

Penentuan Kondisi Optimum Reaktor Fotokatalitik TiO₂/PEG Untuk Mendegradasi Zat Warna *Methanil Yellow*

Fitriani Indah Permai¹, Hardeli², Desy Kurniawati³

Jurusan Kimia, Universitas Negeri Padang, Indonesia

¹findahpermai@yahoo.com, ²hardelil@yahoo.com, ³desy_kimiaunp22@yahoo.com

Abstrak - Telah dilakukan penelitian tentang penentuan kondisi optimum reaktor fotokatalitik TiO₂/PEG untuk mendegradasi zat warna *methanil yellow*. *Methanil yellow* yang terdegradasi diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kondisi optimum reaktor fotokatalitik TiO₂/PEG untuk mendegradasi zat warna *methanil yellow* dengan konsentrasi awal 20 ppm dicapai pada laju alir 95mL/s dan lama penyinaran 5 jam. Pada kondisi ini diperoleh persentase degradasi sebesar 49,35%. Hasil identifikasi GC dari *methanil yellow* sebelum degradasi terdapat dua puncak kromatogram yaitu pada waktu retensi 10,95 dan 12,58, sedangkan hasil identifikasi untuk produk degradasi pada kondisi optimum lebih banyak puncak yang terbentuk. Hasil identifikasi MS sebelum degradasi menunjukkan bahwa pada waktu retensi 10,95 menit diperoleh spectrum dengan puncak fragmentasi sebesar 375 yang merupakan berat molekul dari senyawa *methanil yellow*, sedangkan untuk produk degradasi, pada waktu retensi 9,21 menit diperoleh spectrum dengan puncak fragmentasi lebih kecil yaitu 284. Berdasarkan hasil identifikasi dari GC-MS tersebut dapat disimpulkan bahwa *methanil yellow* telah mengalami degradasi. Hasil karakterisasi dengan XRD menunjukkan bahwa Kristal TiO₂ yang telah dimodifikasi dengan penambahan PEG merupakan campuran *anatase* dan *rutile*, dan dari perhitungan menggunakan persamaan scherrer didapatkan ukuran kristalnya sebesar 20,97 nm.

Kata Kunci - TiO₂, fotokatalitik, PEG, degradasi, *methanil yellow*, laju alir, lama penyinaran

I. PENDAHULUAN

Teknologi fotokatalisis merupakan ilmu yang cukup berkembang saat sekarang ini. Fotokatalisis memiliki beberapa keuntungan dibandingkan dengan proses oksidasi kimia tradisional atau proses biologi. Fotokatalisis mampu mendegradasi berbagai macam senyawa kimia, seperti berbagai zat warna tekstil yang bersifat toksik karena sifatnya tidak spesifik. Fotokatalisis sangat kuat, sehingga mampu mencapai mineralisasi yang sempurna berupa karbon dioksida dan air. Fotokatalisis bebas dari racun organik dan dapat diterapkan pada medium cair maupun gas. Fotokatalisis juga memiliki potensi untuk memanfaatkan sinar matahari sebagai pengganti lampu UV.

Fotokatalisis menggunakan semikonduktor sebagai fotokatalisnya. Diantara sekian banyak semikonduktor, TiO₂ memiliki aktivitas fotokatalitik yang tinggi, stabil, tidak beracun, dan secara komersial mudah didapatkan dan diproduksi dalam jumlah besar adalah TiO₂. Pada proses fotokatalitik, ketika semikonduktor TiO₂ mengadsorpsi sinar UV ($\leq \lambda 380\text{nm}$) yang mempunyai energi sama atau lebih besar dari energi celah pita (3 – 3,2 eV) maka akan terjadi pemisahan muatan atau fotoeksitasi dalam molekul TiO₂. Elektron (e⁻) akan tereksitasi ke pita konduksi meninggalkan lubang positif (h⁺) pada pita valensi. Lubang positif yang terbentuk berinteraksi dengan air atau ion OH⁻ menghasilkan

radikal hidroksil (•OH). Radikal hidroksil ini merupakan spesies yang sangat reaktif menyerang molekul-molekul organik dan dapat mendegradasinya menjadi CO₂ dan H₂O dan ion-ion halida jika molekul organik mengandung halogen.^[1]

