

FOTODEGRADASI ZAT WARNA *METHYL ORANGE* MENGGUNAKAN TiO₂-ZEOLIT DENGAN PENAMBAHAN ION PERSULFAT

Al Kautsar Kurniawan Ramadhana, 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

Efek dari ion persulfat pada fotodegradasi methyl orange menggunakan TiO₂-zeolit telah diamati dalam penyinaran sinar UV. Dari hasil analisa difraksi sinar-X ditemukan bahwa struktur TiO₂ adalah anatase dan jenis dari zeolit adalah campuran dari clinoptilolite dan mordenite. Penelitian fotodegradasi terhadap 25 mL methyl orange dipelajari pada variasi konsentrasi persulfat, lama penyinaran, dan jumlah fotokatalis TiO₂-zeolit. Hasil penelitian menunjukkan bahwa konstanta laju degradasi methyl orange tertinggi dicapai pada konsentrasi persulfat 12000 mg/L. Degradasi methyl orange tertinggi (83,12%) dicapai pada konsentrasi persulfat 12000 mg/L menggunakan 75 mg fotokatalis TiO₂-zeolit dengan penyinaran selama 100 menit.

Kata kunci: fotodegradasi, *methyl orange*, persulfat, TiO₂-zeolit

ABSTRACT

The effect of persulphate ions in photodegradation of methyl orange using TiO₂-zeolite was investigated in irradiated with artificial UV light. From X-Ray Diffraction analysis result was found that structure of TiO₂ is anatase and type of activated zeolite is a mixture of clinoptilolite and mordenite. Photodegradation experimental about 25 mL methyl orange was studied under a variety persulphate concentration, irradiation time, and photocatalyst TiO₂-zeolite amount. Result from experimental showed that the highest rate constant of methyl orange degradation was achieved at persulphate concentration 12000 mg/L. The highest degradation of methyl orange (83.12%) was achieved at persulphate concentration 12000 mg/L using 75 mg photocatalyst TiO₂-zeolite in 100 minute irradiation time.

Key words: photodegradation, methyl orange, persulphate, TiO₂-zeolit

PENDAHULUAN

Perkembangan industri tekstil yang pesat di Indonesia memberi dampak negatif pada lingkungan yaitu pencemaran air oleh limbah tekstil. Sebagian besar limbah tekstil merupakan zat warna azo [1]. Dalam beberapa dekade ini, proses fotokatalitik menggunakan semikonduktor TiO₂ dengan sinar UV sebagai sumber penyinaran telah menunjukkan potensi untuk mengatasi permasalahan dari limbah zat warna [2]. Bahkan dengan proses ini limbah zat warna dapat terdegradasi menjadi mineralnya [3].

Kemampuan degradasi dari TiO₂ dapat ditingkatkan dengan cara diimbangkan pada zeolit sehingga memiliki fungsi ganda yaitu adsorben (dari sifat zeolit yang berpori dan mampu mengalami pertukaran kation) dan fotokatalis [4]. TiO₂ yang diimpregnasi dengan

menggunakan teknik dispersi ke dalam pori dan permukaan zeolit yang diikuti kalsinasi menghasilkan degradasi limbah zat warna yang lebih baik dibandingkan tanpa impregnasi [5].

Dalam limbah zat warna terdapat berbagai senyawa kimia dan salah satunya adalah anion anorganik seperti ion klorida, nitrat, bikarbonat, sulfat, persulfat, dan klorat [6]. Anion anorganik tersebut ada yang mampu meningkatkan degradasi limbah zat warna namun ada pula yang menghambat. Persulfat merupakan salah satu yang mampu meningkatkan karena bersifat sebagai *electron scavenger* (penangkap elektron) [7]. Adanya persulfat sebagai *electron scavenger* dalam proses fotokatalitik akan meningkatkan kecepatan degradasi dan persen degradasi dari limbah zat warna [7-9]. Hal ini disebabkan persulfat merupakan oksidator kuat dan memiliki potensial reduksi sebesar 2,01 Volt yang lebih besar dari potensial reduksi H₂O₂ [10].

Tulisan ini memaparkan tentang pengaruh persulfat dalam degradasi *methyl orange* yang dikatalisasi dengan fotokatalis TiO₂-zeolit. Selain itu akan dipelajari pula pengaruh jumlah fotokatalis TiO₂-zeolit terhadap degradasi *methyl orange*.

