

**PENENTUAN KONDISI OPTIMUM PROSES DEGRADASI  
METHANIL YELLOW PADA REAKTOR  
FOTOKATALITIK TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>**

**SKRIPSI**

*Sebagai salah satu persyaratan memperoleh gelar sarjana sains*



Oleh:

**IRENE PRATICIA IRWAN**

**02058/2008**

**JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS NEGERI PADANG  
2012**

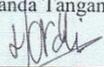
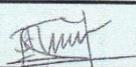
PENGESAHAN

Dinyatakan lulus setelah dipertahankan di depan Tim Penguji Skripsi  
Program Studi Kimia Jurusan Kimia  
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Universitas Negeri Padang

Judul : Penentuan Kondisi Optimum Proses Degradasi  
Methanil Yellow Pada Reaktor Fotokatalitik  
TiO<sub>2</sub>/ SiO<sub>2</sub>  
Nama : Irene Praticia Irwan  
NIM/BP : 02058/ 2008  
Program Studi : Kimia  
Jurusan : Kimia  
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Padang, Agustus 2012

Tim Penguji

	Nama	Tanda Tangan
1. Ketua	: Dr. Hardeli, M.Si	
2. Sekretaris	: Harry Sanjaya S.Si, M.Si	
3. Anggota	: Drs. Bahrizal, M.Si	
4. Anggota	: Yerimadesi, S.Pd, M.Si	

## **SURAT PERNYATAAN**

Dengan ini saya menyatakan bahwa skripsi ini benar-benar karya saya sendiri. Sepanjang pengetahuan saya tidak terdapat karya atau pendapat yang ditulis atau diterbitkan orang lain kecuali sebagai acuan atau kutipan dengan mengikuti tata penulisan karya ilmiah yang lazim.

Padang, Agustus 2012

Yang menyatakan,

Irene Praticia Irwan

## ABSTRAK

### **Irene Praticia Irwan, 2012 : Penentuan Kondisi Optimum Proses Degradasi *Methanil Yellow* Pada Reaktor Fotokatalitik TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>**

Reaktor fotokatalitik TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> merupakan sebuah alat yang digunakan untuk mendegradasi polutan organik. Pada penelitian ini peneliti memanfaatkan reaktor fotokatalitik TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> untuk mendegradasi zat warna *methanil yellow* 20 ppm. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan jumlah kolom gelas yang digunakan dan lama penyinaran optimum reaktor fotokatalitik TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> untuk mendegradasi zat warna *methanil yellow*. Penelitian ini menggunakan rancangan acak lengkap dengan 2 faktor. Faktor pertama adalah jumlah kolom gelas yang digunakan yaitu 3, 5, 7, 9, dan 11 kolom. Sedangkan Faktor kedua adalah lama penyinaran yaitu 1, 2, 3, 4, 5, 6, jam. Dalam penelitian ini, digunakan TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 dengan penambahan SiO<sub>2</sub> yang bertujuan untuk memperkecil ukuran pori dan memperluas permukaan katalis sehingga mengoptimalkan aktifitas film fotokatalis TiO<sub>2</sub>. Zat warna *Methanil yellow* yang terdegradasi diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis dan produk degradasi yang terbentuk pada kondisi optimum diidentifikasi menggunakan GC-MS. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kondisi optimum dicapai pada saat kolom gelas yang digunakan yaitu sebanyak 9 kolom gelas, dan lama penyinaran selama 4 jam. Pada kondisi ini diperoleh persentase degradasi sebesar 12.63 %. Identifikasi dengan GC-MS *Methanil yellow* setelah didegradasi, pada terlihat banyak puncak yang saling tumpang tindih yang menandakan *methanil yellow* telah mengalami degradasi. Pada MS terlihat senyawa yang teridentifikasi memiliki ion molekul dengan  $m/z = 375$  dan setelah di degradasi, teridentifikasi ion molekul dengan  $m/z = 284$ . Hasil karakterisasi dengan XRD menunjukkan bahwa Kristal TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> merupakan campuran *anatase* dan *rutile*, dan dari perhitungan didapatkan ukuran kristalnya sebesar 19,1 nm.

Kata Kunci : TiO<sub>2</sub>, fotokatalitik, SiO<sub>2</sub>, degradasi, *methanil yellow*, kolom gelas, lama penyinaran.

## KATA PENGANTAR



Puji syukur kepada Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan karunianya kepada penulis sehingga dapat menyelesaikan skripsi yang berjudul *“Penentuan Kondisi Optimum Proses Degradasi Methanil Yellow Pada Reaktor Fotokatalitik TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>”*.

Seluruh kegiatan ini tidak terlepas dari dukungan berbagai pihak yang telah memberikan dorongan, bantuan moril serta bimbingan. Oleh karena itu, penulis ingin menyampaikan terima kasih kepada:

1. Bapak Dr. Hardeli, M.Si selaku dosen pembimbing I dan pembimbing akademis.
2. Bapak Hary Sanjaya, S.Si M.Si selaku dosen pembimbing II
3. Bapak Drs. Bahrizal, M.Si., dan ibu Yerimadesi, S.Pd, M.Si., selaku Dosen Penguji.
4. Ibu Dra. Andromeda, M.Si., selaku Ketua Jurusan Kimia.
5. Bapak Dr. Budhi Oktavia, M.Si., selaku Ketua Program Studi Kimia.
6. Bapak/Ibu Staf Pengajar dan Laboran Jurusan Kimia Universitas Negeri Padang.
7. Rekan-rekan mahasiswa Jurusan Kimia FMIPA UNP serta semua pihak yang telah membantu baik secara langsung maupun tidak langsung.

Dengan bantuan semua pihak skripsi ini akhirnya dapat diselesaikan, semoga segala bantuan, dorongan dan pengorbanan yang telah diberikan menjadi amal ibadah dan dibalas oleh Allah SWT, Amin. Akhirnya penulis

mengharapkan kritik dan saran dari semua pihak yang bersifat membangun demi tercapainya kesempurnaan skripsi ini.

Padang, Agustus 2012

Penulis

## DAFTAR ISI

ABSTRAK .....	i
KATA PENGANTAR .....	ii
DAFTAR ISI.....	iv
DAFTAR TABEL.....	vi
DAFTAR GAMBAR .....	vii
DAFTAR LAMPIRAN.....	viii
BAB I. PENDAHULUAN .....	1
1.1. Latar Belakang.....	1
1.2. Identifikasi Masalah.....	5
1.3. Pembatasan Masalah.....	5
1.4. Perumusan Masalah .....	6
1.5. Asumsi .....	6
1.6. Pertanyaan Penelitian.....	6
1.7. Tujuan Penelitian .....	7
1.8. Manfaat Penelitian .....	7
BAB II. KERANGKA TEORITIS.....	8
2.1. Tinjauan Pustaka.....	8
2.2. Penelitian Yang Relevan.....	32
2.3. Kerangka Operasional .....	33

BAB III. METODE PENELITIAN.....	35
3.1. Jenis Penelitian .....	35
3.2. Waktu dan Tempat Penelitian.....	35
3.3. Objek Penelitian.....	35
3.4. Variabel dan Data .....	35
3.5. Desain Penelitian .....	36
3.6. Alat dan Bahan .....	37
3.7. Prosedur Penelitian .....	38
3.8. Teknik Analisis Data .....	43
BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN .....	44
4.1. Pengukuran dengan Spektrofotometer UV-Vis.....	44
4.2. Pengaruh Jumlah kolom Gelas .....	50
4.3. Pengaruh Lama Penyinaran .....	52
4.4. Kondisi Optimum .....	54
4.5. Identifikasi dengan GC-MS.....	55
4.5. Karakterisasi TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> dengan XRD.....	58
BAB V. PENUTUP.....	61
5.1. Kesimpulan.....	61
5.1. Saran .....	61
DAFTAR PUSTAKA .....	62
LAMPIRAN.....	65

## DAFTAR TABEL

Tabel:

1. Desain penelitian Degradasi <i>methanil yellow</i> .....	37
2. Data konsentrasi Sisa <i>methanil yellow</i> (ppm) pada kolom gelas terhadap lama penyinaran.....	46
3. Data konsentrasi <i>methanil yellow</i> yang terdegradasi (ppm) pada jumlah kolom gelas terhadap lama penyinaran.....	48
4. Data persentase degradasi <i>methanil yellow</i> pada jumlah kolom gelas terhadap lama penyinaran.....	49
5. Nilai $d$ (A) dari hasil pengukuran dan kartu interpretasi data kristal sintesis TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	59

## DAFTAR GAMBAR

Gambar:

1. Aplikasi dari fotokatalis TiO <sub>2</sub> .....	9
2. Posisi energi celah pita beberapa semikonduktor dalam larutan pH 1...13	
3. Skema proses fotoeksitasi dan deeksitasi.....	15
4. Skema reaktor fotokatalitik.....	17
5. Struktur kimia zat warna <i>methanil yellow</i> .....	18
6. Mekanisme degradasi <i>methanil yellow</i> .....	21
7. Difraksi sinar X.....	27
8. GC-MS (Gas Chromatography – Mass Spectrometry).....	29
9. Kurva Standar <i>Methanil Yellow</i> .....	44
10. Grafik Hubungan Persentase Degradasi <i>methanil yellow</i> terhadap Jumlah Kolom Gelas pada berbagai variasi lama penyinaran.....	50
11. Grafik hubungan persentase degradasi <i>methanil yellow</i> terhadap lama penyinaran pada berbagai variasi kolom gelas.....	52
12. Grafik hubungan jumlah kolom gelas terhadap persentase degradasi <i>methanil yellow</i> pada lama penyinaran 4 Jam.....	54
13. Kromatogram <i>methanil yellow</i> sebelum degradasi.....	55
14. Spektrum Massa <i>Methanil yellow</i> RT = 10,7 menit.....	56
15. Kromatogram <i>methanil yellow</i> setelah degradasi.....	57
16. Spektrum Massa Produk Degradasi dengan RT = 9.9 menit.....	58
17. Pola XRD Sampel TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	58

## DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran:

1. Pensterilan kolom Gelas.....	65
2. Preparasi Sol SiO <sub>2</sub> .....	66
3. Preparasi sol TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	67
4. Immobilisasi katalis TiO <sub>2</sub> / SiO <sub>2</sub> .....	68
5. Pembuatan reaktor fotokatalitik.....	69
6. Pembuatan larutan sampel <i>methanil yellow</i> .....	70
7. Proses degradasi larutan sampel <i>methanil yellow</i> .....	71
8. Preparasi kristal katalis untuk karakterisasi XRD.....	72
9. Identifikasi Senyawa dengan GC-MS.....	73
10. Absorbansi larutan standar <i>methanil yellow</i> .....	74
11. Data pengukuran absorbansi <i>methanil yellow</i> setiap variasi jumlah kolom.....	75
12. Data analisis GC-MS <i>methanil yellow</i> setelah degradasi.....	80
13. Data analisis GC-MS <i>methanil yellow</i> sebelum degradasi.....	83
14. Data hasil pengukuran XRD dan perhitungan ukuran kristal TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> .....	86

# **BAB I**

## **PENDAHULUAN**

### **1.1 Latar Belakang**

Fotokatalis merupakan gabungan dari fotokimia dan katalis. Unsur cahaya dan katalis sangat diperlukan untuk mempercepat transformasi kimia. Pada proses ini digunakan katalis yang memiliki kemampuan untuk menyerap foton, dan umumnya dimiliki oleh bahan semikonduktor (Linsebigler, et. Al., 1995). Beberapa jenis bahan semikonduktor yang dapat dipakai untuk proses fotokatalisis dari kelompok oksida misalnya:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ , atau  $\text{SnO}_2$ , sedangkan dari kelompok sulfida adalah  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{FeS}$ , dan lain-lain (Slamet, dkk. 2003).

Diantara sekian banyak jenis semikonduktor, hingga saat ini serbuk  $\text{TiO}_2$  (terutama dalam bentuk kristal anatase) memiliki aktivitas fotokatalitik yang tinggi, stabil dan tidak beracun. Secara komersial serbuk  $\text{TiO}_2$  juga mudah didapat, diproduksi dalam jumlah besar, dan banyak digunakan untuk proses fotokatalitik (Mufidatul,2010).

Proses fotokatalitik dapat dilakukan dengan mengembangkan sebuah reaktor fotokatalitik mengalir dengan semikonduktor  $\text{TiO}_2$  yang dilapiskan pada bagian dalam kolom gelas, yang diharapkan dapat mengatasi keterbatasan kemampuan penetrasi foton pada permukaan katalis dan keterbatasan transfer massa (Hardeli,2009). Penggunaan katalis semikonduktor  $\text{TiO}_2$  sudah banyak

digunakan dalam proses fotokatalitik, diantaranya untuk *anti fogging*, *uv blocking*, *superhydrophilicity* dan lainnya.

Pada proses fotokatalitik, ketika semikonduktor  $\text{TiO}_2$  mengadsorpsi sinar UV ( $\leq \lambda 380\text{nm}$ ) yang mempunyai energi sama atau lebih besar dari energi celah pitaanya (3 – 3,2 eV) maka akan terjadi pemisahan muatan atau fotoeksitasi dalam molekul  $\text{TiO}_2$ . Elektron ( $e^-$ ) akan tereksitasi ke pita konduksi meninggalkan lubang positif ( $h^+$ ) pada pita valensi. Lubang positif yang terbentuk berinteraksi dengan air atau ion  $\text{OH}^-$  menghasilkan radikal hidroksil ( $\bullet\text{OH}$ ). Radikal hidroksil ini merupakan spesies yang sangat reaktif menyerang molekul-molekul organik dan dapat mendegradasinya menjadi  $\text{CO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{O}$  dan ion-ion halida jika molekul organik mengandung halogen (Linsebigler,1995:748). Namun penggunaan semikonduktor  $\text{TiO}_2$  murni masih kurang efisien karena  $\text{TiO}_2$  murni dapat menyebabkan rekombinasi elektron dan *hole* sehingga perlu ditambahkan dopan. Dopan yang biasa digunakan adalah bahan semikonduktor salah satu diantaranya adalah  $\text{SiO}_2$ .

Fotokatalis  $\text{TiO}_2$  yang dimodifikasi dengan penambahan sol  $\text{SiO}_2$  bertujuan untuk memperkecil ukuran pori, dan memperluas permukaan katalis sehingga mengoptimalkan aktifitas film fotokatalis  $\text{TiO}_2$ . Kombinasi antara sol  $\text{TiO}_2$  dengan  $\text{SiO}_2$  menyebabkan keadaan hidrofilik permukaan dapat bertahan lebih lama (Mufidatul Hasanah,2010). Penggunaan dopan  $\text{SiO}_2$  sudah banyak dilakukan

seperti pada film fotokatalis kaca *self cleaning* dan keramik anti jamur, noda dan bakteri.

Kolom gelas yang telah dilapisi dengan  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  memiliki keuntungan yakni,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  yang telah di immobilisasi tersebut dapat dialiri sampel secara terus menerus. Namun karena adanya pengaruh laju alir dari sampel, maka tidak banyak terjadi kontak antara sampel dengan  $\text{TiO}_2$  yang telah dilapiskan dan waktu yang diperlukan lebih lama. Berbeda dengan suspensi yang dibuat dalam sebuah gelas kimia dan dilapisi dengan  $\text{TiO}_2$  kemudian ditaburi dengan  $\text{SiO}_2$ , kontak akan terjadi lebih lama terhadap sampel tetapi tidak dapat dilakukan secara berulang – ulang dan  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  yang diperlukan lebih banyak.

Untuk mendukung proses fotokatalisis maka dibuat sebuah alat yang disebut reaktor fotokatalitik. Dimana dalam satu unit reaktor terdapat kolom gelas, reservoir, pompa sirkulasi dan lainnya. Reaktor fotokatalitik ini juga dipengaruhi oleh beberapa faktor diantaranya, jumlah kolom yang digunakan, lama penyinaran, jumlah pelapisan dan laju alir. Semakin banyak kolom yang digunakan maka semakin banyak  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  yang kontak dengan sampel dan degradasi akan berjalan baik. Namun jumlah kolom gelas yang banyak akan mempengaruhi lamanya penyinaran, karena semakin lama kolom gelas tersebut disinari dengan sinar *ultraviolet*, maka waktu yang dibutuhkan menjadi lebih lama . Hal ini terkait juga dengan jumlah pelapisan  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  pada kolom gelas, semakin banyak pelapisan pada kolom gelas maka lapisan tersebut akan semakin merata dan

penyerapan akan semakin banyak. Namun bila terlalu tebal akan menghalangi masuknya sinar *ultraviolet* yang akan membantu degradasi zat warna tersebut. Kemudian degradasi fotokatalitik ini juga dipengaruhi oleh laju alir, karena semakin besar laju alir yang digunakan, maka kontak  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  dengan sampel akan semakin sedikit.

Pada penelitian ini digunakan variasi jumlah kolom gelas dan lama penyinaran. Bila kolom yang telah dilapisi  $\text{TiO}_2$  dengan penambahan  $\text{SiO}_2$  telah disiapkan maka dapat dibentuk suatu reaktor fotokatalitik  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ . Untuk mengetahui keadaan optimum reaktor fotokatalitik tersebut, maka digunakan salah satu zat warna yaitu *methanil yellow*.

*Methanil yellow* merupakan zat warna azo aromatik, berbentuk serbuk berwarna kuning, bersifat racun dan karsinogenik bagi manusia dan hewan. Biasanya digunakan untuk mewarnai wool, nilon, kulit, kertas, cat, aluminium, detergen, kayu, bulu, dan kosmetik. *Methanil Yellow* dapat larut dengan baik dalam air sehingga jika sudah sampai ke lingkungan penyebarannya akan cepat, sehingga dapat menyebabkan iritasi pada mata, kulit dan saluran pernafasan bahkan mengakibatkan tumor dalam jaringan hati, kandung kemih, saluran pencernaan dan jaringan kulit. Bila didegradasi dengan menggunakan katalis  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  diharapkan dapat menghasilkan produk akhir yang lebih ramah lingkungan yaitu  $\text{CO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{O}$ .

Berdasarkan uraian di atas, maka penulis tertarik untuk melakukan penelitian yang berjudul : ” **Penentuan kondisi optimum proses degradasi *methanil yellow* pada reaktor fotokatalitik  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$** ”.

### **1.2 Identifikasi Masalah**

1. Kondisi optimum reaktor fotokatalitik  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  untuk mendegradasi zat warna methanil yellow belum diketahui.
2. Aktivitas fotokatalis  $\text{TiO}_2$  masih kurang, dalam mendegradasi zat warna.