Aktivitas fotokatalis dari katalis film TiO₂ bergantung pada struktur kristal yang terbentuk serta porositas yang baik. Namun katalis dalam bentuk film memiliki keterbatasan pada luas permukaannya yang kecil, sehingga menurunkan aktivitas dari katalis tersebut. Usaha untuk mengatasi kekurangan ini adalah dengan mengembangkan katalis film TiO₂ dengan penambahan aditif polimer pada katalis seperti *polyethylene glycol* (PEG). Penambahan PEG dapat membentuk sekaligus mengontrol ukuran dan struktur pori dari partikel TiO₂.^[2]

Pada penelitian ini akan dipaparkan penggunaan fotokatalis TiO₂/PEG untuk mendegradasi zat warna *methanil yellow*. *Methanil yellow* adalah salah satu zat warna tekstil yang merupakan senyawa kimia azo aromatik, berbentuk serbuk berwarna kuning, yang bersifat racun dan karsinogenik.^[3] Senyawa *methanil yellow* dapat mengalami degradasi secara alami oleh adanya cahaya matahari, namun reaksi ini berlangsung relatif lambat, karena intensitas cahaya UV yang sampai ke permukaan bumi relatif rendah, sehingga akumulasinya ke lingkungan lebih cepat dari pada proses degradasinya.

Usaha untuk mengatasi kelemahan ini adalah dengan mengembangkan sebuah sistem reaktor fotokatalitik mengalir. Reaktor fotokatalitik ini terdiri dari kolom gelas yang telah dilapisi oleh TiO_2/PEG yang diharapkan dapat mengatasi keterbatasan kemampuan penetrasi foton pada permukaan katalis dan keterbatasan transfer massa, sehingga dapat digunakan untuk keperluan degradasi zat warna *methanil yellow*.^[4] Selain itu, keuntungan dari reaktor fotokatalitik adalah proses pengolahannya tidak membutuhkan tempat yang luas, relatif cepat, dan memiliki efektifitas dan efisiensi yang tinggi dalam degradasi senyawa organik.

Dalam degradasi zat warna *methanil yellow* pada reaktor fotokatalitik dipengaruhi oleh konsentrasi awal, volume awal, jumlah kolom gelas, laju alir, jumlah pelapisan TiO_2/PEG , dan lama penyinaran. Pada penelitian yang dilakukan oleh Slamet, dkk. (2007) degradasi senyawa organik seperti fenol dengan metode fotokatalisis menggunakan reaktor annular UV-C diperoleh kondisi optimum laju alir 11,26 mL/s. Laju alir yang semakin besar maka proses degradasi semakin besar,^[5] tetapi apabila laju alir sangat besar maka waktu kontak katalis dengan *methanil yellow* juga semakin berkurang sehingga yang terdegradasi sedikit dan waktu yang dibutuhkan untuk proses mendegradasi semakin lama. Lama penyinaran berpengaruh pada proses pendegradasian dimana semakin lama penyinaran bagian sisi katalis TiO_2/PEG yang kontak dengan sampel semakin lama, radikal hidroksil yang dihasilkan semakin banyak sehingga proses pendegradasian semakin optimal.

II. METODE PENELITIAN

A. Alat dan Bahan

Alat yang digunakan dalam penelitian adalah reaktor yang terdiri dari kerangka reaktor yang dibuat dari besi dan kayu, 11 kolom gelas dengan panjang ± 60 cm dan diameter ± 2 cm, reservoir dengan kapasitas 10 liter, *handy pump*, selang karet, *magnetic hot plate stirrer*, oven, peralatan gelas, neraca analitik, Spektrofotometer UV-Vis, XRD, GC-MS QP 2010 Plus Shimadzu.

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah zat warna *methanil yellow*, TiO_2 Degusa P-25, Methanol p.a, PEG BM 2000, Larutan H_2SO_4 pekat, K_2CrO_4 2M, dan Aquades.

B. Prosedur Penelitian

1. Pembuatan reaktor fotokatalitik TiO_2/PEG .

Reaktor fotokatalitik dibuat dengan cara menyusun seri 11 kolom gelas yang berukuran ± 60 cm dan diameter 2 cm yang telah dilapisi sol TiO_2/PEG dengan menggunakan selang karet transparan. Susunan kolom gelas ini dihubungkan dengan reservoir berkapasitas 10 L yang dilengkapi pompa sirkulasi. Reaktor ini diletakkan di luar ruangan agar terkena cahaya matahari.

