



Kajian Metode foto-Fenton untuk Penurunan Konsentrasi Ion Logam Berat Pb(II) dan Cu(II) dalam Larutan Secara Simultan dan Sinergi

Endang Tri Wahyuni ^{a,*}, Dewi Supraba ^a, Sigit Raharjo ^a, Dwi Siswanta ^a

^a Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta 55281, Indonesia

* Corresponding author: endang_triw@ugm.ac.id

<https://doi.org/10.14710/jksa.22.5.192-199>

Article Info

Article history:

Received: 11 June 2019
 Revised: 24 August 2019
 Accepted: 9 September 2019
 Online: 30 September 2019

Keywords:

photo-Fenton; Pb(II);
 oxidation; Cu(II);
 reduction; simulant;
 synergy

Abstract

Title: A Study on Photo-Fenton Method for Simultaneous and Synergic Decreasing Concentration of Pb(II) and Cu(II) in the Solution

To prevent an environmental pollution by hazardous heavy metals, in the present study, a simultaneous decrease of the concentration of Pb(II) and Cu(II) in the solution by photo-Fenton method has been systematically studied. Photo-Fenton process proceeded in a close reactor by batch technique. The process was conducted by exposure solutions containing Pb(II) and Cu(II) ions, and Fenton's reagent (Fe^{2+} and H_2O_2) under UV-A lamp. In this study, the initial concentrations of Pb(II) and Cu(II), and the exposure time were optimized. The synergic effect that may be appeared on the decrease of Pb(II) and Cu(II) ion concentrations simultaneously through photo-Fenton process was also addressed. The concentrations of Pb(II) and Cu(II) in the solution were determined by AAS. The research results exhibited that photo-Fenton process could decrease Pb(II) and Cu(II) concentrations, and the maximum decreases, 46.12 % dan 16.86% for Pb(II) and for Cu(II) respectively, were found by applying both initial concentration of Pb(II) and Cu(II) as much 35 mg/L, and 60 min of the time. The concentration decreases of Pb (II) and Cu(II) were results of oxidation by OH and by electron to form PbO_2 and Cu particles respectively as probed by EDX data. Furthermore, photo-Fenton process toward a solution containing Pb(II) and Cu(II) ions allowed oxidation of Pb(II) and reduction of Cu(II) simultaneously and showed a synergic effect. Such effect was demonstrated by the fact that the presence of Cu(II) ion in the photo-Fenton process of Pb(II) solution could improve the Pb(II) oxidation and the highest improvement of Pb(II) oxidation (81.06%) was shown by 35 mg/L of the Cu(II) concentration. Similarly, the presence of Pb(II) in the photo-Fenton process of Cu(II) solution could enhance the reduction of Cu(II), and the highest effect on the Cu(II) reduction enhancement was exhibited by 35 mg/L of the Pb(II) concentration.

Abstrak

Kata Kunci:

foto-Fenton; oksidasi;
 Pb(II); reduksi; Cu(II);
 simultan; sinergi

Untuk mencegah pencemaran lingkungan oleh ion logam berat berbahaya, pada penelitian ini telah dilakukan kajian secara sistematis penurunan konsentrasi ion Pb(II) dan Cu(II) dalam larutan secara simultan menggunakan metode foto-Fenton. Proses foto-Fenton berlangsung di dalam suatu reaktor tertutup secara *batch*. Proses tersebut dilakukan dengan cara menyinari larutan yang mengandung ion Pb(II) dan

Cu(II), serta pereaksi Fenton (Fe^{2+} dan H_2O_2) dengan lampu UV-A. Dalam penelitian ini dilakukan optimasi konsentrasi awal ion Pb(II) dan ion Cu(II), dan waktu reaksi, dan kajian efek sinergi yang mungkin terjadi pada penurunan konsentrasi ion Pb(II) dan ion Cu(II) dalam larutan secara simultan melalui proses foto-Fenton. Konsentrasi ion logam Pb(II) dan Cu(II) dalam larutan ditentukan dengan alat AAS. Hasil penelitian menunjukkan bahwa proses foto-Fenton dapat menurunkan konsentrasi ion Pb(II) dan Cu(II), dan efektivitas penurunan yang maksimal tercapai pada konsentrasi ion Pb(II) 35 mg/L dan Cu(II) 35 mg/L dalam waktu 60 menit, yaitu masing-masing 46,12 % dan 16,86%. Penurunan konsentrasi ion Pb(II) dan Cu(II) masing-masing merupakan akibat oksidasi oleh radikal OH membentuk padatan PbO_2 dan reduksi oleh elektron menjadi partikel Cu sebagaimana yang ditunjukkan oleh data EDX. Penerapan proses foto-Fenton terhadap larutan yang mengandung ion Pb(II) dan Cu(II) menghasilkan oksidasi ion Pb(II) dan reduksi ion Cu(II) secara simultan dan menunjukkan efek yang sinergi. Efek sinergi tersebut ditunjukkan oleh kenyataan bahwa keberadaan ion Cu(II) di dalam larutan Pb(II) yang mengalami proses foto-Fenton dapat meningkatkan efektivitas oksidasi ion Pb(II) dan peningkatkan tersebut tergantung pada konsentrasi ion Cu(II). Peningkatan oksidasi ion Pb(II) yang tertinggi (81,06%) ditunjukkan oleh adanya ion Cu(II) 35 mg/L. Demikian juga, adanya ion Pb(II) dengan konsentrasi yang bervariasi di dalam larutan Cu(II) yang mengalami proses foto-Fenton, dapat menaikkan efektivitas reduksi ion Cu(II). Kenaikkan fotoreduksi ion Cu(II) sejalan dengan konsentrasi ion Pb(II) yang ada dan kenaikan reduksi ion Cu(II) yang maksimal (35,31%) tercapai dengan adanya Cu(II) 35 mg/L.

