

STUDI PENGARUH PENAMBAHAN H₂O₂ TERHADAP DEGRADASI METHYL ORANGE MENGGUNAKAN FOTOKATALIS TiO₂-N

Oda Silvia Permatasari, Sri Wardhani* , Darjito

*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 H₂O₂ 30% terhadap degradasi zat warna *methyl orange* 10 mg/L menggunakan fotokatalis TiO₂-N. Sintesis fotokatalis TiO₂-N dilakukan dengan perbandingan mol TiO₂:urea 10:1,5. Karakterisasi fotokatalis dilakukan dengan menggunakan UV *Visible Diffuse Reflectance*, dan *Particle Size Analyzer*. Larutan 25 mL *methyl orange* 10 mg/L ditambahkan 80 mg TiO₂-N dan H₂O₂ 30% 0; 0,25; 0,5; 0,75, 1,0 mL disinari pada kondisi sinar matahari dan sinar UV (352 nm) selama 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, dan 240 menit. Hasil karakterisasi menunjukkan penambahan dopan N menyebabkan peningkatan ukuran partikel dan penurunan *band gap* TiO₂ sebesar 0,014 eV. Hasil penelitian menunjukkan volume penambahan H₂O₂ optimum adalah 0,75 mL dengan peningkatan degradasi dari 69,57 % menjadi 82,76%. Fotodegradasi *methyl orange* meningkat seiring dengan bertambahnya lama penyinaran.

Kata kunci : fotokatalis, matahari, *methyl orange*, TiO₂-N

ABSTRACT

The purpose of this study is to determine the effect of addition of H₂O₂ 30% on methyl orange degradation using photocatalyst TiO₂-N. Synthesis of photocatalyst TiO₂-N are performed with the mole ratio of TiO₂:urea 10:1.5. Photocatalyst characterization by UV *Visible Diffuse Reflectance*, dan *Particle Size Analyzer*. 25 mL methyl orange 10 mg/L was mixed with 80 mg TiO₂-N and H₂O₂ 30% 0; 0,25; 0,5; 0,75; and 1,0 mL irradiated to UV rays and sun light for 0, 30, 60, 90, 120, 150, 180, and 240 minutes. The results showed that addition N increased the particle size of TiO₂ and band gap energy decreased 0,014 eV. The results showed optimum addition H₂O₂ is 0,75 mL with increased degradation from 69,57% to 82,76%. The photodegradation of methyl orange increased with the increase of irradiation time.

Keywords : photocatalyst, sun light, methyl orange, TiO₂-N

PENDAHULUAN

Industri tekstil berkembang sangat pesat di dunia. Limbah zat warna yang dikeluarkan dari industri tersebut banyak mengandung senyawa Azo sekitar 60-70% [1]. Salah satu zat warna yang termasuk senyawa Azo adalah *methyl orange*. *Methyl orange* bersifat toksik dan mutagenik sehingga perlu perhatian besar dalam proses pengolahannya.

Salah satu metode alternatif yang potensial untuk pengolahan limbah zat warna organik secara simultan adalah proses oksidasi tingkat lanjut (*advance oxidation process*) atau yang umum disebut fotodegradasi secara fotokatalitik [2,3]. Fotokatalis yang banyak digunakan dalam proses ini adalah TiO₂. TiO₂ memiliki *band gap* yang cukup besar (3,2 eV) sehingga bila menggunakan matahari kurang efisien karena hanya menggunakan ± 5% dari spektrum

surya[4]. Penambahan dopan N pada TiO₂ dapat menurunkan *band gap energy* sehingga dapat menggunakan aktivitas cahaya tampak pada proses fotokatalitiknya [5,6].

Pada proses fotodegradasi, salah satu yang dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitik adalah dengan penambahan oksidator H₂O₂ sebagai *electron scavenger* yang dapat meningkatkan produksi radikal hidroksil yang aktif mendegradasi senyawa organik [7].

Tulisan ini memaparkan pengaruh penambahan H₂O₂ terhadap degradasi *methyl orange* yang dikatalis dengan fotokatalis TiO₂-N. Selain itu, dipelajari pula pengaruh lama penyinaran terhadap degradasi *methyl orange*.

METODA PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan –bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain TiO₂ (*pharmacy grade*), akua demineralisasi (DM), H₂O₂ 30%, Urea (pa), zat warna *methyl orange* (*Merck*).

