

## DEGRADASI METHYL ORANGE MENGGUNAKAN FOTOKATALIS TiO<sub>2</sub>-N : KAJIAN PENGARUH SINAR DAN KONSENTRASI TiO<sub>2</sub>-N

Risca Fraditasari, Sri Wardhani\*, Mohammad Misbah Khunur

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

\*Alamat korespondensi, Tel : +62-341-575838, Fax : +62-341-575835

Email: wardhani@ub.ac.id

### ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui degradasi *methyl orange* menggunakan fotokatalis TiO<sub>2</sub>-N dengan mempelajari pengaruh sinar UV dan sinar matahari serta variasi konsentrasi TiO<sub>2</sub>-N yang digunakan. Sintesis fotokatalis TiO<sub>2</sub>-N dilakukan dengan perbandingan mol TiO<sub>2</sub>:urea 10:0,1 menggunakan metode sonikasi. Karakterisasi fotokatalis dilakukan dengan menggunakan UV-DRS. Untuk mengetahui pengaruh sinar, aktivitas fotokatalis TiO<sub>2</sub>-N diuji menggunakan 25 mL larutan *methyl orange* 10 mg/L dengan TiO<sub>2</sub>-N sebesar 3,2 g/L pada kondisi gelap, di bawah sinar UV, dan di bawah sinar matahari. Variasi konsentrasi TiO<sub>2</sub>-N yang digunakan sebesar 1,6; 3,2; 4,8; 6,4; dan 8,0 g/L pada penyinaran sinar UV maupun sinar matahari selama 3 jam. Konsentrasi larutan *methyl orange* setelah penyinaran ditentukan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 464,3 nm. Karakterisasi UV-DRS menghasilkan bahwa energi *band gap* dari TiO<sub>2</sub>-N sebesar 3,34 eV. Dari hasil penelitian, diperoleh bahwa penyinaran dengan sinar matahari menghasilkan degradasi lebih besar daripada sinar UV. Berdasarkan hasil uji statistika, konsentrasi TiO<sub>2</sub>-N yang paling optimum untuk degradasi *methyl orange* adalah sebesar 3,2 g/L dengan persen degradasi sebesar 93,93%.

**Kata kunci** : degradasi, fotokatalis, *methyl orange*, sinar matahari, TiO<sub>2</sub>-N

### ABSTRACT

This research aims to determine the degradation of methyl orange using TiO<sub>2</sub>-N photocatalyst by studying the effect of UV light and solar light irradiation and the variations of TiO<sub>2</sub>-N concentration. TiO<sub>2</sub>-N photocatalyst was synthesized by sonication method with a mol ratio of TiO<sub>2</sub>:urea is 10:0,1. Characterization of photocatalyst was investigated using UV-DRS. To determine the effect of light irradiation, activity of TiO<sub>2</sub>-N photocatalyst was tested on 25 mL of methyl orange at concentration 10 mg/L through 3,2 g/L TiO<sub>2</sub>-N, that was done without light, under the UV light, and solar light irradiation. Variations of TiO<sub>2</sub>-N concentration are 1,6; 3,2; 4,8; 6,4; and 8 g/L using UV light and solar light irradiation for 3 hours. The concentration of methyl orange which had been exposed was measured using UV-Vis spectrophotometer at 464,3 nm. UV-DRS results the band gap energy of TiO<sub>2</sub>-N is 3,34 eV. This research concluded that solar light irradiation obtained higher degradation of methyl orange than UV light irradiation. Based on statistical test, the most optimum concentration of TiO<sub>2</sub>-N for methyl orange degradation is 3,2 g/L TiO<sub>2</sub>-N which gave 93,93% of percent degradation.

**Keywords** : degradation, methyl orange, photocatalyst, solar light, TiO<sub>2</sub>-N

### PENDAHULUAN

*Methyl orange* merupakan salah satu zat warna azo yang sering digunakan dalam industri tekstil. Senyawa azo bersifat karsinogenik dan sulit didegradasi, sehingga apabila dibuang ke sistem perairan akan merusak ekosistem di dalamnya [1].

