

PENGARUH KONSENTRASI SO_4^{2-} TERHADAP DEGRADASI *METHYL ORANGE* MENGUNAKAN FOTOKATALIS TiO_2 -BENTONIT

Lynna Rohmawati, 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 mengkaji pengaruh anion sulfat (SO_4^{2-}), lama penyinaran, dan jumlah fotokatalis terhadap degradasi *methyl orange* menggunakan fotokatalis TiO_2 -bentonit. Fotodegradasi *methyl orange* dilakukan dalam sebuah fotoreaktor yang dilengkapi dengan lampu UV merk Sankyo 10 watt λ 352 nm. Dua puluh lima mililiter larutan *methyl orange* 10 mg/L pH 4 ditambahkan 50 mg TiO_2 -bentonit dan 5 mL larutan SO_4^{2-} dengan variasi konsentrasi 0, 1500, 3000, 4500, dan 6000 mg/L disinari lampu UV selama 20, 30, 40, 50, dan 60 menit. Kajian pengaruh jumlah fotokatalis dilakukan pada variasi TiO_2 -bentonit sebanyak 13, 25, 50, dan 75 mg. Konsentrasi *methyl orange* setelah degradasi ditentukan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 464 nm. Penambahan anion SO_4^{2-} berpengaruh terhadap konstanta laju (k) degradasi dengan nilai k terbesar 0,0143 min^{-1} pada konsentrasi SO_4^{2-} optimum 3.000 mg/L. Fotodegradasi *methyl orange* menggunakan TiO_2 -bentonit semakin meningkat seiring dengan bertambahnya lama penyinaran dan jumlah TiO_2 -bentonit.

Kata kunci: fotodegradasi, *methyl orange*, sulfat, TiO_2 -bentonit

ABSTRACT

This study examined the effect of sulphate anion (SO_4^{2-}), irradiation time, and the amount of photocatalyst towards the degradation methyl orange using TiO_2 -bentonite photocatalyst. Methyl orange photodegradation was carried out in a photoreactor consisting of a Sankyo's UV lamp 10 watt λ 352 nm. The 10mg/L of methyl orange at pH 4 was added 50 mg TiO_2 -bentonite and 5 mL of SO_4^{2-} solution in a various concentration 0, 1500, 3000, 4500 and 6000 mg/L were radiated by UV light during 20, 30, 40, 50, and 60 minutes. The effect of TiO_2 -bentonite amount was done by the addition of 13, 25, 50, and 75 mg TiO_2 -bentonite. Concentration of methyl orange after degradation determined with spectrophotometer UV-Vis Shimadzu 1601 instrument at maximum wavelength 464 nm. The addition of SO_4^{2-} anion influenced the rate constant. At the optimum concentration of SO_4^{2-} , that was 3.000 mg/L obtained the k value 0,0143 min^{-1} . The longer UV radiation applied and the greater addition of TiO_2 -bentonite can be increase degradation methyl orange.

Keywords: photodegradation, methyl orange, sulphate, TiO_2 -bentonite

PENDAHULUAN

Industri tekstil menggunakan zat warna sebagai agen pewarnaan [1]. Zat warna tekstil merupakan pencemar *non biodegradable* dan memiliki struktur azo ($-\text{N}=\text{N}-$). Salah satu zat warna yang mempunyai struktur azo yaitu *methyl orange*. *Methyl orange* bersifat karsinogenik dan mutagenik, sehingga perlu alternatif yang efektif untuk mendegradasi senyawa tersebut [2]. Oksidasi fotokatalisis dengan katalis semikonduktor dapat mendegradasi senyawa organik dengan mengubahnya menjadi CO_2 dan H_2O [3]. Fotokatalitik

merupakan pengolahan limbah tanpa menimbulkan *sludge* [4]. Semikonduktor titanium oksida (TiO_2) merupakan fotokatalis yang memiliki stabilitas termal cukup tinggi, kemampuannya dipergunakan berulang kali tanpa kehilangan aktivitas katalitiknya, dan tidak toksik, [5]. Berdasarkan penelitian Afifah, aktivitas fotokatalitik TiO_2 -bentonit lebih baik dibandingkan TiO_2 [6]. Fotodegradasi dipengaruhi oleh pH, anion anorganik, garam, dan ion logam. Berdasarkan penelitian Febriana, laju optimum degradasi *methyl orange* menggunakan TiO_2 -bentonit dilakukan pada pH 4 [7]. Efisiensi degradasi limbah organik dipengaruhi oleh konsentrasi anion anorganik (SO_4^{2-}) [8]. Sehingga penelitian ini mengkaji pengaruh konsentrasi sulfat (SO_4^{2-}), lama penyinaran, dan jumlah fotokatalis terhadap degradasi *methyl orange* menggunakan fotokatalis TiO_2 -bentonit

