

FOTODEGRADASI ZAT WARNA JINGGA METIL MENGGUNAKAN TiO₂- ZEOLIT DENGAN PENAMBAHAN ANION ANORGANIK NO₃⁻

Novita Rizqi Andarini, Sri Wardhani*, Mohammad Misbah Khunur

*Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya
Jl. Veteran, Malang, 65141*

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

ABSTRAK

Pengaruh NO₃⁻ pada proses degradasi larutan *methyl orange* dipelajari dengan metode fotokatalisis dilakukan dengan menambahkan TiO₂-zeolit serta NO₃⁻. Pengaruh nitrat terhadap konstanta laju dilakukan fotodegradasi *methyl orange* 15mg/L pada pH 2 sebanyak 25 mL dengan jumlah fotokatalis 50 mg dan NO₃⁻ 0; 0,5; 1; 1,5 dan 2 M, dilakukan penyinaran selama 20, 40, 60, 80 dan 100 menit. Pengaruh jumlah fotokatalis dilakukan fotodegradasi *methyl orange* 15mg/L pada pH 2 sebanyak 25 mL dengan konsentrasi NO₃⁻ 2 M dan variasi jumlah fotokatalis 12,5; 25; 50 dan 75 mg dengan lama penyinaran 100 menit. Karakterisasi TiO₂-zeolit dengan menggunakan XRD diperoleh jenis zeolit klipnotilolit dan mordenit, struktur TiO₂ yaitu anatase. Berdasarkan penelitian, penambahan NO₃⁻ pada 0,5 M dan 1 M mengakibatkan penurunan konstanta laju dan mengalami peningkatan dengan adanya NO₃⁻ 2 M. Degradasi *methyl orange* akan meningkat pada berbagai variasi konsentrasi NO₃⁻ dengan lama penyinaran hingga 100 menit. Penambahan jumlah TiO₂-zeolit pada 25 mL *methyl orange* 15 mg/L meningkatkan degradasi zat warna namun tidak signifikan.

Kata kunci: fotokatalis, konstanta laju, *methyl orange*, nitrat, zeolit

ABSTRACT

The influence of NO₃⁻ in the degradation of methyl orange solution by photocatalytic method was studied by adding TiO₂-zeolite and NO₃⁻. Effect of NO₃⁻ on the rate constants was studied by photodegradation of methyl orange 15 mg/L pH 2 by 25 mL with 50 mg amount of photocatalyst and NO₃⁻ 0; 0.5; 1; 1.5 and 2 M, the irradiation time for 20, 40, 60, 80 and 100 minutes. Effect of the amount of photocatalyst was studied by photodegradation of methyl orange 15 mg/L pH 2 by 25 mL with a concentration of NO₃⁻ 2 M and the amount of photocatalyst 12.5; 25; 50 and 75 mg with irradiation time up to 100 minutes. Characterization using XRD obtained the structure TiO₂-zeolite with clipnotilolite and mordenite zeolite structure, the structure of TiO₂ is anatase. According to research, the addition of NO₃⁻ at 0.5 M and 1 M resulted in decreased rate constant and an increase in the presence of NO₃⁻ 2 M. Degradation of methyl orange will increase at various concentrations of NO₃⁻ by irradiation up to 100 minutes. Additional number of TiO₂-zeolite in 25 mL of methyl orange 15 mg/L increased the degradation of the dye, but not significant.

Keywords: methyl orange, nitrate, photocatalyst, rate constant, zeolite

PENDAHULUAN

Perkembangan industri tekstil menyebabkan limbah zat warna berbahaya bagi lingkungan [1]. Zat warna azo merupakan zat warna berbahaya dan bersifat karsinogenik yang biasa digunakan [2]. Salah satunya *methyl orange*, banyak digunakan dalam proses laboratorium dan sebagai pewarna dalam industri tekstil [3].

