

Pengaruh Konsentrasi SO_4^{2-} dan pH terhadap Degradasi *Congo Red* Menggunakan Fotokatalis N-TiO₂

Widyo Utomo ✉, Woro Sumarni, Sigit Priatmoko

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang
Gedung D6 Kampus Sekaran Gunungpati Telp. (024)8508112 Semarang 50229

Info Artikel

Diterima Pebruari 2018

Disetujui April 2018

Dipublikasikan Mei 2018

Keywords:

degradasi
congo red
fotokatalis N-TiO₂
ion sulfat (SO_4^{2-})

Abstrak

Congo Red merupakan salah satu zat warna yang terdapat pada limbah industri tekstil. Metode untuk menurunkan kadar *Congo Red* pada limbah cair adalah dengan metode fotodegradasi menggunakan fotokatalis TiO₂. TiO₂ memiliki energi gap yang besar, oleh karena hal tersebut TiO₂ dimodifikasi dengan cara mendoping Nitrogen ke dalamnya guna menurunkan energi gap tersebut. N-TiO₂ dibuat dengan metode Sol-Gel dari prekursor TiIPP, kemudian ditambah Urea ke dalamnya sebagai dopan N. Karakteristik katalis dianalisis menggunakan X-ray diffraction, FTIR, dan SEM-EDX. Efektivitas fotodegradasi dilihat dari konsentrasi *Congo Red* setelah didegradasi pada variasi waktu kontak, penambahan ion sulfat (SO_4^{2-}) dan pH larutan *Congo Red*. N-TiO₂ efektif digunakan untuk fotodegradasi *Congo Red* pada waktu kontak 45 menit. Kemampuan fotokatalis N-TiO₂ dalam mendegradasi *Congo Red* juga dapat ditingkatkan dengan penambahan anion sulfat. Semakin bertambahnya konsentrasi sulfat hingga 5000 mg/L dapat meningkatkan persentase degradasi hingga 79,75%. Pada pH asam kinerja fotokatalis N-TiO₂ untuk mendegradasi *Congo Red* meningkat. Pada pH 5 dapat meningkatkan persentase deegradasi hingga 73,85%.

Abstract

Congo Red is one type of dye was contained in textile industry waste. One method to reduce the concentration of *Congo Red* in waste water is by photodegradation method using TiO₂ semiconductor catalyst. TiO₂ has a large energy gap, therefore TiO₂ can be modified by injecting nitrogen into it to decrease the gap's energy. N-TiO₂ was prepared by Sol-Gel method come from TiIPP precursor, then Urea was added to it as dopant N. Characteristics of catalyst were analyzed using XRD, FTIR, and SEM-EDX. The effectiveness of photodegradation is seen from *Congo Red* concentrations after degradation at variety of contact time, sulfate ions (SO_4^{2-}) addition and pH of *Congo Red* solution. N-TiO₂ is effectively used for *Congo Red* photodegradation at 45 minutes of contact time. The ability of N-TiO₂ photocatalysts to degrade *Congo Red* can be enhanced by sulfate anion addition. Increasing sulfate concentration up to 5000 mg/L can increase degradation percentage up to 79.75%. At acidic pH the performance of N-TiO₂ photocatalysts to degrade *Congo Red* may increase. At pH 5 can increase the percentage of degradation up to 73.85%.

© 2018 Universitas Negeri Semarang

✉ Alamat korespondensi:
Gedung D6 Lantai 2 Kampus Sekaran, Gunungpati, Semarang 50229
E-mail: widytm@gmail.com

p-ISSN 2252-6951
e-ISSN 2502-6844

Pendahuluan

Industri tekstil merupakan salah satu jenis industri yang berkembang pesat di Indonesia. Namun sisi lain, perkembangan pesat dari industri ini juga di iringi oleh pencemaran lingkungan yang semakin meningkat. Zat warna yang digunakan dalam industri tekstil ada beberapa macam, salah satunya adalah *Congo Red* yang akan digunakan dalam penelitian ini. Salah satu metode untuk menurunkan kadar *Congo Red* pada limbah cair industri tekstil adalah dengan menggunakan fotokatalis Titanium dioksida (TiO_2). Namun, energi celah pita dari TiO_2 cukup besar yaitu 3,2 eV sehingga membutuhkan sumber energi dari lampu UV. Sinar matahari kurang efisien untuk metode ini karena spektrum sinar matahari hanya mengandung fraksi UV sekitar 5%. Agar penggunaan energi matahari dapat efektif, maka perlu dilakukan usaha untuk memperkecil energi celah pita tersebut dengan cara memodifikasi permukaan TiO_2 .