1. Pendahuluan

Penyebaran ion-ion logam berat Pb(II) dan Cu(II) di lingkungan, secara bersama-sama dapat berasal dari air limbah elektroplating, industri cat ataupun perpipaan dengan konsentrasi yang relatif tinggi [1]. Logam berat bersifat non-degradable atau akumulatif sehingga konsentrasinya di perairan semakin meningkat [2], yang dapat mengganggu ekosistem lingkungan, dan berujung pada kerusakan lingkungan [1, 2]. Ion-ion logam berat tersebut juga dimungkinkan mengkontaminasi air sumur dan/atau bahan pangan. Manusia yang mengkonsumsi air minum ataupun bahan pangan yang telah terkontaminasi ion logam berat Pb(II) dapat mengalami berbagai gangguan kesehatan terutama pada anak-anak, serta kemunduruan mental [3]. Sementara, akumulasi ion Cu(II) dalam organ tubuh manusia dapat memicu kerusakan ginjal dan liver [2]. Untuk mencegah kerusakan lingkungan dan gangguan kesehatan akibat kontaminasi ion logam berat Pb(II) dan Cu(II) tersebut maka penghilangan atau penurunan konsentrasi ion-ion logam tersebut dari air limbah industri harus dilakukan sebelum dibuang ke lingkungan.

Penghilangan ion-ion logam Pb(II) dan Cu(II) telah dikaji dengan menggunakan metode adsorpsi [4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12]. Adsorben yang telah digunakan untuk menghilangkan ion Pb(II) adalah karbon aktif [4, 5], biomassa [6, 7], dan styrofoam tersulfonasi [8]. Sementara penghilangan ion Cu(II) juga telah dilakukan dengan adsorben karbon aktif [5, 9, 10], lignin teraminasi [11], dan abu dasar insenerator [12]. Metode adsorpsi dipandang unggul karena selain sederhana, efektif, dan adsorben yang murah juga mudah didapat. Pada akhir proses adsorpsi, adsorben yang telah jenuh oleh ion logam berat akan menjadi limbah padat B3, yang menjadi masalah baru di lingkungan.

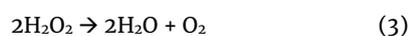
Metode penurunan konsentrasi yang juga mampu menghilangkan sifat racun ion Pb(II) adalah fotokatalitik oksidasi untuk ion Pb(II) [13, 14, 15] dan fotokatalitik reduksi untuk ion Cu(II) [15, 16, 17, 18] oleh adanya fotokatalis TiO_2 dan sinar UV. Dalam proses fotokatalisis, yang dilakukan dengan cara menyinari larutan yang tersuspensi oleh TiO_2 dengan sinar UV, TiO_2 dapat melepaskan elektron dengan membentuk radikal OH [13, 14, 15, 16, 17, 18]. Elektron tersebut mampu menginduksi reaksi reduksi [15, 16, 17, 18] dan radikal OH dapat bertindak sebagai oksidator kuat [13, 14, 15]. Melalui proses fotokatalisis tersebut, ion Pb(II) yang toksik teroksidasi menjadi padatan PbO_2 yang tidak bahaya [14, 15], dan ion Cu(II) yang toksik tereduksi membentuk padatan Cu yang lebih aman [15, 16, 17, 18]. Untuk kadar ion logam yang tinggi diperlukan massa TiO_2 yang banyak, [13, 14, 15, 16, 17, 18]. Pada kenyataannya penggunaan TiO_2 dalam jumlah yang banyak dapat meningkatkan kekeruhan sehingga menghalangi penetrasi sinar. Hal ini mengakibatkan terjadinya penurunan efektivitas oksidasi dan reduksi [15, 17].

Metode oksidasi ion Pb(II) yang melibatkan radikal OH sebagai oksidator namun tidak menimbulkan kekeruhan adalah metode foto-Fenton [19]. Dalam metode foto-Fenton digunakan pereaksi Fenton yang berupa gabungan ion Fe^{2+} dan H_2O_2 yang larut dalam air dan sinar UV [20]. Dalam proses foto-Fenton terjadi reaksi antara ion Fe^{2+} dengan H_2O_2 yang menghasilkan radikal OH, OH^- dan Fe^{3+} (reaksi 1), maupun antara H_2O_2 dengan sinar UV yang juga membentuk radikal OH dan elektron (reaksi 2) [20].



Selama ini radikal OH dalam proses foto-Fenton lebih sering digunakan untuk mendegradasi berbagai polutan organik seperti fenol [21], zat organik dalam air pelindian [22], surfaktan dalam air limbah pencucian mobil [23], surfaktan dalam air limbah laundry [24], dan antibiotik amoksisilin [25]. Hasil penelitian-penelitian tersebut secara umum menyimpulkan bahwa fotodegradasi berlangsung efektif. Selain itu, radikal OH dari proses foto-Fenton juga telah diuji untuk mengoksidasi ion Pb(II) yang membentuk padatan PbO₂ [19] dengan efektivitas yang tinggi.

Sejauh ini aplikasi metode foto-Fenton untuk menghilangkan ion-ion logam berat berbahaya yang dapat teroksidasi seperti Pb(II) dan ion Cu(II) yang dapat tereduksi secara simultan, belum dikaji. Pada kenyataannya, ion logam Pb(II) dan ion Cu(II) sering ditemukan secara bersama dalam air limbah proses pelapisan logam, industri cat, dan industri baterai kering [15]. Metode penghilangan ion Pb(II) dan Cu(II) secara simultan telah dilakukan dengan metode fotokatalitik oksidasi-reduksi dengan adanya serbuk TiO₂ yang juga menghasilkan radikal OH dan electron [15]. Namun metode yang melibatkan serbuk TiO₂ ini sering kurang efektif karena terjadi hambatan penetrasi sinar ke dalam sistem reaksi oleh serbuk fotokatalis tersebut [13, 14, 15, 16, 17]. Sementara itu, metode foto-Fenton dilaporkan efektif karena berfase homogen sehingga tidak ada penghalang penetrasi sinar. Selain itu, metode foto-Fenton juga dinilai ramah lingkungan karena ion Fe²⁺ yang digunakan tidak toksik dan dapat di-recovery, dan H₂O₂ dengan pemanasan dapat mengalami *auto-dekomposisi* menjadi air dan gas oksigen sesuai reaksi 3 [20].

