

## PENGARUH PENAMBAHAN $\text{NO}_3^-$ TERHADAP DEGRADASI *METHYL ORANGE* MENGUNAKAN FOTOKATALIS $\text{TiO}_2$ -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  $\text{NO}_3^-$  terhadap degradasi *methyl orange* menggunakan fotokatalis  $\text{TiO}_2$ -bentonit. Larutan *methyl orange* 10 mg/L pH 4 sebanyak 25 mL ditambah 50 mg  $\text{TiO}_2$ -bentonit dan 5 mL larutan  $\text{NO}_3^-$  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  $\text{TiO}_2$ -bentonit disinari dengan UV selama 60 menit. Hasil penelitian menunjukkan bahwa penambahan  $\text{NO}_3^-$  pada semua konsentrasi menurunkan konstanta laju fotodegradasi *methyl orange*. Konstanta laju tertinggi terjadi pada konsentrasi  $\text{NO}_3^-$  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  $\text{NO}_3^-$  on the methyl orange degradation using photocatalyst  $\text{TiO}_2$ -bentonite, 25 mL methyl orange solution 10 mg/L pH 4 is added 50 mg  $\text{TiO}_2$ -bentonite and 0; 0.5; 1.0; 1.5; 2.0 M  $\text{NO}_3^-$  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  $\text{TiO}_2$ -bentonit have been lighted by UV for 60 minutes. The result of this research is got that the adding of  $\text{NO}_3^-$  at all concentration decreases the rate constant of photodegradation methyl orange. The highest rate constant occurred at concentrations of 0 mg/L  $\text{NO}_3^-$ . 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  $\text{TiO}_2$ , CdS, dan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  serta radiasi sinar UV dengan panjang gelombang yang sesuai dengan energi celah yang dimiliki oleh bahan semikonduktor tersebut [2].  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  sebagai katalis. Aktivitas titania di dalam bentonit akan menurunkan energi aktivasi dari molekul air sehingga cahaya UV akan menjadikan molekul hidrogen dan oksigen aktif.  $\text{TiO}_2$ -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  $\text{NO}_3^-$  dapat meningkatkan persen degradasi *remazol yellow* [5]. Namun  $\text{NO}_3^-$  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  $\text{NO}_3^-$  serta pengaruh jumlah fotokatalis  $\text{TiO}_2$ -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),  $\text{TiO}_2$  (J.T Baker kode 3946-19), *methyl orange*,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  95%, etanol 99%, Alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain fotoreaktor dengan lampu UV merk Sankyo 10 watt  $\lambda$  352 nm; timbangan merk Mettler PE 300; spektrofotometer UV-Vis Shimadzu 1601 dan *Surface Area Analyzer* (SAA) quantachrome.

### **Prosedur impregnasi fotokatalis $\text{TiO}_2$ -bentonit**

Bentonit teraktivasi asam 5 gram ditambah 4 gram  $\text{TiO}_2$  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,  $\text{TiO}_2$ -bentonit dikalsinasi pada suhu 400-500 °C selama 5 jam. Hasil sintesis tersebut kemudian dianalisis menggunakan *Surface Area Analyzer*.

### **Pengaruh variasi konsentrasi $\text{NO}_3^-$ terhadap konstanta laju fotodegradasi *methyl orange***

Larutan *methyl orange* 10 mg/L 25 mL pH 4 ditambahkan fotokatalis  $\text{TiO}_2$ -bentonit sebanyak 50 mg dan 5 mL  $\text{NO}_3^-$  0,5 M. Selanjutnya disinari UV dengan variasi waktu 20, 30, 40, 50, dan 60 menit. Hal yang sama dilakukan untuk konsentrasi  $\text{NO}_3^-$  0; 1,0 ; 1,5 dan 2,0 M.

### **Pengaruh jumlah fotokatalis TiO<sub>2</sub>-bentonit terhadap degradasi *methyl orange***

Larutan *methyl orange* 10 mg/L 25 mL pH 4 ditambahkan fotokatalis TiO<sub>2</sub>-bentonit sebanyak 12,5 mg; dan larutan NO<sub>3</sub><sup>-</sup> dan *aquadets* sebanyak 5 mL selanjutnya dilakukan penyinaran dengan UV selama 60 menit. Hal yang sama dilakukan untuk jumlah fotokatalis TiO<sub>2</sub>-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.

