida organomercuri dan industri yang menggunakan merkuri seperti pabrik plastik, kertas, baterai, industri farmasi, katalis dan dari pertanian (Timbrell, 1989).

Mengingat bahaya yang ditimbulkan oleh merkuri seperti yang telah diuraikan di atas maka perlu dilakukan upaya penanganan terhadap limbah tersebut. Penanganan tersebut dapat dilakukan dengan metode adsorpsi, pertukaran ion dan fotoreduksi. Metode adsorpsi dan pertukaran ion relatif sederhana dan efektif, namun tidak menghilangkan sifat racun Hg(II), melainkan hanya memindahkannya dari larutan dan padatan adsorben atau bahan penukar ion. Selain itu apabila adsorben atau penukar ion telah jenuh oleh ion Hg(II) maka akan menjadi limbah padat yang berbahaya karena masih mengandung ion Hg (II) yang cukup besar. Untuk mengatasi hal tersebut telah dikembangkan metode fotoreduksi menggunakan cahaya dan serbuk TiO₂ sebagai fotokatalis yang dapat mengubah ion Hg(II) yang sangat berbahaya bagi lingkungan menjadi Hg(0) yang lebih mudah penanganannya.

Sianida atau CN⁻ adalah salah satu senyawa beracun dan berbahaya yang dapat terbentuk pada berbagai fasa, padatan, cairan maupun gas. Bila berada dalam larutan sianida lebih mudah membentuk asam sianida (HCN) yang merupakan asam lemah namun memiliki toksisitas yang cukup tinggi.

Pada kondisi asam dengan pH berkisar antara 1 sampai dengan 5,5 sianida bebas yang berada dalam larutan berair akan membentuk menjadi HCN dengan kelimpahan hampir 100%, hal ini terjadi karena kemudahan sianida untuk

mengikat H⁺ yang kelimpahannya tinggi pada pH asam. Pada pH 6 sianida bebas yang terdapat dalam larutan berair sebagian akan mulai membentuk ion CN⁻ atau mulai mulai terjadi campuran antara HCN dan CN⁻. Pada kondisi basa dengan pH berada antara 12 - 14 maka ion CN⁻ yang memiliki kelimpahan hampir 100% . Sianida mudah membentuk kompleks dengan logam alkali, selain sianida juga dapat membentuk kompleks dengan logam transisi, diantaranya dengan Hg(II) akan membentuk Hg(CN)₂, dan Hg(CN)₄²⁻ yang memiliki kestabilan kompleks yang tinggi, dimana reaksinya sebagai berikut:



Dalam lingkungan perairan ion Hg(II) sering ditemukan bersama dengan asam oksalat dan sianida yang secara alami dapat berada di lingkungan maupun yang berasal dari limbah berbagai industri. Adanya asam oksalat yang bertindak sebagai reduktor kemungkinan dapat berpengaruh terhadap fotoreduksi ion Hg(II). Sementara itu bila ion Hg(II) dan ion CN⁻ berada secara bersamaan di dalam perairan maka kedua ion ini akan bergabung membentuk senyawa Hg(CN)₂ dan Hg(CN)₄²⁻ yang lebih sulit tereduksi sehingga kemungkinan dapat berpengaruh terhadap fotoreduksi ion Hg(II) tersebut Namun penggunaan asam oksalat dan sianida terhadap fotoreduksi ion Hg(II) ini belum banyak dilaporkan, sehingga mendorong dilakukannya penelitian ini.

TUJUAN PENELITIAN

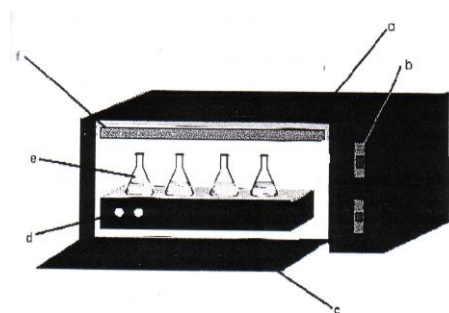
Adanya sianida yang bertindak sebagai reduktor kemungkinan dapat berpengaruh terhadap fotoreduksi ion Hg(II). Namun penggunaan asam oksalat terhadap fotoreduksi ion Hg(II) belum banyak dilaporkan, sehingga mendorong dilakukannya penelitian untuk

mengetahui pengaruh asam oksalat terhadap fotoreduksi Hg(II) yang dikatalisis oleh TiO₂ ini.