METODA PENELITIAN

Bahan dan alat

Bahan yang digunakan yaitu *methyl orange* (p.a), zeolit alam Turen teraktivasi asam, TiO₂ (J. T Baker kode 3946-19), etanol 99%, K₂S₂O₈ (p.a. Fluka), dan akuades.

Alat-alat yang digunakan yaitu spektrofotometer UV-Vis (Shimadzu 1601), *X-Ray Diffraction* (Philips X'Pert. Scan Parameters), lampu UV (Sankyo 352 nm), dan reaktor fotokatalis berukuran 45 cm x 40 cm x 40 cm.

Prosedur sintesis TiO₂-zeolit

Sintesis fotokatalis TiO₂-zeolit dilakukan dengan mencampurkan 1,0 g zeolit alam teraktivasi asam dengan 1,2 g TiO₂ (15 mmol TiO₂/g Zeolit) dan 4 mL etanol 99% lalu diaduk selama 5 jam. TiO₂-zeolit dikeringkan dalam oven pada 120 °C selama 5 jam kemudian diayak 200 mesh. Setelah itu TiO₂-zeolit dikalsinasi pada 400-500 °C selama 5 jam. TiO₂-zeolit dikarakterisasi dengan menggunakan instrumen XRD.

Proses fotokatalisis

Pengaruh variasi konsentrasi persulfat (S₂O₈²⁻) terhadap konstanta laju degradasi

Larutan *methyl orange* 15 mg/L pH 2 sebanyak 25 mL ditambahkan 5 mg TiO₂-zeolit dan 5 mL S₂O₈²⁻ 1500 mg/L. Larutan disinari lampu UV dengan lama penyinaran 20, 40, 60,

80, dan 100 menit. Hal yang sama dilakukan dengan penambahan larutan $S_2O_8^{2-}$ (5 mL) dengan variasi 0, 3000, 6.000, dan 12.000 mg/L.

Pengaruh penambahan jumlah fotokatalis terhadap persen degradasi

Larutan *methyl orange* 15 mg/L pH 2 sebanyak 25 mL ditambahkan 5 mL larutan $S_2O_8^{2-}$ 12000 mg/L dan variasi jumlah fotokatalis 13, 25, 50, dan 75 mg. Selanjutnya larutan disinari lampu UV selama 100 menit.

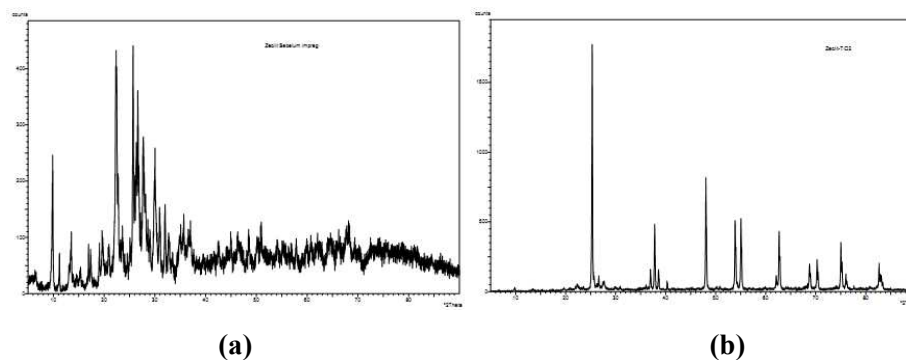
Penentuan konsentrasi methyl orange sisa

TiO₂-zeolit dipisahkan dengan cara dekantasi, filtrat diambil 5 mL lalu ditambahkan dengan larutan NaOH hingga pH 6 dan diencerkan dengan larutan HCl pH 6 dalam labu takar 25 mL. Selanjutnya absorbansi *methyl orange* diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 464 nm untuk menentukan konsentrasi *methyl orange* sisa.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis TiO₂-zeolit