METODA PENELITIAN

Bahan dan alat

Bahan yang digunakan adalah *methyl orange* (p.a), bentonit (Brataco), TiO_2 (J.T Baker kode 3946-19), Na_2SO_4 (p.a), H_2SO_4 96%, dan *ethanol absolute* 99%. Alat yang digunakan adalah oven merk Fisher Scientific Isotemp model 655F, ayakan 100 mesh, fotoreaktor ukuran 40x40x40cm terdiri dari lampu UV merk Sankyo 10 watt λ 352 nm, *shaker rotatory* type H-SR-200, timbangan merk Mettler PE 300, dan spektrofotometer UV-Vis Shimadzu 1601 dan *Surface Area Analyzer* buatan Quantachrome® ASiQwin™.

Prosedur sintesis fotokatalis TiO_2 -bentonit

Bentonit sebanyak 50 g didispersi dalam 150 mL larutan H_2SO_4 0,5 M dan dikocok dengan *shaker* selama 6 jam. Aktivasi bentonit dilakukan selama 24 jam. Bentonit teraktivasi sebanyak 5 g ditambah 4 g TiO_2 dan 15 mL *ethanol absolute* dikocok selama 5 jam dengan *shaker*. Padatan dikeringkan pada temperatur 120 °C dan digerus kemudian diayak ukuran 100 mesh. Fotokatalis TiO_2 -bentonit dikalsinasi pada temperatur 450 °C.

Pengaruh SO_4^{2-} terhadap konstanta laju fotodegradasi *methyl orange*

Larutan *methyl orange* 10 mg/L pH 4 sebanyak 25 mL ditambahkan 50 mg TiO_2 -bentonit dan 5 mL larutan SO_4^{2-} 1500 mg/L disinari lampu UV selama 20, 30, 40, 50, dan 60 menit. Prosedur yang sama dilakukan pada variasi SO_4^{2-} 0, 3000, 4500, dan 6000 mg/L.

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

Larutan *methyl orange* 10 mg/L pH 4 sebanyak 25 mL ditambah 5 mL larutan SO_4^{2-} 3000 mg/L dan variasi TiO_2 -bentonit 13, 25, 50, dan 75 mg disinari UV selama 60 menit.

Penentuan konsentrasi *methyl orange* setelah degradasi

Larutan *methyl orange* setelah degradasi didekantasi. Supernatan sebanyak 5 mL dikondisikan pH 6 kemudian diencerkan dalam labu takar 25 mL dan ditentukan absorbansinya pada $\lambda = 464$ nm menggunakan spektrofotometer UV-Vis.

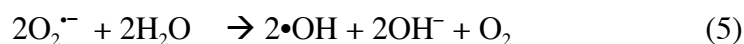
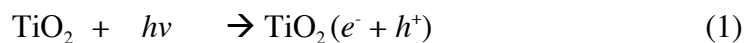
HASIL DAN PEMBAHASAN

