

## Fotodegradasi Metil Jingga Dengan TiO<sub>2</sub>/CuO-Zeolit-Alginat Pada Sinar UV

Ridho Arief Al Rasyid<sup>1</sup>, Sri Wardhani<sup>2</sup>, Siti Mutrofin<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup>Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya

### Abstrak

TiO<sub>2</sub>/CuO-Zeolit-Alginat dibuat melalui metode impregnasi basah dan penambahan natrium alginat. Tujuan penelitian ini adalah degradasi larutan metil jingga menggunakan fotokatalis TiO<sub>2</sub>/CuO-Zeolit-Alginat serta mengkaji jenis fotokatalis, variasi lama penyinaran, dan variasi konsentrasi larutan metil jingga. Jenis sinar yang digunakan adalah sinar UV dengan panjang gelombang 365 nm. Perbandingan jenis fotokatalis dilakukan melalui fotodegradasi 25 mL larutan metil jingga 20 mg/L dengan 150 mg fotokatalis dan lama penyinaran 120 menit. Berikutnya variasi lama penyinaran dilakukan selama 60, 90, 120, 150, 180 menit dan dilanjutkan dengan variasi konsentrasi zat warna sebesar 50, 100, 150, 200, 250 mg/L. Hasil dari jenis fotokatalis dan pengemban dikarakterisasi menggunakan FTIR dan XRD. Hasil degradasi diukur dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 464 nm. Hasil karakterisasi dengan FTIR menunjukkan bahwa fotokatalis TiO<sub>2</sub>/CuO memiliki puncak pada bilangan gelombang 480,63 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan vibrasi ulur Cu-O, sedangkan analisa hasil XRD dengan *software match!* 3 diperoleh data yaitu TiO<sub>2</sub>/CuO-Zeolit berfasa morденit, TiO<sub>2</sub> berfasa anatase dan rutil, serta muncul puncak yang merupakan fasa CuO. Fotokatalis TiO<sub>2</sub>/CuO-Zeolit yang digunakan untuk uji aktivitas fotokatalis menunjukkan hasil degradasi larutan metil jingga lebih besar dibandingkan fotokatalis TiO<sub>2</sub>/CuO-Zeolit-Alginat. Lama penyinaran dan konsentrasi larutan metil jingga memberikan pengaruh degradasi larutan metil jingga. Kondisi optimum fotodegradasi diperoleh pada lama penyinaran 120 menit, dimana pada konsentrasi 250 mg/L fotodegradasi larutan metil jingga sebesar 39%.

**Kata kunci:** Degradasi, Metil Jingga, Fotokatalis

## Photodegradation of Methyl Orange With TiO<sub>2</sub>/CuO-Zeolite-Alginate Under UV Light

### Abstract

TiO<sub>2</sub>/CuO-Zeolite-Alginate was prepared by wet impregnation method and addition of sodium alginate. The purpose of this study was the degradation of the methyl orange solution using a TiO<sub>2</sub>/CuO-Zeolite-Alginate photocatalyst and to examine the type of photocatalyst, variations in irradiation time, and variations in the concentration of methyl orange solution. The type of light used is UV light with a wavelength of 365 nm. Comparison of types of photocatalysts was carried out through photodegradation of 25 mL of 20 mg/L methyl orange solution with 150 mg of photocatalyst and irradiation time of 120 minutes. Next, the variation of the irradiation time was carried out for 60, 90, 120, 150, 180 minutes and continued with variations in the dye concentration of 50, 100, 150, 200, 250 mg/L. The results of the photocatalyst and carrier types were characterized using FTIR and XRD. The degradation results were measured by UV-Vis spectrophotometer at a wavelength of 464 nm. The results of the characterization using FTIR showed that the TiO<sub>2</sub>/CuO photocatalyst had a peak at a wave number of 480.63 cm<sup>-1</sup> which indicated the stretching vibration of Cu-O, while the XRD analysis using match software! 3 the data obtained are TiO<sub>2</sub>/CuO-Zeolite in the morденite phase, TiO<sub>2</sub> in the anatase and rutil phases, and a peak appears which is the CuO phase. The TiO<sub>2</sub>/CuO-Zeolite photocatalyst used to test the photocatalyst activity showed a greater degradation of the methyl orange solution than the TiO<sub>2</sub>/CuO-Zeolite-Alginate photocatalyst. The duration of irradiation and the concentration of the methyl orange solution affected the degradation of the methyl orange solution. The optimum conditions for photodegradation were obtained at 120 minutes of irradiation, where at a concentration of 250 mg/L the photodegradation of the methyl orange solution was 39%.