Alat-alat yang digunakan antara lain tanur *Furnace 6000 Barnstead Thermolyne*, neraca analitik *Mettler PE 300*, Sonikator *Branson 2210*, instrumen spektrofotometer UV *Visible Genesys 10S*, Spektrofotometer UV *Visible Diffuse Reflectance*, *Particle Size Analyzer* (PSA) cilas 1090 liquid, lampu UV merk Sankyo 10 watt λ 352 nm, dan fotoreaktor ukuran 45 x 40 x 40 cm.

Prosedur

Sintesis Fotokatalis TiO₂-N

0,27 g urea dengan 2,4 g TiO₂ disuspensikan ke dalam 5 mL akua DM. Suspensi disonikasi selama 30 menit. Selanjutnya diuapkan hingga bebas air dan dikalsinasi pada suhu 500°C selama 2 jam, kemudian dihaluskan hingga berbentuk serbuk. Fotokatalis TiO₂-N yang diperoleh dikarakterisasi dengan Spektrofotometer UV *Visible Diffuse Reflectance* dan *Particle Size Analyzer* (PSA).

Pengaruh penambahan H₂O₂ 30% terhadap degradasi *methyl orange*

Larutan *methyl orange* 10 mg/L sebanyak 25 mL ditambahkan fotokatalis TiO₂-N sebanyak 80 mg, selanjutnya ditambahkan masing-masing 0; 0,25; 0,5; 0,75; dan 1,0 mL H₂O₂ 30 %. Penyinaran dilakukan dibawah sinar matahari selama 3 jam pada rentang waktu antara jam 09.00-13.00 WIB. Konsentrasi *methyl orange* sisa degradasi diukur dengan spektrofotometer UV Vis pada panjang gelombang 464,3 nm.

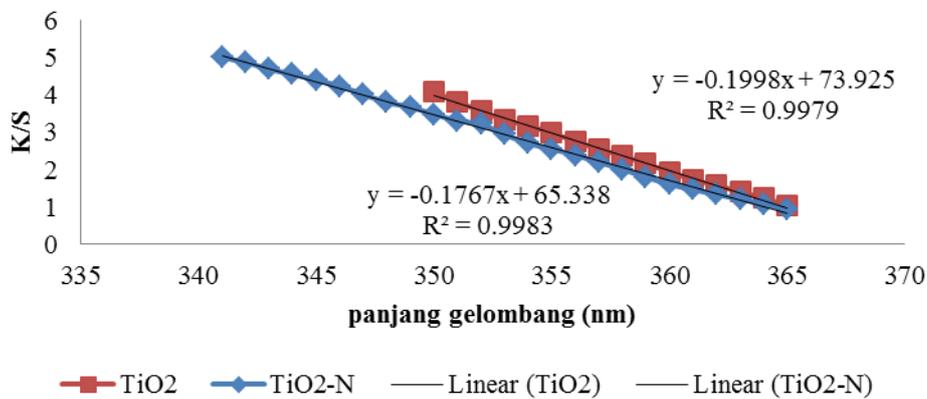
Pengaruh lama penyinaran terhadap degradasi *methyl orange*

Larutan *methyl orange* 10 mg/L sebanyak 25 mL ditambahkan TiO₂-N 10:1,5 sebanyak 80 mg. Uji aktivitas dilakukan pada kondisi gelap dan terang dibawah sinar UV dan sinar matahari dengan variasi waktu penyinaran 30, 60, 90, 120, 150, 180, dan 240 menit. Konsentrasi *methyl orange* sisa degradasi diukur dengan spektrofotometer UV Vis pada panjang gelombang 464,3 nm.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi dengan UV-Vis *Diffuse Reflectance*

Data spektra UV-Vis *Diffuse Reflectance* digunakan untuk menentukan energi *band gap* (E_g) TiO₂ dan TiO₂-N. Data spektra UV-Vis *Diffuse Reflectance* diolah menggunakan persamaan Kubelka-Munk dengan membuat kurva hubungan panjang gelombang dan K/S. Berdasarkan Gambar 1 data UV Vis *Diffuse Reflectance* yang telah diolah dengan persamaan Kubelka-Munk, diperoleh nilai panjang gelombang tepi TiO₂ 370 nm dengan energi *band gap* 3,354 eV. Nilai energi *band gap* TiO₂ hasil sintesis tidak berbeda jauh dengan teoritis yaitu 3,2 eV dengan serapan maksimum pada panjang gelombang 385 nm. Penambahan dopan N terbukti dapat menurunkan energi *gap* menjadi 3,34 eV pada panjang gelombang 371,19.



