

PENGARUH KONSENTRASI ION SULFAT (SO_4^{2-}) TERHADAP DEGRADASI ZAT WARNA *METHYL ORANGE* MENGGUNAKAN FOTOKATALIS TiO_2 - ZEOLIT

Seruni Swasti Pundisari, Sri Wardhani*, dan 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

Telah dilakukan penelitian tentang degradasi *methyl orange* menggunakan fotokatalis TiO_2 -zeolit dengan penambahan ion SO_4^{2-} . Tujuan penelitian ini untuk mengetahui pengaruh penambahan ion SO_4^{2-} , lama penyinaran, dan jumlah fotokatalis TiO_2 -zeolit terhadap degradasi *methyl orange*. Dalam penelitian ini digunakan TiO_2 jenis *anatase*. Larutan *methyl orange* 15 mg/L pH 2 sebanyak 25 mL ditambah dengan 50 mg TiO_2 -zeolit dan 5 mL larutan SO_4^{2-} dengan konsentrasi 0, 1.500, 3.000, 4.500, dan 6.000 mg/L disinari dengan sinar UV selama 20, 40, 60, 80, dan 100 menit. Kajian pengaruh jumlah fotokatalis dilakukan dengan cara menyinari 25 mL larutan *methyl orange* 15 mg/L pH 2 ditambah 5 mL larutan SO_4^{2-} 4.500 mg/L pada variasi fotokatalis TiO_2 -zeolit 13, 25, 50, dan 75 mg selama 100 menit. Konsentrasi *methyl orange* dalam larutan ditentukan menggunakan spektrofotometer UV Vis. Konsentrasi ion SO_4^{2-} berpengaruh terhadap konstanta laju degradasi *methyl orange* dan kondisi optimum terjadi pada konsentrasi ion SO_4^{2-} 4.500 mg/L dengan nilai k 0,0030 min^{-1} . Degradasi *methyl orange* menggunakan TiO_2 -zeolit semakin meningkat dengan bertambahnya lama penyinaran dan jumlah fotokatalis..

Kata kunci: fotodegradasi, *methyl orange*, SO_4^{2-} , TiO_2 -zeolit.

ABSTRACT

Photodegradation of methyl orange using TiO_2 -zeolite was investigated in presence of SO_4^{2-} ions. The aim of the research were to study the effect of SO_4^{2-} ions irradiation time, and photocatalyst amount to degradation of methyl orange. 50 mg TiO_2 -zeolite and 5 mL SO_4^{2-} in a various concentration 0, 1.500, 3.000, 4.500, and 6.000 mg/L added to 25 mL methyl orange 15 mg/L pH 2 were radiated by UV light during 20, 40, 60, 80, and 100 minute. Study effect of photocatalyst amount was examine were radiated 25 mL methyl orange 15 mg/L pH 2 and 5 mL SO_4^{2-} 4.500 mg/L in a various of photocatalyst amount 13, 25, 50, and 75 mg during 100 minute. Concentration of methyl orange after degradation was determine using spectrophotometer UV-Visible at maximum wavelength 464 nm. Concentration of SO_4^{2-} ions influence in rate constant of degradation methyl orange and optimum concentration of SO_4^{2-} 4.500 mg/L, obtain k value 0,0030 min^{-1} . Degradation of methyl orange using TiO_2 -zeolite can be increase, the longer UV radiated and amount of photocatalyst.

Key words: photodegradation, *methyl orange*, SO_4^{2-} , TiO_2 -zeolite.