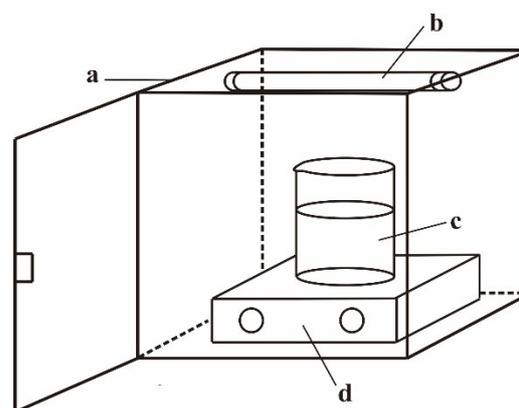


Didasarkan pada uraian di atas, maka pada penelitian ini dilakukan kajian proses foto-Fenton untuk detoksifikasi ion logam Pb(II) dan ion Cu(II) secara simultan. Dalam proses foto-Fenton tersebut dilakukan optimasi konsentrasi awal ion Pb(II) dan Cu(II), dan waktu proses. Selain itu juga diamati penurunan konsentrasi ion Pb(II) dan ion Cu(II) dalam larutan yang sama yang berlangsung simultan. Selanjutnya dilakukan evaluasi pengaruh ion Cu(II) terhadap efektivitas oksidasi ion Pb(II), dan sebaliknya pengaruh ion Pb(II) terhadap efisiensi fotoreduksi ion Cu(II), untuk menguji efek sinergi yang ditimbulkan oleh ion-ion logam tersebut.

2. Metode Penelitian

2.1. Bahan dan alat penelitian

Bahan penelitian terdiri dari garam Pb(NO₃)₂, CuCl₂, Fe(NH₄)₂(SO₄)₂, dan larutan H₂O yang dibeli dari E. Merck dan semua berkualitas Pro Analysis. Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari seperangkat alat gelas laboratorium, rangkaian alat untuk proses foto-Fenton (gambar 1), alat timbang listrik (Mettler AE 100), dan alat Atomic Absorption Spectrofotometer (AAS) merek GBC HG 300.



Gambar 1. Rangkaian alat untuk proses foto-Fenton: a) Kotak pelindung dari bahan melamin dengan ukuran p x l x t = 0,6 m x 0,5 m x 0,6 m, b) Lampu UV-A, c) Larutan yang mengandung Fe²⁺, H₂O₂, dan Pb(II) atau Cu(II), dan d) Plat pengaduk magnet.

2.2. Cara penelitian

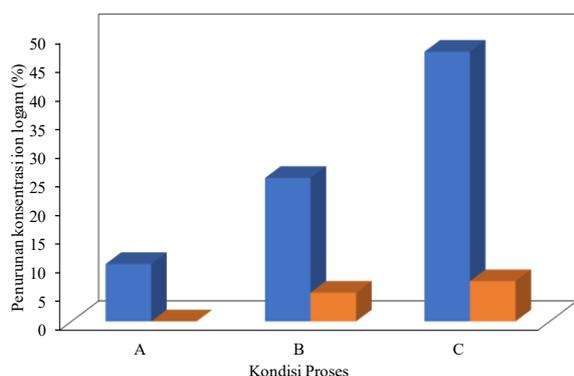
Proses foto-Fenton dilakukan terhadap air limbah artifisial yaitu larutan yang mengandung ion Pb(II) dan ion Cu(II) baik secara tunggal maupun campuran dengan teknik *batch*, di dalam reaktor tertutup, yang ditampilkan sebagai gambar 1. Kondisi optimum proses foto-Fenton mengikuti hasil optimasi yang telah dilaporkan untuk fotooksidasi ion Pb(II) oleh Wahyuni *dkk.* [19], yaitu konsentrasi Fe²⁺ sebesar 1 mmol/L dan H₂O₂ sebesar 100 mmol/L serta pH 3. Sebelum dikenai proses foto-Fenton, larutan sampel terlebih dahulu dijenuhkan dengan gas N₂ untuk mengusir gas O₂ terlarut. Proses foto-Fenton dilakukan dengan cara menyinari 100 mL larutan yang mengandung ion Pb(II) dengan konsentrasi 35 mg/L yang telah ditambah dengan Fe²⁺ 1 mmol/L dan H₂O₂ 100 mmol/L pada pH 3, dengan sinar UV yang disertai dengan pengadukan selama 60 menit. Prosedur dan kondisi yang sama diterapkan untuk larutan yang mengandung ion Cu(II) 35 mg/L. Analisis larutan setelah proses foto-Fenton untuk mengetahui konsentrasi ion Pb(II) maupun ion Cu(II) yang tersisa dalam larutan dilakukan dengan alat AAS pada kondisi alat yang sesuai untuk masing-masing logam.