Fotokatalisis merupakan proses reaksi kimia yang dibantu adanya cahaya dan katalis [4]. Fotokatalisis yang banyak digunakan yaitu TiO_2 dikarenakan merupakan bahan semikonduktor [5], memiliki aktivitas fotokatalis yang tinggi [6] serta *band gap* energi sebesar 3,2 eV [7]. Fotokatalisis ditingkatkan dengan pengembanan pada material pendukung, salah satunya zeolit. Pengembanan dapat meningkatkan laju fotoaktivitas TiO_2 [8] dengan meningkatkan fungsi adsorpsi [9]. TiO_2 -zeolit diamati menggunakan instrument *XRD* [10].

Beberapa faktor yang mempengaruhi fotokatalisis yaitu adanya oksidator [11] keberadaan anion anorganik [12] serta lamanya waktu penyinaran UV [13]. Anion anorganik ditemukan dalam limbah industri cat dan pencelupan zat warna [14]. Salah satunya yaitu NO_3^- yang diketahui dapat meningkatkan degradasi zat warna [15] namun NO_3^- juga dapat menjadi penghambat dalam proses degradasi zat warna [16,17]. Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh NO_3^- terhadap fotodegradasi zat warna dengan menggunakan fotokatalis TiO_2 -zeolit.

METODE PENELITIAN

Bahan dan alat

Bahan kimia yang digunakan yaitu *methyl orange* (p.a), TiO_2 (Jt. Baker), etanol (99%) dan NaNO_3 (Teknis). Alat yang digunakan yaitu Spektrofotometer UV/Vis (shimadzu 1601), X-Ray Diffraction (XRD), lampu UV (sankyo, 10 watt, 352 nm), kotak reaktor fotokatalis (40 cm x 40 cm x 40 cm).

Prosedur sintesis TiO_2 -zeolit

Sintesis TiO_2 -zeolit dilakukan dengan mencampurkan 1 gram zeolit dengan 1,2 gram TiO_2 dan 4 mL etanol 99% diaduk 5 jam, dikeringkan 120 °C 5 jam kemudian diayak 200 mesh. Setelah itu dikalsinasi (400-500 °C) selama 5 jam. TiO_2 -zeolit dikarakterisasi dengan instrumen XRD (Philips X'pert).

Pengaruh variasi konsentrasi NO_3^- terhadap konstanta laju degradasi serta lama penyinaran terhadap degradasi methyl orange.

Larutan *Methyl Orange* 15 mg/L pada pH 2 sebanyak 25 mL, 0,05 g fotokatalis TiO_2 -zeolit dan 5 mL NO_3^- 0,5 M. Campuran disinari lampu UV dengan variasi lama penyinaran 20, 40, 60, 80 dan 100 menit. Konsentrasi *methyl orange* ditentukan dengan spektrofotometer UV-Visible pada panjang gelombang 464 nm. Hal yang sama dilakukan dengan penambahan larutan NO_3^- (5 mL) konsentrasi 0; 1; 1,5; dan 2 M.

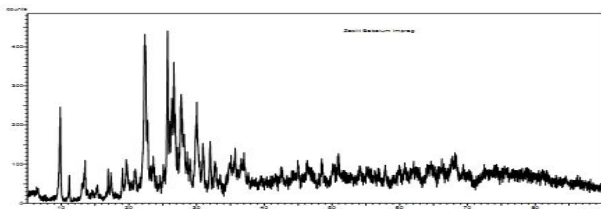
Pengaruh penambahan jumlah fotokatalis terhadap persen degradasi.

Larutan *methyl orange* 15 mg/L pada pH 2 ditambah larutan NO_3^- 2 M (5 mL) dan variasi penambahan fotokatalis 12,5 ; 25 ; 50 dan 75 mg. Campuran disinari lampu UV dengan lama penyinaran 100 menit. Konsentrasi *methyl orange* ditentukan dengan spektrofotometer UV-Visible pada panjang gelombang 464 nm.