METODE PENELITIAN

Alat-alat Penelitian

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah peralatan gelas laboratorium dan instrumentasi meliputi erlenmeyer, gelas beker, pipet volum, labu ukur, corong gelas, satu set reaktor yang dilengkapi lampu UV tipe *black light blue* (BLB) 38 watt 220 volt merek Philips dengan panjang gelombang 340—390 nm seperti pada Gambar 1., satu set pengaduk magnetik berpemanas (*hot plate stirrer*) merek Lab Tech 100 S, satu set neraca analitik Mettler AE 100, seperangkat alat sentrifuge buatan centrifric model 228 dan tabung sentrifuge, pH meter HM-58 buatan TOA Electronics Ltd, dan satu unit *Cold Favour-AAS* merek GBC HG 3000.



Gambar 1. Reaktor Fotokatalisis;

Bahan-bahan Penelitian

Bahan kimia yang digunakan ini adalah kristal TiO₂, kristal HgCl₂, kristal NaOH, kristal KCl, HCl 37% ($\rho = 1,19$ g/ml, Mr 36,46), Na₂HPO₄·2H₂O, asam sitrat (C₆H₈O₇·2H₂O) yang semuanya buatan Merck. Kristal KCN, dan buffer pH 4 dan pH 7 BDH Analar. Boraks (Na₂B₄O₇·10H₂O) buatan BHD Chemical Limited Poole England, kertas saring *whatman* 42, dan akuabides.

Cara Kerja

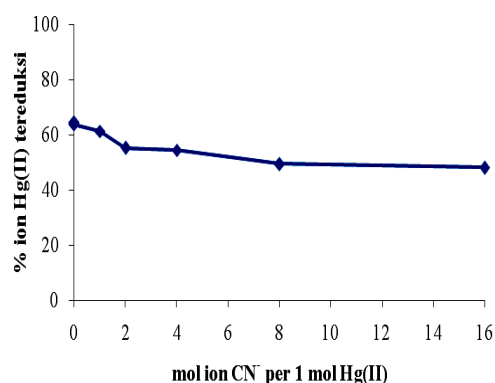
Untuk mempelajari pengaruh penambahan sianida dilakukan variasi

konsentrasi sianida yaitu dengan perbandingan 0 : 1, 0,5 : 1, 1 : 1, 2 : 1, 4 : 1, 6 : 1 dan 8 : 1 untuk setiap mol ion Hg(II) dalam larutan bervolume 50 ml, konsentrasi awal reaktan pH, massa katalis, waktu paparan dibuat tetap. Untuk mempelajari pengaruh pH larutan maka dilakukan variasi pH pada 2, 3, 4, 6, 8, 10, dan, 12 dengan konsentrasi sianida 0,1 mmol dengan volume larutan 50 ml, konsentrasi awal reaktan, massa katalis, dan waktu paparan yang dibuat tetap.

Efektifitas fotoreduksi ion Hg(II) dinyatakan sebagai % ion Hg(II) yang tereduksi, yang ditentukan dari selisih antara jumlah ion Hg(II) mula-mula dengan jumlah ion Hg(II) sisa. Jumlah ion Hg(II) sisa atau yang tereduksi dihitung berdasarkan konsentrasi ion Hg(II) yang tidak tereduksi ditentukan dengan menggunakan alat CVAAS.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh adanya sianida terhadap efektivitas fotoreduksi campuran ion Hg(II) dan sianida terkatalisis TiO₂ dipelajari dengan cara melakukan proses terhadap campuran yang terdiri dari 50 ml larutan Hg(II) dan sianida dengan perbandingan mmol 0 : 1, 0,5 : 1, 1 : 1, 2 : 1, 4 : 1, 8 : 1, 16 : 1, 25 mg TiO₂, pada pH 8,4, dengan penyinaran selama 120 menit. Hasil yang didapat disajikan pada Gambar 2.