2. Proses degradasi *methanil yellow*

Larutan *methanil yellow* 20 ppm sebanyak 10 L disirkulasi pada reaktor fotokatalitik TiO_2/PEG dan disinari cahaya matahari selama 1, 2, 3, 4, 5, 6 jam dengan variasi laju alir 80 mL/s; 95 mL/s; 110 mL/s; 125 mL/s dan 140 mL/s. Kemudian larutan *methanil yellow* tersebut diambil sebanyak 10mL

untuk setiap variasi dan diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis dan larutan sampel *methanil yellow* pada kondisi optimum diidentifikasi dengan GC-MS.

3. Karakterisasi hasil immobilisasi TiO_2/PEG dengan XRD

Karakterisasi dengan XRD dilakukan untuk mengetahui struktur kristal dari serbuk katalis TiO_2/PEG dengan mengetahui *peak-peak* sampel dan membandingkan dengan *peak-peak* standar. Karakterisasi dilakukan di UIN Syarif Hidayatullah Jakarta dengan menggunakan alat Philips PW 1710 yang dilengkapi dengan *channel control* PW 1390. Analisis dilakukan dengan menggunakan X-Ray $\text{Cu K}\alpha$, tegangan 40 kV, arus 30 mA dan jangkauan sudut difraksi $2\theta = 20^\circ - 100^\circ$ dengan kecepatan pengamatan $2,4^\circ/\text{menit}$. Katalis serbuk dibuat dengan metoda sol-gel tetapi tidak dilapiskan pada kolom gelas untuk membentuk film melainkan dikeringkan hingga menjadi serbuk. Campuran katalis dibuat sama seperti pada pembuatan katalis film, lalu dipanaskan di atas pemanas pada suhu $75-80^\circ\text{C}$ sambil diaduk dengan magnetik stirer hingga mulai membentuk pasta. Pasta lalu dikeringkan pada oven hingga kering selama 2 jam pada suhu 120°C . Setelah kering padatan digerus hingga menjadi serbuk lalu dimasukkan ke dalam furnace dan dikalsinasi pada suhu 450° secara bertahap.

4. Identifikasi dengan GC-MS

Identifikasi dengan GC-MS dilakukan dengan menggunakan alat GC-MS QP 2010 Plus Shimadzu. Identifikasi dilakukan terhadap larutan *methanil yellow* yang telah didegradasi dengan reaktor fotokatalitik pada kondisi optimum. Kolom yang digunakan adalah kolom kapiler dengan fasa diamnya terdiri dari 5% fenil dan 95% dimetil-polisiloksan yang bersifat non polar. Kromatografi gas diatur dengan suhu injektor 250°C dan suhu detektor ionisasi nyala 280°C . Suhu kolom mula-mula diatur 40°C (selama 10 menit) dinaikkan $10^\circ\text{C}/\text{menit}$ sampai 280°C selanjutnya ditahan selama 20 menit. Kondisi spektrometri massa dengan metode EI (Electron Impact Ionization) diatur dengan suhu 250°C , suhu transfer *line* 275°C , vakum 30-50 torr, energi elektron 70 eV dan arus emisi 250 A.

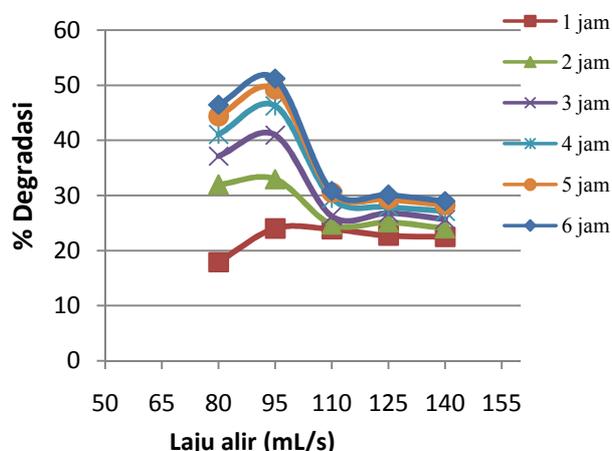
III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengukuran spektrum serapan *methanil yellow* dalam pelarut air memperlihatkan puncakserapan maksimum pada panjang gelombang 436 nm.

A. Pengaruh Laju Alir

Pengaruh laju alir terhadap proses degradasi *methanil yellow* terlihat dari perubahan konsentrasi larutan pada masing-masing variasi laju alir 80mL/s, 95mL/s, 110mL/s, 125mL/s, 140mL/s. Hubungan antara persentase degradasi terhadap laju alir pada setiap variasi lama penyinaran ditunjukkan oleh Gambar 1. Grafik pada Gambar 1 memperlihatkan bahwa persentase degradasi cenderung

meningkat dari laju alir 80mL/s sampai 95mL/s. Akan tetapi, pada laju alir 110mL/s sampai 140mL/s terjadi penurunan persentase degradasi.

