

STUDI PENGARUH KONSENTRASI ION PERSULFAT TERHADAP DEGRADASI *METHYL ORANGE* MENGGUNAKAN FOTOKATALIS TiO₂-BENTONIT

Gilang Kopa Wibisono, 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 dilakukan untuk mengetahui pengaruh penambahan anion persulfat terhadap degradasi zat warna *methyl orange* menggunakan fotokatalis TiO₂-bentonit. Larutan *methyl orange* 10 mg/L pH 4 sebanyak 25 mL ditambah 50 mg TiO₂-bentonit dan 5 mL larutan S₂O₈²⁻ 0; 1.500; 3.000; 6.000; 12.000 mg/L disinari lampu UV selama 20, 30, 40, 50, dan 60 menit. Untuk mengetahui pengaruh jumlah fotokatalis TiO₂-bentonit, larutan *methyl orange* 10 mg/L pH 4 sebanyak 25 mL ditambah 5 mL S₂O₈²⁻ dan 13; 25; 50; 75 mg fotokatalis disinari sinar UV selama 60 menit. Konsentrasi *methyl orange* setelah fotodegradasi ditentukan menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Hasil penelitian menunjukkan bahwa ion persulfat, lama penyinaran, dan jumlah TiO₂-bentonit berpengaruh terhadap fotodegradasi *methyl orange*. Ion persulfat mempengaruhi laju fotodegradasi *methyl orange*, dengan konstanta laju degradasi tertinggi terjadi pada konsentrasi persulfat 3000 mg/L. Fotodegradasi *methyl orange* meningkat seiring dengan bertambahnya waktu penyinaran dan jumlah TiO₂-bentonit

Kata kunci: *methyl orange*, persulfat, TiO₂-bentonit.

ABSTRACT

This research was done to determine the effect of the addition of persulfate anion on methyl orange degradation using photocatalyst TiO₂-bentonite. Twenty five milliliters of 10 mg/L methyl orange solution of pH 4 was mixed with 50 mg of TiO₂-bentonite and 5 mL S₂O₈²⁻ 0; 1500; 3000; 6000; 12000 mg/L irradiated to UV light for 20, 30, 40, 50, and 60 minutes. To determine the effect of the amount of photocatalyst TiO₂-bentonite, 25 mL of 10 mg/L methyl orange solution of pH 4 was mixed with 5 mL of S₂O₈²⁻ and 13, 25, 50, 75 mg of photocatalyst irradiated by UV light for 60 minutes. The concentration of methyl orange after photodegradation were determined using UV-Vis spectrophotometer. Results showed that the persulfate ion, irradiation time, and the amount of TiO₂-bentonite influenced the methyl orange photodegradation. Persulfate ions affected the rate of photodegradation of methyl orange, and the highest degradation rate constant occurred at persulfate concentration of 3000 mg/L. The photodegradation of methyl orange increased with the increase of irradiation time and the amount of TiO₂-bentonite.

Keywords: *methyl orange*, persulfate, TiO₂-bentonite

PENDAHULUAN

Pada tahun 1972 Fujishima dan Honda mempublikasikan alternatif pengolahan limbah zat warna organik melalui proses fotodegradasi dengan proses fotokatalisis pada permukaan TiO₂ yang dalam penerapan teknologinya dapat meminimalkan zat warna organik berbahaya yang disebabkan oleh pencemaran limbah buang hasil produksi tekstil dan untuk

memaksimalkan kinerja dari TiO₂ dalam mendegradasi zat warna salah satunya adalah dengan mengimpregnasikannya pada pengemban diantaranya adalah bentonit [1].