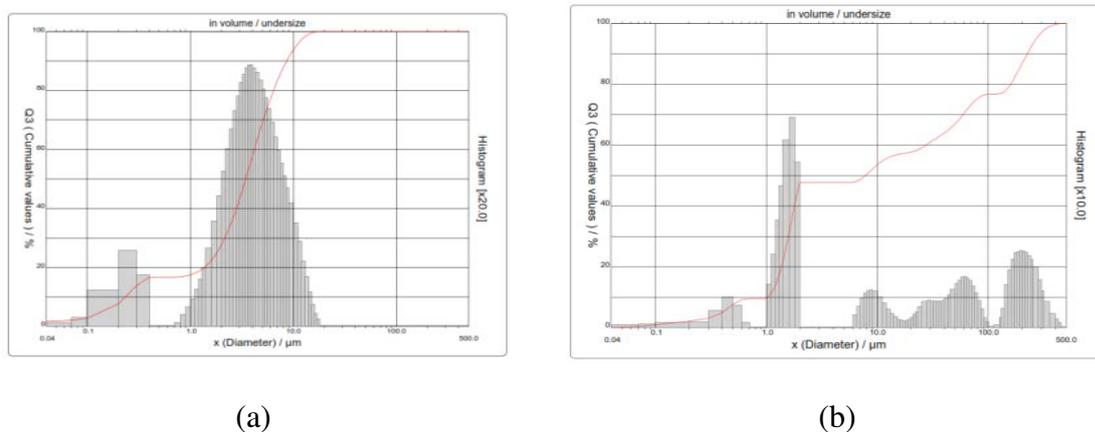
Gambar 1. Kurva hubungan nilai panjang gelombang terhadap K/S

Penurunan *band gap* ini sangat kecil sekali. Hal ini diduga karena hanya bagian kecil O yang tersubstitusi oleh N. Level *mid gap* (N2p) menempati posisi diatas pita valensi (O2p). Penerangan dengan cahaya tampak menghasilkan “hole” pada level *mid gap*. Sedangkan radiasi sinar Uv menghasilkan “hole” pada pita valensi (O2p). Penurunan *band gap* TiO₂ karena dopan N terjadi karena adanya *mixing* orbital N2p dan O2p, yang mana akan

meningkatkan lebar pita valensi dan penurunan *band gap*. Pita valensi dan pita konduksi akan terisolasi oleh *mid gap* yang terbentuk karena dopan N. Akibatnya, absorbansi TiO₂ bergerak kearah *red shift* sehingga terjadi penurunan *band gap* energi [8].

Karakterisasi dengan *Particle Size Analyzer* (PSA)

Penentuan ukuran fotokatalis TiO₂-N serta distribusinya menggunakan PSA. Berdasarkan Gambar 2 penambahan dopan N akan meningkatkan ukuran partikel TiO₂. TiO₂ tanpa dopan memiliki ukuran partikel 0,23-8,61 μm, sedangkan dengan penambahan N ukuran partikel meningkat menjadi 1,03-223,47 μm.