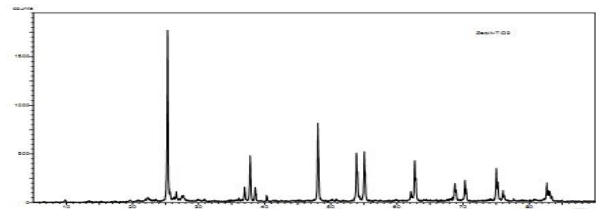
HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis TiO_2 -zeolit

Perbandingan hasil karakterisasi zeolit sebelum impregnasi dan zeolit- TiO_2 dengan data standard JCPDS disimpulkan bahwa jenis zeolit alam yang digunakan yaitu klipnotilit dan mordenit, dengan 5 nilai 2θ intensitas tertinggi yang sama dengan standard klipnotilit (JCPDS 47-1870) dan standard mordenit (JCPDS 29-1257) yang memiliki 3 nilai 2θ yang sama. Sesudah impregnasi diketahui fotokatalis TiO_2 telah terimpregnasi dengan baik, hal ini ditunjukkan adanya puncak yang menandakan keberadaan TiO_2 dengan struktur anatase sesuai dengan JCPDS 21-1272. Difraktogram yang dihasilkan dari analisa XRD yaitu ditunjukkan pada Gambar 1 dan Gambar 2. Berdasarkan Gambar 2 diketahui bahwa setelah impregnasi terjadi penurunan nilai intensitas serapan 2θ klipnotilit yang menunjukkan adanya kerusakan struktur zeolit akibat proses kalsinasi.



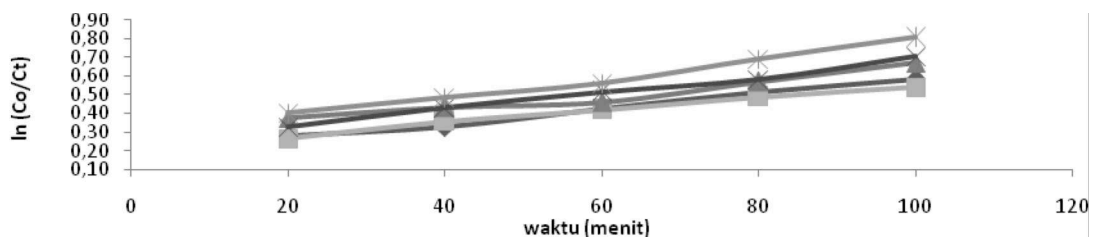
Gambar 1. Difraktogram zeolit teraktivasi



Gambar 2. Difraktogram TiO_2 -zeolit

Pengaruh variasi konsentrasi anion anorganik (NO_3^-) terhadap konstanta laju degradasi serta lama penyinaran terhadap degradasi *methyl orange*

Konstanta laju degradasi (k) zat warna pada umumnya menggunakan persamaan laju orde satu. Nilai k dapat ditentukan dari slope persamaan regresi antara waktu dengan $\ln(C_0/C_t)$ (Tabel 1). Hal ini dibuktikan dengan diperolehnya nilai regresi linier yang mendekati 1 sesuai Gambar 3 dan Tabel 1.



Gambar 3. Kurva hubungan antara waktu penyinaran degradasi *methyl orange* terhadap $\ln Co/Ct$ dari degradasi *methyl orange* pada berbagai variasi konsentrasi nitrat.

Tabel 1. Tabel keterangan simbol, persamaan regresi dan nilai koefisien korelasi Gambar 3.

	Konsentrasi NO_3^- (M)	Persamaan regresi	R^2
◆	0	$y = 0,004x + 0,183$	0,991
■	0,5	$y = 0,003x + 0,203$	0,990
▲	1	$y = 0,003x + 0,282$	0,951
X	1,5	$y = 0,004x + 0,293$	0,992
*	2	$y = 0,005x + 0,283$	0,987