Bentonit dapat dimaksimalkan kinerjanya dengan melarutkan oksida yang terdapat pada pori-pori bentonit dengan asam. Pori-pori bentonit akan membesar dikarenakan logam larut dalam asam, dan selanjutnya pori-pori bentonit diimpregnasikan dengan TiO₂ agar kinerja fotokatalis meningkat, dalam penelitian Pavlina dijelaskan bahwa impregnasi TiO₂ pada lempung bentonit akan meningkatkan kestabilan thermal dan ukuran pori selanjutnya bentonit dikalsinasi pada temperatur 300–500 °C [2, 3].

Reaksi fotokatalis dapat dipercepat dengan menggunakan scavenger electron seperti disebutkan dalam penelitian Chamnan bahwa H₂O₂ dan K₂S₂O₈ mampu mempercepat reaksi adisi dalam proses fotokatalis. Penambahan K₂S₂O₈ dalam proses fotokatalisis dapat memberikan pengaruh yang cukup signifikan seperti yang disebutkan dalam penelitian yang dilakukan oleh Neppolian bahwa dengan penambahan ion persulfat memberikan hasil 98% degradasi warna selama 4 jam waktu penyinaran sedangkan hanya 84% degradasi warna yang diperoleh tanpa penambahan ion persulfat dengan 8 jam waktu penyinaran [4-6].

METODA PENELITIAN

Alat dan bahan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain fotoreaktor dengan lampu UV merk Sankyo 10 watt λ 352 nm; timbangan merk Mettler PE 300; spektrofotometer UV-Vis Shimadzu 1601 dan *Surface Area Analyzer* (Quantachrome).

Bahan-bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini K₂S₂O₈ (p.a Fluka) Na-Bentonit (Brataco), TiO₂, *methyl orange*, etanol 99% (Merck), NaNO₃

Prosedur impregnasi fotokatalis TiO₂-bentonit

Lima gram bentonit yang telah teraktivasi dimasukkan dalam erlenmeyer ditambah 4 gram TiO₂ dan 15 mL etanol absolut kemudian dikocok menggunakan shaker selama 5 jam. Selanjutnya padatan disaring dengan kertas saring dan dikeringkan dalam oven 120 °C selama 5 jam. Setelah kering, padatan digerus dan diayak ukuran 120 mesh. Selanjutnya, TiO₂-bentonit dikalsinasi pada suhu 400-500 °C selama 5 jam.

Uji variasi konsentrasi persulfat (S₂O₈²⁻) terhadap konstanta laju fotodegradasi *methyl orange*

Larutan *methyl orange* 10 mg/L pH 4 sebanyak 25 mL ditambahkan fotokatalis TiO₂-bentonit sebanyak 50 mg dan 5 mL S₂O₈²⁻ 1500 mg/L. Selanjutnya dilakukan penyinaran

dengan sinar UV dengan 5 variasi lama penyinaran yaitu 20, 30, 40, 50 dan 60 menit. Hal yang sama dilakukan dengan penambahan larutan $S_2O_8^{2-}$ sebanyak 5 mL dengan variasi 0, 3000, 6000 dan 12000 mg/L

Uji variasi fotokatalis TiO_2 -bentonit terhadap degradasi *methyl orange*

Larutan *methyl orange* 10 mg/L pH 4 sebanyak 25 mL ditambahkan $S_2O_8^{2-}$ 12000 mg/L sebanyak 5 mL dan fotokatalis TiO_2 -bentonit dengan variasi 13; 25; 50 dan 75 mg. Selanjutnya larutan disinari lampu UV selama 60 menit.

Uji penentuan konsentrasi *methyl orange* sisa

TiO_2 -bentonit dipisahkan dengan cara dekantasi, filtrat diambil sebanyak 5 mL lalu ditambahkan dengan larutan NaOH 0,1 M hingga pH 6 dan diencerkan dengan larutan HCl pH 6 dalam labu takar 25 mL. Selanjutnya absorbansi *methyl orange* ditentukan menggunakan Spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 464 nm.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Impregnasi TiO_2 -bentonit