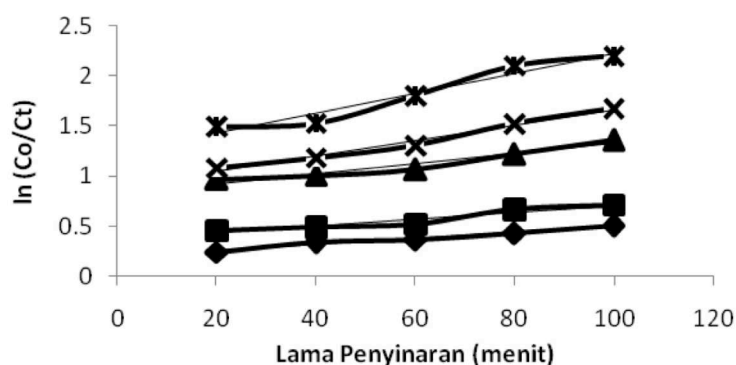
Berdasarkan hasil karakterisasi XRD, zeolit teraktivasi merupakan zeolit alam jenis *clinoptilolite* dan *mordenite* sedangkan TiO₂-zeolit mengandung TiO₂ jenis anatase. Pada TiO₂-zeolit diperoleh data yang menunjukkan bahwa fotokatalis TiO₂ telah terimpregnasi dengan baik, hal ini ditunjukkan adanya puncak-puncak pada difraktogram yang menandakan keberadaan TiO₂ dengan struktur anatase. Difraktogram hasil karakterisasi XRD ditunjukkan pada Gambar 1a dan 1b.



Gambar 1a. Difraktogram dari zeolit teraktivasi
1b. Difraktogram dari TiO₂-zeolit

Pengaruh variasi konsentrasi persulfat ($S_2O_8^{2-}$) terhadap konstanta laju degradasi

Konstanta laju ditunjukkan pada *slope* dari kurva regresi linear. Nilai dari R² yang mendekati 1 menunjukkan bahwa kinetika laju reaksi mengikuti *pseudo* orde satu. Hal ini sesuai dengan beberapa penelitian yang telah dilakukan bahwa kinetika degradasi dari limbah zat warna mengikuti *pseudo* orde satu [11,12].



Gambar 3. Hubungan antara lama penyinaran terhadap nilai $\ln(Co/Ct)$ dari *methyl orange* 15 mg/L pH 2 dalam berbagai variasi konsentrasi persulfat

Tabel 2. Konstanta laju fotodegradasi *methyl orange* dengan variasi konsentrasi persulfat

Simbol	Konsentrasi persulfat (mg/L)	Konstanta Laju Reaksi (menit^{-1})	R^2
♦	0	0,003	0,972
■	1500	0,003	0,923
▲	3000	0,005	0,928
X	6000	0,007	0,980
*	12000	0,009	0,949

Berdasarkan Gambar 3 dan Tabel 2 terlihat bahwa meningkatnya konsentrasi persulfat akan meningkatkan nilai konstanta laju fotodegradasi *methyl orange*, dengan nilai konstanta laju tertinggi $0,009 \text{ menit}^{-1}$ pada konsentrasi persulfat 12000 mg/L. Selama fotokatalis TiO_2 -zeolit disinari sinar UV maka akan terjadi proses eksitasi elektron dari pita valensi menuju pita konduksi (e^-_{cb}) dan meninggalkan *hole* pada pita valensi (h^+_{vb}). *Hole* akan bereaksi dengan H_2O untuk menghasilkan radikal hidroksil (OH^\bullet) [3]. Reaksi yang terjadi sesuai persamaan 1 dan 2. Zat warna akan didegradasi oleh OH^\bullet menjadi mineralnya yaitu CO_2 dan H_2O (persamaan 3) [4].

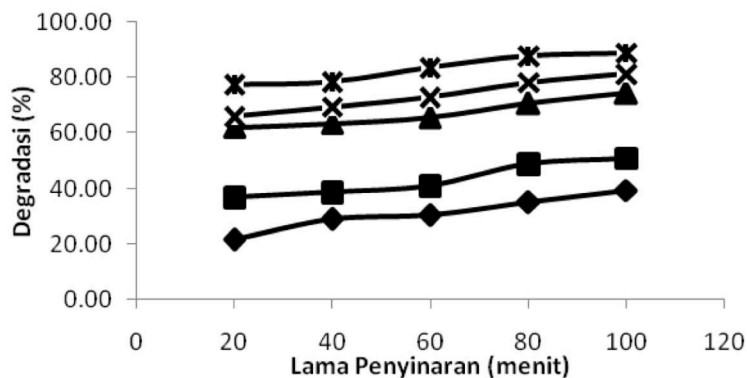


Persulfat akan menangkap e^-_{cb} sehingga menghasilkan radikal anion sulfat ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) dengan $E^\circ = 2,6 \text{ eV}$ (persamaan 4). OH^\bullet dengan $E^\circ = 2,59 \text{ eV}$ dan $\text{SO}_4^{\bullet-}$ merupakan oksidator kuat. $\text{SO}_4^{\bullet-}$ juga dapat bereaksi dengan H_2O sehingga OH^\bullet yang dihasilkan lebih banyak (persamaan 5) [7,9].