PENDAHULUAN

Sumber polusi perairan sering disebabkan oleh zat warna hasil limbah industri [1]. Industri tekstil banyak menghasilkan limbah pewarna mengandung senyawa azo yang sulit terdegradasi, salah satunya zat warna *methyl orange* [2]. Metode degradasi zat warna banyak dikembangkan, namun perlu pengembangan lebih lanjut agar mendapatkan hasil yang efektif dan efisien, salah satunya melalui fotodegradasi [3]. Fotokatalisis merupakan proses reaksi

kimia yang dibantu dengan katalis padat dan cahaya [4]. Katalis berfungsi mempercepat laju reaksi kimia pada suhu tertentu, tanpa mengalami perubahan. TiO₂ merupakan semikonduktor yang dapat mempercepat reaksi fotodegradasi karena memiliki *band gap* energi 3,2 eV sehingga fotoaktivitasnya tinggi [5]. Aktivitas fotokatalis TiO₂ dapat ditingkatkan melalui pengembangan, seperti zeolit alam sebagai material pengembangan [3]. TiO₂-zeolit berfungsi ganda yaitu sebagai fotokatalis dan adsorben karena zeolit memiliki pori dan kation yang dapat dipertukarkan [5]. Banyaknya oksida logam mempengaruhi efisiensi degradasi, sehingga perlu dikarakterisasi menggunakan XRD untuk mengetahui TiO₂ dalam zeolit [6].

Ion SO₄²⁻ dapat meningkatkan efektivitas degradasi fotokatalitik zat warna karena dapat teradsorpsi ke permukaan TiO₂ sehingga bereaksi dengan *hole* dan menghasilkan SO₄^{•-} yang mempunyai potensial reduksi sebesar 2,6 eV [7]. Konstanta laju fotodegradasi zat warna *methyl orange* ditentukan dari *slope* pada kurva regresi linier hubungan antara ln (Co/Ct) masing-masing konsentrasi sulfat dengan lama penyinaran. Kinetika reaksi pada fotodegradasi *methyl orange* memenuhi pseudo orde pertama [8,9]. Penelitian ini dikaji pengaruh konsentrasi ion SO₄²⁻ dan pengaruh penambahan jumlah fotokatalis terhadap degradasi *methyl orange* menggunakan fotokatalis TiO₂-zeolit.

METODA PENELITIAN

Bahan dan alat

Bahan yang digunakan zeolit alam, TiO₂ (J.T Baker kode 3946-19), *methyl orange* (p.a), Na₂SO₄ (p.a), dan *ethanol absolute* 99%. Alat-alat yang digunakan oven merk Fisher scientific Isoterm oven model 655F, timbangan merk Mettler PE 3001, *shaker rotatory* type H-SR-200, instrumentasi spektrofotometer UV-Vis Shimadzu 1601A, *X-Ray Diffraction* (Philips X'Pert. Scan Parameters), lampu UV merk sankyo 10 watt λ 352 nm, reaktor UV ukuran 40cm x 40cm x 40cm.

Prosedur sintesis TiO₂-zeolit

Sintesis TiO₂-zeolit dilakukan dengan mencampurkan 6 g zeolit teraktivasi dengan 7,2 g TiO₂ (15 mmol TiO₂/g zeolit), 6 mL *ethanol* dan diaduk selama 5 jam, dikeringkan selama 5 jam pada temperatur 120 °C, diayak 150 mesh dan dikalsinasi pada temperatur 450 °C selama 5 jam, kemudian dikarakterisasi menggunakan instrumen XRD (*X-Ray Diffraction*).

Proses fotokatalis

Pengaruh penambahan anion sulfat (SO_4^{2-}) terhadap konstanta laju degradasi methyl orange.

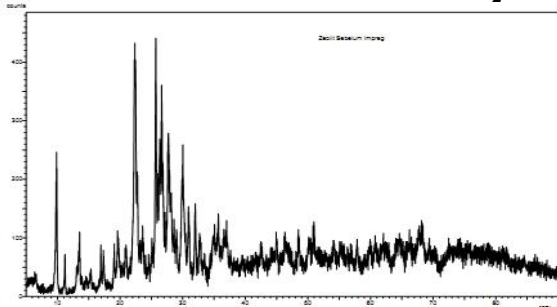
Larutan *methyl orange* 15 mg/L pH 2 dipipet sebanyak 25 mL, ditambahkan 0,05 g fotokatalis TiO_2 -zeolit dan 5 mL larutan SO_4^{2-} 1.500 mg/L, kemudian disinari dalam reaktor UV pada lama penyinaran 20, 40, 60, 80, dan 100 menit. Filtrat diukur dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 464 nm. Hal yang sama dilakukan pada penambahan 5 mL larutan SO_4^{2-} dengan konsentrasi 0, 3.000, 4.500, dan 6.000 mg/L.