Proses foto-Fenton terhadap sederet larutan ion Pb(II) 35 mg/L dengan volume 100 mL yang telah ditambah dengan Fe²⁺ 1 mmol/L dan H₂O₂ 100 mmol/L pada pH 3, dilakukan selama waktu yang bervariasi yaitu 15, 30, 45, 60, 75, dan 120 menit. Prosedur dan kondisi yang sama diterapkan pada larutan Cu(II) 235 mg/L. Prosedur yang sama juga diterapkan untuk larutan yang mengandung campuran ion Pb(II) dan ion Cu(II) dengan konsentrasi yang sama yaitu 35 mg/L, maupun sederet larutan yang mengandung ion Pb(II) 35 mg/L dan ion Cu(II) dengan konsentrasi 5, 15, 25, 35, 45 dan 65 mg/L, dan juga terhadap sederet larutan yang mengandung ion Cu(II) 35 mg/L yang bercampur dengan ion Pb(II) dengan konsentrasi yang bervariasi yaitu 5, 15, 25, 35, 45 dan 65 mg/L. Selanjutnya dilakukan analisis padatan hasil proses foto-Fenton dengan metode SEM-EDX. Dari data EDX diharapkan dapat diketahui jenis unsur yang terkandung dalam padatan tersebut, yang diharapkan berupa Pb dan O, atau Cu.

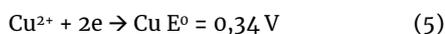
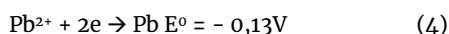
3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Efektivitas proses foto-Fenton dalam menurunkan konsentrasi ion Pb(II) dan ion Cu(II)

Uji efektivitas proses foto-Fenton dilakukan terhadap larutan Pb(II) maupun larutan Cu(II). Hasil pengujian disajikan dalam gambar 2, yang disertai hasil dari proses dengan berbagai kondisi sebagai pembanding. Dari gambar 2 dapat dilihat bahwa pada proses dengan adanya H₂O₂, terjadi penurunan konsentrasi ion Pb(II), namun penurunan konsentrasi tidak teramati pada ion Cu(II). Penurunan konsentrasi ion Pb(II) merupakan hasil oksidasi oleh H₂O₂ yang bertindak sebagai oksidator [25]. Penjelasan tersebut didasarkan pada reaksi 4 yang menunjukkan bahwa secara termodinamika ion Pb(II) tidak dapat tereduksi sebagaimana yang ditandai oleh nilai potensial reduksi standar yang negatif [14], dan lebih mungkin teroksidasi menjadi Pb(VI) [14, 19]. Sementara itu, reduksi ion Cu(II) tidak berlangsung karena tidak terdapat faktor pemicu reduksi. Raksi reduksi ion Cu(II) memiliki nilai potensial reduksi standar yang positif [16], sebagaimana terlihat pada persamaan reaksi 5, yang memastikan bahwa ion Cu(II) dapat mengalami reduksi.

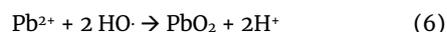


Gambar 2. Penurunan konsentrasi ion Pb(II) dan ion Cu(II) pada proses dengan adanya: a) H₂O₂, b) sinar UV dan H₂O₂, dan c) Fe²⁺ dan H₂O₂ dan sinar UV (: Pb(II):Cu(II)) (Volume larutan 100 mL, konsentrasi ion logam Pb(II) dan Cu(II): 35 mg/L, konsentrasi H₂O₂: 100 mmol/L, pH 3, waktu: 60 menit)



Pada gambar 2 juga teramati bahwa penyinaran dengan sinar UV dan adanya H₂O₂ dapat menurunkan konsentrasi ion Pb(II) maupun ion Cu(II). Penurunan konsentrasi ion Pb(II) dan Cu(II) masing-masing disebabkan oleh terjadinya reaksi oksidasi oleh radikal OH dan reduksi oleh elektron. Dalam proses ini, radikal OH dan elektron dihasilkan dari reaksi fotolisis H₂O₂ oleh sinar UV (reaksi 2) yang efektif [18] sehingga jumlah radikal OH dan elektron yang terbentuk relatif banyak. Penurunan konsentrasi ion logam yang paling efektif ditunjukkan oleh proses yang melibatkan gabungan ion Fe²⁺, H₂O₂ dan sinar UV atau proses foto-Fenton. Pada proses ini terjadi reaksi antara Fe²⁺ dengan H₂O₂, (reaksi 1) dan H₂O₂ dengan sinar UV (reaksi 2) yang menghasilkan radikal OH dan elektron dengan jumlah yang lebih banyak. Reaksi oksidasi ion Pb(II) oleh radikal OH yang

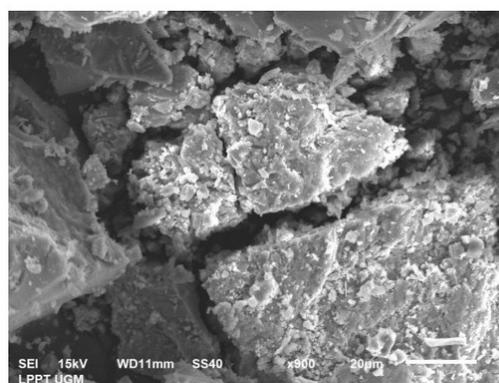
membentuk padatan PbO₂ dituliskan sebagai persamaan 6 [19, 20], adapun reaksi reduksi ion Cu(II) telah ditampilkan sebagai reaksi 5. Pembentukan padatan PbO₂ dan Cu selama proses foto-Fenton ditandai oleh timbulnya kekeruhan dalam larutan.



Kekeruhan tersebut setelah disaring dan dikeringkan, dianalisis dengan alat SEM-EDX. Citra SEM ditunjukkan oleh gambar 3, dan data EDX disajikan dalam tabel 1. Dari data EDX, dapat diketahui bahwa padatan tersebut tersusun oleh unsur-unsur Fe, Pb, Cu dan O. Kadar unsur Fe terlihat paling besar, yang kemungkinan berupa Fe₂O₃ hasil pengendapan Fe³⁺ dengan OH⁻ dari reaksi 1, yang telah mengalami kalsinasi. Pengendapan tersebut selalu terbentuk beberapa waktu setelah proses foto-Fenton selesai [20]. Keberadaan unsur Pb dan O serta Cu dalam padatan tersebut kemungkinan berbentuk PbO₂ dan partikel Cu. Citra SEM pada gambar 3 menunjukkan adanya partikel besar yang terlapis oleh padatan berukuran lebih halus. Dari komposisi dan citra SEM ada indikasi bahwa padatan tersebut berupa Fe₂O₃ yang terlapis oleh PbO₂ dan Cu.