Tabel 2. Tabel konstanta laju pada berbagai konsentrasi NO_3^-

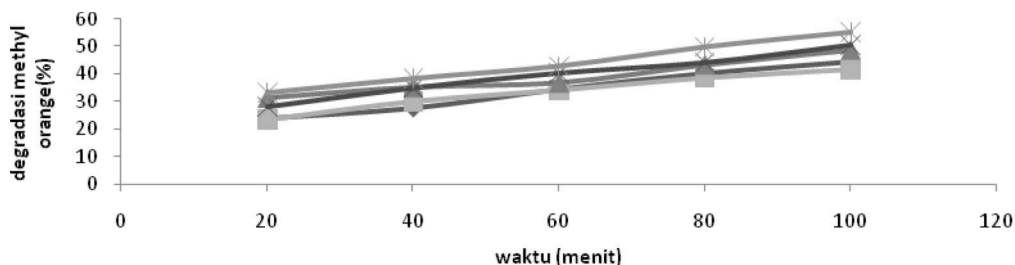
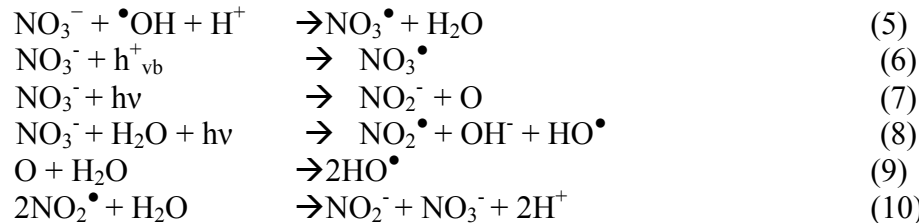
Konsentrasi NO_3^- (M)	Konstanta laju (min^{-1})
0	0,004
0,5	0,003
1	0,003
1,5	0,004

Adanya TiO_2 -zeolit yang disinari UV, menyebabkan elektron (e^-) tereksitasi dari pita valensi ke pita konduksi, meninggalkan *hole* (h^+) pita valensi yang berinteraksi dengan air membentuk $\bullet\text{OH}$, sedangkan elektron akan mengabsorpsi molekul O_2 dan H_2O menghasilkan $\text{O}_2\bullet$ dan $\bullet\text{OH}$ [19]. $\bullet\text{OH}$ menguraikan senyawa organik, yang terjadi pada permukaan semikonduktor reaksi 1-4 [20]:



Berdasarkan Tabel 2 penambahan nitrat dengan konsentrasi rendah menyebabkan penurunan konstanta laju degradasi *methyl orange*. Hal ini dikarenakan NO_3^- banyak teradsorpsi pada permukaan TiO_2 -zeolit dan bereaksi dengan h^+_{vb} menghasilkan $\text{NO}_3\bullet$ (reaksi 6 [12]) sehingga menghalangi pembentukan $\bullet\text{OH}$ pada permukaan fotokatalis (reaksi 3). NO_3^- dalam larutan juga bereaksi dengan $\bullet\text{OH}$ membentuk $\text{NO}_3\bullet$ (reaksi 5) namun kereaktifannya rendah dibandingkan $\bullet\text{OH}$. Hal ini sesuai dengan penelitian Konstantinou [12], Galindo [17] dan Zhang [16], NO_3^- dapat menghambat degradasi zat warna. Sedangkan konsentrasi NO_3^-

sebanyak 1,5 M dan 2 M meningkatkan laju degradasi *methyl orange*. NO_3^- dengan jumlah berlebih menyebabkan sebagian nitrat tidak teradsorpsi membentuk NO_2^\bullet dan $^\bullet\text{OH}$ (reaksi 7-9) sehingga dapat mempercepat degradasi zat warna (reaksi 4). Sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Zhang [16], NO_3^- dengan konsentrasi tinggi dapat meningkatkan degradasi zat warna (reaksi 7-10 [16]).

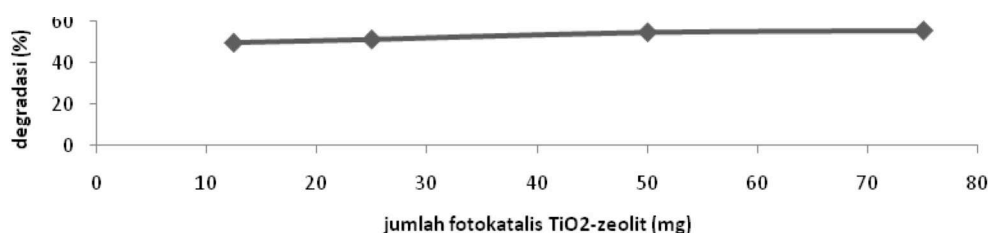


Gambar 5. Kurva hubungan antara lama penyinaran terhadap degradasi *methyl orange* pada berbagai konsentrasi NO_3^- . Simbol ◆ (NO_3^- 0 M), ■ (NO_3^- 0,5 M), ▲ (NO_3^- 1 M), × (NO_3^- 1,5 M), * (NO_3^- 2 M).