### **1.3 Pembatasan Masalah**

Pada penelitian ini masalah yang diangkat t dibatasi pada aspek-aspek yaitu

1. Jenis  $\text{TiO}_2$  yang digunakan adalah *Titanium (II) Oksida Degussa P-25*.
2. Doping  $\text{SiO}_2$  diperoleh dari TEOS ( Tetra Etil Ortho Silikat )
3. Variasi yang digunakan dalam penelitian ini adalah variasi jumlah kolom gelas dan lama penyinaran.
4. Sumber cahaya UV yang digunakan berasal dari cahaya matahari.

#### 1.4 Perumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang masalah di atas, maka perumusan masalah dalam penelitian ini adalah “ Berapakah jumlah kolom gelas optimum dan lama penyinaran optimum degradasi zat warna *methanil yellow* pada reaktor fotokatalitik  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ? ”.

#### 1.5 Asumsi

1. Jumlah kolom yang digunakan pada fotokatalis  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  berpengaruh terhadap proses degradasi zat warna *methanil yellow*.
2. Lama penyinaran oleh cahaya matahari berpengaruh terhadap proses degradasi zat warna *methanil yellow*.

#### 1.6 Pertanyaan Penelitian

1. Berapakah jumlah kolom gelas optimum reaktor fotokatalitik  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  dalam proses degradasi zat warna *methanil yellow*?
2. Berapakah lama waktu penyinaran optimum reaktor fotokatalitik  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  dalam proses degradasi zat warna *methanil yellow*?

## 1.7 Tujuan Penelitian

Berdasarkan rumusan masalah, maka penelitian ini bertujuan untuk :

1. Menentukan kondisi optimum reaktor fotokatalitik dengan variasi jumlah tabung yang dilapisi  $\text{TiO}_2$  dan telah dimodifikasi dengan  $\text{SiO}_2$  untuk mendegradasi zat warna *methanil yellow* pada reaktor fotokatalitik  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ .
2. Menentukan kondisi optimum lama waktu penyinaran pada degradasi zat warna *methanil yellow* dengan menggunakan reaktor fotokatalitik  $\text{TiO}_2$  yang ditambahkan  $\text{SiO}_2$ .

## 1.8 Manfaat Penelitian

Dari penelitian ini diharapkan dapat memberikan sumbangan bagi ilmu pengetahuan terutama ilmu fotokatalis sehingga di dapatkan kondisi optimum reaktor fotokatalitik  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  dan dioptimasi dengan zat warna *methanil yellow*. Bila sudah didapatkan reaktor fotokatalitik dengan kondisi yang optimum, maka dapat dikembangkan untuk mendegradasi limbah industri tekstil yang menggunakan zat warna *methanil yellow*.

## BAB II KERANGKA TEORITIS

### 2.1 Tinjauan Pustaka

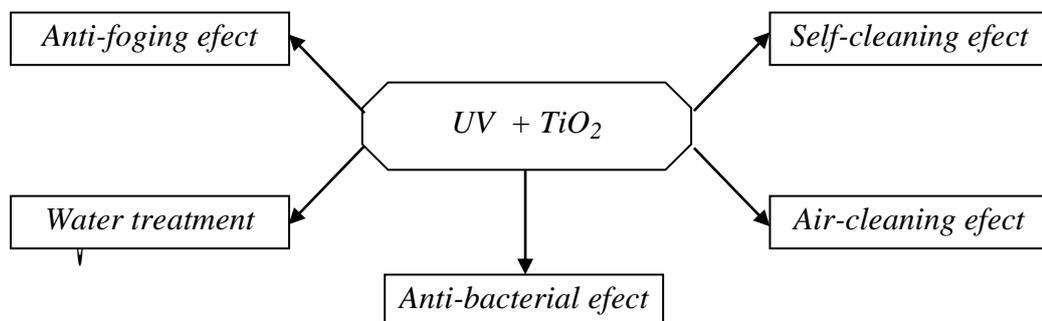
#### 2.1.1 Titanium dioksida

Semikonduktor  $\text{TiO}_2$  merupakan semikonduktor yang paling sesuai untuk aplikasi lingkungan secara luas. Menurut Hoffman (1995:79) keunggulan  $\text{TiO}_2$  dibandingkan fotokatalis semikonduktor lainnya adalah sebagai berikut.

- a. Mempunyai celah pita (*band gap*) yang besar (3,2 eV untuk anatase dan 3,0 eV untuk *rutile*), sehingga memungkinkan terjadinya banyak eksitasi elektron ke pita konduksi dan pembentukan hole pada pita valensi saat diinduksi cahaya UV.
- b. Mampu menyerap sinar UV dengan baik.
- c. Bersifat inert dalam reaksi.
- d. Tidak beracun dan tidak larut dalam kondisi eksperimen
- e. Memiliki kemampuan oksidasi yang tinggi, termasuk zat organik yang sulit terurai seperti haloaromatik, polimer, herbisida dan pestisida.
- f. Konsumsi energi yang rendah sehingga biaya yang diperlukan juga rendah.

TiO<sub>2</sub> bila disinari dengan UV dapat menghasilkan pasangan elektron-hole maka dalam katalis semikonduktor TiO<sub>2</sub> dapat terjadi oksidasi dan reduksi (redoks) sekaligus. Reaksi-reaksi ini bisa diaplikasikan untuk detoksifikasi air (*water treatment*), detoksifikasi udara (*air cleaning effect*) dan membunuh bakteri (*antibakterial effect*). Di samping itu, karena film TiO<sub>2</sub> di permukaan bahan juga menyebabkan sudut kontak air turun menjadi lebih kecil dari 10<sup>0</sup> (sifat *superhidrofilik*), maka TiO<sub>2</sub> juga bisa diaplikasikan untuk menghilangkan kabut pada kaca (*anti-fogging effect*) dan kaca yang bisa dengan mudah dibersihkan (*self cleaning*) (Benedix, 2000 : 163).

Secara skematis dijelaskan pada Gambar 1:



Gambar 1. Aplikasi dari fotokatalis TiO<sub>2</sub> (Benedix, 2000 : 163).

### 2.1.2 Silika (SiO<sub>2</sub>)

Silika atau SiO<sub>2</sub> adalah material yang banyak terdapat di bumi. Struktur dasar silika adalah bentuk amorf dan kristal. Silika dapat mengikat empat atom oksigen. Struktur dasar dari inti silika dapat menggantikan posisi

karbon. Sifat – sifat dari silika adalah keras tapi rapuh, titik lelehnya  $1273^{\circ}\text{C}$ , konduktivitas rendah dan tahan terhadap panas. Dalam industri penggunaan silika antara lain sebagai minyak, pelumas, bahan perekat, bahan tambahan dalam industri makanan, keramik, cat, dan lapisan gigi. Silika bisa di sintesis dari hidrolisis dan kondensasi TEOS (Wilkinson,G 1966).

a) Sifat – sifat TEOS adalah :

- 1) Tidak berwarna, beracun dan mudah terbakar
- 2) Larut dalam alkohol dan tidak larut dalam air
- 3) Titik didihnya adalah  $165 - 166^{\circ}\text{C}$  dan titik lelehnya adalah  $77^{\circ}\text{C}$
- 4) Berat molekulnya  $208,33 \text{ g/mol}$  dan berwujud cair pada suhu kamar dan tekanan uap sekitar  $1,5 \text{ torr}$
- 5) Dapat terhidrolisis menjadi silikon dioksida dan etanol ketika berkontak dengan udara lembab ( Daniati,2007).

b) Fungsi penambahan TEOS pada  $\text{TiO}_2$  :

- 1) Membantu meningkatkan stabilitas termal dari titania
- 2) Meningkatkan keasaman katalis sehingga radikal hidroksil lebih mudah diserap dan sifat *hidrofilik* film lebih tahan lama.
- 3) Menghalangi pertumbuhan partikel katalis menjadi lebih besar saat kalsinasi dengan adanya ikatan Ti-O-Si

- 4) Penambahan dengan konsentrasi tinggi menghalangi pertemuan elektron dengan senyawa yang akan direduksi (Hardeli : 2009).

### **2.1.3 Fotokatalis**

#### **2.1.3.1 Pengertian Fotokatalis**

Fotokatalis merupakan gabungan dari fotokimia dan katalis. Dalam hal ini diperlukan unsur cahaya dan katalis untuk mempercepat suatu transformasi kimia. Katalis pada proses ini lebih khas disebut fotokatalis dan memiliki kemampuan untuk menyerap foton, dan umumnya dimiliki oleh bahan semikonduktor (Linsebigler, et. Al., 1995).

Fotokatalis dibagi menjadi dua macam, yaitu fotokatalis homogen dan fotokatalis heterogen. Fotokatalis homogen adalah suatu fotokatalis dengan bantuan zat pengoksidasi seperti ozon dan hidrogen peroksida, sedangkan fotokatalis heterogen merupakan suatu teknologi yang didasarkan pada iradiasi fotokatalis semikonduktor dengan sinar UV ( $\lambda = 413 \text{ nm}$ ) seperti *titanium dioksida* ( $\text{TiO}_2$ ), seng oksida ( $\text{ZnO}_2$ ), dan kadmium sulfida ( $\text{CdS}$ ) (Linsebigler *et. al*, 1995).

