

PENGARUH PENAMBAHAN NO_3^- TERHADAP DEGRADASI *METHYL ORANGE* MENGUNAKAN FOTOKATALIS TiO_2 -BENTONIT

Panji Rahmat Darmawan, Sri Wardhani*, Danar Purwonugroho

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya
Jl. Veteran Malang 65145

*Alamat korespondensi, Tel : +62-341-575838, Fax : +62-341-575839
Email: wardhani@ub.ac.id

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan anion NO_3^- terhadap degradasi *methyl orange* menggunakan fotokatalis TiO_2 -bentonit. Larutan *methyl orange* 10 mg/L pH 4 sebanyak 25 mL ditambah 50 mg TiO_2 -bentonit dan 5 mL larutan NO_3^- 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 M disinari dengan UV selama 20, 30, 40, 50, dan 60 menit. Sedangkan untuk mengetahui pengaruh jumlah fotokatalis, 25 mL larutan *methyl orange* 10 mg/L pH 4 ditambah 5 mL akuades dan 12,5; 25; 50; 75 mg TiO_2 -bentonit disinari dengan UV selama 60 menit. Hasil penelitian menunjukkan bahwa penambahan NO_3^- pada semua konsentrasi menurunkan konstanta laju fotodegradasi *methyl orange*. Konstanta laju tertinggi terjadi pada konsentrasi NO_3^- 0 mg/L. Semakin lama penyinaran dan semakin banyak jumlah fotokatalis dapat meningkatkan degradasi *methyl orange*.

Kata kunci: fotokatalis; konstanta laju; *methyl orange*; nitrat

ABSTRACT

The purpose of this research is to know the effect of adding anion NO_3^- on the methyl orange degradation using photocatalyst TiO_2 -bentonite, 25 mL methyl orange solution 10 mg/L pH 4 is added 50 mg TiO_2 -bentonite and 0; 0.5; 1.0; 1.5; 2.0 M NO_3^- solution have lighted by UV for 20, 30, 40, 50, and 60 minutes. In addition to know the effect of total photocatalyst, 25 mL methyl orange solution 10 mg/L pH 4 is added 5 mL aquadest an 12.5; 25; 50; 75 mg TiO_2 -bentonit have been lighted by UV for 60 minutes. The result of this research is got that the adding of NO_3^- at all concentration decreases the rate constant of photodegradation methyl orange. The highest rate constant occurred at concentrations of 0 mg/L NO_3^- . Increasing irradiation time and the total photocatalyst which is more increase the degradation of methyl orange.

Keywords: photocatalyst, rate constant, methyl orange, nitrate

PENDAHULUAN

Semakin berkembangnya industri tekstil di Indonesia tidak diiringi dengan kesadaran yang memadai dalam pengelolaan lingkungan sebagai dampak kemajuan industri tersebut. Industri tekstil merupakan kontributor penting dalam pencemaran lingkungan perairan karena limbah yang dihasilkannya [1].

Fotodegradasi merupakan metode yang relatif mudah diterapkan. Hanya saja metode ini memerlukan bahan semikonduktor seperti TiO_2 , CdS, dan Fe_2O_3 serta radiasi sinar UV dengan panjang gelombang yang sesuai dengan energi celah yang dimiliki oleh bahan semikonduktor tersebut [2]. TiO_2 relatif inert dibanding senyawa-senyawa lain dan

merupakan semikonduktor yang berfungsi sebagai fotokatalis yang memiliki fotoaktifitas dan stabilitas tinggi [3]. Minto Supeno telah berhasil membuat bentonit terpelar TiO₂ sebagai katalis. Aktivitas titania di dalam bentonit akan menurunkan energi aktivasi dari molekul air sehingga cahaya UV akan menjadikan molekul hidrogen dan oksigen aktif. TiO₂-bentonit memiliki luas permukaan yang tinggi dan volume pori total yang besar sehingga sangat baik digunakan untuk adsorpsi dan katalis [4]. Untuk meningkatkan efektifitas dari katalis semikonduktor, seringkali ditambahkan zat anorganik seperti nitrat, persulfat, dan sulfat. Berdasarkan penelitian dari Sri Hastuti, ion NO₃⁻ dapat meningkatkan persen degradasi *remazol yellow* [5]. Namun NO₃⁻ juga dapat menurunkan persen degradasi berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Galindo dalam mendegradasi *acid blue 74* [6].