Gambar 5 menunjukkan lamanya penyinaran pada berbagai konsentrasi NO_3^- dapat meningkatkan degradasi *methyl orange*. Semakin lama waktu penyinaran meningkatkan waktu kontak antara sinar UV dengan NO_3^- dan TiO_2 sehingga akan dihasilkan $^\bullet\text{OH}$ dan NO_2^\bullet yang lebih banyak sebagai sumber radikal (reaksi 2,3,6,7). Zilfa [21] menyatakan degradasi senyawa permetrin meningkat seiring lama waktu penyinaran.

Pengaruh penambahan jumlah fotokatalis terhadap persen degradasi.

Gambar 6 menunjukkan bahwa degradasi meningkat seiring dengan penambahan jumlah fotokatalis, namun peningkatan tidak signifikan. Karena terjadinya persaingan antara TiO_2 -zeolit dengan NO_3^- . NO_3^- yang teradsorpsi bereaksi dengan h^+_{vb} (reaksi 1 dan 6). NO_3^- tidak teradsorpsi akan membentuk $^\bullet\text{OH}$ (reaksi 7-9) yang membantu proses degradasi. Sedangkan penambahan 75 mg, menyebabkan NO_3^- cenderung mengalami adsorpsi dan bereaksi dengan $^\bullet\text{OH}$ pada permukaan fotokatalis (reaksi 3 dan 5). Didukung oleh Zilfa [21] yang menyatakan penambahan jumlah fotokatalis 50 mg akan meningkatkan degradasi, namun penambahan fotokatalis yang lebih besar akan diperoleh degradasi yang tetap.



Gambar 6. Kurva hubungan jumlah fotokatalis dengan degradasi zat warna

KESIMPULAN

Penambahan NO_3^- pada fotodegradasi *methyl orange* mempengaruhi konstanta laju degradasi. NO_3^- dalam konsentrasi rendah menyebabkan penurunan konstanta laju degradasi, meningkat seiring bertambahnya konsentrasi NO_3^- . Lama penyinaran hingga 100 menit diperoleh peningkatan degradasi *methyl orange*. Semakin banyak jumlah fotokatalis dapat meningkatkan degradasi *methyl orange* namun tidak signifikan.

DAFTAR PUSTAKA

1. Manurung R., Hasibuan R., Irvan, 2004, Perombakan Zat Warna Azo Reaktif Secara Anaerob Dan Aerob, *e-USU Repository*, Universitas Sumatera Utara, Medan.
2. Safni, Maizatisna, Zulfarman, Sakai T., 2007, Degradasi Zat Warna Naphtol Blue Black Secara Sonolisis Dan Fotolisis Dengan Penambahan TiO_2 -Anatase, *J. Ris. Kim*, Vol.1.
3. Dharmayanti Y., Wijaya K., Tahir I., 2005, *Fotodegradasi Zat Warna Methyl Orange Menggunakan Fe_2O_3 -Montmorilonit Dan Sinar Ultraviolet*, Proseding Seminar Nasional DIES ke50 FMIPA UGM, Yogyakarta.
4. Arutanti O., Abdullah M., Khairurrijal., Mahfudz H., 2009, Penjernihan Air Dari Pencemar Organik dengan Proses Fotokatalis pada Permukaan Titanium dioksida (TiO_2), *Jurnal Nanosains dan Teknologi*, ISSN 1979-0880.
5. Palupi E., 2006, *Degradasi Methylene Blue dengan Metoda Fotokatalisis dan Fotoelektrokatalisis Menggunakan Film TiO_2* , Skripsi, FMIPA, IPB.
6. Ljubas D., Curkovic L., Dobrovic S., 2010, Photocatalytic Degradation Of An Azo Dye By UV Irradiation at 254 and 365 nm, *Transactions Of Famena XXXIV-1*, ISSN 1333-1124.
7. Schmidt M., 2007, *Thermochemical treatment of TiO_2 nanoparticles for photocatalytic applications*, Theses, College of Engineering, University of South Florida.
8. Jan Y. H., Lin L. Y., Karthik M., Bai H., 2009, Titanium Dioxide/Zeolite Catalytic Adsorbent For The Removal Of NO and Acetone Vapors, *J. Air & waste manage. Assoc*, 59 :1186-1193.