#### **2.1.3.2 Prinsip Dasar Fotokatalis**

Pada proses fotokatalitik ketika semikonduktor mengabsorpsi cahaya yang berenergi sama atau lebih besar dari energy celah pitanya maka akan terjadi pemisahan muatan atau fotoeksitasi dalam semikonduktor. Elektron (e) akan tereksitasi ke pita konduksi meninggalkan lubang positif ( $\text{h}^+$ ) pada

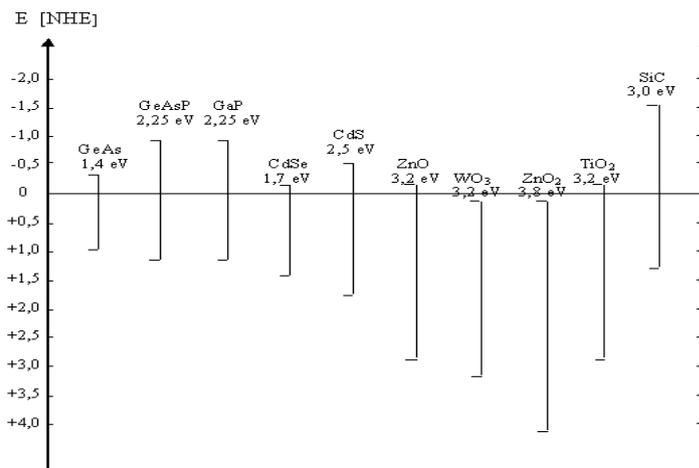
pita valensi. Lubang positif ini memiliki afinitas yang tinggi terhadap oksigen dalam molekul  $\text{H}_2\text{O}$  yang teradsorpsi pada permukaan semikonduktor, sehingga akan bereaksi menjadi  $\text{OH}^\bullet$  dan  $\text{H}^+$ . Radikal hidroksil merupakan spesi yang sangat reaktif menyerang molekul-molekul organik dan mendegradasinya menjadi  $\text{CO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{O}$  dan ion halida jika molekul organik mengandung atom halogen. Oksidasi terhadap molekul organik ini bersifat tidak selektif (Andayani, 2007).

Fotokatalisis heterogen secara umum dapat didefinisikan sebagai proses reaksi kimia yang dibantu oleh cahaya dan katalis padat. Satu atau lebih langkah reaksi melibatkan pasangan *electron-hole* ( $e^-$  dan  $h^+$ , lubang positif dan elektron) pada permukaan bahan semikonduktor. Definisi umum tersebut mempunyai implikasi bahwa beberapa langkah-langkah fotokatalisis adalah merupakan reaksi redoks yang melibatkan pasangan  $e^-$  dan  $h^+$ . Sistem fotokatalis heterogen terdiri dari partikel semikonduktor (fotokatalis) yang kontak dengan medium gas dan cair. Penyinaran katalis dengan cahaya UV akan menimbulkan keadaan tereksitasi yang biasa di mulai dengan proses lanjutan seperti reaksi redoks dan transformasi molekuler. (Hardeli, 2009).

Bahan semikonduktor memiliki daerah energi kosong (*void energy region*). Dalam daerah tersebut tidak tersedia tingkat-tingkat energi untuk rekombinasi *hole*. Daerah kosong tersebut memanjang dari pita valensi terisi (*filled valency bond*) hingga dasar pita konduksi kosong (*vacant conduction band*) yang disebut celah pita (*band gap*). Celah pita tersebut

menentukan sensitivitas panjang gelombang dari semi konduktor yang bersangkutan terhadap radiasi (Linsebigler, 1995:739).

Banyak semikonduktor logam oksida dan sulfida yang memiliki energi celah yang cukup untuk mengkatalisis reaksi kimia, seperti  $\text{TiO}_2$  ( $E_g = 3,2 \text{ eV}$ ),  $\text{CdS}$  ( $E_g = 2,5 \text{ eV}$ ),  $\text{SrTiO}_3$  ( $E_g = 2,0 \text{ eV}$ ) dan lain-lain. Besarnya energi celah, posisi pita valensi, pita konduksi dan perbandingan dengan besarnya potensial redoks relatif terhadap hidrogen (potensial hidrogen Nerst) Posisi energi celah pita beberapa semikonduktor dalam larutan pada pH 1 dari beberapa semikonduktor dapat dilihat pada pada Gambar 2



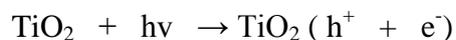
Gambar 2. Posisi energi celah pita beberapa semikonduktor dalam Larutan pada pH 1 (Linsebigler, 1995 : 740).

tersebut kurang cocok digunakan sebagai katalis karena sifatnya yang kurang menguntungkan. Semikonduktor logam *sulfida* bersifat tidak stabil dan mudah mengalami korosi fotoanoda. Besi oksida memiliki energi

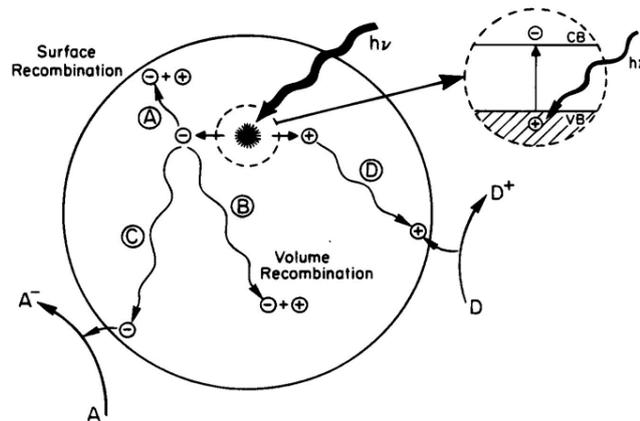
celah yang terlalu besar dan dapat mengalami korosi fotoanoda. Seng oksida tidak stabil secara kimia karena mudah larut dalam air membentuk  $Zn(OH)_2$  pada permukaan partikel, sehingga pemakaian dalam waktu lama menyebabkan inaktivasi katalis. Semikonduktor  $TiO_2$  merupakan katalis yang paling sesuai untuk proses fotokatalis karena  $TiO_2$  bersifat inert secara biologi, stabil terhadap fotokorosi dan korosi kimia dan harganya relatif murah (Linsebigler, 1995 : 740)

### 2.1.3.3 Fotokatalis $TiO_2$

Fotokatalis  $TiO_2$  telah banyak dipakai untuk mengatasi masalah-masalah lingkungan seperti detoksifikasi udara dan air. Sebagai semikonduktor,  $TiO_2$  mempunyai celah pita (*band gap*) sebesar 3,2 eV yang bila disinari sinar UV berenergi  $> 3,2$  eV atau panjang gelombang  $< 388$  nm akan menghasilkan pasangan elektron ( $e^-$ ) dan hole ( $h^+$ ), seperti pada persamaan berikut.



Mekanisme terbentuknya pasangan elektron-hole pada partikel semikonduktor  $TiO_2$  dapat diilustrasikan seperti Gambar 3 di bawah ini.



Gambar 3. Skema proses fotoeksitasi dan deeksitasi (Linsebigler, et al., 1995)

Bila partikel  $\text{TiO}_2$  disinari dengan sinar UV, maka elektron pada pita valensi (*valence band*, *VB*) akan mengadsorpsi sinar tersebut dengan energi  $\geq$  *band gap*  $\text{TiO}_2$ . Energi tersebut digunakan untuk berpindah ke pita konduksi (*conduction band*, *CB*) dan meninggalkan hole positif pada VB. Pasangan *elektron-hole* yang terbentuk sebagian berkombinasi di dalam partikel (jalur B), sebagian lagi berkombinasi di permukaan partikel (jalur A), dan sebagian lagi sampai ke permukaan partikel tanpa mengalami rekombinasi. Reaksi rekombinasi pasangan  $e^- / h^+$  dapat dilihat pada persamaan berikut ini (Linsebigler, et. al., 1995).



Elektron yang sampai ke permukaan partikel (jalur C) akan mendonasikan dirinya kepada molekul teradsorpsi di permukaan (molekul yang teradsorpsi), sedangkan *hole* yang sampai ke permukaan (jalur D)

akan menarik elektron dari molekul yang ada di permukaan partikel (mengoksidasi molekul tersebut).



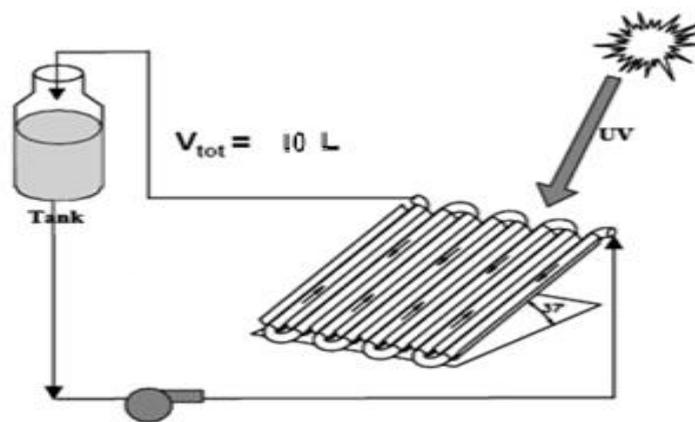
Air teradsorpsi di permukaan  $TiO_2$  dan dioksidasi oleh *hole* sehingga terbentuk radikal hidroksil. Radikal hidroksil bereaksi dengan molekul-molekul organik dan mendegradasinya menjadi  $CO_2$  dan  $H_2O$ . Jika molekul organik mengandung unsur-unsur halogen, maka radikal hidroksil akan mendegradasinya menjadi ion-ion halida. Sedangkan elektron akan bereaksi dengan oksigen dengan membentuk ion superoksida.