Dari hasil analisa didapatkan luas permukaan spesifik dari TiO_2 -bentonit adalah 41,747 m^2/g , diameter pori 18,635 Å, dan volume pori total 0,019167 Å, kemampuan dari TiO_2 -bentonit sebagai fotokatalis dalam mengadsorb zat warna *methyl orange* dapat ditingkatkan setelah melalui proses aktivasi dan impregnasi. Proses ini dapat memperbesar permukaan dari TiO_2 -bentonit, seperti disebutkan dalam penelitian Supeno yang melakukan impregnasi pada TiO_2 -bentonit. Dalam penelitiannya dijelaskan bahwa peningkatan basal spacing diikuti peningkatan luas permukaan, peningkatan porositas dan volum total [2, 7].

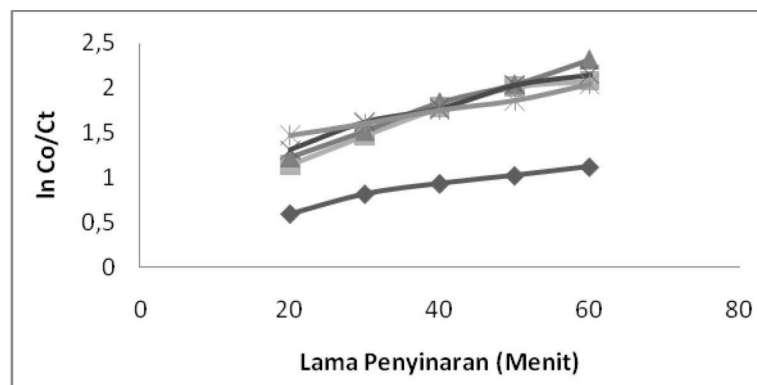
Uji variasi konsentrasi $S_2O_8^{2-}$ dan lama penyinaran terhadap konstanta laju fotodegradasi *methyl orange*

Penentuan konstanta laju pada kurva regresi linier ditunjukkan pada slope, dimana kinetika laju reaksi mengikuti *pseudo* orde satu saat nilai R^2 mendekati 1, sesuai dengan penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Guivarch [8, 9].

Pada Gambar 1 dan pada Tabel 1 dapat dilihat bahwa laju reaksi tertinggi pada konsentrasi 3000 mg/L yaitu sebesar 0,0268 $menit^{-1}$. Semakin tinggi konsentrasi $S_2O_8^{2-}$ akan menambah konstanta laju *methyl orange* hingga konsentrasi $S_2O_8^{2-}$ 3000 mg/L dan konstanta laju menurun pada konsentrasi $S_2O_8^{2-}$ 6000 mg/L dan 12000 mg/L, hal ini disebabkan karena efek dari penggunaan *scavenger electron* seperti disebutkan dalam penelitian Konstantinou bahwa *scavenger electron* pada konsentrasi terlalu tinggi dapat menurunkan aktivitas

fotokatalitik dikarenakan *scavenger electron* teradsorb ke partikel TiO₂ dan memodifikasi permukaan TiO₂ [10].

Pada proses penyinaran dengan sinar UV, pada permukaan fotokatalis TiO₂-bentonit akan terjadi proses eksitasi elektron dari pita valensi menuju pita konduksi dan meninggalkan *hole* pada pita valensi yang selanjutnya akan menghasilkan radikal anion sulfat dan radikal hidroksi (OH*) sebagai radikal pengoksidasi yang dapat mempercepat reaksi degradasi *methyl orange* seperti disebutkan dalam penelitian Konstantinou [11].