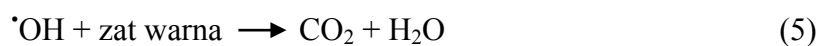
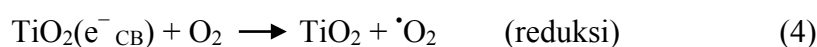
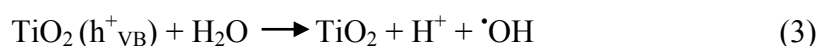
## **HASIL DAN PEMBAHASAN**

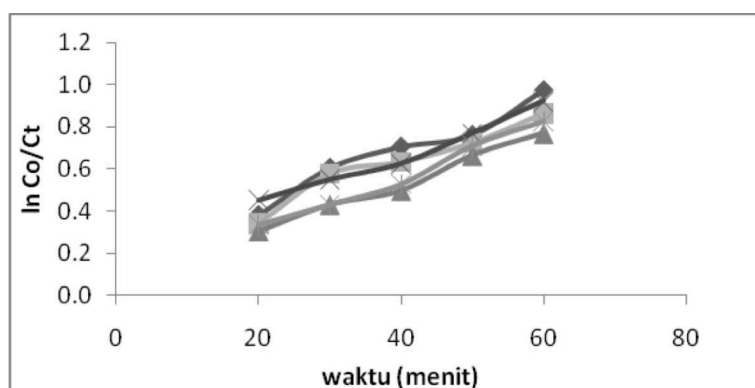
### **Impregnasi TiO<sub>2</sub>-bentonit**

Hasil analisis serapan gas N<sub>2</sub> dari TiO<sub>2</sub>-bentonit menunjukkan luas permukaan spesifik dari TiO<sub>2</sub>-bentonit adalah 41,747 m<sup>2</sup>/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 TiO<sub>2</sub>-bentonit diharapkan dapat lebih mudah mengadsorb *methyl orange* [8].

### **Pengaruh variasi konsentrasi NO<sub>3</sub><sup>-</sup> terhadap konstanta laju fotodegradasi *methyl orange***

Oksida logam transisi seperti TiO<sub>2</sub> berfungsi sebagai semikonduktor fotokatalis. Jika TiO<sub>2</sub> dikenai sinar foton maka satu elektron dari pita valensi akan tereksitasi ke dalam pita konduksi dengan meninggalkan h<sup>+</sup><sub>vb</sub> (reaksi 1). Selanjutnya *hole* akan bereaksi dengan H<sub>2</sub>O dalam larutan membentuk <sup>•</sup>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 O<sub>2</sub> membentuk O<sub>2</sub><sup>•</sup> yang juga akan mengoksidasi *methyl orange* dalam larutan (reaksi 4). Radikal-radikal ini akan terus-menerus terbentuk selama sinar UV masih mengenai fotokatalis [9].





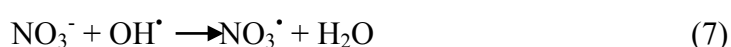
**Gambar 1.** Kurva hubungan  $\ln C_0/C_t$  terhadap lama penyinaran dengan fotokatalis  $\text{TiO}_2$ -bentonit dan radiasi UV pada vakonsentrasi  $\text{NO}_3^-$

**Tabel 1.** Konstanta laju fotodegradasi *methyl orange* dengan variasi konsentrasi  $\text{NO}_3^-$

Simbol	$\text{NO}_3^-$ (mol/L)	Konstanta Laju ( $\text{menit}^{-1}$ )	$R^2$
◆	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

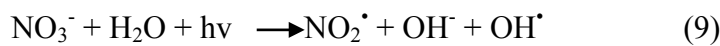
Pada Gambar 1 dapat dilihat bahwa nilai  $R^2$  dari masing-masing konsentrasi  $\text{NO}_3^-$  0; 0,5; 1,0; 1,5; dan 2,0 M yaitu sebesar 0,9556; 0,9489; 0,9876; 0,9805; dan 0,9852. Dari data tersebut terlihat bahwa nilai  $R^2$  dari *slope* mendekati satu, sehingga dapat dinyatakan bahwa orde reaksi 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  $\text{NO}_3^-$  konstanta laju mengalami penurunan maka ada dua kemungkinan yang bisa terjadi. Kemungkinan pertama,  $\text{NO}_3^-$  yang berada dalam sistem akan bereaksi dengan  $h\nu_{vb}^+$  sehingga membentuk  $\text{NO}_3^\bullet$  (reaksi 6). Kemungkinan kedua yaitu  $\text{NO}_3^-$  akan berikatan dengan  $\text{OH}^\bullet$  membentuk  $\text{NO}_3^\bullet$  dan  $\text{H}_2\text{O}$  (reaksi 7), sehingga  $\text{OH}^\bullet$  yang digunakan untuk mendegradasi zat warna semakin berkurang (reaksi 5).  $\text{NO}_3^\bullet$  memiliki potensial reduksi yang lebih lemah dibandingkan dengan  $\text{OH}^\bullet$  sehingga menghambat proses degradasi serta menurunkan konstanta laju [11]. Berdasarkan penelitian Galindo, bahwa adanya  $\text{NO}_3^-$  akan menurunkan konstanta laju [6].