Tabel 1. Data EDX dari padatan hasil proses foto-Fenton terhadap larutan Pb(II) dan Cu(II)

Unsur	Energi ikat (KeV)	Kadar (%)
C	0,277	0,88
O	0,525	38,47
Fe	6,398	48,26
Pb	2,432	3,70
Cu	8,040	1,01

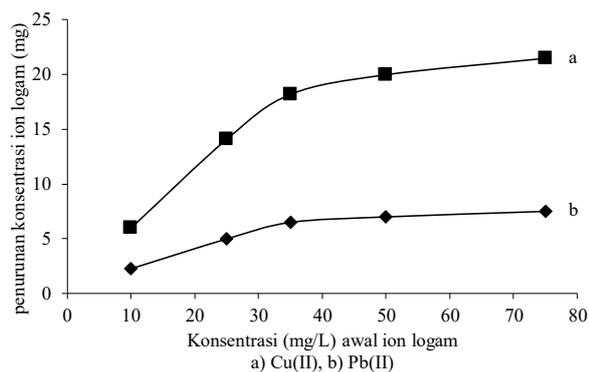


Gambar 3. Citra SEM padatan hasil foto-Fenton yang mengandung unsur O, Fe, Pb dan Cu

3.2. Pengaruh konsentrasi awal ion Pb(II) dan ion Cu(II)

Hasil proses foto-Fenton terhadap ion Pb(II) dan ion Cu(II) sebagai larutan tunggal dengan konsentrasi yang bervariasi, disajikan sebagai gambar 4. Gambar 4 memperlihatkan terjadinya peningkatan oksidasi ion Pb(II) dan kenaikan reduksi ion Cu(II) yang cukup tajam sejalan dengan kenaikan konsentrasi awal ion logam terkait. Konsentrasi awal ion logam yang lebih tinggi dari 35 mg/L memberikan efektivitas yang relatif tetap. Kenaikkan konsentrasi awal ion logam menghasilkan

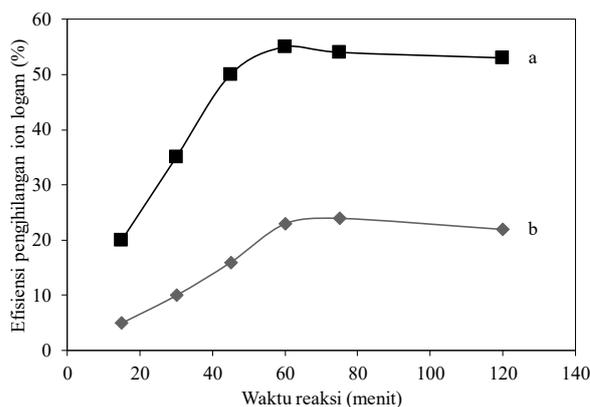
tumbukan yang semakin efektif antara ion logam Pb(II) dengan radikal OH, dan antara ion logam Cu(II) dengan elektron sehingga reaksi berlangsung semakin efektif. Namun pada konsentrasi awal yang lebih tinggi dari 35 mg/L, dimungkinkan telah terbentuk padatan PbO₂ dan Cu yang sangat banyak dalam masing-masing larutan, sehingga menghalangi penetrasi sinar UV [15, 16]. Hal tersebut berakibat pada penurunan efektivitas reaksi oksidasi dan reduksi. Data dalam gambar 2 dan gambar 3 menunjukkan dengan jelas bahwa efisiensi oksidasi ion Pb(II) lebih tinggi daripada reduksi ion Cu(II) dengan kondisi proses yang sama. Hal ini karena kekuatan radikal OH sebagai oksidator lebih tinggi daripada kekuatan elektron dalam menginduksi reaksi reduksi [13, 14, 15].



Gambar 4. Pengaruh konsentrasi awal terhadap efisiensi: a) oksidasi ion Pb(II) b) reduksi ion Cu(II) (volume larutan 100 mL, waktu: 60 menit, pH: 3)

3.3. Pengaruh waktu penyinaran

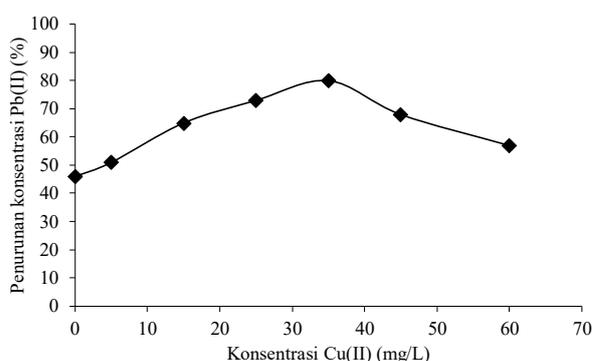
Pengaruh waktu penyinaran dalam proses foto-Fenton terhadap efektivitas oksidasi ion Pb(II) dan reduksi ion Cu(II) dalam larutan yang terpisah disajikan dalam gambar 5. Dalam gambar 5 dapat dilihat bahwa waktu reaksi yang semakin lama hingga 60 menit, memberikan peningkatan oksidasi ion Pb(II) dan reduksi ion Cu(II). Efektivitas reaksi terlihat tetap untuk waktu yang lebih lama dari 60 menit. Semakin lama kontak antara sinar dengan H₂O₂ dan antara ion Fe(II) dengan H₂O₂ maka semakin banyak radikal OH dan elektron yang terbentuk, dan maka semakin efektif reaksi antara ion Pb(II) dengan radikal OH dan antara ion Cu(II) dengan elektron. Kondisi ini menghasilkan reaksi foto-oksidasi dan foto-reduksi yang semakin efektif. Untuk waktu reaksi yang lebih lama dari 60 menit, telah banyak padatan PbO₂ dan Cu yang terbentuk, yang ditandai oleh larutan yang semakin keruh. Adanya padatan PbO₂ dan Cu dalam masing-masing larutan Pb(II) dan Cu(II) dapat menghalangi penetrasi sinar ke dalam larutan. Hal ini tidak dapat meningkatkan pembentukan radikal OH dan elektron sehingga jumlah radikal efisiensi oksidasi maupun reduksi tidak mengalami peningkatan.