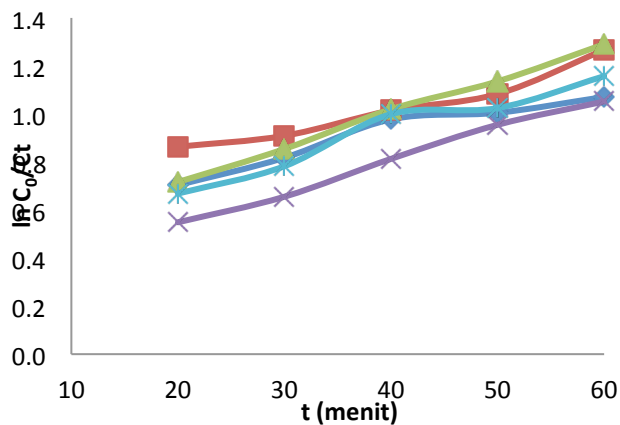
Sintesis fotokatalis TiO₂-bentonit

Aktivasi asam bentonit berfungsi mengubah sifat fisik dan kimia yaitu luas permukaan, meningkatkan volume pori, kapasitas pertukaran kation dan keasaman permukaan [9,10]. Faktor yang mempengaruhi adsorpsi bentonit yaitu luas permukaan, ukuran partikel, waktu kontak, dan distribusi ukuran pori [10]. TiO₂ diimbaskan ke dalam bentonit melalui interkalasi TiO₂ ke *interlayer* bentonit melalui mekanisme pertukaran kation dan membentuk komposit polimer [11]. Sehingga bentonit tidak mengalami *swelling*, luas permukaan lebih besar dan mempunyai porositas yang sama [10]. Luas permukaan pori TiO₂-bentonit menggunakan *surface area analyzer* dengan metode POD diperoleh 41,747 m²/g.

Pengaruh SO₄²⁻ terhadap fotodegradasi *methyl orange*

Fotokatalisis merupakan proses kimia yang kerjanya melibatkan foton. Semikonduktor TiO₂ mempunyai *band gap* energi $E_g = 3,2$ eV. Jika TiO₂ diiradiasi foton berenergi lebih dari 3,2 eV ($\lambda = 388$ nm), maka *band gap* akan terlewati dan elektron (e^-) pada pita valensi akan tereksitasi ke pita konduksi, dan *hole* akan terbentuk pada pita valensi [12]. *Hole* (h^+) bereaksi dengan air menghasilkan $\bullet\text{OH}$ sementara e^- bereaksi dengan oksigen membentuk superoksida dan bereaksi lebih lanjut dengan air menghasilkan $\bullet\text{OH}$ yang akan mendegradasi *methyl orange* seperti pada persamaan reaksi 1-6 [13,14]:





Tabel 1. Konstanta laju degradasi *methyl orange*

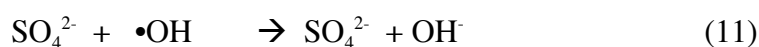
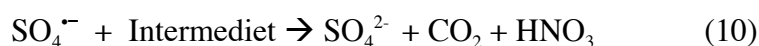
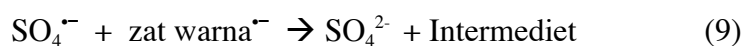
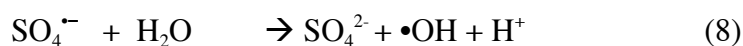
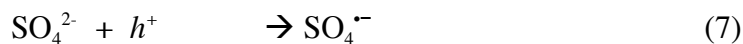
[SO ₄ ²⁻] (mg/L)	k (min ⁻¹)
0	0,0091
1500	0,0098
3000	0,0143
4500	0,013
6000	0,0122

Gambar 1. Grafik hubungan ln Co/Ct terhadap t pada degradasi *methyl orange* 10 mg/L pH 4 pada berbagai konsentrasi SO₄²⁻

Tabel 2. Keterangan dari Gambar 1.

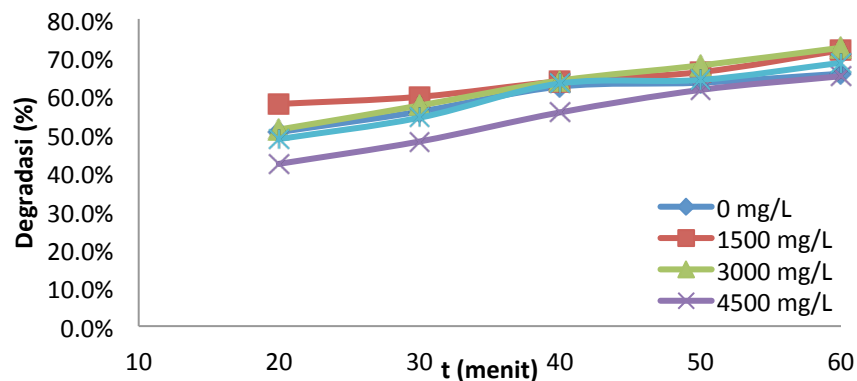
Simbol	Konsentrasi SO ₄ ²⁻ (mg/L)	Persamaan Regresi	R ²
◆	0	y = 0.009210x + 0.546660	0,939438
■	1500	y = 0.009805x + 0.635380	0,948032
▲	3000	y = 0.014302x + 0.431260	0,997934
×	4500	y = 0.013049x + 0.282960	0,994022
✱	6000	y = 0.012214x + 0.437820	0,956843