Penambahan persulfat semakin banyak maka dihasilkan radikal pengoksidasi yang banyak pula sehingga mempercepat reaksi degradasi *methyl orange*. Hal ini sesuai dengan beberapa penelitian yang telah dilakukan bahwa penambahan persulfat dapat meningkatkan konstanta laju degradasi zat warna [7,8].

Pengaruh lama penyinaran terhadap persen degradasi

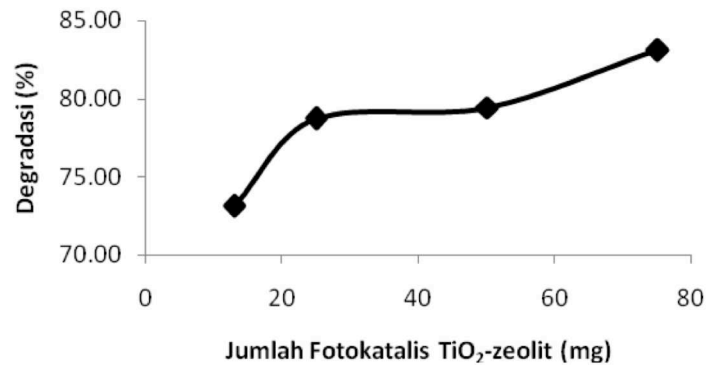


Gambar 4. Pengaruh lama penyinaran terhadap degradasi *methyl orange* 15 mg/L pH 2 dengan variasi konsentrasi persulfat ♦ 0, ■ 1500, ▲ 3000, x 6000, dan * 12000 mg/L

Berdasarkan Gambar 4 terlihat bahwa semakin lama penyinaran maka degradasi dari *methyl orange* juga akan meningkat. Semakin lama waktu penyinaran maka semakin banyak sinar UV yang mengenai TiO_2 -zeolit, sehingga semakin banyak dihasilkan e^-_{cb} dan h^+_{vb} . Hal ini menyebabkan $\text{SO}_4^{\bullet-}$ dan OH^{\bullet} dari reaksi e^-_{cb} dengan $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ serta OH^{\bullet} dari reaksi h^+_{vb} dengan H_2O semakin banyak. Dengan banyaknya $\text{SO}_4^{\bullet-}$ dan OH^{\bullet} maka *methyl orange* yang terdegradasi meningkat pula. Hal ini sesuai dengan penelitian sebelumnya bahwa semakin lama penyinaran maka degradasi zat warna dapat meningkat [1,9,13].

Pengaruh jumlah fotokatalis TiO_2 -zeolit terhadap persen degradasi

Berdasarkan Gambar 5 terlihat bahwa peningkatan jumlah fotokatalis TiO_2 -zeolit maka degradasi *methyl orange* akan mengalami peningkatan juga. Semakin banyak fotokatalis yang ditambahkan maka sisi aktif yang akan menghasilkan OH^{\bullet} semakin banyak [14]. Namun untuk penambahan jumlah fotokatalis TiO_2 -zeolit lebih lanjut akan menurunkan persen degradasi *methyl orange*. Hal ini disebabkan bertambahnya jumlah fotokatalis maka turbiditas larutan meningkat sehingga mengurangi cahaya yang diteruskan untuk proses fotodegradasi [9].



Gambar 5. Pengaruh jumlah fotokatalis TiO₂-zeolit terhadap degradasi *methyl orange* 15 mg/L pH 2 dengan konsentrasi persulfat 12.000 mg/L selama 100 menit

KESIMPULAN

TiO₂-zeolit yang telah disintesis berasal dari impregnasi TiO₂ dengan struktur anatase pada zeolit alam teraktivasi asam berjenis campuran *clinoptilolite* dan *mordenite*. Kemampuan fotokatalis TiO₂-zeolit dalam mendegradasi *methyl orange* dapat ditingkatkan dengan penambahan persulfat. Semakin bertambahnya konsentrasi persulfat hingga 12000mg/L didapatkan konstanta laju fotodegradasi meningkat dengan konstanta laju tertinggi sebesar 0,009 menit⁻¹. Semakin lama penyinaran dan penambahan fotokatalis TiO₂-zeolit hingga 100 menit dan 75 mg didapatkan peningkatan degradasi *methyl orange* dengan degradasi *methyl orange* tertinggi sebesar 83,12%.