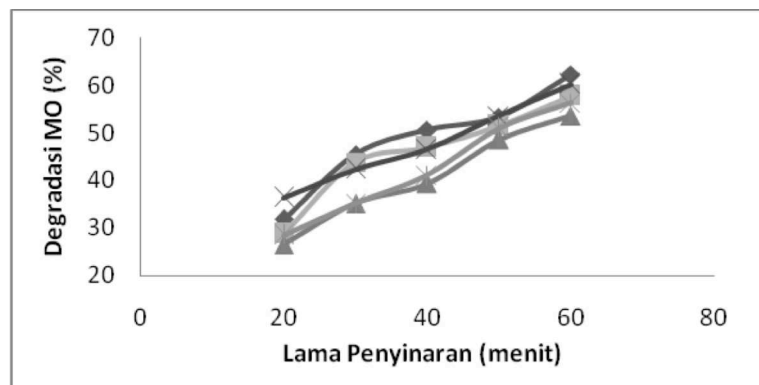
Pada konsentrasi  $\text{NO}_3^-$  1,5 mol/L ke 2 mol/L mengalami kenaikan konstanta laju, hal ini terjadi karena adanya  $\text{NO}_3^-$  berlebih, maka  $\text{NO}_3^-$  akan bereaksi dengan foton membentuk

$\text{NO}_2^-$  dan oksigen (reaksi 8). Oksigen yang terbentuk akan bereaksi dengan  $\text{H}_2\text{O}$  menghasilkan  $\text{OH}^\bullet$  (reaksi 10). Sedangkan pada saat yang sama  $\text{NO}_3^-$  akan bereaksi dengan  $\text{H}_2\text{O}$  dan sinar foton menghasilkan  $\text{NO}_3^\bullet$ ,  $\text{OH}^-$  dan  $\text{OH}^\bullet$  (reaksi 9).  $\text{NO}_3^\bullet$  yang terbentuk akan bereaksi dengan  $\text{H}_2\text{O}$  menghasilkan  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  dan  $\text{H}^+$  yang akan bereaksi kembali dengan foton (reaksi 12). Dengan bertambahnya  $\text{OH}^\bullet$  yang terbentuk maka semakin banyak zat warna terdegradasi sehingga konstanta laju meningkat. Bila konsentrasi  $\text{NO}_3^-$  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  $\text{TiO}_2$  semakin banyak (reaksi 1), sehingga *hole* yang bereaksi dengan  $\text{H}_2\text{O}$  untuk membentuk  $\text{OH}^\bullet$  juga semakin banyak (reaksi 3).  $\text{OH}^\bullet$  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].

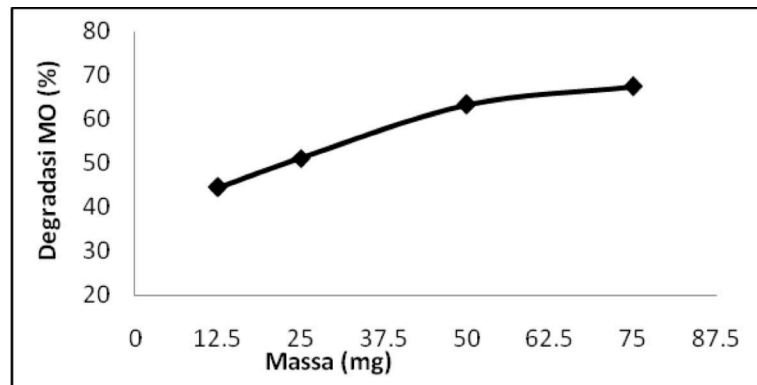


**Gambar 2.** Pengaruh lama penyinaran terhadap degradasi *methyl orange* 10 mg/L pH 4 dengan fotokatalis  $\text{TiO}_2$ -bentonit pada variasi konsentrasi  $\text{NO}_3^-$  ◆ 0; ■ 0,5; ▲ 1; x 1,5; dan \* 2 M

### Pengaruh jumlah fotokatalis $\text{TiO}_2$ -bentonit terhadap degradasi *methyl orange*

Pada Gambar 3, dapat dilihat bahwa semakin banyak jumlah fotokatalis  $\text{TiO}_2$ -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  $\text{TiO}_2$ , maka situs aktif untuk memproduksi  $\text{OH}^\bullet$  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  $\text{TiO}_2$ -bentonit

## KESIMPULAN

Penambahan anion  $\text{NO}_3^-$  hingga 2 M pada fotodegradasi *methyl orange* cenderung menurunkan konstanta laju degradasi zat warna *methyl orange* terkatalis  $\text{TiO}_2$ -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 ( $\text{TiO}_2$ /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  $\text{TiO}_2$  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 TiO<sub>2</sub> 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 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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 TiO<sub>2</sub> 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, TiO<sub>2</sub>-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 TiO<sub>2</sub> With Cement Binder, *Departement Of Enviromental Science And Engineering Kangju Institute Of Science Technology (K-JIST)*, Kwangju, South Korea, pp. 647-653.