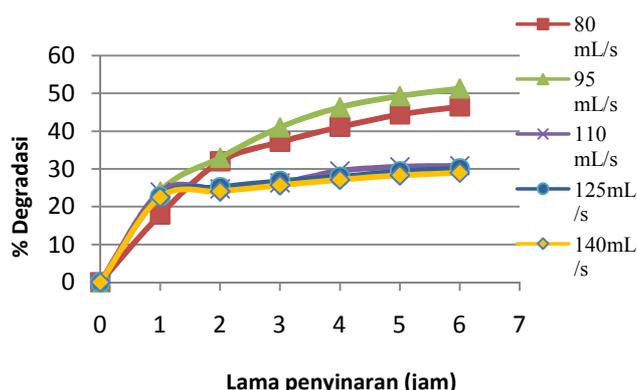


Gambar 1. Grafik hubungan laju alir terhadap persentase degradasi *methanil yellow* pada berbagai variasi lama penyinaran.

Berdasarkan grafik dapat dilihat laju alir 95mL/s menjadi titik balik atau kondisi optimum bagi aktivitas katalitik TiO₂/PEG ini dengan persentase degradasi tertinggi 49.35%. Kondisi ini dapat diartikan dengan laju alir yang semakin besar maka proses degradasi semakin besar^[5], tetapi apabila laju alir sangat besar maka waktu kontak katalis dengan *methanil yellow* juga semakin berkurang sehingga yang terdegradasi sedikit dan waktu yang dibutuhkan untuk proses mendegradasi semakin lama.

B. Pengaruh Lama Penyinaran

Pengaruh lama penyinaran terhadap persentase degradasi ditunjukkan oleh grafik pada Gambar 2. Pada grafik, persentase degradasi terlihat semakin meningkat seiring dengan bertambahnya lama penyinaran. Hal ini dikarenakan semakin lama penyinaran maka semakin lama pula waktu kontak antara foton dengan katalis sehingga semakin banyak elektron dan *hole* yang tergenerasi. Akibatnya, radikal [•]OH yang dihasilkan juga semakin banyak. Radikal [•]OH ini kemudian menyerang molekul *methanil yellow* dan mendegradasinya menjadi senyawa yang lebih sederhana.



Gambar 2. Grafik hubungan persentase degradasi *methanil yellow* terhadap lama penyinaran pada berbagai variasi laju alir

Persentase degradasi paling besar diperoleh pada lama penyinaran selama 6 jam pada setiap laju alir. Akan tetapi, antara jam ke-5 sampai jam ke-6 persentase degradasi tidak berubah secara signifikan. Gambar 2 menunjukkan bahwa pada laju alir 95 mL/s, proses degradasi berlangsung paling baik. Pada jam pertama, sebanyak 24.07% *methanil yellow* telah terdegradasi. Persentase degradasi yang cukup besar ini disebabkan konsentrasi *methanil yellow* dalam larutan masih tinggi sehingga masih banyak molekul yang dapat diserang oleh radikal [•]OH serta berinteraksi dengan situs aktif katalis dan menghalangi rekombinasi elektron-*hole*. Sementara pada jam ke-2 sampai ke-6, kenaikan persentase degradasi tiap jamnya mengalami penurunan disebabkan semakin berkurangnya konsentrasi *methanil yellow* karena telah terdegradasi. Selisih persentase degradasi tiap jamnya berturut-turut dari jam ke-1 sampai ke-6 adalah 24.07%, 8.91%, 8.06%, 5.31%, 3% dan 1.95%.

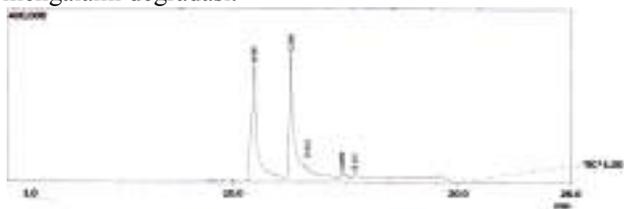
Menurut hasil penelitian Slamet dkk., kenaikan persentase degradasi yang kecil disebabkan oleh sedikitnya jumlah elektron yang mencapai permukaan katalis. Hal ini dapat dipahami sebagai akibat sedikitnya konsentrasi *methanil yellow* yang tersisa sehingga keterbatasan proses transfer massa pada reaktor fotokatalitik film membatasi interaksi molekul dengan situs aktif katalis maupun radikal [•]OH.^[5]

Kenaikan persentase degradasi yang sangat kecil pada jam ke-6 menandakan tidak terjadi perubahan konsentrasi *methanil yellow* yang signifikan. Hal ini diperkirakan karena telah banyak molekul *methanil yellow* yang terdegradasi sehingga penambahan lama penyinaran tidak berpengaruh secara signifikan terhadap kenaikan persentase degradasi. Oleh karena itu, dapat disimpulkan bahwa lama penyinaran optimum adalah selama 5 jam.