Alternatif pengolahan limbah organik zat warna dengan memanfaatkan titanium dioksida melalui proses fotooksidasi dapat mengubah zat warna menjadi senyawa yang tidak

berbahaya seperti karbondioksida dan air [2]. Fotokatalis yang banyak digunakan adalah  $\text{TiO}_2$ , karena merupakan bahan semikonduktor dengan aktivitas fotokatalis yang tinggi, tidak berbahaya, dan stabil secara kimia [3]. Fotokatalis  $\text{TiO}_2$  memiliki *band gap* sebesar 3,2 eV yang dapat aktif di bawah radiasi sinar UV. Namun penggunaan sinar UV sebagai sumber radiasi tidak hanya berbahaya, tetapi juga membutuhkan biaya yang tinggi. Maka dari itu dilakukan beberapa penelitian untuk meningkatkan aktivitas fotokatalitik dari  $\text{TiO}_2$  di bawah sinar matahari dengan menambahkan suatu *dopan* [4].

Unsur nitrogen merupakan *dopan* yang paling efektif pada fotokatalis  $\text{TiO}_2$  karena memiliki energi ionisasi yang kecil, ukuran yang tidak jauh berbeda dengan oksigen, dan dapat mempersempit energi celah [5]. *Dopan* nitrogen diperoleh dari urea karena memiliki kandungan nitrogen yang cukup tinggi, mudah didapat, dan harganya relatif murah [3].

Menurut Diker, dkk [6], jumlah fotokatalis yang digunakan merupakan salah satu faktor yang mempengaruhi fotodegradasi senyawa organik. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui keefektifan  $\text{TiO}_2\text{-N}$  dalam mendegradasi zat warna *methyl orange*, dengan mempelajari pengaruh sinar dan variasi konsentrasi  $\text{TiO}_2\text{-N}$  yang digunakan.

## **METODOLOGI PENELITIAN**

### **Bahan dan Alat**

Bahan yang digunakan adalah  $\text{TiO}_2$  (*pharmacy grade*), urea p.a, akuademineralisasi (akua DM), akua des, serta zat warna *methyl orange* (*Sigma-Aldrich*). Sedangkan peralatan yang digunakan adalah seperangkat alat gelas, cawan porselain, mortar dan penggerus porselain, oven *Fischer Scientific Isotemp 655 F*, desikator, tanur *Furnace 1000*, neraca analitik *Mettler PE 300*, sonikator *Branson 2210*, spektrofotometer UV-Vis *Genesis 10s*, instrumen *Diffuse Reflectance Spectroscopy* (DRS) UV 1700, reaktor terbuat dari kayu berukuran 40 cm x 40 cm x 40 cm yang di dalamnya dilapisi dengan *aluminium foil*, dan lampu UV *Sankyo 10 watt* ( $\lambda=352$  nm).

### **Sintesis Fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}$**

Sintesis fotokatalis  $\text{TiO}_2\text{-N}$  dibuat dengan perbandingan mol  $\text{TiO}_2$ :urea 10:0,1 yaitu dengan mencampurkan 2,4 g  $\text{TiO}_2$  dan 0,18 g urea. Campuran tersebut disuspensikan dengan menambahkan 5 mL akua DM dan dimasukkan dalam sonikator selama 30 menit. Suspensi kemudian diuapkan di atas hot plate selama 30 menit, lalu dikeringkan dalam oven pada temperatur 110 °C. Setelah kering, komposit  $\text{TiO}_2\text{-N}$  dikalsinasi pada temperatur 500 °C

selama dua jam. Hasil kalsinasi dihaluskan menggunakan mortar dan penggerus porselain hingga berbentuk serbuk.

### **Pengaruh Sinar pada Degradasi Zat Warna *Methyl Orange* Menggunakan Fotokatalis TiO<sub>2</sub>-N**

Tiga buah gelas kimia 100 mL diisi dengan 25 mL larutan *methyl orange* 10 mg/L dan ditambah fotokatalis TiO<sub>2</sub>-N dengan konsentrasi 3,2 g/L. Gelas pertama diletakkan pada kondisi gelap, gelas kedua diletakkan di bawah sinar UV, dan gelas ketiga di bawah sinar matahari. Setiap kondisi dilakukan selama 3 jam. Proses fotodegradasi dilakukan secara triplo. Konsentrasi larutan *methyl orange* diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 464,3 nm.