Modifikasi TiO_2 melalui metode doping dilakukan dengan cara menyisipkan dopan pada struktur TiO_2 yang terbentuk dari awal. Pada penelitian ini digunakan nitrogen dari urea ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) sebagai dopan untuk menghasilkan N- TiO_2 . Urea merupakan sumber nitrogen yang keberadaannya sangat mudah diperoleh serta relatif murah. Beberapa faktor yang mempengaruhi fotokatalisis diantaranya yaitu adanya oksidator anion anorganik. Anion anorganik tersebut ada yang mampu meningkatkan degradasi limbah zat warna namun juga ada yang menghambat. Ion sulfat (SO_4^{2-}) merupakan salah satu yang mampu meningkatkan efektivitas degradasi fotokatalitik zat warna karena dapat teradsorpsi ke permukaan TiO_2 sehingga bereaksi dengan *hole* dan menghasilkan $\text{SO}_4^{\bullet-}$ yang mempunyai potensial reduksi sebesar 2,6 eV.

Pada penelitian sebelumnya (Pundisari, 2013) diteliti tentang degradasi *Methyl Orange* dengan penambahan ion SO_4^{2-} , akan tetapi dalam penelitian tersebut menggunakan fotokatalis TiO_2 -zeolit. Hasilnya, konsentrasi ion SO_4^{2-} menunjukkan pengaruh terhadap konstanta laju degradasi *Methyl Orange*. Sedangkan pada penelitian yang dilakukan Prameswari (2013) menyatakan bahwa proses dekolonisasi larutan zat warna *Congo Red* terjadi secara optimal pada pH 5.

Berdasarkan latar belakang di atas, maka dilakukan penelitian tentang pemanfaatan TiO_2 terdoping Nitrogen sebagai fotokatalisator untuk mendegradasi zat warna *Congo Red*. Penelitian ini juga mengkaji tentang pengaruh konsentrasi ion SO_4^{2-} dan pengaruh pH terhadap degradasi *Congo Red*.

Metode

Bahan yang digunakan adalah: Titanium (IV) Isopropoksida/ TiIPP, etanol, urea, natrium sulfat, HCl, NaOH, dan zat warna *Congo Red* dengan *grade pro analyst* buatan *Merck*. Alat yang digunakan: stirrer *Ika Ceramag*, furnace *Barnstead Thermolyn 1400*, oven *Memmert 854 schwabach*, neraca analitik OHAUS *analytical balance PA214*, spektrofotometer UV-Vis *1240 Shimadzu*, X-Ray Diffraction (XRD) *Rigaku Miniflex 600*, *Fourier Transform Infra Red (FT-IR) Shimadzu Instrument Spectrum One 8400S*, *Phenom Pro X Desktop Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX)*, lampu Xenon 8000K.

Sintesis N- TiO_2 menggunakan metode Sol-Gel dilakukan mencampurkan 95 mL etanol dan 14 mL titanium isopropoksida kemudian ditambah 5 mL aquadenim distirer selama 30 menit. Kemudian ditambah campuran 1 mL asam nitrat dengan 0,0767 g urea diaduk kembali selama 2 jam, didiamkan hingga terbentuk gel. Gel kemudian dikeringkan dalam oven pada temperatur 100°C. Hasil dikalsinasi menggunakan furnace. N- TiO_2 hasil sintesis kemudian dikarakterisasi dengan XRD, FT-IR dan SEM-EDX.