Konstanta laju reaksi pseudo-orde satu dapat dijadikan acuan laju fotodegradasi terkatalisis [7]. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan NO₃⁻ serta pengaruh jumlah fotokatalis TiO₂-bentonit dalam mendegradasi senyawa *methyl orange* dengan bantuan sinar UV.

METODA PENELITIAN

Bahan dan alat

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini Na-bentonit (Brataco), TiO₂ (J.T Baker kode 3946-19), *methyl orange*, NaNO₃, H₂SO₄ 95%, etanol 99%, Alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain fotoreaktor dengan lampu UV merk Sankyo 10 watt λ 352 nm; timbangan merk Mettler PE 300; spektrofotometer UV-Vis Shimadzu 1601 dan *Surface Area Analyzer* (SAA) quantachrome.

Prosedur impregnasi fotokatalis TiO₂-bentonit

Bentonit teraktivasi asam 5 gram ditambah 4 gram TiO₂ dan 15 mL etanol kemudian diaduk menggunakan shaker selama 5 jam, Selanjutnya disaring dan dikeringkan dalam oven 120 °C selama 5 jam. Padatan digerus dan diayak ukuran 120 mesh. Selanjutnya, TiO₂-bentonit dikalsinasi pada suhu 400-500 °C selama 5 jam. Hasil sintesis tersebut kemudian dianalisis menggunakan *Surface Area Analyzer*.

Pengaruh variasi konsentrasi NO₃⁻ terhadap konstanta laju fotodegradasi *methyl orange*

Larutan *methyl orange* 10 mg/L 25 mL pH 4 ditambahkan fotokatalis TiO₂-bentonit sebanyak 50 mg dan 5 mL NO₃⁻ 0,5 M. Selanjutnya disinari UV dengan variasi waktu 20, 30, 40, 50, dan 60 menit. Hal yang sama dilakukan untuk konsentrasi NO₃⁻ 0; 1,0 ; 1,5 dan 2,0 M.

Pengaruh jumlah fotokatalis TiO₂-bentonit terhadap degradasi *methyl orange*

Larutan *methyl orange* 10 mg/L 25 mL pH 4 ditambahkan fotokatalis TiO₂-bentonit sebanyak 12,5 mg; dan larutan NO₃⁻ dan *aquadets* sebanyak 5 mL selanjutnya dilakukan penyinaran dengan UV selama 60 menit. Hal yang sama dilakukan untuk jumlah fotokatalis TiO₂-bentonit 25, 50 dan 75 mg.

Penentuan konsentrasi *methyl orange* sisa

Larutan *methyl orange* hasil degradasi diambil sebanyak 5 mL kemudian diatur hingga pH 6, diencerkan dengan larutan standart pH 6 dalam labu ukur 25 mL sampai tanda batas. Kemudian diukur nilai absorbansinya pada panjang gelombang maksimum 464 nm dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis.

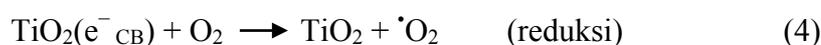
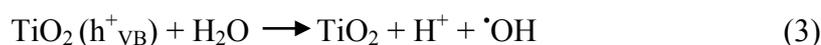
HASIL DAN PEMBAHASAN

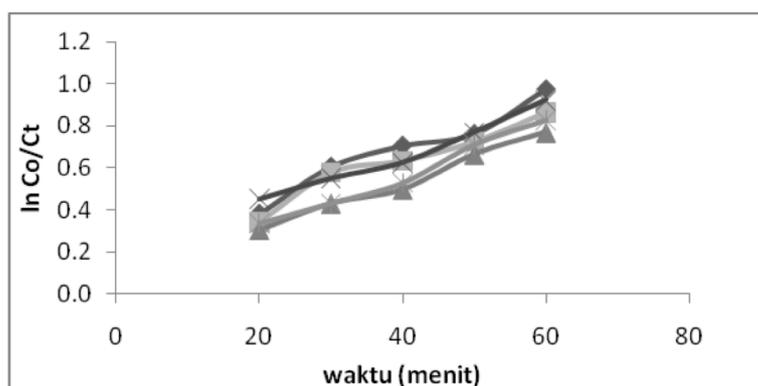
Impregnasi TiO₂-bentonit

Hasil analisis serapan gas N₂ dari TiO₂-bentonit menunjukkan luas permukaan spesifik dari TiO₂-bentonit adalah 41,747 m²/g, diameter pori 18,635 Å, dan volume pori total 0,019167 Å. Luas permukaan bentonit dapat meningkat setelah dilakukan proses aktivasi dan impregnasi sehingga dengan meningkatnya luas permukaan dari TiO₂-bentonit diharapkan dapat lebih mudah mengadsorb *methyl orange* [8].