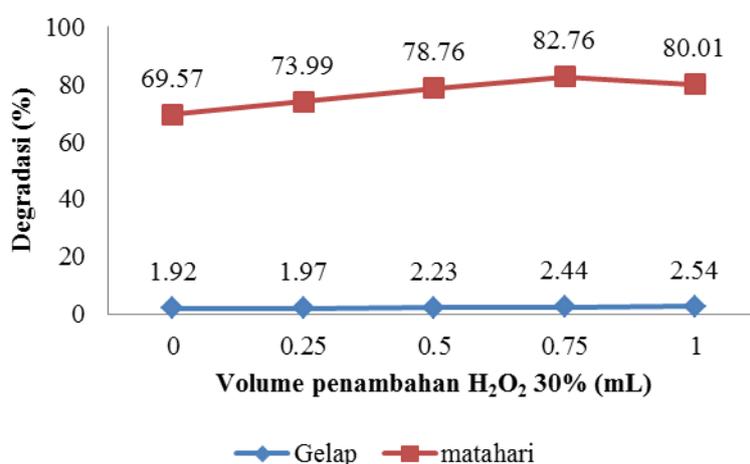


Gambar 2. Distribusi ukuran partikel fotokatalis (a) TiO₂ (b) TiO₂-N

Pengaruh penambahan H₂O₂ 30% terhadap degradasi *methyl orange*

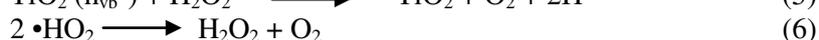
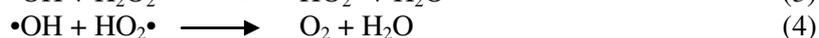
Tujuan penambahan H₂O₂ adalah untuk meningkatkan aktivitas fotokatalitik TiO₂-N. Pada proses fotokatalitik penambahan H₂O₂ berperan dalam meningkatkan radikal hidroksil (•OH). Radikal hidroksil merupakan agen pengoksidasi yang sangat kuat. Radikal •OH dapat terbentuk karena H₂O₂ bertindak sebagai *electron scavenger* yang mengikat elektron pada daerah pita konduksi (C_B) sehingga terjadi pemisahan muatan juga berfungsi membentuk radikal •OH dan reaksi secara fotokimia oleh sinar foton, sehingga radikal yang terbentuk juga dapat menghambat terjadinya rekombinasi. Hal ini dapat ditunjukkan pada persamaan reaksi 1 dan 2.

Berdasarkan Gambar 3 menunjukkan bahwa fotokatalis dengan dan tanpa penambahan H₂O₂ sama-sama tidak bekerja pada kondisi gelap terlihat pada degradasi *methyl orange* yang sangat kecil jika dibandingkan dengan kondisi sinar matahari. Hal ini dikarenakan tidak ada energi foton yang dapat mengeksitasi elektron dari pita konduksi ke pita valensi sehingga tidak ada radikal •OH yang terbentuk.



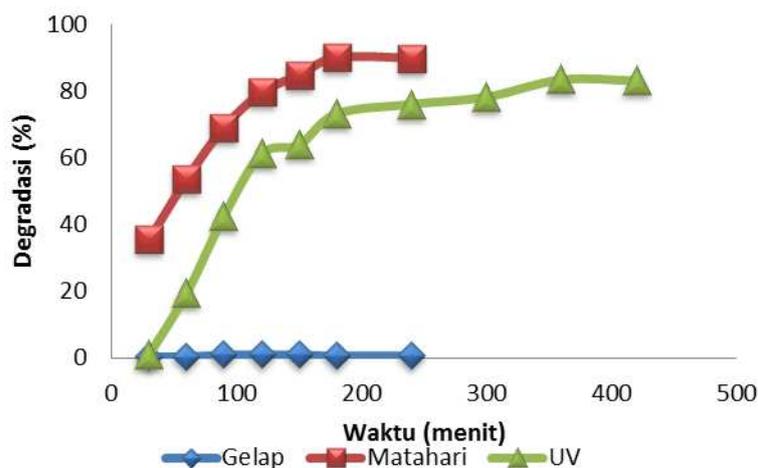
Gambar 3 Pengaruh volume penambahan H₂O₂ 30 % terhadap degradasi *methyl orange* (25 mL *methyl orange* 10 mg/L, pH 7, 80 mg TiO₂-N 10:1,5, 3 jam)

Volume penambahan H₂O₂ 30% optimum adalah 0,75 mL. Pada penambahan 1 mL H₂O₂ terjadi penurunan efektifitas degradasi *methyl orange*. Hal ini dikarenakan semakin banyak H₂O₂ maka akan terbentuk radikal HO₂• yang kurang reaktif dibandingkan radikal •OH (Reaksi 3) dan sebagian membentuk H₂O₂ kembali (reaksi 6). Radikal HO₂• adalah molekul gas yang tidak terlarut, melainkan menempel pada permukaan fotokatalis, sehingga akan menghalangi transfer energi foton [9]. Volume penambahan H₂O₂ 30% paling optimum adalah 0.75 mL dengan peningkatan aktivitas fotokatalitik sebesar 18,96%.



Pengaruh lama penyinaran terhadap degradasi *methyl orange*

Berdasarkan Gambar 4 waktu irradiasi berbanding lurus dengan degradasi *methyl orange*. Pada kondisi sinar matahari dengan waktu irradiasi 30-180 menit terjadi peningkatan degradasi *methyl orange*. Sedangkan pada menit 180-240 cenderung konstan. Berbeda dengan kondisi gelap yang menunjukkan degradasi *methyl orange* sangat kecil karena tidak terjadi proses degradasi.