#### 2.1.4 Reaktor Fotokatalitik $TiO_2$

Reaktor fotokatalitik  $TiO_2$  merupakan sebuah alat yang digunakan untuk mendegradasi limbah cair menjadi limbah yang ramah lingkungan. Satu unit rangkaian reaktor fotokatalik  $TiO_2$  terdiri dari 11 buah kolom gelas (diameter  $\pm 2$  cm dan panjang  $\pm 60$  cm) yang disusun seri. Pada bagian dalam dinding setiap kolom gelas tersebut diimobilisasikan lapisan

tipis  $\text{TiO}_2$ . Pendegradasian larutan sampel menggunakan sinar UV dari cahaya matahari. Skema reaktor fotokatalitik dapat dilihat pada Gambar 4.



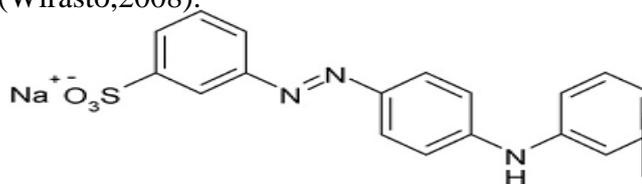
Gambar 4. Skema reaktor fotokatalitik.

Saat ini  $\text{TiO}_2$  lebih banyak digunakan sebagai fotokatalis khususnya pengolahan limbah cair, karena mempunyai celah pita (*band gap*) yang besar energinya (3.2 eV), mempunyai sifat stabil terhadap cahaya, tidak beracun, kemampuan untuk mengoksidasi yang tinggi dan tidak larut dalam kondisi eksperimen (Linsebigler, 1995). Salah satu hal yang mempengaruhi efektifitas metode fotokatalisis adalah reaktor. Dengan reaktor yang sesuai maka kontak antara limbah, katalis, dan energi foton akan optimal, kontak lebih bagus, penyebaran cahaya yang merata, dan penguapan yang kecil (Slamet dkk, 2005).

### 2.1.5 Methanil Yellow.

Zat warna azo adalah senyawa yang paling banyak terdapat dalam limbah tekstil, yaitu sekitar 60% - 70%. Senyawa azo memiliki struktur umum  $R-N=N-R'$ , dengan R dan R' adalah rantai organik yang sama atau berbeda. Senyawa ini memiliki gugus  $-N=N-$  yang dinamakan struktur azo (Marjanto,2007).

Nama azo berasal dari kata azote, merupakan penamaan untuk nitrogen bermula dari bahasa yunani  $\alpha$  (bukan) +  $zoe$  (hidup). Salah satu contoh senyawa azo adalah *methanil yellow* dengan berat molekul 375,38 g/mol (Wirasto,2008).



Gambar 5. Struktur molekul Methanil yellow

Kelarutan: Larut dalam air, alkohol, sedikit larut dalam benzen, dan agak larut dalam aseton.

Zat warna azo ini merupakan zat warna tekstil yang merupakan salah satu pencemar organik yang bersifat *non biodegradable*. Apabila senyawa azo ini terlalu lama berada di lingkungan, akan menjadi sumber penyakit karena sifatnya yang karsinogenik dan mutagenik (Marjanto, 2007). Zat

warna azo umumnya mempunya LD 50 sebesar 200-250 mg/kg berat badan (Hefang *et al*, 2004)

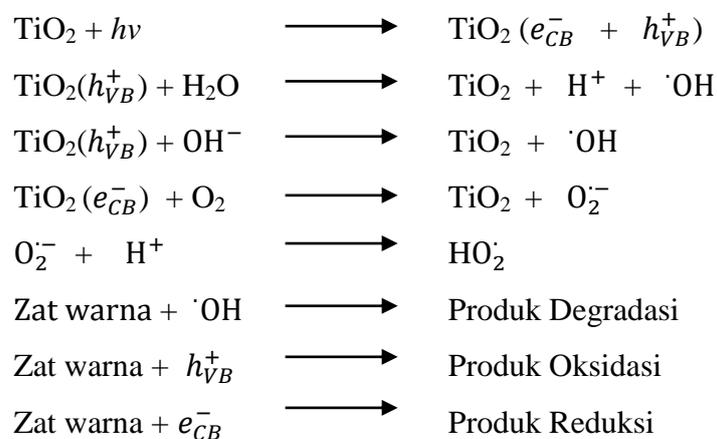
*Methanil yellow* adalah zat warna sintetik berbentuk serbuk berwarna kuning kecoklatan, larut dalam air, agak larut dalam aseton. *Methanil yellow* merupakan senyawa kimia azo aromatik amin yang dapat menimbulkan tumor dalam berbagai jaringan hati, kandung kemih, saluran pencernaan atau jaringan kulit. *Methanil yellow* dibuat dari *asam metanilat* dan *difenilamin*, Kedua bahan ini bersifat toksik. *Methanil yellow* merupakan pewarna tekstil yang sering disalahgunakan sebagai pewarna makanan. Pewarna tersebut bersifat sangat stabil. *Methanil yellow* biasa digunakan untuk mewarnai wool, nilon, kulit, kertas, cat, alumunium, detergen, kayu, bulu, dan kosmetik( Safni, 2007).

Hasil penelitian (Eddy Setyo Mudjajanto, 2007) menemukan banyak penggunaan zat pewarna *Rhodamin B* dan *methanil yellow* pada produk makanan industri rumah tangga. *Rhodamin B* dan *methanil yellow* sering dipakai untuk mewarnai kerupuk, makanan ringan, terasi, kembang gula, sirup, biskuit, sosis, makaroni goreng, minuman ringan, cendol, manisan, gipang, dan ikan asap. Makanan yang diberi zat pewarna ini biasanya berwarna lebih terang (M.Sleiman,2007)

### 2.1.5.1 Mekanisme Degradasi *Methanil Yellow*

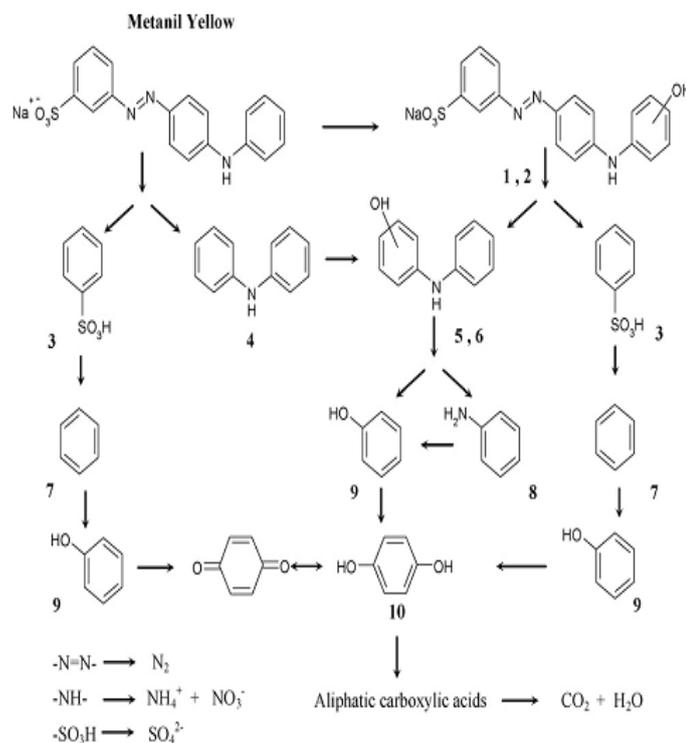
Mekanisme adalah pemberian terperinci mengenai bagaimana suatu reaksi dapat berlangsung. Suatu mekanisme reaksi harus bisa menjelaskan semua fakta yang diketahui (Fessenden & Fessenden, 1982). Degradasi merupakan suatu proses untuk menyederhanakan atau memecah molekul menjadi bagian-bagian yang lebih kecil, baik secara alami atau artifisial.

Degradasi adalah suatu reaksi perubahan kimia atau penguraian suatu senyawa menjadi komponen yang lebih sederhana secara bertahap. Elektron yang dihasilkan pada pita konduksi dapat mereduksi zat warna atau bereaksi dengan elektron akseptor seperti  $O_2$  yang teradsorpsi pada permukaan  $TiO_2$  atau yang terlarut dalam air dan mereduksinya menjadi ion radikal anion superoksida  $O_2^-$ . *Hole* yang dihasilkan pada pita valensi dapat mengoksidasi molekul organik menjadi  $R^+$ , atau bereaksi dengan  $OH^-$  atau  $H_2O$  dan mengoksidasinya menjadi radikal  $\cdot OH$ . Secara umum, proses degradasi zat warna pada permukaan semikonduktor diberikan oleh persamaan berikut:



(Abo-Farha, 2010).

Berdasarkan penelitian Sleiman (2008), Mekanisme degradasi *methanil yellow* dapat dijelaskan sebagai berikut:



Gambar 6. Mekanisme degradasi *Methanil Yellow*

Sumber: Mohamad Sleiman dan Daniel Vildoza (2008)

Produk utama hidroksilasi **1,2** kemudian dapat mengalami kerusakan gugus azo membentuk asam benzen sulfonat **3** dan dua isomer hidroksil-difenil amina **5,6**, yang juga dapat mengakibatkan hidroksilasi dari difenil amina **4**. Hanya isomer orto- **5** dan para- **6** yang terdeteksi dan diidentifikasi oleh GC-MS sedangkan isomer meta tidak terdeteksi, yang ditunjukkan bahwa mengambil posisi orto dan para dari gugus amino. Reaksi tersebut berjalan oleh desulfonasi asam benzen sulfonat untuk memberikan benzena dan pembelahan ikatan NH dari hidroksilasi difenil amina senyawa **5-6**

mengakibatkan pembentukan benzene **7**, anilin **8**, dan fenol **9**. Fenol kemudian diserang oleh  $\cdot\text{OH}$  radikal untuk bentuk hidroquinon **10** kemudian dapat mengalami pembukaan cincin aromatic yang mengarah keberat molekul asam karboksilat alifatik seperti asam format dan asetat. Langkah-langkah terakhir melibatkan oksidasi asam karboksilat menjadi  $\text{CO}_2$  dan air.