Pengaruh penambahan jumlah fotokatalis TiO_2 -zeolit terhadap persen degradasi.

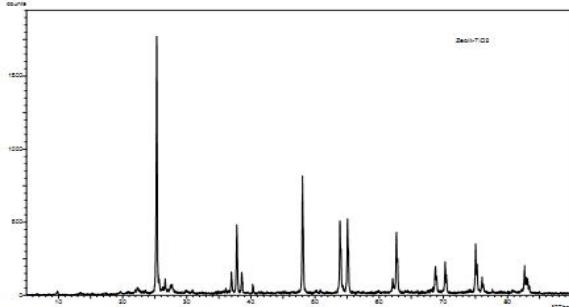
Larutan *methyl orange* 15 mg/L pH 2 dipipet sebanyak 25 mL, ditambahkan 5 mL larutan SO_4^{2-} 4.500 mg/L dan ditambah dengan TiO_2 -zeolit sebanyak 13 mg. Dilakukan penyinaran dalam reaktor UV dengan lama penyinaran 100 menit. Filtrat diukur dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 464 nm. Hal yang sama dilakukan dengan penambahan fotokatalis TiO_2 -zeolit sebanyak 25, 50, dan 75 mg.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Aktivasi zeolit alam dan sintesis TiO_2 -zeolit



Gambar 1. Difraktogram karakterisasi XRD zeolit sebelum impregnasi



Gambar 2. Difraktogram karakterisasi XRD zeolit setelah impregnasi

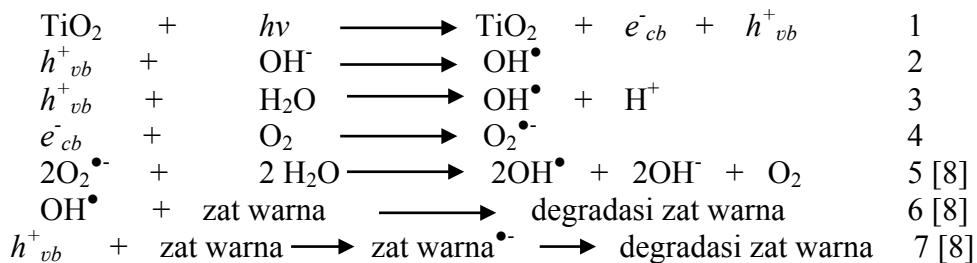
Aktivasi zeolit menggunakan HCl 0,4 M yang bertujuan untuk terjadinya pertukaran kation-kation seperti Na^+ , K^+ , dan Ca^{2+} pada permukaan zeolit dengan ion H^+ sehingga dapat mengaktifkan permukaan zeolit. Zeolit yang teraktivasi ini menyebabkan perbesaran pori sehingga meningkatkan daya adsorpsi dan meningkatkan luas permukaan TiO_2 yang terimpregnasi kedalam sisi aktif zeolit. Berdasarkan hasil perbandingan dengan data standar pada Gambar 1 dan 2, zeolit alam yang digunakan termasuk jenis klipnotilolit dan mordenit serta TiO_2 jenis anatase. Berdasarkan JCPDS 47-1870 dengan puncak 2θ menunjukkan klipnotilolit yaitu 9,872; 11,171; 17,345; 26,058; dan 28,176. Berdasarkan JCPDS 29-1257 dengan puncak 2θ yaitu 9,754; 22,205; 25,207; 26,266; dan 27,68 menunjukkan mordenit.