Gambar 2. Pengaruh mol ion sianida terhadap efektifitas fotoreduksi ion Hg(II) terkatalisis oleh TiO₂

Pada Gambar 2. dapat dilihat secara umum bahwa kenaikan jumlah ion sianida bebas untuk setiap mol ion Hg(II) dalam larutan memberikan efektifitas fotoreduksi ion Hg(II) yang semakin rendah.

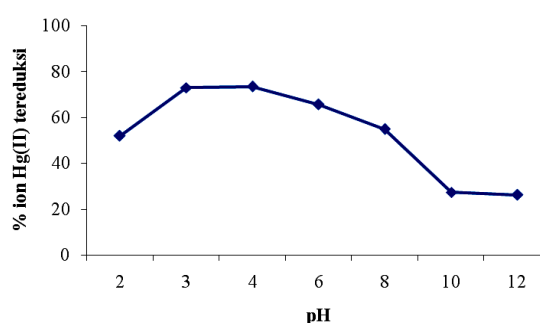
Pada proses fotoreduksi dengan perbandingan 0,5 - 1 mol sianida untuk setiap mol Hg(II) efektifitas fotoreduksi relatif tinggi. Pada penambahan 0,5 mol sianida untuk setiap mol Hg(II) belum terjadi reaksi antara Hg^{2+} dengan CN^- atau keduanya berada dalam keadaan bebas sehingga proses fotoreduksi ion Hg^{2+} dapat berjalan baik. Pada penambahan 1 mol sianida untuk setiap mol Hg(II) terjadi interaksi antara ion Hg^{2+} dengan CN^- sehingga membentuk $Hg(CN)^+$. Senyawa $Hg(CN)^+$ yang memiliki potensial reduksi 0,32 V masih mampu mengalami reduksi walaupun tidak semudah Hg^{2+} . Akibatnya fotoreduksi masih dapat berlangsung baik.

Pada penambahan 2 - 4 mol sianida untuk setiap mol Hg(II) memberikan efektifitas fotoreduksi yang lebih rendah yaitu sebesar 55,32% dan 54,44%. Ini terjadi akibat interaksi antara ion Hg^{2+} yang ada dengan CN^- yang membentuk $Hg(CN)_2$, dan $[Hg(CN)_4]^{2-}$. Senyawa $Hg(CN)_2$ mempunyai potensial reduksi yang negatif yaitu -0,17 V, dan $[Hg(CN)_4]^{2-}$ sebesar -0,32 V, sehingga lebih sulit mengalami reduksi. Hal ini yang menyebabkan terjadinya penurunan efektifitas fotoreduksi.

Pada penambahan sianida sebesar 8 - 16 mol untuk setiap mol Hg(II) memberikan penurunan efektifitas fotoreduksi yang relatif kecil sebesar 49,44% dan 48,13%. Hal ini karena dengan perbandingan mol tersebut terjadi interaksi antara ion Hg^{2+} yang ada dengan CN^- yang ada sehingga membentuk $[Hg(CN)_4]^{2-}$. Seperti yang telah dijelaskan sebelumnya bahwa senyawa $[Hg(CN)_4]^{2-}$ yang memiliki potensial

reduksi -0,32 V merupakan senyawa yang sulit mengalami reduksi. Hal ini yang menyebabkan terjadi penurunan efektifitas fotoreduksi.

Pengaruh pH terhadap efektifitas fotoreduksi ion Hg(II) dipelajari dengan cara melakukan reaksi fotoreduksi pada pH bervariasi dengan volume larutan 50 mL dengan perbandingan mol Hg(II) dan sianida 1 : 4, berat TiO_2 25 mg, dan waktu penyinaran selama 120 menit. Hasil ditunjukkan sebagai Gambar 3.



Gambar 3. Pengaruh pH larutan terhadap efektifitas fotoreduksi ion Hg(II) dipengaruhi ion sianida yang dikatalisis oleh TiO_2 .

Dalam Gambar 3. terlihat adanya peningkatan efektifitas fotoreduksi ion Hg(II) terkatalisis TiO_2 pada kenaikan pH larutan 2 - 4. Pada kenaikan pH larutan 4 - 10 terjadi penurunan fotoreduksi ion Hg(II) yang cukup nyata, sedangkan pada kenaikan pH 10 - 12 fotoreduksi ion Hg(II) relatif tetap. Pengaruh pH ini dapat dijelaskan berdasarkan spesiasi ion Hg(II), spesiasi ion sianida, maupun permukaan fotokatalis TiO_2 .