Berdasarkan Gambar 1 dan Tabel 1 menunjukkan bahwa konstanta laju meningkat hingga penambahan SO₄²⁻ 3000 mg/L karena SO₄²⁻ bereaksi dengan *hole* menghasilkan •OH sehingga degradasi *methyl orange* meningkat sesuai dengan persamaan reaksi 7-10 [15]. Radikal hidroksil merupakan oksidator kuat dengan potensial redoks sebesar 2,8 V [13]. Namun, penambahan SO₄²⁻ lebih dari 3000 mg/L menurunkan konstanta laju, dimungkinkan adanya proses penghambatan SO₄²⁻ terhadap proses fotodegradasi karena tidak ada lagi *hole* yang ditangkap oleh SO₄²⁻ sehingga •OH yang terbentuk bereaksi dengan SO₄²⁻ mengakibatkan jumlah •OH berkurang seperti pada persamaan reaksi 11 [8]:



Fotodegradasi *methyl orange* mengikuti reaksi orde pertama-semu [14], karena reaktan yang terlibat dalam reaksi fotokimia adalah senyawa *methyl orange* dan •OH. Konsentrasi

•OH dapat diabaikan karena konsentrasi sebelum dan sesudah reaksi dianggap konstan [16]. Hasil penelitian ini diperoleh persamaan regresi linier hubungan $\ln(C_0/C_t)$ terhadap t pada Tabel 2, nilai R^2 mendekati 1. Berdasarkan statistik uji F diperoleh hasil $F_{hitung} > F_{tabel}$ yang menunjukkan bahwa penambahan anion SO_4^{2-} mempengaruhi konstanta laju degradasi *methyl orange*. Penambahan SO_4^{2-} optimum pada 3000 mg/L dengan nilai k terbesar $0,0143 \text{ min}^{-1}$.



Gambar 2. Grafik hubungan persen degradasi *methyl orange* 10 mg/L pH 4 pada berbagai konsentrasi SO_4^{2-} terhadap t

Berdasarkan Gambar 2 menunjukkan bahwa semakin lama proses iradiasi, maka semakin besar persen degradasi *methyl orange* karena semakin lama iradiasi sinar UV ke dalam sistem, maka semakin lama energi yang diberikan ke dalam TiO_2 untuk mengeksitasi e^- pada pita valensi ke pita konduksi sehingga h^+ semakin banyak ditangkap oleh SO_4^{2-} untuk membentuk $SO_4^{\cdot-}$ dan •OH seperti persamaan reaksi 7 dan 8.

Pengaruh jumlah fotokatalis TiO_2 -bentonit

Tabel 3. Persen degradasi *methyl orange* pada variasi jumlah TiO_2 -bentonit

Jumlah fotokatalis (mg)	Degradasi (%)
13	70,01
25	72,28
50	73,86
75	75,36

Berdasarkan Tabel 3 menunjukkan bahwa variasi jumlah fotokatalis TiO_2 -bentonit berpengaruh terhadap persen degradasi *methyl orange*. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa persen degradasi *methyl orange* meningkat seiring bertambahnya jumlah TiO_2 -bentonit yang digunakan. Semakin tinggi jumlah fotokatalis TiO_2 -bentonit, maka jumlah •OH dan kemampuan bentonit untuk mengadsorpsi semakin meningkat pula.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan dapat disimpulkan bahwa impregnasi TiO₂ ke dalam bentonit teraktivasi asam diperoleh luas permukaan TiO₂-bentonit sebesar 41,747 m²/g. Penambahan anion SO₄²⁻ berpengaruh terhadap konstanta laju (*k*) degradasi *methyl orange* dengan nilai *k* terbesar 0,0143 min⁻¹ pada konsentrasi SO₄²⁻ optimum 3.000 mg/L. Fotodegradasi *methyl orange* menggunakan TiO₂-bentonit semakin meningkat seiring dengan bertambahnya lama penyinaran dan jumlah TiO₂-bentonit.