Sedangkan berdasarkan JCPDS 21-1272 dengan puncak 2 θ yaitu 25,281; 37,8; 48,049; 53,89; dan 55,06 menunjukkan anatase.

Proses fotokatalis

Pengaruh penambahan anion sulfat (SO₄²⁻) terhadap konstanta laju degradasi.

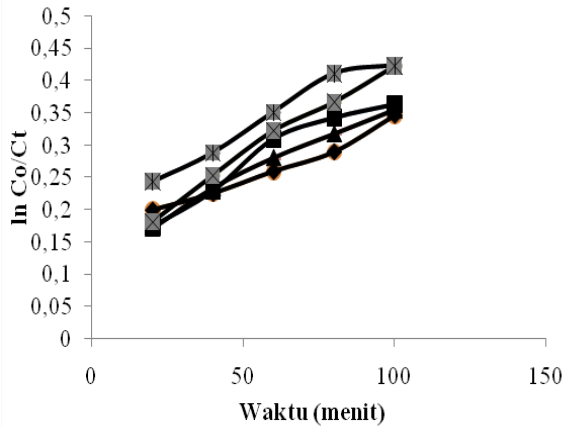
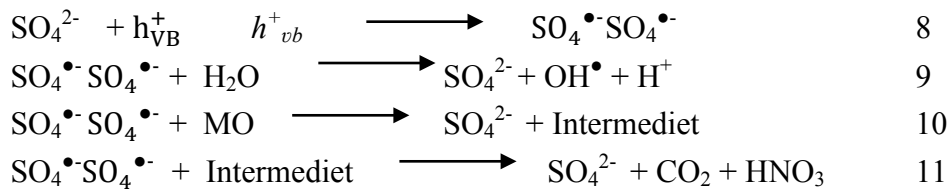
Semikonduktor TiO₂ bereaksi dengan cahaya yang mempunyai energi sesuai, sehingga elektron pada pita valensi akan pindah ke pita konduksi dan meninggalkan *hole* positif (h^+) pada pita valensi. Lubang yang terbentuk memiliki muatan positif dan bereaksi dengan molekul air yang teradsorpsi pada permukaan padatan menghasilkan OH[•] yang mempunyai potensial oksidasi besar terhadap molekul organik. Ion hidroksil dapat bereaksi dengan *hole* sehingga dapat membentuk OH[•] yang dapat mendegradasi zat warna (reaksi 6) [10].



Tabel 1. Konstanta laju fotodegradasi *methyl orange*

Konsentrasi SO ₄ ²⁻ (mg/L)	k (min ⁻¹)
0	0,0018
1.500	0,0025
3.000	0,0023
4.500	0,003
6.000	0,0024

Berdasarkan Tabel 1, ion SO₄²⁻ konsentrasi 1.500; 3.000; 4.500 dan 6.000 mg/L dapat meningkatkan konstanta laju (k) fotodegradasi dibandingkan dengan SO₄²⁻ 0 mg/L. Menurut Barka [7] ion SO₄²⁻ dapat meningkatkan efektivitas degradasi dengan terserapnya SO₄²⁻ ke permukaan TiO₂ sehingga dapat bereaksi dengan *hole* dan menghasilkan OH[•] yang dapat mendegradasi senyawa organik (reaksi 8). Ion SO₄²⁻ yang bereaksi dengan *hole* menghasilkan SO₄^{•-}SO₄^{•-} yang merupakan oksidator kuat dengan nilai E^o sebesar 2,6 eV [7]. SO₄^{•-}SO₄^{•-} bereaksi dengan H₂O menghasilkan OH[•] (reaksi 9). Nilai E^o SO₄^{•-} mendekati nilai E^o dari OH[•] sehingga dapat mendegradasi *methyl orange* (reaksi 10 dan 11) [7]. Sesuai persamaan regresi pada Gambar 3 menghasilkan nilai R² yang mendekati 1 menunjukkan reaksi fotodegradasi mengikuti reaksi pseudo orde pertama. Dari grafik tersebut *slope* merupakan nilai konstanta laju (k).