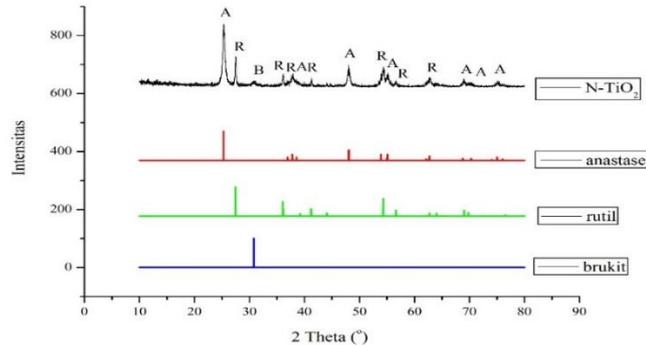
Penentuan waktu optimum dilakukan dengan menambahkan 0,1 g fotokatalis N- TiO_2 pada larutan *Congo Red* 20 ppm 20 mL. Larutan disinari lampu Xenon selama 15 menit. Suspensi disaring, filtrat diukur dengan spektrofotometer UV-Vis. Hal yang sama dilakukan pada lama penyinaran 30, 45, 60, 75 dan 90 menit. Penentuan pengaruh penambahan anion sulfat dilakukan dengan mencampur larutan *Congo Red* 20 ppm 20 mL, 0,1 g fotokatalis N- TiO_2 dan 5 mL larutan anion sulfat 1000 mg/L. Larutan disinari lampu Xenon. Suspensi disaring, filtrat diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis. Hal yang sama dilakukan pada penambahan 5 mL larutan anion sulfat dengan konsentrasi 2000, 3000, 4000, dan 5000 mg/L (Pundisari, 2013). Penentuan pH optimum dilakukan dengan mencampur larutan *Congo Red* 20 mL pH 5 dengan 0,1 g fotokatalis N- TiO_2 . Larutan disinari lampu Xenon, filtrat diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis. Hal yang sama dilakukan pada kondisi pH 6, 7, 8 dan 9. Untuk keadaan basa dilakukan penambahan NaOH.

Hasil dan Pembahasan

Pembuatan katalis N- TiO_2 dimulai dengan pembuatan sol dari senyawa prekursor, lalu mengubahnya menjadi gel, dan kemudian dihilangkan pelarutnya. Gel akan mulai terbentuk ketika molekul-molekul prekursor berpolimerisasi membentuk rantai-rantai yang saling berikatan silang pada titik tertentu menjadi makro molekul hingga pelarut terjebak didalamnya (Lestari, 2009). Spesies prekursor yang digunakan dalam penelitian ini adalah TiIPP (Titanium (IV) tetraisopropoksida) yang kemudian dihidrolisis dan dipolimerisasi dengan larutan prekursor N dari urea sebagai dopan nitrogen, dimana diharapkan nitrogen

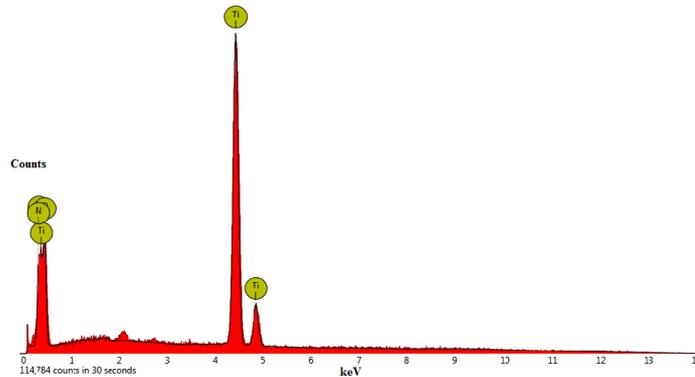
yang ada akan dapat menggantikan beberapa posisi atom oksigen pada TiO_2 . Doping yang dilakukan bertujuan untuk menurunkan energi celah dari semikonduktor TiO_2 . Selanjutnya dari sol yang terbentuk dikalsinasi pada temperatur 400°C . Temperatur tersebut dipilih karena merupakan temperatur pembentukan fase anatas (Nurjanna, 2008).

Hasil pengukuran XRD untuk katalis N-TiO_2 menunjukkan adanya 15 buah puncak difraksi dengan intensitas yang relatif tinggi terletak pada sudut $2\theta = 25,3904$ dengan nilai $d\text{-spacing} = 3,50802$ yang merupakan ciri khas sudut difraksi dari kristal Anastas dan sudut difraksi $2\theta = 27,5857$ dengan nilai $d\text{-spacing} = 3,2451$ yang merupakan ciri khas dari kristal Rutil. Pada hasil karakterisasi XRD katalis N-TiO_2 juga ditemukan satu puncak kecil yang mengindikasikan terbentuknya kristal Brukit yang dapat dilihat dari puncak $2\theta = 30,9405$ dengan nilai $d\text{-spacing} = 2,89024$.