DAFTAR PUSTAKA

1. Divya, N., Bansal A., and Jana A.K., 2009, Surface Modification, Characterization and Photocatalytic Performance of Nano-Sized Titania Modified with Silver and Bentonite Clay, *BCREC*, Vol. 4(2), pp. 43-53.
2. Christina, M., Mu'nisatun S., Saptaji R., dan Marjanto D., 2007, Studi Pendahuluan Mengenai Degradasi Zat Warna Azo (Metil Orange) Dalam Pelarut Air Menggunakan Mesin Berkas Elektron 350 keV/10 mA, *JFN*, Vol.1(1), pp. 31-44.
3. Slamet., Bismo S., Arbianti R., dan Sari Z., 2006, Penyisihan Fenol dengan Kombinasi Proses Adsorpsi dan Fotokatalisis Menggunakan Karbon Aktif Dan TiO₂, *Jurnal Teknologi*, No.4, pp. 303-311.
4. Okoye, I. P. and Obi C., 2011, Synthesis and Characterization of Titanium Pillared Bentonite Clay Mineral, *International Archive of Applied Sciences and Technology*, Vol.2 (2), pp. 84-89.
5. Fatimah, I., 2009, Dispersi TiO₂ ke dalam SiO₂-Montmorillonit : Efek Jenis Prekursor, *Jurnal Penelitian Saintek*, Vol. 14(1), pp. 41-58.
6. Afifah, K.N., 2011, *Uji fotoaktivitas TiO₂-Bentonit untuk Mendegradasi Senyawa Pewarna Methyl Orange dengan Menggunakan Sinar UV*, Skripsi, FMIPA, Universitas Brawijaya.
7. Febriana, I. D., 2011, *Pengaruh pH Awal Larutan Methyl Orange pada Degradasi Zat Warna Methyl Orange dengan Fotokatalis Bentonit-TiO₂*, Skripsi, FMIPA, Universitas Brawijaya.
8. Zhang, W., An T., Cui M., Sheng G., and Fu J., 2005, Effects of Anions on the Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Degradation of Reactive Dye in a Packed-bed Reactor, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 80, pp. 223-229

9. Firdaus, A., 2009, *Aplikasi Bentonit-Zeolit Dalam Meningkatkan Mutu Minyak Akar Wangi Hasil Penyulingan Daerah Kabupaten Garut*, Skripsi, FMIPA IPB, Bogor.
10. Wati., Zamroni H., dan Martono H., 2011, Pengolahan Limbah Rafinat Simulasi Yang Ditimbulkan dari Produksi Radioisotope Molybdenum-99 Menggunakan Bentonit Berpilar dan Resin Epoksi, *Jurnal Teknologo Pengolahan Limbah*, Vol.14 No. 1, pp. 10-22.
11. Fatimah, I., Rubiyanto D., dan Huda T., 2008, Peran Katalis $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Montmorilonit Pada Reaksi Konversi Sitronelal Menjadi Isopulegol, Vol.12 No.2, pp. 83-89.
12. Stamate, M. and Lazar G., 2007, Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Create Self-Cleaning Materials, *Romanian Technical Sciences Academy*, Vol 3, pp. 280-285
14. Arutanti, O., Abdullah M., Khairurrijal, dan Mahfudz H., 2009, Penjernihan Air dari Pencemar Organik dengan Proses Fotokatalis pada Permukaan Titanium Dioksida (TiO_2), *Jurnal Nanosains dan Nanoteknologi*, pp.53-55.
15. Rashed, M. N. and El-Amin A. A., 2007, Photocatalytic Degradation Of Methyl Orange In Aqueous TiO_2 Under Different Solar Irradiation Sources, *International Journal of Physical Sciences*, Vol. 2 (3), pp. 073-081.
16. Barka, N., Assabbane A., Nounah A., Dussaud J., Ichou Y. A., 2008, Photocatalytic Degradation Of Methyl Orange With Immobilized TiO_2 Nanoparticles: Effect Of pH and Some Inorganic Anions , *Phy. Chem. News*, 41, pp. 85-88.
17. Prakasa, A. B., 2012, *Studi Pengaruh Variasi Konsentrasi Hidrogen Peroksida Terhadap Konstanta Laju Fotodegradasi Zat Warna Methyl Orange Menggunakan Fotokatalis Bentonit- TiO_2* , Skripsi, Departemen kimia Fakultas MIPA, Universitas Brawijaya.