Tabel 2. Keterangan Gambar 3

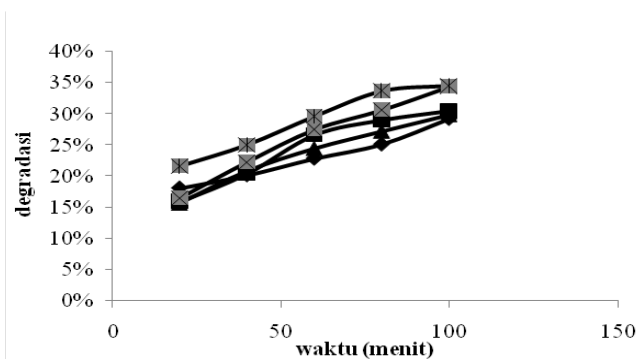
Simbol	Keterangan [SO ₄ ²⁻] mg/L	Persamaan Regresi	R ²
◆	0	y = 0,0018x + 0,1568	0,9775
■	1.500	y = 0,0025x + 0,1354	0,9499
▲	3.000	y = 0,0023x + 0,1356	0,9858
■	4.500	y = 0,0030 x + 0,1294	0,9914
■	6.000	y = 0,0024x + 0,1989	0,9688

Gambar 3. Kurva hubungan antara lama penyinaran dengan ln Co/Ct pada berbagai konsentrasi SO₄²⁻

Pada konsentrasi SO₄²⁻ 6.000 mg/L menghasilkan nilai k lebih rendah dibandingkan dengan konsentrasi 4.500 mg/L. Menurut Naem [10] konsentrasi ion SO₄²⁻ dapat menghambat degradasi zat warna (reaksi 12) [10]. Ion SO₄²⁻ berlebih dapat bereaksi dengan OH[•] dahulu sebelum bereaksi dengan *hole*, sehingga jumlah OH[•] yang dihasilkan berkurang dan dapat menghambat proses degradasi (reaksi 12) [9].



Lama penyinaran juga dapat mempengaruhi proses fotodegradasi. Pada Gambar 4 menunjukkan semakin lama penyinaran hingga 100 menit dapat meningkatkan degradasi zat warna *methyl orange*. Hal ini disebabkan semakin lama penyinaran yang dilakukan akan menghasilkan OH[•] dan radikal lain yang semakin banyak pada permukaan fotokatalis sehingga dapat meningkatkan fotodegradasi [11].



Tabel 3. Keterangan Gambar 4

Simbol	Keterangan [SO ₄ ²⁻]
◆	0 mg/L
■	1.500 mg/L
▲	3.000 mg/L
■	4.500 mg/L
■	6.000 mg/L

Gambar 4. Kurva hubungan antara waktu dengan degradasi

Pengaruh penambahan jumlah fotokatalis TiO₂-zeolit terhadap persen degradasi.

Berdasarkan Tabel 4, menunjukkan penambahan jumlah fotokatalis TiO₂-zeolit yaitu 13, 25, 50 dan 75 mg dapat meningkatkan degradasi. Semakin banyak jumlah fotokatalis yang ditambahkan semakin cepat interaksi antara sinar UV dengan logam TiO₂, sehingga semakin banyak pula OH[•] yang dihasilkan. Semakin banyak OH[•] yang dihasilkan maka semakin besar degradasi pada proses fotokatalis.