Gambar 1. Kurva hubungan $\ln Co/Ct$ terhadap lama penyinaran pada berbagai konsentrasi $S_2O_8^{2-}$

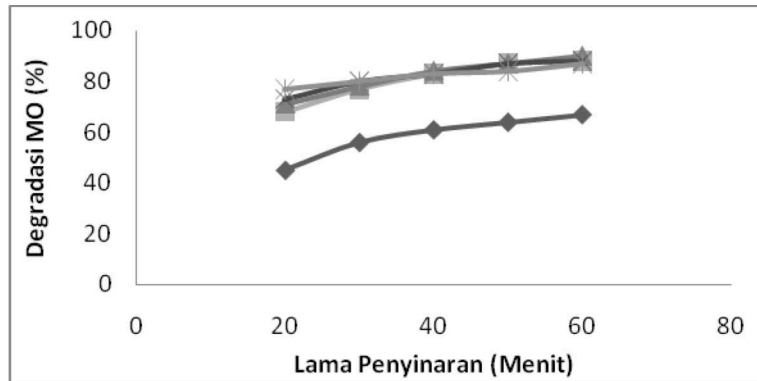
Radikal hidroksil (OH*) dihasilkan saat hole bereaksi dengan H₂O (persamaan 1 dan 2) dan selanjutnya radikal anion persulfat dihasilkan saat persulfat menangkap elektron (e^-_{cb}) (persamaan 3 dan 4) dimana keduanya merupakan oksidator kuat dengan E^0 (SO_4^{*-}) sebesar 2,6 eV dan E^0 (OH*) sebesar 2,59 eV [11].

Tabel 1. Konstanta laju fotodegradasi *methyl orange* dengan variasi konsentrasi $S_2O_8^{2-}$.

Simbol	Konsentrasi $S_2O_8^{2-}$ (mg/L)	Konstanta Laju Reaksi (menit ⁻¹)	R ²
◆	0	0,0125	0,9589
■	1500	0,0241	0,9535
▲	3000	0,0268	0,9951
x	6000	0,0210	0,9782
*	12000	0,0139	0,9947



Uji lama penyinaran terhadap persen degradasi *methyl orange*

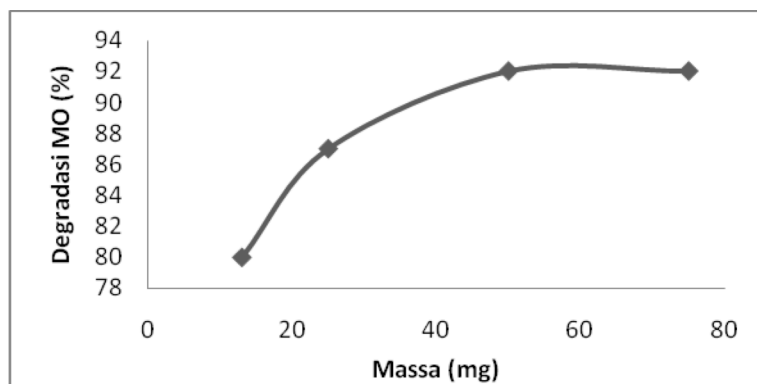


Gambar 2. Kurva persen degradasi *methyl orange* 10 mg/L pH 4 terhadap lama penyinaran dengan fotokatalis TiO₂-bentonit pada berbagai konsentrasi S₂O₈²⁻ ◆ 0; ■ 1.500; ▲ 3.000; x 6.000; dan * 12.000 mg/L

Pada Gambar 2 dapat dilihat hasil uji lama penyinaran terhadap persen degradasi *methyl orange* semakin lama waktu penyinaran akan semakin meningkatkan persentase degradasi *methyl orange*, dikarenakan waktu kontak foton dengan sistem semakin lama sehingga akan menyebabkan tingginya OH radikal yang dihasilkan yang menyebabkan semakin besar laju degradasi *methyl orange* [7].

Dalam percobaan digunakan variasi penyinaran 20 menit, 30 menit, 40 menit, 50 menit dan 60 menit, semakin lama waktu penyinaran maka semakin banyak sinar UV yang mengenai permukaan TiO₂-bentonit sehingga semakin banyak radikal hidroksil (OH*) dan radikal anion persulfat sebagai radikal pengoksidasi yang dihasilkan sehingga mempercepat degradasi *methyl orange* [9, 10].