C. Identifikasi dengan GC-MS

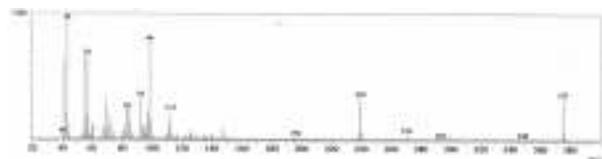
Identifikasi larutan *Methanil yellow* murni dilakukan untuk melihat bagaimana keadaan awal *methanil yellow* sebelum proses degradasi. Hasil GC ditunjukkan pada Gambar 3. Berdasarkan kromatogram Gambar 12, terlihat ada dua puncak terlihat jelas yaitu pada RT= 10,95 dan RT= 12,58

menit. Hal ini dikarenakan senyawa *methanil yellow* belum mengalami degradasi.



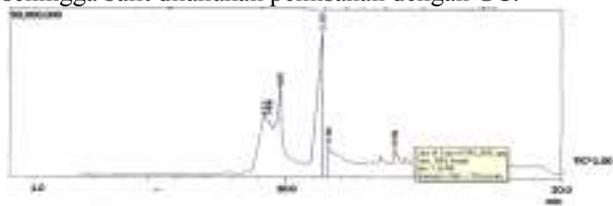
Gambar 3. Kromatogram *Methanil Yellow* sebelum degradasi

Berdasarkan hasil MS, puncak-puncak yang terelusi pada waktu retensi (RT) 11,0 menit teridentifikasi merupakan senyawa dengan m/z sebesar 375 seperti ditunjukkan pada Gambar 4. Dapat diketahui yang teridentifikasi adalah senyawa *methanil yellow* dengan berat molekul total 375,38 g/mol.



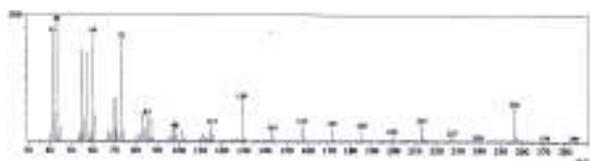
Gambar 4. Spektrum Massa dengan RT = 10,95 menit.

Identifikasi dengan GC-MS juga dilakukan untuk mengonfirmasi adanya produk degradasi *methanil yellow* yang terbentuk setelah proses degradasi. Dari hasil identifikasi dengan GC-MS diperoleh bentuk kromatogram seperti ditunjukkan pada Gambar 5. Pada Gambar 5 terlihat banyak puncak yang saling tumpang tindih yang menandakan bahwa produk degradasi tidak terpisah dengan baik. Hal ini dikarenakan larutan uji yang telah mengalami proses fotokatalisis mengandung bermacam-macam produk degradasi sehingga sulit dilakukan pemisahan dengan GC.



Gambar 5. Kromatogram *Methanil Yellow* setelah degradasi

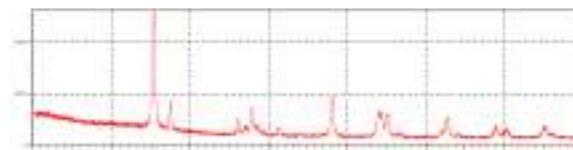
Berdasarkan hasil MS, puncak-puncak yang terelusi pada waktu retensi (RT)= 9,21 menit teridentifikasi merupakan senyawa dengan m/z sebesar 284 seperti ditunjukkan pada Gambar 6. Penurunan berat molekul ini menandakan *methanil yellow* telah mengalami degradasi.



Gambar 6. Spektrum Massa Produk Degradasi dengan RT = 9,21 menit

D. Karakterisasi Kristal TiO₂ dengan XRD

Karakterisasi dengan XRD dilakukan untuk mendapatkan informasi struktur Kristal TiO₂ yang digunakan. Sampel yang dikarakterisasi dengan XRD adalah pasta TiO₂/PEG yang telah dikalsinasi pada suhu 450°C yang kemudian digerus menjadi serbuk kembali. Hasil karakterisasi XRD berupa pola difraksi (difraktogram) yang terdiri dari puncak-puncak karakterisasi TiO₂ yang telah dimodifikasi dengan penambahan PEG, dapat dilihat pada Gambar 7.