9. Fatimah I., Wijaya K., 2005, Sintesis TiO₂-Zeolit Sebagai Fotokatalis pada Pengolahan Limbah Cair Industri Tapioka secara Adsorpsi-Fotodegradasi, *TEKNOIN*, Vol.10, No. 4, 257-267.
10. Fatimah I., Sugiharto E., Wijaya K., Tahir I., Kamalia., 2006, Titanium Oxide Dispersed On Natural Zeolite (TiO₂-Zeolite) And Its Application For Congo Red Photodegradation, *Indo.J.Chem*, Vol.6, No.1, 38-42.
11. Pare B., Singh P., Jonhalagadda S. B., 2008, Visible Light Induced Heterogeneous Advanced Oxidation Process to Degrade Pararosanilin Dye in Aqueous Suspension of ZnO, *Indian Journal of Chemistry*, vol. 47, 830-835.
12. Konstantinou I. K., Albanis T. A., 2003, TiO₂-Assisted Photocatalytic Degradation of Azo dyes in Aqueous Solution: Kinetic and Mechanistic Investigations A Review, *Applied Catalysis B*, 49 : 1-14.
13. Widihati I. A. G., Diantarinani N. P., Nikmah Y. F., 2011, Fotodegradasi Metilen Biru dengan Sinar UV dan Katalis Al₂O₃, *Jurnal Kimia*, vol.5, No.1, 31-42.
14. Pouretedal H. R., Kadkhodaie A., 2010, Synthetic CeO₂ Nanoparticle Catalysis of Methylene Blue Photodegradation: Kinetics and Mechanism, *Chinese Journal of Catalysis*, vol.31, No.11.
15. Hastuti S., Suryanti V., 2003, Pengaruh ion Nitrat dan Ion Nitrit Terhadap Fotodegradasi Zat Warna Terkatalis ZnO, *Alchemy*, vol.2, No.2, 59-62.
16. Zhang W., An T., Cui M., Sheng G., Fu J., 2005, Effect of Anions On The Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Degradation of Reactive Dye in a Packed-bed Reactor, *J Chem Technol Biotechnol*, vol.80, 223-229.
17. Galindo C., Jacques P., Kalt A., 2001, Photocemical And Photocatalytic Degradation Of An Indigoid Dye: A Case Study Of Acid Blue 74 (AB74), *journal of photochemistry and photobiology A chemistry*, Vol.141, 47-56.
18. Rashed M. N., El-Amin A. A., 2007, Photocatalytic Degradation Of Methyl Orange In Aqueous TiO₂ Under Different Solar Irradiation Sources, *IJPS*, Vol.2, No.3, 073-081.
19. Mehta P., Mehta R., Surana M., Kabra B. V., 2011, Influence Of Operational Parameters On Degradation Of Commercial Textile Azo Dye Acid Blue 113 (Cyane SR) by Advanced Oxidation Technology, *J. Curr. Chem. Pharm.Sc*, Vol.1, No.1, 28-36.
20. Laoufi N. A., Tassalit D., Bentahar F., 2008, The Degradation of Phenol In Water Solution By TiO₂ Photocatalysis In A Helical Reactor, *Global Nest*, Vol.10, No.3, 404-418.
21. Zilfa, Suyani H., Safni, Jamarun N., 2010, Degradasi Senyawa Permetrin Dengan Menggunakan Zeolit Alam Terpilair TiO₂-Anatase Secara Sonolisis, *Ecolab*, Vol.5, No. 1, 1-44.