Pengaruh jumlah fotokatalis TiO₂-bentonit terhadap degradasi *methyl orange*



Gambar 3. Kurva persen degradasi *methyl orange* 10 mg/L pH 4 terhadap jumlah fotokatalis TiO₂-bentonit, S₂O₈²⁻ dan radiasi UV

Pada percobaan uji variasi fotokatalis diperoleh pengaruh rasio fotokatalis semakin banyak jumlah fotokatalis yang ditambahkan akan bertambah pula persentase degradasi zat warna *methyl orange*, penambahan fotokatalis ini memiliki titik jenuh, dapat dilihat pada Gambar 3, pada penambahan jumlah fotokatalis TiO₂-bentonit sebanyak 50 mg dimana persen degradasi tidak lagi bertambah dan sebaliknya semakin menurun ketika fotokatalis yang ditambahkan terlalu banyak sehingga menambah tingkat kekeruhan larutan [9].

KESIMPULAN

Bertambahnya konsentrasi persulfat akan meningkatkan konstanta laju fotodegradasi. Konstanta laju fotodegradasi tertinggi sebesar 0,0268 menit⁻¹ pada konsentrasi persulfat 3000 mg/L. Semakin lama penyinaran dan semakin banyak penambahan fotokatalis TiO₂-bentonit semakin tinggi persentase degradasi *methyl orange*. Degradasi tertinggi didapat pada penambahan 50 mg fotokatalis TiO₂-bentonit dengan lama penyinaran selama 60 menit sebesar 92%.

DAFTAR PUSTAKA

1. Saefudin, A., A. Darmawan, and C. Azmiyawati, Sintesis Lempung Terpillar TiO₂ Menggunakan Surfaktan Dodesilamin, Karakterisasi Dan Aplikasinya Sebagai Fotokatalis Degradasi Zat Warna Indigo Carmine. Metanil Yellow Dan Rhodamin, Kimia Anorganik Jurusan Kimia Universitas Diponegoro Semarang.
2. Supeno, M., et al., 2007, Pengetsaan SiO₂ Bentonit Alam Terpillar Sebagai Katalis Gas Hidrogen Dari Air, *Jurnal Sains kimia*, Vol. 11, No. 1.
3. Peikertova, P., et al., 2011, Raman Study Of Clay / TiO₂ Composites, *Nanocon*.
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*.
5. Slamet, M. Ellyana, and S. Bismo, Modifikasi Zeolit Alam Lampung Dengan Fotokatalis TiO₂ Melalui Metode Sol Gel Dan Aplikasinya Untuk Penyisihan Fenol, Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia, Depok.
6. Aminhar, 2007, Penentuan Densitas Curah Dan Luas Muka Serbuk Uranium Oksida Umpan, *Penelitian EBN*.
7. Dhamayanti, Y., K. Wijaya, and I. Tahir, 2005, Fotodegradasi Zat Warna *Methyl Orange* Menggunakan Fe₂O₃ - Montmorillonit dan Sinar Ultraviolet, *Proseding Seminar Nasional DIES ke 50 FMIPA UGM*.

8. Guivarch, E., et al., 2003, Degradation of azo dyes in water by Electro-Fenton process, *Environ Chem Lett*.
9. Neppolian, B., S.R. Kanel, and H.C. Choi, 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
10. Konstantinou, I.K. and T.A. Albanis, 2003, TiO₂-Assisted Photocatalytic Degradation Of Azo Dyes In Aqueous Solution : Kinetic And Mechanistic Investigations A Review, *Science Direct, Department Of Chemistry, Laboratory Of Environmental Technology, University Of Ioannina, Ioannina*.
11. Qamar, M., M. Saquib, and M. Muneer, 2006, Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of two selected azo dye derivatives, chrysoidine R and acid red 29 (chromotrope 2R), in aqueous suspensions, *Elsevier*.