Gambar 7. Pola XRD Sampel TiO₂ yang telah dimodifikasi dengan penambahan PEG

Pada Gambar 7 terlihat adanya puncak-puncak yang dapat memberikan informasi identitas dari bentuk Kristal *anatase* dan *rutile*. Puncak yang tajam pada gambar menginformasikan bahwa lapisan TiO₂ terdiri dari kristal *anatase*. Namun puncak-puncak yang diperoleh juga dapat menginformasikan bentuk kristal *rutile*. Bentuk kristal TiO₂ dapat diketahui dengan membandingkan nilai 2θ atau d (Å) hasil pengukuran dengan kartu interpretasi data *anatase* dan *rutile*.

Pola difraktogram yang diperoleh juga dapat digunakan untuk menentukan ukuran Kristal (crystallite size) TiO₂ yang telah dimodifikasi dengan penambahan PEG berdasarkan nilai FWHM (full width at half-maximum) pada berbagai puncak dengan menggunakan persamaan Scherrer, $D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$

Dengan D adalah ukuran kristal, λ=0,154 nm adalah panjang gelombang sinar-X, β adalah nilai FWHM masing-masing puncak karakteristik, θ adalah sudut difraksi dan k=0,94 adalah sebuah konstanta. Hasil perhitungan masing-masing puncak diperoleh ukuran Kristal TiO₂ yaitu 20,9753 nm.

IV. KESIMPULAN DAN SARAN

A. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan didapatkan beberapa kesimpulan:

1. Laju alir berpengaruh terhadap proses degradasi *methanil yellow*. Laju alir optimum reaktor fotokatalitik TiO₂/PEG untuk mendegradasi zat warna *methanil yellow* dengan konsentrasi awal 20 ppm adalah 95 mL/s.
2. Semakin lama penyinaran maka hasil degradasi semakin baik. Akan tetapi, setelah mencapai waktu tertentu hasil degradasi cenderung konstan. Lama penyinaran optimum reaktor fotokatalitik TiO₂/PEG untuk mendegradasi zat

warna *methanil yellow* dengan konsentrasi awal 20 ppm adalah 5 jam.

3. Dari hasil karakterisasi Kristal $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ dengan menggunakan XRD diperoleh jenis Kristal TiO_2 adalah jenis anatase dan rutil dengan ukuran Kristal 20,97nm.

B. Saran

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, disarankan agar konsentrasi larutan sampel *methanil yellow* diturunkan, supaya terdegradasi mendekati 100%. Kemudian juga disarankan agar dilakukan uji toksisitas atau uji instrumentasi yang lebih lengkap untuk mengetahui produk yang terbentuk setelah proses degradasi, apakah produk tersebut masih bersifat toksik atau telah aman, sehingga dapat dipertimbangkan untuk aplikasi dalam industri

V. KEPUSTAKAAN

- [1]. Linsebigler, et al.1995 *Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principle, Mechanisms, and Selected Results*. Surfaces Science Center, Departemen Of Chemistry, University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pennsylvania 15260. Chem. Rev. 1995, 95, 735-758.
- [2]. Perdana, Febie Angelia, dkk. 2011. *Sintesis Nano Partikel Fe_3O_4 Dengan Template PEG-1000 Dan Karakterisasi Sifat Magnetiknya*. Jurusan Fisika, Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Padjajaran, Jurnal Material Dan Energi. Vol. 01, (2011) 1-6
- [3]. Safni, dkk. 2007. *Degradasi Zat Warna Methanil Yellow Secara Sonolisis dan Fotolisis dengan Penambahan TiO_2 Anstase*. Jurusan Kimia FMIPA Universitas Andalas Padang, Kampus Unand Limau Manis, Padang 25163. Vol. 11, No. 1, Hal: 47-51.
- [4]. Hardeli dan Andromeda. 2009. *Aplikasi Fotokatalitik TiO_2 untuk Degradasi Asam lemak*. "Laporan Penelitian".UNP.
- [5]. Slamet, dkk. 2007. *Pengolahan Limbah Cr(IV) Dan Fenol Dengan Fotokatalis serbuk Dan CuO/TiO_2* . IPTEK, The Journal for Technology and Science, Vol. 19, No. 4, November 2008.