Pengaruh variasi konsentrasi NO₃⁻ terhadap konstanta laju fotodegradasi *methyl orange*

Oksida logam transisi seperti TiO₂ berfungsi sebagai semikonduktor fotokatalis. Jika TiO₂ dikenai sinar foton maka satu elektron dari pita valensi akan tereksitasi ke dalam pita konduksi dengan meninggalkan h⁺_{vb} (reaksi 1). Selanjutnya *hole* akan bereaksi dengan H₂O dalam larutan membentuk [•]OH yang merupakan oksidator kuat (+2,8 volt) untuk mengoksidasi zat warna *methyl orange* menjadi mineralnya (reaksi 3 dan 6). Sedangkan elektron pada pita konduksi dapat bereaksi dengan O₂ membentuk O₂[•] yang juga akan mengoksidasi *methyl orange* dalam larutan (reaksi 4). Radikal-radikal ini akan terus-menerus terbentuk selama sinar UV masih mengenai fotokatalis [9].





Gambar 1. Kurva hubungan $\ln C_0/C_t$ terhadap lama penyinaran dengan fotokatalis TiO_2 -bentonit dan radiasi UV pada vakonsentrasi NO_3^-

Tabel 1. Konstanta laju fotodegradasi *methyl orange* dengan variasi konsentrasi NO_3^-

Simbol	NO_3^- (mol/L)	Konstanta Laju (menit^{-1})	R^2
◆	0	0,013	0,955
■	0,5	0,011	0,948
▲	1	0,011	0,987
x	1,5	0,011	0,980
*	2	0,012	0,985

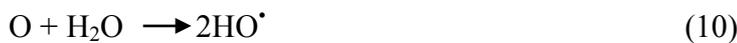
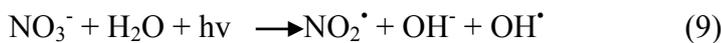
Pada Gambar 1 dapat dilihat bahwa nilai R^2 dari masing-masing konsentrasi NO_3^- 0; 0,5; 1,0; 1,5; dan 2,0 M yaitu sebesar 0,9556; 0,9489; 0,9876; 0,9805; dan 0,9852. Dari data tersebut terlihat bahwa nilai R^2 dari *slope* mendekati satu, sehingga dapat dinyatakan bahwa orde reaksi dari penelitian ini mengikuti *pseudo* orde satu. Hal ini didukung oleh penelitian Takacs yang menyatakan bahwa reaksi degradasi zat warna mengikuti *pseudo* orde satu [10].

Berdasarkan pada Tabel 1, dengan adanya NO_3^- konstanta laju mengalami penurunan maka ada dua kemungkinan yang bisa terjadi. Kemungkinan pertama, NO_3^- yang berada dalam sistem akan bereaksi dengan $h\nu_b^+$ sehingga membentuk NO_3^\bullet (reaksi 6). Kemungkinan kedua yaitu NO_3^- akan berikatan dengan OH^\bullet membentuk NO_3^\bullet dan H_2O (reaksi 7), sehingga OH^\bullet yang digunakan untuk mendegradasi zat warna semakin berkurang (reaksi 5). NO_3^\bullet memiliki potensial reduksi yang lebih lemah dibandingkan dengan OH^\bullet sehingga menghambat proses degradasi serta menurunkan konstanta laju [11]. Berdasarkan penelitian Galindo, bahwa adanya NO_3^- akan menurunkan konstanta laju [6].