### **Pengaruh Konsentrasi Fotokatalis TiO<sub>2</sub>-N terhadap Degradasi *Methyl Orange***

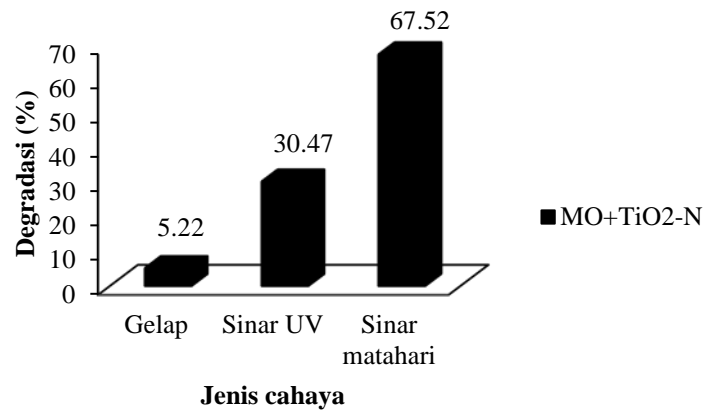
Lima buah gelas kimia 100 mL diisi dengan 25 mL larutan *methyl orange* 10 mg/L. Pada masing-masing gelas kimia tersebut ditambahkan fotokatalis TiO<sub>2</sub>-N sebanyak 1,6; 3,2; 4,8; 6,4; dan 8,0 g/L. Kelima gelas kimia tersebut disinari menggunakan sinar UV dan sinar matahari selama 3 jam. Uji ini dilakukan secara triplo. Konsentrasi larutan *methyl orange* diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 464,3 nm.

## **HASIL DAN PEMBAHASAN**

### **Sintesis TiO<sub>2</sub>-N**

Fotokatalis TiO<sub>2</sub> murni dan TiO<sub>2</sub>-N hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan spektroskopi UV-Vis DR untuk mengetahui pengaruh *dopan N* terhadap TiO<sub>2</sub>. Dari hasil karakterisasi diketahui energi *band gap* TiO<sub>2</sub> sebesar 3,35 eV, sedangkan pada TiO<sub>2</sub>-N sebesar 3,34 eV. Selisih energi *band gap* pada TiO<sub>2</sub>-N sebesar 0,01 eV ini diperoleh dari perubahan energi pada pita valensi ke pita konduksi karena adanya N<sub>2p</sub> diantara pita valensi dan pita konduksi TiO<sub>2</sub> [7], sehingga jarak untuk terjadinya eksitasi elektron menuju pita konduksi semakin sempit [3]. Tingkat energi baru dari N ini mengakibatkan terjadinya pergeseran panjang gelombang tepi menuju daerah sinar tampak atau pergeseran *red shift*, sehingga fotokatalis TiO<sub>2</sub>-N memiliki aktivitas fotokatalitik yang lebih tinggi di daerah sinar tampak dibandingkan dengan fotokatalis TiO<sub>2</sub> murni. Hasil karakterisasi ini sesuai dengan beberapa penelitian mengenai TiO<sub>2</sub>-N [6, 8, 9]. Namun penurunan energi *band gap* dari TiO<sub>2</sub>-N hasil sintesis tidak terlalu signifikan, sehingga fotokatalis TiO<sub>2</sub>-N masih memiliki aktivitas fotokatalitik yang tinggi di daerah sinar UV.