Gambar 5. Pengaruh waktu penyinaran terhadap efisiensi penghilangan ion logam a) Pb(II), dan b) ion Cu(II) (Volume larutan logam: 100 mL, konsentrasi ion logam: 35 mg/L, pH 3)

3.4. Pengaruh ion Cu (II) terhadap efisiensi oksidasi ion Pb(II)

Kehadiran ion Cu(II) dalam larutan Pb(II) dapat meningkatkan efisiensi fotooksidasi ion Pb(II) sebagaimana yang terlihat dalam gambar 6. Peningkatan terlihat semakin besar dengan menaikkan konsentrasi ion Cu(II) yang ada. Perlu diketahui bahwa radikal OH dan elektron yang telah terbentuk selama proses foto-Fenton, dapat bergabung kembali (rekombinasi) [20] sehingga jumlah radikal OH menjadi berkurang. Hal ini dapat menyebabkan penurunan efektivitas reaksi oksidasi. Namun dengan adanya ion Cu(II) yang mampu menangkap elektron maka rekombinasi antara radikal OH dengan elektron dapat tercegah sehingga jumlah radikal OH tidak berkurang. Hal ini menghasilkan peningkatan efisiensi reaksi oksidasi ion Pb(II).



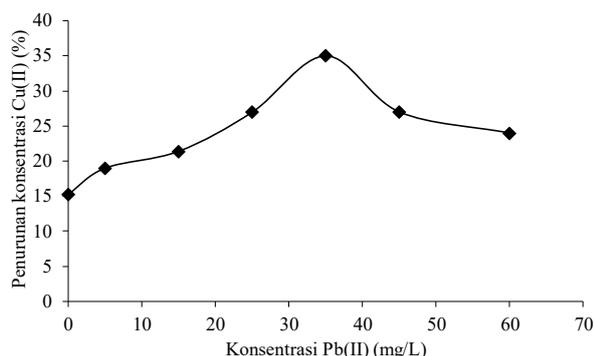
Gambar 6. Pengaruh kehadiran ion Cu(II) dengan berbagai konsentrasi terhadap efisiensi oksidasi ion Pb(II). (Volume larutan Pb(II): 100 mL, konsentrasi Pb(II): 35 mg/L, pH 3, waktu: 60 menit)

Peningkatan konsentrasi ion Cu(II) dapat dipastikan menyebabkan terjadinya pengikatan elektron yang juga semakin besar sehingga jumlah radikal OH yang tersedia semakin banyak. Hal ini yang menjelaskan peningkatan oksidasi ion Pb(II) sejalan dengan kenaikan konsentrasi ion Cu(II). Namun untuk konsentrasi ion Cu(II) yang melebihi 35 mg/L, peningkatan relatif rendah. Hal ini karena jumlah padatan PbO₂ maupun partikel Cu yang terbentuk semakin banyak, yang dapat menghalangi

penetrasi sinar, sehingga menghambat reaksi foto-oksidasinya. Hal inilah yang menyebabkan kenaikan efisiensi oksidasi Pb(II) yang relatif kecil.

3.5. Pengaruh ion Pb (II) terhadap efisiensi penghilangan ion Cu (II)

Gambar 7 memperlihatkan pengaruh adanya ion Pb(II) terhadap efisiensi foto-reduksi ion Cu(II). Dari gambar tersebut dapat diamati bahwa fotoreduksi ion Cu(II) meningkat cukup nyata dengan adanya ion Pb(II) dalam larutan. Peningkatan fotoreduksi semakin besar sejalan dengan kenaikan konsentrasi ion Pb(II). Peningkatan ini dapat terjadi karena ion Pb(II) bereaksi dengan radikal OH membentuk padatan PbO₂, sehingga terjadi pencegahan rekombinasi antara radikal OH dengan elektron. Kejadian ini dapat menjaga jumlah elektron untuk reaksi reduksi tidak berkurang [15]. Semakin besar konsentrasi ion Pb(II) dalam larutan maka pencegahan rekombinasi semakin meningkat, sehingga jumlah elektron yang tersedia semakin banyak. Peningkatan reduksi ion Cu(II) terlihat relatif rendah untuk konsentrasi ion Pb(II) yang melebihi 35 mg/L. Hal ini dapat disebabkan oleh semakin banyaknya padatan Cu dan PbO₂ yang terbentuk, sehingga menghalangi penetrasi sinar dan menurunkan interaksi sinar UV dengan Fe²⁺ dan H₂O₂. Kondisi tersebut menyebabkan reaksi reduksi ion Cu(II) yang kurang efektif.