Gambar 4. Pengaruh lama penyinaran terhadap degradasi *methyl orange* (25 mL *methyl orange* 10 mg/L, pH 7, 80 mg TiO₂-N 10:1,5)

Pada kondisi sinar UV terjadi peningkatan degradasi *methyl orange* hingga menit ke 360 sedangkan pada waktu penyinaran 420 menit cenderung konstan. Hal ini dikarenakan semakin lama penyinaran menyebabkan energi foton yang mengenai katalis semakin besar sehingga radikal •OH yang dihasilkan lebih banyak dan lebih aktif mendegradasi *methyl orange*. Variasi lama penyinaran berbanding lurus dengan degradasi *methyl orange*. Penyinaran optimum 360 menit pada kondisi sinar UV dan 180 menit pada kondisi sinar matahari dengan degradasi berturut-turut 83,49% dan 90,12%.

KESIMPULAN

Dopan N pada TiO₂ menyebabkan peningkatan ukuran partikel dan penurunan *band gap* TiO₂ sebesar 0,014 eV. Penambahan H₂O₂ berpengaruh dalam meningkatkan aktivitas fotokatalitik pada penambahan optimum 0,75 mL dalam 25 mL *methyl orange* 10 mg/L dengan peningkatan dari 69,57% menjadi 82,76% pada kondisi sinar matahari. Variasi lama penyinaran berbanding lurus dengan degradasi *methyl orange*. Penyinaran optimum 360 menit pada kondisi sinar UV dan 180 menit pada kondisi sinar matahari dengan degradasi berturut-turut 83,49% dan 90,12%.

DAFTAR PUSTAKA

1. Christina, P.M., Mu'nisatun, Saptaji, R., dan Marjanto, D., 2007, Studi Pendahuluan Mengenai Degradasi Zat Warna Azo (*Methyl Orange*) dalam Pelarut Air Menggunakan Mesin Berkas Elektron 350 kV/10 mA, *JFN*, Vol.1, No.1

2. Khataee, A., Marandizadeh, H., Vahid, B., dan Zarei, M., 2013, Combination of Photocatalytic and Photoelectron-Fenton/Citrate Processes for Dye Degradation Using Immobilized N-doped TiO₂ Nanoparticles and a Cathode with Carbon Nanotubes: Central Composite Design Optimization, *Chemical Engineering and Processing* 73, 103-110
3. Devi, L.G., Khumar, S.G., Reddy K.M., Munikrishnappa, C., 2009, Photo Degradation of Methyl Orange an Azo Dye by Advanced Fenton Process Using Zero Valent Metallic Iron: Influence of Various Reaction Parameters and Its Degradation Mechanism, *Journal of Hazardous Materials* 164, 459-467
4. Du, J., Zhao, G., Shi, Y., S., Haoyang, Li, Y., Zhu, G., Mao, Y., Sa, R., Wang, W., 2013, A Facile Method for Synthesis of N-Doped TiO₂ Nanooctahedra, Nanoparticles, and Nanospheres and Enhanced Photocatalytic Activity, *Applied surface science* 273, 278-286
5. Cabrera, R.Q., Vazquez, C.S., Dar, J.A., Parkin, I.P., 2014, Critical Influence of Surface Nitrogen Species on The Activity of N-Doped TiO₂ Thin-Films During Photodegradation of Stearic Acid Under UV Light Irradiation, *Applied Catalyst B: Environmental* 160-161
6. Riyani, K., Setyaningtyas, T., Dwiasih, D.W., 2012, Pengolahan Limbah Cair Batik Menggunakan Fotokatalis TiO₂-Dopan-N Dengan Bantuan Sinar Matahari, *Valensi* Vol.2 No.5
7. Akpan, U.G dan Hameed, B.H., 2009, Parameters Affecting Danthe Photocatalytic Degradation of Dyes Using TiO₂-Based Photocatalysts: A Review, *Journal Of Hazardous Materials* 170, 520-529
8. Li, G., Yu, J.C, Zhang, D., Hu, X., Lau, W.M., 2009, A Mesoporous TiO_{2-x}N_x Photocatalyst Prepared by Sonication Pretreatment and in Situ Pyrolysis, *Separation and Purification Technology* 67, 152-157
9. Palupi, E., 2006, Degradasi Methylene Blue dengan Metode Fotoelektrokatalisis menggunakan Film TiO₂, Skripsi, Departemen Fisika FMIPA, IPB, Bogor