### 2.1.6 Kondisi Optimum

Kondisi optimum merupakan suatu keadaan dimana reaktor dapat bekerja secara efektif dan efisien. Untuk memperoleh kondisi optimum degradasi *methanil yellow* ini dipengaruhi oleh beberapa faktor, diantaranya laju alir, lama penyinaran, jumlah kolom gelas yang digunakan, dan jumlah pelapisan film katalis pada kolom gelas.

#### a) Jumlah Kolom Gelas

Aktivitas fotokatalitik  $\text{TiO}_2$  dengan reaktor mengalir dipengaruhi juga oleh jumlah kolom gelas yang digunakan. Semakin banyak jumlah kolom gelas, maka luas penampang permukaan katalis yang kontak dengan limbah organik akan semakin besar, sehingga waktu kontak antara limbah dengan katalis semakin lama, dan semakin banyak limbah yang terdegradasi. Penentuan kondisi optimum jumlah kolom gelas berguna untuk mencari jumlah kolom gelas dimana terjadi pendegradasian paling banyak.

Dari variasi jumlah kolom gelas dapat diketahui bahwa jumlah kolom gelas berpengaruh terhadap banyaknya *methanil Yellow* yang kontak dengan  $\text{TiO}_2$  dan cahaya matahari.

b) Jumlah Pelapisan

Ketebalan lapisan  $\text{TiO}_2$  memiliki peranan penting terhadap degradasi limbah organik, karena datangnya sinar UV berasal dari bagian luar kolom gelas. Ketika lapisan film  $\text{TiO}_2$  terlalu tipis energi foton yang mengenai lapisan tidak semuanya diabsorpsi (efisiensi rendah), sehingga konsekuensinya radikal  $\text{OH}\bullet$  yang terbentuk menjadi lebih sedikit. Bila ketebalan lapisan  $\text{TiO}_2$  ditingkatkan, maka energi foton yang akan terabsorpsi semakin banyak (efisiensi meningkat), sehingga dapat lebih mengaktifkan katalis untuk menghasilkan radikal  $\text{OH}\bullet$  yang lebih banyak. Tetapi ketika lapisan film  $\text{TiO}_2$  terlalu tebal, maka bagian sisi katalis yang kontak dengan larutan sampel tidak mendapat penetrasi foton yang optimal (kurang teraktifkan) dan kemungkinan juga terjadi rekombinasi elektron dan *hole* sebelum sampai dipermukaan. Keadaan ini akan menyebabkan menurunnya laju degradasi limbah organik.

c) Laju Alir

Aktivitas fotokatalitik  $\text{TiO}_2$  dalam sistem immobilisasi dibatasi oleh proses transfer massa, yaitu suatu proses dimana molekul-molekul polutan organik bermigrasi dan berinteraksi dengan permukaan katalis. Untuk mendapatkan transfer massa yang optimum dilakukan berbagai macam usaha (Manendar, 2010).

Laju alir sangat berpengaruh pada % degradasi. Laju alir semakin besar maka proses degradasi semakin besar (Slamet, 2005), 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. Oleh karena itu, perlu ditentukan laju alir optimumnya.

d) Lama Penyinaran dengan Sinar Matahari

Penentuan kondisi optimum lama penyinaran berguna untuk mencari waktu dimana terjadi pendegradasian paling banyak. Pengaruh dari semakin lama penyinaran adalah semakin lama pula waktu kontak *methanil yellow* dengan katalis dan semakin banyak pula foton dan *methanil yellow* yang teradsorpsi di permukaan  $\text{TiO}_2$ . Sehingga dapat meningkatkan pembentukan *elektron* dan *hole* untuk memproduksi radikal hidroksil. Dengan banyaknya radikal hidroksil yang bereaksi dengan *methanil yellow*, maka proses degradasi akan semakin meningkat (Hardeli, 2009).

### 2.1.7 Metode Sol Gel

Proses sol dapat dikatakan sebagai proses yang diawali dengan permukaan sol yang kemudian berpolikondensasi membentuk gel. Sol adalah sistem koloid dengan fasa terdispersi padat dalam medium pendispersi cair. Sedangkan gel adalah sistem koloid dengan fasa

terdispersi cair dalam medium pendispersi padat. Proses sol gel dapat didefinisikan sebagai proses yang diawali dengan pembuatan sol yang kemudian menyerap medium pendispersinya sehingga menjadi kental dan kaku. Sol gel merupakan suatu metode yang dapat digunakan untuk menghasilkan bahan baku anorganik melalui reaksi kimia didalam suatu larutan pada temperatur rendah.

Proses sol gel dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti konsentrasi, prekursor, tipe katalis yang digunakan, temperatur, waktu, pelarut yang digunakan, ada atau tidaknya pengadukan selama proses preparasi berlangsung dan unsur alkoksida. Unsur dari alkoksi berpengaruh pada gel yang dihasilkan, unsur Ti merupakan unsur yang sangat baik dalam pembentukan gel dan sangat jelek dalam proses pembentukan *glass*. Proses sol gel meliputi reaksi hidrolisis dan kondensasi (CJ Brinker,1990).

Tujuan menggunakan metode sol gel agar mendapatkan jaringan anorganik dengan reaksi hidrolisis dan kondensasi yang dapat dikontrol dan dimodifikasi. Keuntungan dari proses ini antara lain produk yang dihasilkan lebih homogen, memiliki kemurnian tinggi, mampu mengontrol mikrostruktur produk yang dihasilkan, temperatur yang digunakan relatif rendah, kemampuan pelapisan pada area substrat yang luas, kondisi sintesis dapat divariasikan, serta dapat diaplikasikan untuk pembuatan katalis.

Pelapisan dengan metode sol gel ini dapat dilakukan dengan cara melapisi keramik sampel dengan sol, kemudian sol yang dilapiskan akan

mengalami reaksi hidrolisis dan kondensasi membentuk gel. Pelapisan dilakukan dengan cara pemusingan (*spin coating*).

### 2.1.8 Spektrofotometer UV-Vis

Spektrofotometri UV-Vis adalah sebuah teknik analisis spektroskopi yang memakai radiasi elektromagnetik *ultraviolet* dekat (190-380 nm) dan sinar tampak (380-780 nm) dengan memakai instrumen spektrofotometer. Spektrofotometri UV-Vis melibatkan energi elektronik yang cukup besar pada molekul yang dianalisis, sehingga Spektrofotometri UV-Vis lebih banyak dipakai untuk analisis kuantitatif dibandingkan kualitatif (Sibilia, 1988 ; 24-26). Spektrofotometer digunakan untuk mengukur energi secara relatif, jika energi tersebut ditransmisikan, direfleksikan atau diemisikan sebagai fungsi dari panjang gelombang.

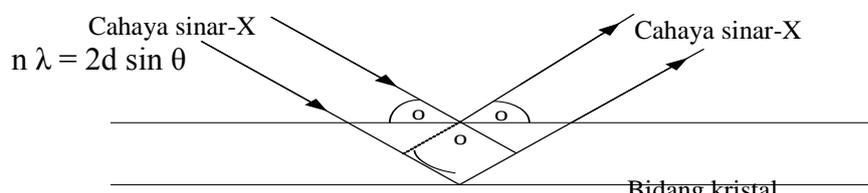
Spektrofotometer UV-Vis digunakan untuk mengukur senyawa organik berwarna dan senyawa yang tidak berwarna, sedangkan untuk mengukur senyawa organik berwarna juga dapat digunakan Spektroskopik. Spektrum ultraviolet dari senyawa organik berhubungan dengan transisi elektron dari tingkat energi yang lebih rendah ke tingkat energi yang lebih tinggi. Transisi umumnya terjadi antara orbital ikatan atau orbital pasangan elektron sunyi ( $n$ ) dengan orbital anti ikatan yang tak terisi elektron. Pada senyawa *Congo Red* transisi elektron dapat terjadi dari  $\sigma$  ke  $\sigma^*$ , dari  $\pi$  ke  $\pi^*$ , dan dari  $n$  ke  $\pi^*$ . Menurut Fessenden (1994: 440) daerah

yang paling berguna dari spektrum UV adalah daerah dengan panjang gelombang di atas 200 nm yaitu daerah transisi  $\pi$  ke  $\pi^*$  untuk senyawa dengan ikatan rangkap terkonjugasi serta beberapa transisi  $n$  ke  $\sigma^*$  dan  $n$  ke  $\pi^*$ . Penyerapan senyawa *Congo Red* berada pada panjang gelombang UV sekitar 190-380 nm.

## 2.1.9 Karakterisasi Fotokatalis $\text{TiO}_2$

### a. Difraksi sinar-X

Sibilia (1998 : 115) menyatakan bahwa difraktometer sinar-X adalah suatu alat yang dapat digunakan untuk melihat difraktogram (pola difraksi sinar-X) suatu padatan kristal. Suatu kristal memiliki bidang yang dibentuk oleh atom-atom yang tertata secara teratur. Sinar-X yang mengenai bidang kristal akan didifraksikan dengan sudut tertentu sehingga memiliki jarak antar bidang ( $d$ ) dan sudut difraksi tertentu ( $2\theta$ ). Hubungan antara panjang gelombang sinar-X ( $\lambda$ ) pada bidang kristal dengan jarak antara bidang ( $d$ ) dan sudut difraksi ( $\theta$ ), tingkat difraksi ( $n$ ), bisa dijelaskan oleh gambar berikut.