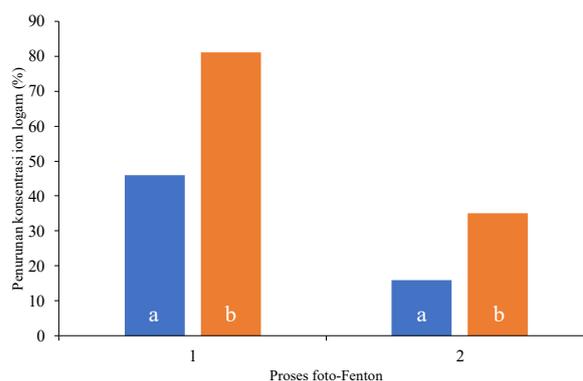


Gambar 7. Pengaruh konsentrasi ion Pb(II) terhadap efisiensi fotoreduksi ion Cu(II) (Volume larutan Cu (II): 100 mL, konsentrasi Cu(II): 35 mg/L, pH 3, waktu: 60 menit)

3.6. Uji simultan dan sinergi pada reaksi oksidasi ion Pb(II) dan reduksi ion Cu(II) dalam proses foto-Fenton

Dari data yang telah dikemukakan dapat diketahui bahwa proses foto-Fenton terhadap larutan yang mengandung campuran ion Pb(II) dan Cu(II) selain berlangsung reaksi oksidasi ion Pb(II) dan reduksi ion Cu(II) secara simultan, juga teramati bahwa keberadaan ion Cu(II) dengan konsentrasi yang bervariasi dapat meningkatkan oksidasi ion Pb(II), dan demikian juga adanya ion Pb(II) dengan berbagai konsentrasi dapat menaikkan reduksi ion Cu(II). Untuk mendukung data bahwa telah terjadi reaksi oksidasi ion Pb(II) dan reduksi ion Cu(II) dalam larutan yang sama secara simultan dan saling memberi efek yang saling meningkatkan, telah dilakukan proses foto-Fenton terhadap larutan yang mengandung ion Pb(II) dan Cu(II) dengan konsentrasi

yang sama 35 mg/L, dan diamati efektivitas oksidasi ion Pb(II) dan reduksi ion Cu(II).



Gambar 8. Hasil proses foto-Fenton yang simultan: 1) oksidasi Pb(II) dan 2) reduksi Cu(II), a) dalam larutan tunggal, b) dalam larutan yang mengandung ion Pb(II) dan Cu(II)

Hasil oksidasi ion Pb(II) dan reduksi ion Cu(II) dari proses yang simultan disajikan sebagai gambar 8. Tampak pada gambar 8 bahwa pada proses foto-Fenton terhadap larutan yang mengandung campuran ion Pb(II) dan Cu(II) telah berlangsung oksidasi ion Pb(II) dan reduksi ion Cu(II) secara simultan. Selain itu keberadaan ion Cu(II) dapat meningkatkan efektivitas oksidasi ion Pb(II), dan sebaliknya adanya ion Pb(II) juga dapat menaikkan efektivitas reduksi ion Cu(II). Data tersebut memastikan bahwa telah terjadi efek yang saling menguatkan atau sinergi antara oksidasi ion Pb(II) dan reduksi ion Cu(II) melalui proses foto-Fenton.

4. Kesimpulan

Metode Foto-Fenton yang melibatkan sinar UV dan larutan yang mengandung ion Fe(II) dan H₂O₂ dapat menurunkan konsentrasi ion Pb(II) dan ion Cu(II) masing-masing melalui reaksi oksidasi dan reduksi yang terindikasi membentuk PbO₂ dan Cu. Penurunan konsentrasi ion Pb(II) 35 mg/L dan ion Cu(II) 35 mg/L dengan pH 3 melalui proses foto-Fenton berlangsung secara maksimal dalam waktu 60 menit. Pada proses foto-Fenton terhadap larutan yang mengandung campuran ion Pb(II) dan ion Cu(II) telah terjadi reaksi oksidasi ion Pb(II) secara simultan dengan reaksi reduksi ion Cu(II), dan saling menguatkan atau sinergi. Dalam proses foto-Fenton terhadap larutan yang mengandung campuran ion Pb(II) dan Cu(II), efek kenaikan oksidasi ion Pb(II) oleh kehadiran ion Cu(II) sejalan dengan konsentrasi ion Cu(II) tersebut dan efek kenaikan yang maksimum (81,21%) ditunjukkan oleh ion Cu(II) dengan konsentrasi 35 mg/L. Efek yang serupa, yaitu kenaikan reduksi ion Cu(II) oleh adanya ion Pb(II), dan efek kenaikan reduksi ion Cu(II) yang maksimum (35,26%) diperoleh dengan adanya ion Pb(II) sebesar 35 mg/L.

Ucapan terima kasih

Terima kasih ditujukan kepada Kementerian Riset dan Teknologi dan Pendidikan Tinggi Republik Indonesia dan Universitas Gadjah Mada atas dana penelitian yang

telah diberikan melalui hibah PDUPT dengan Surat Tugas No: 2620/UN.1. DITLIT/DIT-LIT/LT/2019.