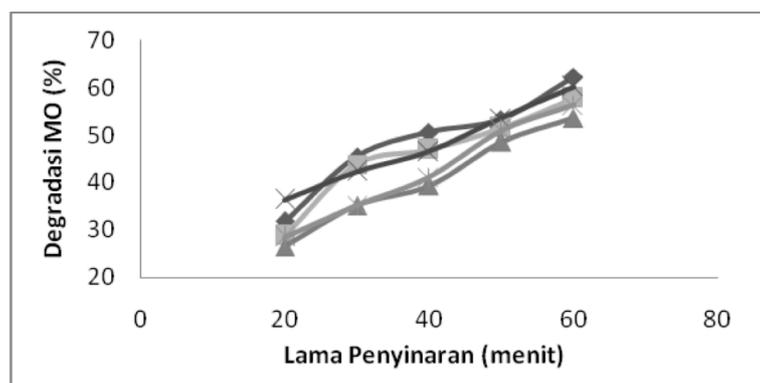
Pada konsentrasi NO_3^- 1,5 mol/L ke 2 mol/L mengalami kenaikan konstanta laju, hal ini terjadi karena adanya NO_3^- berlebih, maka NO_3^- akan bereaksi dengan foton membentuk

NO_2^- dan oksigen (reaksi 8). Oksigen yang terbentuk akan bereaksi dengan H_2O menghasilkan OH^\bullet (reaksi 10). Sedangkan pada saat yang sama NO_3^- akan bereaksi dengan H_2O dan sinar foton menghasilkan NO_3^\bullet , OH^- dan OH^\bullet (reaksi 9). NO_3^\bullet yang terbentuk akan bereaksi dengan H_2O menghasilkan NO_2^- , NO_3^- dan H^+ yang akan bereaksi kembali dengan foton (reaksi 12). Dengan bertambahnya OH^\bullet yang terbentuk maka semakin banyak zat warna terdegradasi sehingga konstanta laju meningkat. Bila konsentrasi NO_3^- ditingkatkan maka konstanta laju juga akan meningkat sebagaimana pada penelitian Zhang [12].



Pengaruh lama penyinaran terhadap degradasi *methyl orange*

Berdasarkan pada Gambar 2, lama penyinaran akan semakin meningkatkan proses degradasi. Hal ini disebabkan karena semakin lama penyinaran maka sinar foton yang meradiasi TiO_2 semakin banyak (reaksi 1), sehingga *hole* yang bereaksi dengan H_2O untuk membentuk OH^\bullet juga semakin banyak (reaksi 3). OH^\bullet yang dihasilkan digunakan untuk mendegradasi zat warna menjadi mineralnya (reaksi 5). Hal ini sesuai dengan penelitian Rashed bahwa lama penyinaran akan meningkatkan degradasi zat warna [9].

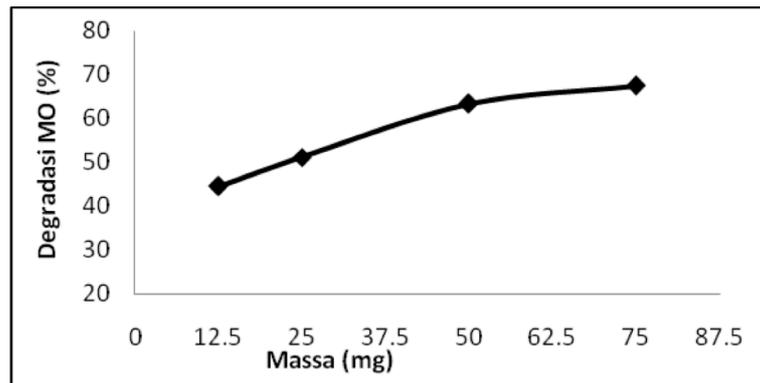


Gambar 2. Pengaruh lama penyinaran terhadap degradasi *methyl orange* 10 mg/L pH 4 dengan fotokatalis TiO_2 -bentonit pada variasi konsentrasi NO_3^- ◆ 0; ■ 0,5; ▲ 1; x 1,5; dan * 2 M

Pengaruh jumlah fotokatalis TiO_2 -bentonit terhadap degradasi *methyl orange*

Pada Gambar 3, dapat dilihat bahwa semakin banyak jumlah fotokatalis TiO_2 -bentonit yang ditambahkan maka degradasi *methyl orange* semakin besar. Terjadi peningkatan yang

signifikan dari 12,5 mg ke 50 mg fotokatalis, hal ini disebabkan karena dengan meningkatnya jumlah TiO_2 , maka situs aktif untuk memproduksi OH^\bullet juga meningkat. Sedangkan peningkatan degradasi dari 50 mg ke 75 mg fotokatalis tidak terlalu signifikan dan bahkan untuk penambahan fotokatalis lebih lanjut cenderung akan menurunkan degradasi zat warna karena meningkatnya turbiditas (kekeruhan) yang mengurangi transmisi cahaya melewati larutan [13].