DAFTAR PUSTAKA

1. Augugliaro, V., et al., 2002, Azo-Dyes Photocatalytic Degradation In Aqueous Suspension Of TiO₂ Under Solar Irradiation, *PERGAMON*, Vol.49, pp. 123-130.
2. Joshi, K.M. and V.S. Shrivastava, 2010, Removal Of Hazardious Textile Dyes From Aqueous Solution By Using Commercial Activated Carbon With TiO₂ And ZnO As Photocatalyst, *ChemTech*, Vol. 2, pp. 427-435.
3. Qamar, M., M. Saquib, and M. Muneer, 2005, Titanium Dioxide Mediated Photocatalytic Degradation Of Two Selected Azo Dye Derivates, Chrysoidine R And Acid Red 29 (Chromotrope 2R), In Aqueous Suspensions, *ELSEVIER*, Desalination 186, pp. 225-271.
4. Nikazar, M., K. Gholivand, and K. Mahanpoor, 2007, Using TiO₂ Supported On Clinoptilolite As A Catalyst For Photocatalytic Degradation Of Azo Dye Disperse Yellow 23 in Water, *Kinetics and Catalysis*, Vol. 48, No. 2, pp. 214-220.

5. Fatimah, I., et al., 2006, Titanium Oxide Dispersed On Natural Zeolite (TiO₂/Zeolite) And Its Application For Congo Red Photodegradation, *Indo. J. Chem*, Vol. 6, No. 1.
6. Pouretedal, H.R. and M. Hosseini, 2010, Bleaching Kinetic and Mechanism Study of Congo Red Catalyzed by ZrO₂ Nanoparticles Prepared by Using a Simple Precipitation Method, *Acta Chim. Slov*, No. 57, pp. 415-423.
7. Neppolian, B., et al., 2002, *Semiconductor-Assisted Photodegradation Of Textile Dye, Reactive Red 2 By ZnO In Aqueous Solution*, Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste Management, Tunis, pp. 647-653.
8. Clausen, D.N., I.S. Scarminio, and K. Takashima, 2009, Optimization And Effect Of Some Electron Acceptors On The Photocatalytic Degradation Of Direct Red 23 Azo Dye, *J. Chil. Chem. Soc*, Vol. 54, No. 3, pp. 289-294.
9. Neppolian, B., et al., 2003, Photocatalytic Degradation Of Reactive Yellow 17 Dye In Aqueous Solution In The Presence Of TiO₂ With Cement Binder, *International Journal Of Photoenergy*, Vol. 5, pp. 45-49.
10. Lau, T.K., W. Chu, and N.J.D. Graham, 2007, The Aqueous Degradation Of Butylated Hydroxyanisole By UV/S₂O₈²⁻: Study Of Reaction Mechanisms Via Dimerization And Mineralization, *Environ. Sci. Technol.*
11. Takács, E., L. Wojnárovits, and T. Pálfi, 2007, Azo Dye Degradation By High-Energy Irradiation: Kinetics And Mechanism Of Destruction, *NUKLEONIKA*, Vol. 52, No. 2, pp. 69-75.
12. Shrivastava, V.S., 2012, Photocatalytic Degradation Of Methylene Blue Dye And Chromium Metal From Wastewater Using Nanocrystalline TiO₂ Semiconductor, *Applied Science Research*, Vol. 4, No. 3, pp. 1244-1254.
13. Konstantinou, I.K. and T.A. Albanis, 2003, TiO₂-Assisted Photocatalytic Degradation Of Azo Dyes In Aqueous Solution: Kinetic And Mechanistic Investigations, *ELSEVIER, Applied Catalysis B: Environmental* 49, pp. 1-4.
14. Guettaï, N. and H.A. Mar, 2005, Photocatalytic Oxidation Of Methyl Orange In Presence Of Titanium Dioxide In Aqueous Suspension. Part I: Parametric Study, *ELSEVIER, Desalination* 185, pp. 427-437.