Pada pH 2, terjadi fotoreduksi ion Hg(II) sebesar 51,92%. Pada pH larutan 2, spesies Hg(II) ditemukan sebagai ion Hg^{2+} yang lebih mudah tereduksi sedangkan sianida berbentuk asam lemah HCN, sehingga ke dua senyawa tidak dapat bereaksi membentuk senyawa kompleks $[Hg(CN)_4]^{2-}$ dan $Hg(CN)_2$, atau masing-masing masih dalam keadaan bebas. Sementara itu, TiO_2 ditemukan sebagai $>TiOH_2^+$ yang lebih sulit

melepaskan elektron sehingga jumlah elektron relatif lebih sedikit. Oleh karena itu, meskipun jumlah ion Hg^{2+} yang dapat tereduksi relatif banyak namun karena jumlah elektron masih relatif sedikit maka fotoreduksi ion Hg(II) relatif rendah.

Pada pH 2 - 4 terjadi peningkatan fotoreduksi yang relatif besar yaitu pada pH 3 = 72,96% dan pH 4 = 73,44%. Pada kisaran pH 3 - 4 spesies Hg(II) ditemukan sebagai ion Hg^{2+} yang lebih mudah tereduksi sedangkan sianida berbentuk asam lemah HCN , sehingga kedua senyawa tidak dapat bereaksi membentuk senyawa kompleks $[\text{Hg(CN)}_4]^{2-}$ dan Hg(CN)_2 , atau masing-masing masih dalam keadaan bebas. Sementara itu, TiO_2 ditemukan sebagai campuran $>\text{TiOH}_2^+$ dan $>\text{TiOH}$, dengan jumlah $>\text{TiOH}$ yang lebih besar. Karena $>\text{TiOH}$ lebih mudah melepaskan elektron sehingga jumlah elektron yang tersedia relatif lebih banyak. Hal ini yang menjelaskan terjadinya peningkatan fotoreduksi ion Hg(II) .

Kenaikan pH dari 4 - 10 memberikan penurunan fotoreduksi yang relatif besar. Dalam larutan dengan pH 4 - 6, jumlah ion Hg^{2+} semakin berkurang karena sebagian ion tersebut telah membentuk kompleks Hg(OH)_2 dan Hg(CN)_2 , yang lebih sulit tereduksi. Pada 6 - 10 spesies ion Hg(II) ada dalam bentuk campuran ion Hg^{2+} dan endapan Hg(OH)_2 . Endapan Hg(OH)_2 yang tidak dapat tereduksi ini ada dengan jumlah yang lebih banyak. Sianida pada pH 6 - 10 dapat ditemukan berupa campuran HCN dan CN^- , dengan jumlah CN^- yang lebih banyak. Dengan adanya CN^- maka endapan Hg(OH)_2 dapat larut menjadi senyawa-senyawa kompleks Hg(CN)_2 dan $[\text{Hg(CN)}_4]^{2-}$ yang lebih sulit tereduksi. Jadi meskipun TiO_2 berbentuk TiOH yang dapat menghasilkan elektron dalam jumlah yang besar, namun karena hampir semua Hg(II) berada dalam

bentuk yang sulit tereduksi maka hasil reduksi sangat rendah.