Gambar 3. Kurva degradasi *methyl orange* 10 mg/L pH 4 terhadap jumlah fotokatalis TiO_2 -bentonit

KESIMPULAN

Penambahan anion NO_3^- hingga 2 M pada fotodegradasi *methyl orange* cenderung menurunkan konstanta laju degradasi zat warna *methyl orange* terkatalis TiO_2 -bentonit. Bertambahnya lama penyinaran hingga 60 menit dan penambahan jumlah fotokatalis hingga 75 mg dapat meningkatkan degradasi *methyl orange*.

DAFTAR PUSTAKA

1. Fatimah, I., E. Sugiharto, K. Wijaya, I. Tahir, and Kamelia, 2006, Titanium Oxide Dispersed On Natural Zeolite ($\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$) And Its Application For Congo Red Photodegradation, *Indo. J. Chem*, Vol. 6, No. 1, pp. 38-42.
2. Hoffman, M.R., S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, 1995, Environmental Applications Of Semiconductor Photocatalysis, *Chemical Reviews*, Vol. 95, No. 1, W, pp. 69-96.
3. Rahmawati, F., S. Wahyuningsih, and N. Handayani, 2006, Modifikasi Permukaan Lapis Tipis Semikonduktor TiO_2 Bersubstrat Grafit Dengan Elektrodeposisi Cu, *Jurnal Penelitian*, Surakarta, pp. 735-758.

4. Supeno, M., 2007, *Bentonit Alam Terpilar Sebagai Material Katalis/Co-Katalis Pembuatan Gas Hidrogen Dan Oksigen Dari Air*, Tesis, Universitas Sumatra Utara, Medan.
5. Hastuti, S. and V. Suryanti, 2003, Pengaruh Ion Nitrat Dan Nitrit Terhadap Photodegradasi Zat Warna Terkatalis ZnO, *Alchemy*, Vol. 2, No. 2, 59-62.
6. Galindo, C., P. Jacques, and A. Kalt, 2001, Photochemical And Photocatalytic Degradation Of An Indigoid Dye: A Case Study Of Acid Blue, *ELSEVIER*, pp. 47-56.
7. Barka, N., A. Assabanne, A. Nounah, J. Dussaud, and Y. A. Ichou , 2008, Photocatalytic Degradation Of Methyl Orange With Immobilized TiO₂ Nanoparticles: Effect Of pH And Some Inorganic Anions, *Phys. Chem New*, pp. 85-88.
8. Dhamayanti, Y., K. Wijaya, and I. Tahir, 2005, *Fotodegradasi Zat Warna Methyl OrangeI Menggunakan Fe₂O₃-Montmorillonit Dan Sinar Ultraviolet*, Prosending Seminar Nasional DIES Ke 50 FMIPA, UGM.
9. Rashed, M.N. and A.A. El-Amin, 2007, Photocatalytic Degradation Of Methyl Orange In Aqueous TiO₂ Under Diffrent Solar Irradiation Sources, *International Journal Of Physical Sciences*, Vol. 2, pp. 73-81.
10. Takacs, E., L. Wojnarovits, and T. Palfi, 2007, Azo Dye Degradation By High-Energy Irradiation: Kinetics And Mechanism Of Destruction, *NUKLEONIKA*, pp. 69-75.
11. Konstantinou, I.K. and T.A. Albanis, 2003, TiO₂-Assisted Photocatalytic Degradation Of Azo Dyes In Aqueous Solution: Kinetic and Mechanistic Investigations, *ELSEVIER*, pp. 1-14.
12. Zhang, W., T. An, M. Cui, G. Sheng, and J. Fu , 2005, Effects Of Anions On The Photocatalytic And Photoelectrocatalytic Degradation Of Reactive Dye In A Packed-Bed Reactor, *State Key Laboratory Of Organik Geochemistry*, China, pp. 223-229.
13. Neppolian, B., S. R. Kanel, H. C. Choi, M. V. Shankar, B. Arabindoo, and V. Murugesan, 2003, Photocatalytic Degradation Of Reactive Yellow 17 Dye In Aqueous Solution In The Presence Of TiO₂ With Cement Binder, *Departement Of Enviromental Science And Engineering Kangju Institute Of Science Technology (K-JIST)*, Kwangju, South Korea, pp. 647-653.