Daftar pustaka

- [1] Oghenerobor Benjamin Akpor, Gladys Onolunose Ohiobor, Tomilola Debby Olaolu, Heavy Metal Pollutants in Wastewater Effluents: Sources, Effects and Remediation, , *Advances in Bioscience and Bioengineering*, 2, 4, (2014) 37-43
<http://doi.org/10.11648/j.abb.2014.0204.11>
- [2] Virág Kertész, Gábor Bakonyi, Beáta Farkas, Water pollution by Cu and Pb can adversely affect mallard embryonic development, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 65, 1, (2006) 67-73
<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2005.05.016>
- [3] R. M. Harrison, Lead Pollution: Causes and control, Springer Netherlands, 1981.
- [4] Shuheng Yao, Jiajun Zhang, Dekui Shen, Rui Xiao, Sai Gu, Ming Zhao, Junyu Liang, Removal of Pb(II) from water by the activated carbon modified by nitric acid under microwave heating, *Journal of Colloid and Interface Science*, 463, (2016) 118-127
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.10.047>
- [5] Edidiong Asuquo, Alastair Martin, Petrus Nzerem, Flor Siperstein, Xiaolei Fan, Adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions using mesoporous activated carbon adsorbent: Equilibrium, kinetics and characterisation studies, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, 1, (2017) 679-698
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.12.043>
- [6] Ahmed M. Soliman, Hanan M. Elwy, Thies Thiemann, Yasamin Majedi, Felix T. Labata, Nathir A. F. Al-Rawashdeh, Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions by sulphuric acid-treated palm tree leaves, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58, (2016) 264-273
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.05.035>
- [7] Gutha Yuvaraja, Nettem Krishnaiah, Munagapati Venkata Subbaiah, Abburi Krishnaiah, Biosorption of Pb(II) from aqueous solution by Solanum melongena leaf powder as a low-cost biosorbent prepared from agricultural waste, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 114, (2014) 75-81
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.09.039>
- [8] Mohamed E. Mahmoud, Azza E. H. Abdou, Somia B. Ahmed, Conversion of Waste Styrofoam into Engineered Adsorbents for Efficient Removal of Cadmium, Lead and Mercury from Water, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4, 3, (2016) 819-827
<http://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01149>
- [9] Hakan Demiral, Cihan Güngör, Adsorption of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse, *Journal of Cleaner Production*, 124, (2016) 103-113
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.02.084>
- [10] A. Macías-García, M. Gómez Corzo, M. Alfaro Domínguez, M. Alexandre Franco, J. Martínez Naharro, Study of the adsorption and electroadsorption process of Cu (II) ions within thermally and chemically modified activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 328, (2017) 46-55
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.11.036>
- [11] Jun Xu, Shiyun Zhu, Peng Liu, Wenhua Gao, Jun Li, Lihuan Mo, Adsorption of Cu(II) ions in aqueous solution by aminated lignin from enzymatic hydrolysis residues, *RSC Advances*, 7, 71, (2017) 44751-44758
<http://doi.org/10.1039/C7RA06693G>
- [12] Thouria Benzaoui, Ammar Selatnia, Djaafar Djabali, Adsorption of copper (II) ions from aqueous solution using bottom ash of expired drugs incineration, *Adsorption Science & Technology*, 36, 1-2, (2017) 114-129
<http://doi.org/10.1177/0263617416685099>
- [13] Srimala Sreekantan, Chin Wei Lai, Syazwani Mohd Zaki, The Influence of Lead Concentration on Photocatalytic Reduction of Pb(II) Ions Assisted by Cu-TiO₂ Nanotubes, *International Journal of Photoenergy*, 2014, (2014) 7
<http://doi.org/10.1155/2014/839106>
- [14] J. Torres, S. Cervera-March, Kinetics of the photoassisted catalytic oxidation of Pb(II) in TiO₂ suspensions, *Chemical Engineering Science*, 47, 15, (1992) 3857-3862
[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(92\)85134-W](https://doi.org/10.1016/0009-2509(92)85134-W)
- [15] Endang Tri Wahyuni, Nurul Hidayat Aprilita, H. Hatimah, A. M. Wulandari, M. Mudasir, Removal of Toxic Metal Ions in Water by Photocatalytic Method, *American Chemical Science Journal*, 5, 2, (2015) 194-201
<http://doi.org/10.9734/ACSJ/2015/13807>
- [16] Endang Tri Wahyuni, Mudasir Mudasir, Tania Avia Gusman, Influence of Cyanide on Removal of Copper Ion from the Solution by Photocatalytic Reduction Method With TiO₂ Suspension, *Indonesian Journal of Chemistry*, 10, 1, (2010) 32-35
<https://doi.org/10.22146/ijc.21477>
- [17] Endang Tri Wahyuni, Nurul Hidayat Aprilita, An Nissa F. Hayu, Siti Nurhayati, The Influence of Oxalic and Malonic Acids on the Degree Of Cu(II) Photoreduction Catalyzed By TiO₂, *Jurnal Manusia dan Lingkungan*, 15, 1, (2008)
<http://doi.org/10.22146/jml.18674>
- [18] Marisa Canterino, Ilaria Di Somma, Raffaele Marotta, Roberto Andreatti, Kinetic investigation of Cu(II) ions photoreduction in presence of titanium dioxide and formic acid, *Water Research*, 42, 17, (2008) 4498-4506
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.07.035>
- [19] E. T. Wahyuni, D. Siswanta, E. S. Kunarti, D. Supraba, S. Budiraharjo, Removal of Pb(II) ions in the aqueous solution by photo-Fenton method, *Global NEST Journal*, 21, 2, (2019) 180-186
<https://doi.org/10.30955/gnj.002936>
- [20] Arjunan Babuponnusami, Karuppan Muthukumar, A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2, 1, (2014) 557-572
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>
- [21] Yao-Hui Huang, Yu-Jen Huang, Hung-Chih Tsai, Hung-Ta Chen, Degradation of phenol using low concentration of ferric ions by the photo-Fenton process, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 41, 6, (2010) 699-704
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2010.01.012>
- [22] Daphne Hermosilla, Manuel Cortijo, Chin Pao Huang, Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional Fenton and photo-Fenton processes, *Science of The Total Environment*, 407, 11, (2009) 3473-3481
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.02.009>

- [23] Maha A. Tony, Zeinab Bedri, Experimental Design of Photo-Fenton Reactions for the Treatment of Car Wash Wastewater Effluents by Response Surface Methodological Analysis, *Advances in Environmental Chemistry*, 2014, (2014) 8
<http://doi.org/10.1155/2014/958134>
- [24] Endang Tri Wahyuni, R Roto, M. Sabrina, V. Anggraini, N. F. Leswana, A. C. Vionita, Photodegradation of Detergent Anionic Surfactant in Wastewater Using UV/TiO₂/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ Processes, *American Journal of Applied Chemistry*, 4, 5, (2016) 174-180
<https://doi.org/10.11648/j.ajac.20160405.13>
- [25] Mansooreh Dehghani, Shahin Behzadi, Mohammad Sadegh Sekhvatjou, Optimizing Fenton process for the removal of amoxicillin from the aqueous phase using Taguchi method, *Desalination and Water Treatment*, 57, 14, (2016) 6604-6613
<http://doi.org/10.1080/19443994.2015.1005143>