Gambar 7. Difraksi sinar X (West, : 1989)

*The Joint Committee on Powder Diffraction Standards* telah mempublikasikan pola difraksi bubuk lebih kurang 50.000 senyawa. Senyawa yang tidak dikenal diidentifikasi dengan membandingkan jarak interplanar dengan intensitas pola bubuk untuk pola dalam *file* difraksi bubuk. Jika data *fluorescence* sinar-X mendeskripsikan komposisi unsur yang ditambahkan, jumlah pola bisa direduksi. Pencarian sistematis dengan komputer biasanya berperan untuk identifikasi selama satu jam.

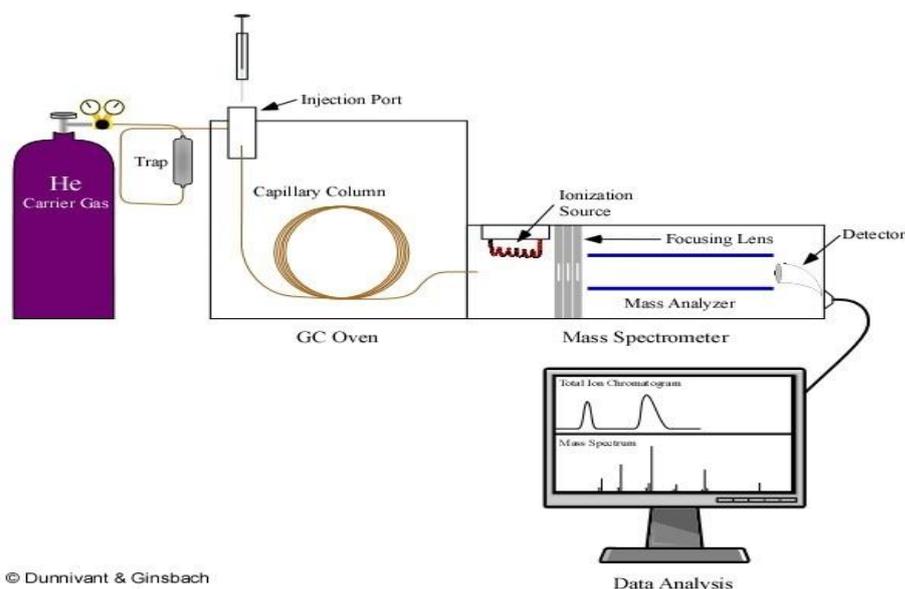
Karakterisasi dengan difraksi sinar X dilakukan untuk mendapatkan informasi struktur Kristal  $\text{TiO}_2$  *Degussa P25* yang digunakan. Selain itu juga untuk mengetahui derajat kristalinitas dengan mengetahui intensitas pola difraksi sampel. Apabila pola difraksi sampel cukup tinggi menandakan  $\text{TiO}_2$  mempunyai derajat kristalinitas yang baik, maka proses difusi elektron pada  $\text{TiO}_2$  akan lebih cepat.

Hasil analisis difraksi sinar X memberikan informasi berupa puncak-puncak pengukuran. Dari puncak-puncak yang didapat memberikan informasi berupa sudut  $2\theta$ . Sudut  $2\theta$  ini kemudian dibandingkan dengan kartu interpretasi data (ASTM).

#### **b. GC-MS (*Gas Chromatographi – Mass Spectrometry*)**

Kromatografi gas adalah suatu cara untuk memisahkan senyawa dengan mengelusikan arus gas melalui fase diam. Dasar pemisahan

kromatografi gas ialah penyebaran cuplikan diantara dua fase. Salah satu fase ialah fase diam dan yang lain ialah gas yang mengelusi fase diam. Tujuan kromatografi gas adalah memisahkan dan mengumpulkan komponen masing-masing dalam jumlah yang cukup untuk digunakan lebih lanjut. Kromatografi gas ada dua macam yakni kromatografi gas – cair (KGC) yang mengandung fasa diam cair dan kromatografi gas – padat (KGP) yang mengandung fasa diam padat (Nair, 1998).



Gambar 8. GC-MS (Gas Chromatographi – Mass Spectrometry)

([www.people.whitman.edu](http://www.people.whitman.edu))

Komponen dari kromatografis adalah (Nair,1998) :

1) Gas pembawa

Gas yang biasa digunakan yaitu helium, nitrogen atau hidrogen. Pemilihan gas tergantung pada faktor seperti ketersediaan, kemurnian, konsumsi dan tipe detektor yang digunakan.

## 2) Sistem injeksi sampel

Cairan sampel dimasukkan dengan jarum hipodermik. Jarum ditusukkan pada sekat karet silikon dan injeksi dilakukan secara merata kedalam blok logam yang dipanasi pada ujung kolom. Temperatur diatur sedemikian rupa sehingga cairan cepat teruapkan, namun tidak menguraikan sampel. Untuk efisiensi terbesar digunakan ukuran sampel yang sekecil mungkin, yang sesuai dengan tingkat kepekaan detektor.

## 3) Kolom

Kolom dapat dibuat dari tembaga, aluminium, dan kaca yang berbentuk lurus, lengkung atau melingkar.

## 4) Detektor

Detektor berfungsi untuk mendeteksi dan mengukur kuantitas komponen yang telah terpisahkan oleh aliran gas pembawa meninggalkan kolom. Untuk pemisahan komponen sampel yang belum diketahui komposisinya, biasanya kromatografi gas *dicoupling* dengan peralatan lain seperti spektrometer massa. Karena kromatografi gas bekerja pada tekanan atmosfer, sedangkan spektrometer massa bekerja pada tekanan yang sangat rendah. Selain itu spektrometer massa memerlukan aliran kecil senyawa murni yang dianalisis, sedangkan aliran kromatografi gas jauh lebih besar dan diencerkan dengan gas pembawa. Untuk menggabungkan kedua alat ini dipakai bidang temu.

Pada GC-MS, komponen yang keluar dari kolom GC dibagi dua, sebagian menuju detector dan sebagian lagi menuju ke bidang-temu GC-MS. Fungsi dari bidang temu GC-MS adalah memperkaya cuplikan yang menuju ke sumber ion spektroskopi massa. Keuntungan bidang-temu ini adalah:

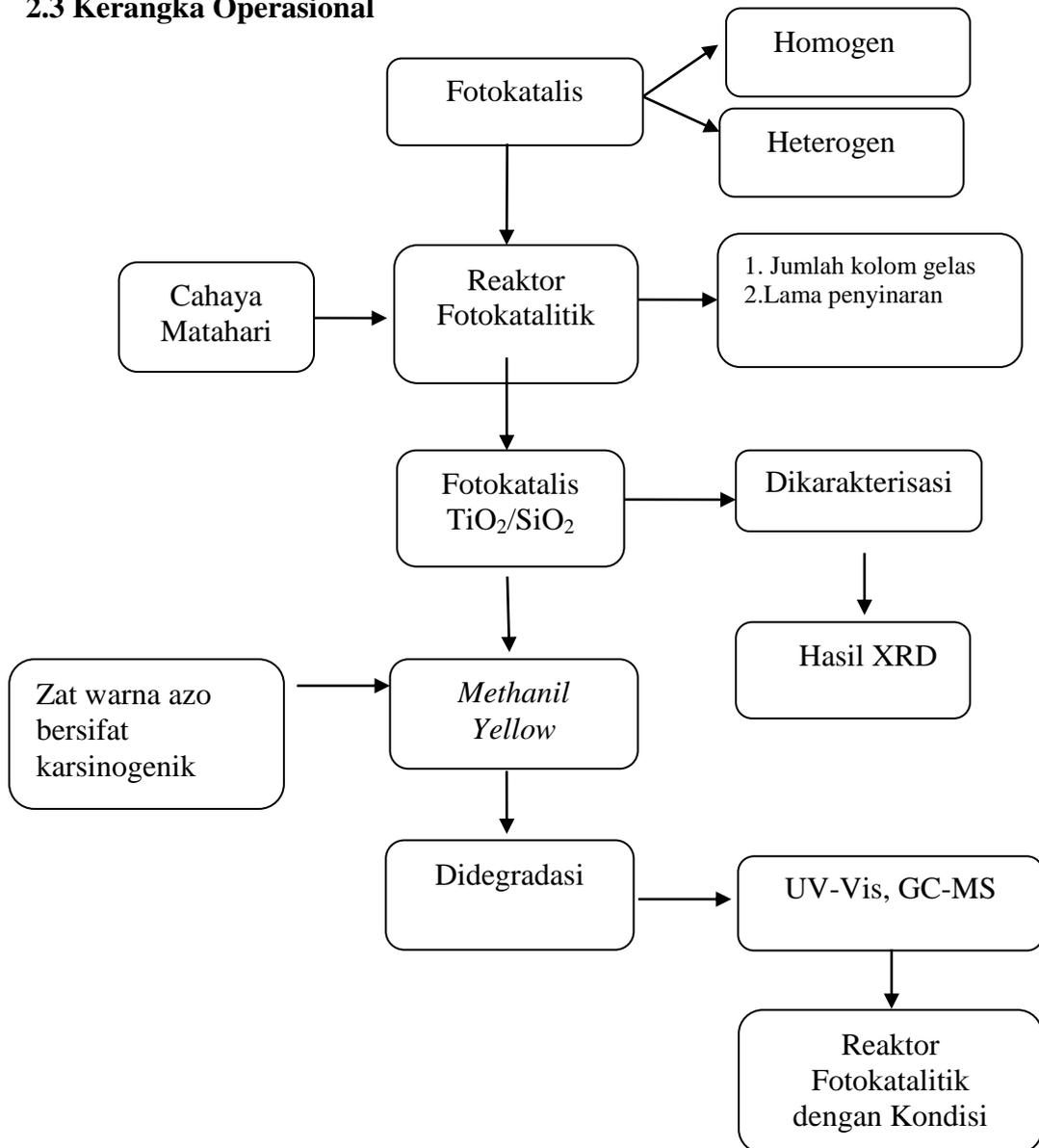
- a) Keluaran GC berada pada tekanan atmosfer.
- b) Bahan hanya mengalir ke spektrometer massa bila diperlukan spektrum massa.
- c) Kinerja tidak bergantung pada gas pembawa tertentu dan laju alir.
- d) Pengayaan begitu besar sehingga kondisi untuk bahan dapat dioptimumkan.
- e) Detektor yang terdapat pada kromatograf tetap masih dapat digunakan untuk analisis kuantitatif.
- f) Bidang-temu dapat dipasang pada semua jenis kromatograf gas.
- g) Jumlah keluaran kolom yang dialirkan ke spektrometer massa diminimumkan dengan penggunaan gerbang cuplikan (Nair, 1998).