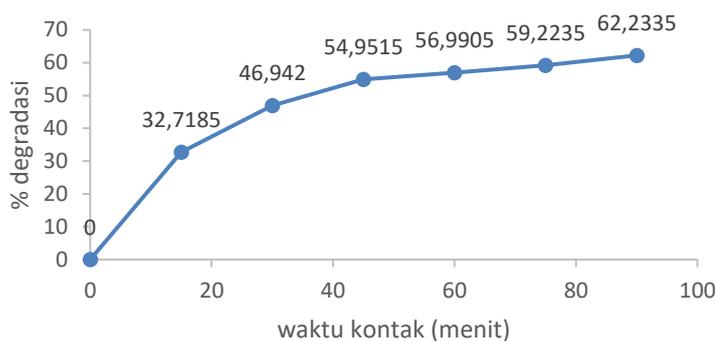
Gambar 1. Perbandingan difraktogram XRD katalis N-TiO_2 dengan JCPDS (*Joint Commite on Powder Diffraction Standards*) kristal *Anatas*, *Rutil*, dan *Brukit*

Dari keseluruhan data difraktogram dapat disimpulkan bahwa katalis N-TiO_2 hasil sintesis merupakan kristal dengan struktur campuran fasa *Anatas*, *Rutil*, dan *Brukit* dengan fraksi kristalnya untuk *Anatas* sebesar 71,41%, *Rutil* 23,46% dan *Brukit* 5,12%. Dari puncak difraktogram yang diperoleh dan dengan bantuan persamaan *Scherrer* maka dapat dihitung dan diprediksi ukuran kristalnya, yaitu 22,398 nm. Hasil karakterisasi EDX menunjukkan kandungan unsur yang terdapat pada permukaan katalis N-TiO_2 . Sumbu x merupakan energi dari tiap unsur, sedangkan sumbu y merupakan intensitasnya.



Gambar 2. Hasil analisa komposisi penyusun katalis N-TiO_2

Dari spektra tersebut dapat dikonfirmasi adanya puncak N_{Ka} pada 0,392 KeV sebagai indikasi keberadaan elemen nitrogen pada N-TiO_2 hasil sintesis, yang menandakan keberhasilan doping unsur nitrogen ke dalam matrik N-TiO_2 . Gambar 3. menunjukkan bahwa degradasi zat warna *Congo Red* meningkat seiring dengan bertambahnya waktu kontak. Pada awal reaksi yaitu pada waktu kontak 15 menit, zat warna *Congo Red* mengalami penurunan konsentrasi hingga 32,71%.



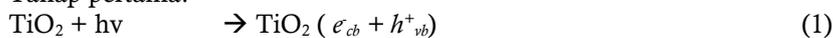
Gambar 3. Kurva hubungan antara waktu kontak (menit) dengan persentase zat warna *Congo Red* yang terdegradasi

Kondisi penurunan konsentrasi *Congo Red* secara tajam ini dikarenakan pada menit-menit awal kemampuan fotokatalitik katalis N-TiO₂ masih baik sehingga dapat dengan cepat mendegradasi zat warna. Pada waktu kontak 30 menit dan 45 menit persen degradasi *Congo Red* juga mengalami kenaikan yaitu sebesar 46,94% dan 54,95%. Meskipun mengalami kenaikan tetapi pada kedua variasi waktu tersebut persentase degradasi tidak sebesar yang terjadi seperti pada saat waktu awal reaksi 15 menit, hal ini dikarenakan situs aktif pada permukaan katalis N-TiO₂ mulai tertutup oleh senyawa lain yang terlibat dalam reaksi ataupun senyawa hasil yang terbentuk pada proses degradasi.

Waktu 45 menit ditetapkan sebagai waktu kontak optimum karena kenaikan persentase degradasi dari menit 45 hingga menit 90 cenderung konstan. Selain itu waktu 45 menit ditetapkan sebagai waktu optimum karena struktur dari zat warna *Congo Red* yang mudah didegradasi sehingga apabila diradiasi dalam waktu yang relatif lama maka akan membuat hasil yang diperoleh pada aplikasi variasi selanjutnya tidak terlalu berbeda nyata (Riswiyanto, 2010).

Penambahan anion sulfat pada proses fotodegradasi zat warna *Congo Red* menggunakan katalis N-TiO₂ terbukti dapat meningkatkan efektifitas degradasi dengan terserapnya SO₄²⁻ ke permukaan katalis N-TiO₂ yang kemudian bereaksi dengan *hole* dan menghasilkan OH• yang dapat mendegradasi zat warna *Congo Red* (Pundisari, 2013). Tahapan-tahapan reaksinya adalah sebagai berikut:

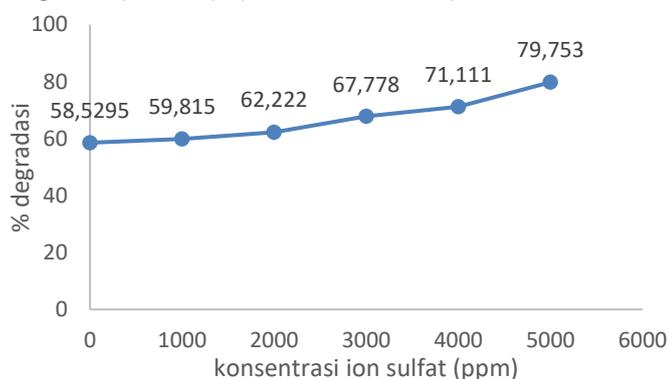
Tahap pertama:



Tahap kedua:



Hole (h_{vb}^+) pada pita valensi yang terbentuk pada tahapan pertama kemudian bereaksi dengan ion SO₄²⁻ (reaksi 2) sehingga menghasilkan radikal anion sulfat (SO₄^{•-}) dengan nilai E° = 2,6 eV. Nilai E° radikal anion sulfat ini mendekati nilai E° dari OH• yaitu sebesar 2,59 eV yang merupakan oksidator kuat, sehingga SO₄^{•-} dapat mendegradasi *Congo Red* (reaksi 3). (Ramadhana, 2013).

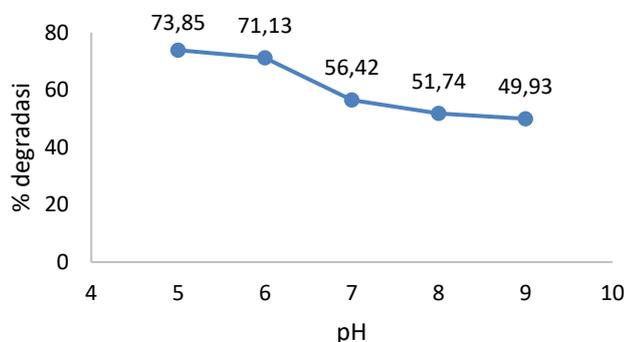


Gambar 4. Kurva hubungan antara penambahan ion sulfat dengan persentase degradasi *Congo Red*

Berdasarkan grafik pada Gambar 4. terjadi kenaikan persentase degradasi *Congo Red* seiring dengan semakin banyaknya penambahan ion sulfat. Persentase degradasi *Congo Red* tertinggi terjadi pada kondisi penambahan ion sulfat sebanyak 5000 mg/L yaitu sebesar 79,75%, sehingga hanya menyisakan 4,0494 ppm *Congo Red* dari konsentrasi awal sebesar 20 ppm. Hal ini sesuai dengan penelitian sebelumnya yang

mengatakan bahwa dengan banyaknya radikal anion sulfat ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) dan radikal hidroksil (OH^{\bullet}) yang terbentuk maka senyawa zat warna yang terdegradasi juga akan semakin banyak (Barka, 2008).

pH larutan adalah salah satu faktor yang mempengaruhi kinerja fotokatalis N-TiO₂ dalam mendegradasi zat warna. Perbedaan kereaktifan pada kondisi asam, netral dan basa juga disebabkan oleh keberadaan N-TiO₂ sebagai katalis, dimana terjadi kontak langsung antara zat warna *Congo Red* dengan katalis N-TiO₂ (Wang *et al.*, 2005).



Gambar 5. Kurva hubungan antara pH larutan dengan persentase zat warna *Congo Red* yang terdegradasi

Pada Gambar 5 Dapat dilihat bahwa reaksi degradasi zat warna *Congo Red* cenderung meningkat pada kondisi asam. Peningkatan persen degradasi secara tajam terjadi pada pH 6 dimana persen degradasinya mencapai 71,13%. Peningkatan persentase degradasi *Congo Red* dalam kondisi asam ini terjadi karena semakin banyak jumlah ion H^+ yang bereaksi dengan O_2 akan meningkatkan jumlah H_2O_2 . Akibat meningkatnya jumlah H_2O_2 maka semakin banyak OH^{\bullet} yang dihasilkan. Banyaknya OH^{\bullet} yang terbentuk akan meningkatkan jumlah radikal hidroksil yang berperan dalam mendegradasi *Congo Red* (Safni *et al.*, 2007).