Tabel 4. Degradasi *methyl orange* dengan variasi jumlah fotokatalis TiO₂-zeolit

TiO ₂ -zeolit (mg)	Degradasi (%)
15	26
25	33
50	35
75	42

KESIMPULAN

Berdasarkan karakterisasi XRD menunjukkan zeolit yang digunakan dalam penelitian ini termasuk jenis klipnotilolit dan mordenit serta TiO₂ jenis anatase. Hasil uji variasi konsentrasi ion SO₄²⁻ menunjukkan ion SO₄²⁻ berpengaruh terhadap k. Konsentrasi SO₄²⁻ 4.500 mg/L menghasilkan nilai k terbesar yaitu 0,0030 min⁻¹. Semakin lama penyinaran yang dilakukan degradasi zat warna *methyl orange* semakin besar hingga 100 menit. Penambahan fotokatalis TiO₂-zeolit semakin banyak dapat meningkatkan degradasi zat warna *methyl orange*.

DAFTAR PUSTAKA

1. Wijaya K., Tahir I., dan Haryanti N., 2005, Synthesis Of Fe₂O₃-Montmorillonite And Its Application As A Photocatalyst For Degradation Of Congo Red Dye, *Jurnal Indo Chem*, Vol. 5, No. 1, pp 41-47.
2. Christina M., S. Mu'nisatun, Saptaaji R., dan Marjanto D, 2007, Studi Pendahuluan Mengenai Degradasi Zat Warna Azo (Metil Orange) Dalam Pelarut Air Menggunakan Mesin Berkas Elektron 350kV/10mA, *Jurnal Forum Nuklir*, Vol. 1, No.1.
3. Fatimah I., Wijaya K., 2005, Sintesis TiO₂/Zeolit Sebagai Fotokatalis Pada Pengolahan Limbah Cair Industri Tapioka Secara Adsorpsi-Fotodegradasi, *Jurnal TEKNOIN*, Vol. 10, No. 4, pp 257-267.

4. Arutanti O., Abdullah M., Khairurrijal, dan M Hermawan., 2009, Penjernihan Air Dari Pencemar Organik Dengan Proses Fotokatalis Pada Permukaan Titanium Dioksida (TiO₂), *Jurnal Nanosains dan Nanoteknologi*.
5. Kunarti E.S., Wahyuni E. T., dan Hermawan F. E., 2009, Pengujian Aktivitas Komposit Fe₂O₃-SiO₂ Sebagai Fotokatalis Pada Fotodegradasi 4-Klorofenol, *Jurnal Manusia dan Lingkungan*, Vol. 16, No. 1, pp 54-64.
6. Zhang W., An T., Cui M., Sheng G., and Jiamo Fu., 2005, Effect Of Anion on The Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Degradation of Reactive Dye In A Packed-Bed Reactor, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 80:223-229.
7. Barka N., Assabbane A., Nounah A., J. Dussaud., Y. Ait Ichou., 2008, Photocatalytic Degradation Of Methyl Orange With Immobilized TiO₂ Nanoparticles: Effect Of pH And Some Inorganic Anions, *Phy. Chem. News*, Vol. 41, pp 85-88.
8. Rashed M. N., dan El-Amin A.A., 2007, Photocatalytic Degradation of Methyl Orange in Aqueous TiO₂ Under Different Solar Irradiation Sources, *International Journal of Physical Science*, Vol. 2(3), pp 73-80.
9. Lodha S., Vaya D., Ameta R dan Punjabi P. B., 2008, Photocatalytic Degradation of Phenol Red Using Complexes of Some Transition Metals an Hydrogen Peroxide, *J. Serb Chem. Soc*, Vol. 73(6), pp 631-639.
10. Naeem Kashif., Feng O., 2008, Parameters Effect on Heterogeneous Photocatalysed Degradation of Phenol in Aqueous Dispersion of TiO₂, *Journal of Environmental Science*, Vol. 21, pp 527-533.
11. Safni., Maizatisna , Zulfarman dan T. Sakai., 2007, Degradasi Zat Warna Naphthol Blue Black secara Sonolisis dan Fotolisis dengan Penambahan TiO₂-Anatase, *J. Ris. Kim*, No. 1, Vol. 1, pp 47-51.