Dalam spektroskopi massa, molekul-molekul organik ditembak dengan berkas elektron dan diubah menjadi ion-ion bermuatan positif yang bertenaga tinggi (ion-ion molekuler atau ion-ion induk), yang dapat pecah menjadi ion-ion yang lebih kecil (ion-ion pecahan atau ion-ion anak). Lepasnya elektron dari molekul menghasilkan radikal kation dan proses ini dapat dinyatakan sebagai  $M \rightarrow M^+$  (Sastrohamidjojo, 1991).

## 2.2 Penelitian yang relevan

- 1) Mohamad Sleiman, Daniel Vildoza (2007) *Photocatalytic degradation of azo dye Methanil Yellow: Optimization and kinetic modeling using a chemometric approach*. Dalam penelitian ini didapatkan kondisi optimum degradasi Methanil yellow dengan menggunakan  $TiO_2$  dan cahaya matahari dengan factor korelasi 99.5% dan menghasilkan produk akhir  $CO_2$  dan  $H_2O$ .
- 2) Safni ( 2007 ) *Degradasi Methanil yellow secara sonolisis dan fotolisis dengan penambahan  $TiO_2$  anatase*. Dengan metode sonolisis yang menggunakan iradiasi ultrasonik dengan frekuensi 47 kHz pada larutan 6 mg/L dengan penambahan 0.1000 g  $TiO_2$  anatase didapatkan persentase degradasi 26,86% setelah 90 menit dan 80,99% secara fotolisis pada waktu yang sama.
- 3) Mufidatul Hasanah (2010) *Sintesis Film Fotokatalis  $TiO_2/SiO_2$  Pada Keramik Sebagai Anti Jamur, Noda, dan Bakteri*. Dapat disimpulkan jumlah % berat  $SiO_2$  untuk menghasilkan film fotokatalis yang aktif adalah 30%, dan jumlah pelapisan fotokatalis pada keramik adalah 4x pelapisan.
- 4) Ade Arasid (2011) *Penentuan kondisi optimum lama penyinaran dan jumlah kolom gelas pada reaktor fotokatalitik  $TiO_2$  untuk mendegradasi zat warna metil orange*. Disimpulkan kondisi optimum jumlah kolom gelas yang digunakan adalah 11 kolom selama 1 jam penyinaran pada saat cuaca cerah.

### 2.3 Kerangka Operasional



Fotokatalis terbagi atas dua macam, yaitu homogen dan heterogen. Pada penelitian ini digunakan katalis heterogen karena berdasarkan iradiasi fotokatalisis semikonduktor dengan sinar UV. Maka dibuat sebuah reaktor fotokatalitik menggunakan variasi jumlah kolom gelas dan lama penyinaran. Untuk memaksimalkan katalis  $\text{TiO}_2$  maka didoping dengan

bahan semikonduktor  $\text{SiO}_2$ . Setelah didapatkan  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  maka dikarakterisasi  $\text{SiO}_2$  menggunakan XRD hingga didapatkan bentuk kristal  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ . Kemudian zat warna *Methanil yellow* yang merupakan pewarna golongan azo, yang strukturnya terdapat ikatan  $\text{N}=\text{N}$  digunakan untuk mengoptimasi reaktor fotokatalitik tersebut. Sampel kemudian didegradasi dengan radiasi sinar ultraviolet yang energinya sesuai atau lebih besar dari energi *band gap* fotokatalis tersebut. Metode fotodegradasi ini akan menguraikan zat warna menjadi komponen-komponen yang lebih sederhana dan lebih aman untuk lingkungan (Hardeli,2009). Turunnya absorbansi diukur dengan uv-vis dan dikonfirmasi menggunakan GC-MS. Setelah itu akan didapatkan kondisi optimum reaktor fotokatalitik untuk degradasi zat warna *Methanil yellow*.

## **BAB V**

### **PENUTUP**

#### **A. Kesimpulan**

Dari hasil penelitian ini dapat di ambil kesimpulan sebagai berikut:

1. Kondisi optimum jumlah kolom gelas degradasi *Methanil yellow* 20 ppm pada reaktor fotokatalitik TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> adalah pada 9 buah kolom gelas.
2. Kondisi optimum lama penyinaran degradasi *Methanil yellow* pada reaktor fotokatalitik TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> pada 4 jam. Semakin lama penyinaran maka hasil degradasi semakin baik,

#### **B. Saran**

Adapun saran dalam penelitian ini adalah:

1. Proses degradasi dilakukan pada saat cuaca cerah, agar jumlah sinar UV semakin banyak.
2. Dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai desain reaktor fotokatalitik agar mendapatkan reaktor yang lebih efektif, sehingga dapat digunakan pada skala industri.

## DAFTAR PUSTAKA

- Abo, Farha s.a. 2010. *Photocatalytic Degradation of Monoazo and Diazo dyes in Wastewater on nanometer sized TiO<sub>2</sub>*. Journal of American science, 6(110), pp 130-142
- Arasid, Ade. 2011. *Penentuan Kondisi Optimum Lama Penyinaran dan Jumlah kolom Gelas Pada Reaktor fotokatalitik TiO<sub>2</sub> untuk Mendegradasi Zat Warna Metil Orange*. UNP.Padang
- Andayani, dkk. 2007. *TiO<sub>2</sub> And TiO<sub>2</sub>/Active Carbon Photocatalysts Immobilized On Titanium Plates*. Centre For The Application Of Isotopes And Radiation, National Nuclear Energy Agency, Jl, Cinere Pasar Jumat, Lebak Bulus, Jakarta Selatan. Indo. J. Chem., 2007, 7(3), 238-242.
- Andriko, Nopri. 2012. *Penentuan Kondisi Optimum terhadap Jumlah Pelapisan dan Lama penyinaran Proses Degradasi Zat Warna Methyiele Blue Pada Reaktor fotokatalitik TiO<sub>2</sub> dengan Penambahan SiO<sub>2</sub>*. UNP.Padang
- Anonim.[http://people.whitman.edu/~dunnivfm/C\\_MS\\_Ebook/CH2/2\\_3.html](http://people.whitman.edu/~dunnivfm/C_MS_Ebook/CH2/2_3.html)
- Atmaji P., Wahyu P, dan Edi P.P., 1999, “*Daur Ulang Limbah Hasil Pewarnaan Industri Tekstil*”, jurnal Sains dan Teknologi Indonesia, Vol.1, No.4
- Benedix, R, et. Al. 2000. *Application of Titanium Dioksida Photocatalysis to Create Self-Cleaning Building Materials*. LACER, (Oline), No.5.157-162.2000, ([http://aspdin.wifa.uni-leipzig.de/institut/lacer/lacer05/105\\_19.pdf](http://aspdin.wifa.uni-leipzig.de/institut/lacer/lacer05/105_19.pdf), diakses 8 April 2009).
- CJ Brinker dan GW scherer .1990. *Sol-Gel Sains- The Fisika dan Kimia di Sol Gel Processing*. New York:Academic press.
- Cotton, A, Wilkinson, G.1996. *Advanced Inorganic A Compherensive Test*. London. Interscience Publisher Hal: 604-893
- Daniati,Suchi.2007. *Penggunaan Membran Keramik Modifikasi dengan TiO<sub>2</sub> dan SiO<sub>2</sub> dalam Penjernihan Air Rawa Gambut*. Jurusan kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Andalas.
- D.Dumitriou.2000. *Photocatalytic Dgradation by TiO<sub>2</sub> Thin Films Prepared by Sputtering Application catalytic*. Environ Press
- Fessenden & Fessenden. 1994.(Aloysius Hadyana Pudjaatmaka:penterjemah). *Kimia Organik*. Jakarta: Erlangga
- Fujishima, A., Hashimoto, and T. Watanabe. 1999. *TiO<sub>2</sub> Photocatalysis Fundamentals and Applications*, BKC, Inc . Japan.
- Hardeli dan Andromeda. 2009. *Aplikasi Fotokatalitik TiO<sub>2</sub> untuk Degradasi Asam lemak*. Padang.