## Pengaruh Sinar terhadap Degradasi Zat Warna *Methyl Orange* Menggunakan Fotokatalis TiO<sub>2</sub>-N

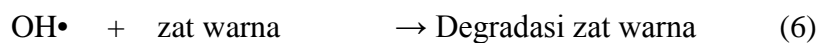
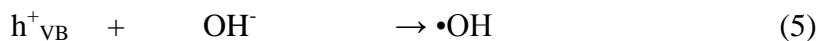
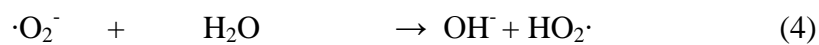
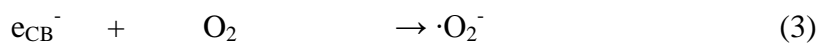
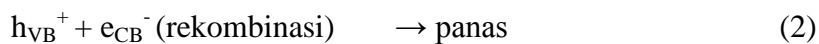
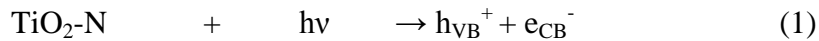


**Gambar 1.** Diagram hubungan antara variasi kondisi penyinaran terhadap degradasi larutan *methyl orange*.

Berdasarkan Gambar 1. menunjukkan bahwa degradasi yang dihasilkan kondisi gelap oleh larutan *methyl orange* relatif kecil, yakni sebesar 5,22%. Hal ini dikarenakan pada kondisi gelap tidak terdapat energi foton yang dapat mengaktifkan fotokatalis TiO<sub>2</sub>-N sehingga tidak terbentuk ·OH untuk proses fotodegradasi senyawa *methyl orange*. Pada kondisi gelap ini hanya terjadi proses adsorpsi oleh partikel TiO<sub>2</sub>-N [8]. Peningkatan persen degradasi pada kondisi sinar UV dikarenakan adanya energi foton dari sinar UV yang menyebabkan eksitasi elektron dari pita valensi menuju pita konduksi pada fotokatalis TiO<sub>2</sub>-N untuk menghasilkan ·OH. Kondisi penyinaran sinar matahari menghasilkan persen degradasi yang paling besar, yakni sebesar 67,52%. Hal ini dikarenakan intensitas sinar matahari jauh lebih besar daripada intensitas sinar UV pada reaktor [10]. Selain itu, sinar matahari mengandung lebih dari satu panjang gelombang, yaitu sekitar 40% sinar tampak dan 3% sinar UV [11], sehingga energi foton dari sinar matahari lebih besar daripada sinar UV. Banyaknya energi foton yang mengenai sisi aktif fotokatalis TiO<sub>2</sub>-N akan meningkatkan pembentukan ·OH untuk fotodegradasi senyawa *methyl orange*.

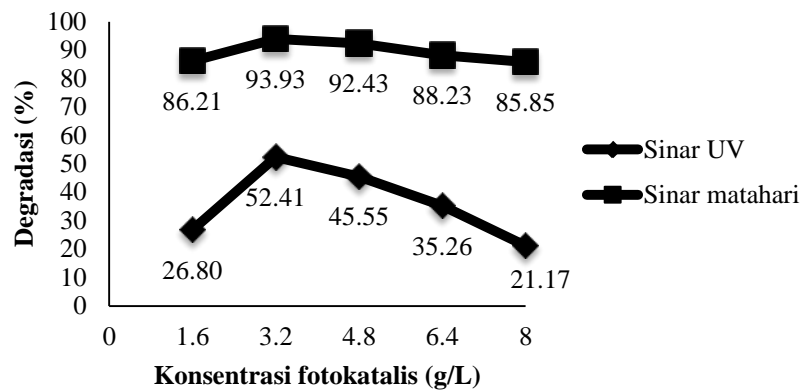
Dari penelitian ini dapat diketahui bahwa fotokatalis TiO<sub>2</sub>-N memiliki kemampuan mendegradasi *methyl orange* lebih besar pada kondisi penyinaran sinar matahari daripada sinar UV. Hal ini dikarenakan berdasarkan hasil karakterisasi UV-DRS, fotokatalis TiO<sub>2</sub>-N telah mengalami penurunan energi *band gap* sebesar 0,01 eV yang menyebabkan fotokatalis TiO<sub>2</sub>-N dapat aktif di bawah radiasi sinar tampak.