Selain itu, pada kondisi asam N-TiO₂ akan membentuk muatan positif pada permukaannya dengan adanya gugus TiOH_2^+ sehingga semakin banyak *Congo Red* yang mampu terserap pada permukaan N-TiO₂ dan bereaksi dengan radikal bebas (Park *et al.*, 2005). Pada suasana basa persentase degradasi *Congo Red* cenderung mengalami sedikit penurunan. Kondisi seperti ini dikarenakan pada suasana basa katalis akan membentuk muatan negatif pada permukaan dengan adanya gugus TiO^- , sehingga ion *Congo Red* tidak mudah diserap pada permukaan N-TiO₂ dan sulit didegradasi oleh radikal bebas (Okitsu *et al.*, 2005).

Simpulan

N-TiO₂ dapat digunakan untuk mendegradasi senyawa *Congo Red* dengan metode fotokatalitik yang dibuktikan dengan hilangnya warna merah pada larutan tersebut. Waktu optimum untuk dapat mendegradasi zat warna *Congo Red* adalah 45 menit. Kemampuan fotokatalis N-TiO₂ dalam mendegradasi *Congo Red* dapat ditingkatkan dengan penambahan anion sulfat. Semakin bertambahnya konsentrasi sulfat hingga 5000 mg/L dapat meningkatkan persentase degradasi hingga 79,75%. Kemampuan fotokatalis N-TiO₂ dalam mendegradasi *Congo Red* dapat meningkat dalam suasana asam. Pada pH 5 dapat meningkatkan persentase degradasi hingga 73,85%

Daftar Pustaka

- Barka, N., Assabane, A., Nounah, A., Dussaud, J., Ichou, Y.A., 2008, Photocatalytic Degradation of Methyl Orange with Immobilized TiO₂ Nanoparticles: Effect of pH and Some Inorganic Anions. *Phy. Chem. News*, 41 (2008): 85-88
- Lestari, D.N. 2009. Studi Preparasi dan Karakterisasi N-Doped TiO₂ dengan Metode Sol-Gel Menggunakan Prekursor Titanium Iso-Propoksida (TTIP) dan Diethylamine (DEA). *Skripsi*. Jakarta: FMIPA UI
- Nurjanna, S. Degradasi Congored Secara Fotokatalitik Menggunakan Lapisan Tipis TiO₂ yang Diimobilisasi dengan Metode Sol-Gel pada Dinding Bagian Dalam Kolom Tabung Gelas. *Tesis*. Jakarta: Program Pasca Sarjana FMIPA UI
- Okitsu, K., Iwasaki, K., Yobiko, Y., Bandow, H., Nishimura, R., & Maeda, Y., 2005, Sonochemical Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution: a New Heterogeneous Kinetics Model Taking Into Account the Local Concentration of OH Radicals and Azo Dyes, *J. Ultrasonic Sonochemistry*, 12 (4): 255-262

- Park, H. & Choi, W., 2005, Photocatalytic Reactivities of Nafion-Coated TiO₂ for the Degradation Charged Organic Compounds under UV or Visible Light, *J. Phys. Chem. B.*, 109(23): 11667-11674
- Prameswari, T. 2013. Sintesis Membran Kitosan-Silika Abu Sekam Padi untuk Dekolorisasi Zat Warna *Congo Red*. *Tugas Akhir II*. Semarang: FMIPA UNNES
- Pundisari, S.S., Wardhani, S. & Purwonugroho, D. 2013. Pengaruh Konsentrasi Ion Sulfat (SO₄²⁻) terhadap Degradasi Zat Warna Methyl Orange Menggunakan Fotokatalis TiO₂-Zeolit. *Kimia Student Journal*, 1(2): 236-242
- Ramadhana, A.K.K., Wardhani, S., Purwonugroho, D. 2013. Fotodegradasi Zat Warna *Methyl Orange* Menggunakan TiO₂-Zeolit dengan Penambahan Ion Persulfat. *Kimia. Student Journal*, 1(2): 168-174
- Riswiyanto, S. & Bakri, R. 2010. Degradasi Fotokatalitik Zat Warna *Direct Yellow* dan *Direct Violet* dengan Katalis TiO₂/AgI - Sinar UV. *J. Val*, 2(1): 319-324
- Safni, M., Zulfarman, & Sakai, T. 2007. Degradasi Zat Warna *Naphtol Blue Black* Secara Sonolisis dan Fotolisis dengan Penambahan TiO₂-Anatase. *J. Ris. Kim.*, 1(1): 43-49
- Wang, J., Guo, B., Zhang, X., Zhang, Z., Han, J., Wu, J., 2005. Sonocatalytic Degradation of Methyl Orange in the Presence of TiO₂ Catalysts and Catalytic Activity Comparison of Rutile and Anatase. *J Ultrasonics Sonochemistry*, 12(5): 331-337