Sementara itu, pada kenaikan pH 10 - 12 fotoreduksi Hg(II) relatif sama. Spesies Hg(II) pada pH 10 - 12 berupa endapan Hg(OH)_2 sedangkan semua spesies sianida dapat ditemukan sebagai CN^- . Keberadaan CN^- yang dominan menyebabkan terjadinya pembentukan senyawa Hg(CN)_2 dan $[\text{Hg(CN)}_4]^{2-}$ akibat kemampuan CN^- menggeser gugus OH^- pada Hg(OH)_2 . Senyawa Hg(CN)_2 dan $[\text{Hg(CN)}_4]^{2-}$ yang terbentuk sulit mengalami fotoreduksi, sementara itu permukaan fotokatalis TiO_2 berbentuk $>\text{TiO}^-$ yang lebih sulit untuk melepaskan elektron. Jadi selain Hg(CN)_2 dan $[\text{Hg(CN)}_4]^{2-}$ yang sulit tereduksi, rendahnya fotoreduksi juga disebabkan oleh sedikitnya jumlah elektron yang tersedia.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan dapat diambil beberapa kesimpulan sebagai berikut; adanya ion sianida (CN^-) dengan jumlah mol yang lebih kecil dari mol Hg(II) fotoreduksi masih berlangsung secara efektif, namun dengan adanya sianida lebih dari 2 mol untuk setiap mol ion Hg(II) atau rasio mol Hg/CN lebih dari 1:2 menyebabkan fotoreduksi ion Hg(II) yang terkatalisis TiO_2 berlangsung kurang efektif. Peningkatan pH larutan dari 2 - 4 dengan adanya sianida dapat meningkatkan efektifitas fotoreduksi Hg(II) tapi dengan meningkatnya pH larutan lebih dari 4 menurunkan fotoreduksi Hg(II) .

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Prof. Dr. Endang Tri Wahyuni, M.S., dan Prof. Dr. Bambang Rusdiharso, DEA., yang telah membimbing dan memberikan masukan selama penelitian ini dilaksanakan.

DAFTAR PUSTAKA

- Brim, H., Amudhan Venkateswaran, Heather M. Kostandharithes, James K. Fredrickson, and Michael. Daly, 2003, Engineering Dinococcus geothermalis for Bioremediation of High Temperature Radioactive Waste Environment, *Applied Environmental Microbiology*, 69, 8, 4575 - 4582.
- Chen, D., and Ray, K.A., 2001, 'Removal of Toxic Metal Ions from Wastewater by Semiconductor Photocatalysis', *Chemical Engineering Science*, 56; 1561 - 1570.
- Cristante, M.C., Araujo, A.B., Jorge, S.M.A., Florentino, A.O., Valente, J.P.S., Padilha P.M., 2006, "Enhanced Photocatalytic Reduction of Hg(II) in Aqueous Medium by 2-Aminothiazole-Modified TiO₂ Particles", *Journal Brazilia Chemical Society*, 17; 453 - 457.
- Darmono, 2001, "Lingkungan Hidup dan Pencemarannya, Hubungannya dengan Toksikologi Senyawa Logam", UI Press, Jakarta.
- Guillard, C., Puzenat, E., Lachheb, H., Houas, A., Herrmann, J.M., 2005, "Why Inorganic Salts Decrease the TiO₂ Photocatalytic Efficiency", *International Journal of Photoenergy*, 07; 1 - 9.
- Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., and Bahneman, D. W., 1995, "Environmental Application of Semiconductor Photocatalysis", *Chemical Review*, 95: 69 - 96.
- Hidayat, D., 2009, "Penentuan Waktu Penyinaran dan Massa Katalis Optimum pada Fotoreduksi Hg(II) Dengan Katalis TiO₂", Proseeding SNMAP Lampung I, Bandar Lampung.
- Hidayat, D., 2010, "Pengaruh Asam Oksalat Pada Fotoreduksi Hg(II) Dengan Katalis TiO₂", Proseeding SATEK Unila III, Bandar Lampung.
- Khalil, M.W. Rophael, and W.E. Mourad, 2002, "The Removal of the Toxic Hg(II) Salts from Water by Photocatalysis", The National Research Centre, Giza, Egypt, 125 - 130
- Linsebigler, A.L., Lu, G., and Yates J.T., 1995, "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results", *Chemical Review*, 95: 735 - 758.
- Mailman, S.G., 1980, "Heavy metal contamination in soils of urban highways comparison between runoff and soil concentrations at Cincinnati, Ohio. *Water, Air, & Soil Pollution*. 132: 293 - 314.
- Timbrell, C.A., 1989, "Risk Assessment Of Mercury Emissions from \ Power Plants, " Indiana Center For Coal Technology, Indiana USA.
- Wang, X., Pchkonen, S.O., and Ray, K.A., 2003. "Photocatalytic Reduction of Hg(II) on Two Commercial TiO₂ Catalyst", *Electrochemical Acta*, 49; 1435 - 1444.
- World Health Organisation, 2006, "Guidelines for Drinking-water Quality", 3rd edition, WHO Library Catalogue, Singapore.