Fotokatalis TiO<sub>2</sub>-N yang dikenai energi foton akan mengalami eksitasi elektron sehingga membentuk pasangan elektron dan *hole*. Elektron bereaksi dengan molekul O<sub>2</sub> pada permukaan TiO<sub>2</sub> untuk membentuk anion radikal superoksida ( $\cdot\text{O}_2^-$ ). Anion tersebut akan bereaksi dengan molekul air (H<sub>2</sub>O) yang teradsorpsi untuk menghasilkan ion hidroksida (OH<sup>-</sup>). Ion hidroksida (OH<sup>-</sup>) ini akan bereaksi dengan *hole* membentuk  $\cdot\text{OH}$  yang merupakan agen pengoksidasi kuat [7].  $\cdot\text{OH}$  akan mendegradasi senyawa *methyl orange* [7, 12].



### **Pengaruh Konsentrasi Fotokatalis TiO<sub>2</sub>-N terhadap Degradasi *Methyl Orange***

Berdasarkan Gambar 2. menunjukkan bahwa pada kondisi penyinaran sinar UV maupun sinar matahari persen degradasi *methyl orange* meningkat dengan penambahan fotokatalis TiO<sub>2</sub>-N dengan konsentrasi dari 1,6 hingga 3,2 g/L, namun menurun dari 3,2 hingga 8,0 g/L. Peningkatan persen degradasi ini disebabkan karena dengan bertambahnya jumlah fotokatalis TiO<sub>2</sub>-N di dalam larutan *methyl orange*, maka jumlah sisi aktif fotokatalis akan meningkat, sehingga energi foton yang terserap oleh fotokatalis semakin banyak, dan meningkatkan terbentuknya  $\cdot\text{OH}$  untuk proses fotodegradasi senyawa *methyl orange* [4, 13]. Sedangkan penurunan persen degradasi *methyl orange* disebabkan oleh terbentuknya agregat pada fotokatalis TiO<sub>2</sub>-N yang terlalu banyak, sehingga menutupi sisi aktif pada permukaan fotokatalis untuk absorpsi sinar [4]. Selain itu, penurunan persen degradasi juga disebabkan oleh meningkatnya turbiditas larutan akibat terhamburnya fotokatalis TiO<sub>2</sub>-N di dalam larutan *methyl orange*, sehingga mengurangi kuantitas sinar yang dapat diserap oleh permukaan fotokatalis [14]. Berkurangnya kuantitas sinar yang mengenai sisi aktif fotokatalis ini menyebabkan sedikitnya  $\cdot\text{OH}$  yang terbentuk, sehingga kemampuan fotokatalis TiO<sub>2</sub>-N dalam mendegradasi senyawa *methyl orange* menjadi berkurang. Berdasarkan perhitungan statistika, konsentrasi optimum dari fotokatalis TiO<sub>2</sub>-N untuk degradasi larutan *methyl orange* pada kondisi penyinaran sinar UV maupun sinar matahari sebesar 3,2 g/L.



**Gambar 2.** Kurva hubungan antara konsentrasi fotokatalis  $\text{TiO}_2\text{-N}$  terhadap persen degradasi larutan *methyl orange*.

## KESIMPULAN

Sintesis  $\text{TiO}_2\text{-N}$  dapat dilakukan dengan mencampurkan  $\text{TiO}_2$  dan urea dengan perbandingan mol 10:0,1 menggunakan metode sonikasi. Hasil karakterisasi UV-DRS pada  $\text{TiO}_2\text{-N}$  hasil sintesis menunjukkan adanya penurunan energi *band gap* sebesar 0,1 eV dari  $\text{TiO}_2$  murni. Degradasi *methyl orange* menggunakan fotokatalis  $\text{TiO}_2\text{-N}$  di bawah sinar matahari menghasilkan persen degradasi yang lebih besar dibandingkan dengan sinar UV. Konsentrasi optimum  $\text{TiO}_2\text{-N}$  untuk degradasi *methyl orange* pada sinar UV maupun sinar matahari adalah 3,2 g/L.

## DAFTAR PUSTAKA

1. Widjajanti, E., Tutik, R., dan Utomo, M. P., 2011, Pola Adsorpsi Zeolit terhadap Pewarna Azometil Merah dan Metil Jingga, *Pendidikan dan Penerapan MIPA*, Yogyakarta
2. Riyani, K. dan Setyaningtyas, T., 2011, Pengaruh Karbon Aktif terhadap Aktivitas Fotodegradasi Zat Warna pada Limbah Cair Industri Tekstil Menggunakan Fotokatalis  $\text{TiO}_2$ , *Molekul*, Vol.6, No. 2, pp. 113-122.
3. Riyani, K., Setyaningtyas, T., dan Dwiasih, D.W., 2012, Pengolahan Limbah Cair Batik menggunakan Fotokatalis  $\text{TiO}_2\text{-Dopan-N}$  dengan Bantuan Sinar Matahari, *Valensi*, Vol. 2 No. 5, pp. 581-587.
4. Kavitha, S. K., dan Palanisamy, P. N., 2010, Solar Photocatalytic Degradation of *Vat Yellow 4* Dye in Aqueous Suspension of  $\text{TiO}_2$  - Optimization of Operational Parameters. *Advances in Environmental Sciences-International Journal of The Bioflux Society*, Vol. 2, No. 2, pp. 189-202.

5. Effendi M. dan Bilalodin, 2012, Analisis Sifat Optik Lapisan Tipis TiO<sub>2</sub> Doping Nitrogen yang Disiapkan dengan Metode Spin Coating, *Pertemuan Ilmiah XXVI HFI Jateng & DIY*, Purworejo
6. Diker, H., Varlikli, C., Mizrak, K., dan Dana, A., 2011, Characterizations and Photocatalytic Activity Comparisons of N-doped nc-TiO<sub>2</sub> Depending on Synthetic Conditions and Structural Differences of Amine Sources. *Energy* , pp. 1243-1254.
7. Cheng, X., Yu, X., dan Xing, Z., 2012, Characterization and Mechanism Analysis of N doped TiO<sub>2</sub> with Visible Light Response and Its Enhanced Visible Activity, *Applied Surface Science* , pp. 3244-3248.
8. Gurkan, Y. Y., Turkten, N., Hatipoglu, A., dan Cinar, Z., 2012, Photocatalytic Degradation of Cefazolin over N-doped TiO<sub>2</sub> under UV and Sunlight Irradiation: Prediction of The Reaction Paths via Conceptual DFT, *Chemical Engineering Journal* , pp. 113-124.
9. Parida, K. M., Pany, S., dan Naik, B., 2013, Green Synthesis of Fibrous Hierarchical Meso-Macroporous N doped TiO<sub>2</sub> Nanophotocatalyst with Enhanced Photocatalytic H<sub>2</sub> Production, *International Journal of Hydrogen Energy* , 38, pp. 3545-3553.
10. Chatti, R., Rayalu, S. S., Dubey, N., Labhsetwar, N., dan Devotta, S., 2007, Solar-based Photoreduction of Methyl Orange using Zeolite Supported Photocatalytic Materials, *Solar Energy Materials 7 Solar Cells* , pp. 180-190.
11. Charanpahari, A., Umare, S. S., Gokhale, S. P., Sudarsan, V., Sreedhar, B., dan Sasikala, R., 2012, Enhanced Photocatalytic Activity of Multi-doped TiO<sub>2</sub> for the Degradation of Methyl Orange, *Applied Catalysis A: General*, pp. 96-102.
12. Gokakakar, S. D. dan Salker, A. V., 2009, Solar Assisted Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Over Synthesized Copper, Silver, and Tin Metalloporphyrins, *Indian Journal of Chemical Technology* , 16, pp. 492-498.
13. Shrivastava, V. S., 2012, Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye and Chromium Metal From Wastewater Using Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Semiconductor, *Archives of Applied Science Research* , 4, pp. 1244-1254.
14. Kadam, A. N., Dhabbe, R. S., Kokate, M. R., Gaikwad, Y. B., dan Garadkar, K.M., 2014, Preparation of N doped TiO<sub>2</sub> via Microwave-Assisted Method and Its Photocatalytic Activity for Degradation of Malathion, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*.