**Keywords:** Degradation, Methyl Orange, Photocatalyst

### PENDAHULUAN

Limbah cair yang dihasilkan oleh industri batik dan hal ini terjadi pada hampir seluruh wilayah Indonesia yang menyebabkan limbah langsung dibuang di daerah perairan [1]. Menurut Yaseen, dkk [2] konsentrasi limbah konsentrasi limbah cair zat warna yang dihasilkan oleh *home industry textile* sebesar 250 mg/L. Kadar dari limbah industri tekstil memiliki rentang 150-12000 mg/L dan menurut Keputusan Menteri Lingkungan Hidup

No.51 Tahun 1995 ambang batas baku mutu limbah cair industri tekstil kadar maksimal sebesar 150 mg/L [3]. Oleh karena itu, diperlukan teknologi pengolahan limbah yang dapat mempercepat penguraian limbah zat warna. Salah satu metode alternatif yang mudah diterapkan adalah metode fotodegradasi menggunakan fotokatalis TiO<sub>2</sub>. Metode ini mampu menguraikan limbah zat warna menjadi senyawa-senyawa sederhana melalui reaksi foto oksidasi-reduksi [4].

Aktivitas fotokatalitik dari  $\text{TiO}_2$  dapat ditingkatkan dengan penambahan dopan dari logam tembaga (Cu) yang mempunyai kelimpahan sangat tinggi dan bahan relatif murah sehingga dapat digunakan sebagai sumber Cu dalam pembuatan  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  [5]. Pengembangan modifikasi  $\text{TiO}_2$  dengan zeolit mampu meningkatkan degradasi zat warna limbah cair dengan membentuk kombinasi proses adsorpsi dan reaksi foto oksidasi-reduksi [6]. Fotokatalis  $\text{TiO}_2$  termodifikasi ditambah dengan alginat dapat berfungsi sebagai media pemisahan antara fotokatalis dengan filtrat setelah proses fotodegradasi dalam bentuk granul [7].

Berdasarkan penelitian Riyani, dkk [8] tentang modifikasi  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  (98 : 2) yang dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitik yang dapat mengakibatkan penurunan energi celah pita dari  $\text{TiO}_2$  sebesar 3,48 eV menjadi 2,25 eV dengan menggunakan metode fotodeposisi dan penelitian Liao, dkk [9] tentang modifikasi zeolit dengan  $\text{TiO}_2$  dalam bentuk komposit menggunakan metode infiltrasi jenuh dan sintesis secara in situ dapat menghasilkan degradasi pada zat warna metilen biru pada sinar UV-VIS sebesar 93,6% yang 2,4 kali lebih tinggi dibandingkan menggunakan  $\text{TiO}_2$  saja.

Pada penelitian ini akan dipaparkan pengaruh jenis fotokatalis, lama penyinaran serta variasi konsentrasi larutan metil jingga dengan fotokatalis  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$ -zeolit-alginat terhadap degradasi larutan metil jingga dimana variasi baru pada parameter jenis fotokatalis dengan perbandingan 95 : 5 pada sintesis modifikasi fotokatalis menggunakan  $\text{TiO}_2$  dan dopan logam Cu. Pengembangan modifikasi fotokatalis  $\text{TiO}_2$  dengan dopan logam dan pengemban, kemampuan dalam degradasi limbah zat cair akan semakin meningkat serta penambahan alginat pada fotokatalis dalam bentuk granul dapat menurunkan potensi pencemaran lingkungan air pada saat proses aktivitas fotokatalitik berlangsung. Hal ini disebabkan sifat dari alginat yang tidak mudah larut dalam air sehingga proses pemisahan lebih mudah.

## METODE PENELITIAN

### Alat dan Bahan

Alat yang digunakan dalam preparasi fotokatalis granul  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$ -Zeolit-Alginat meliputi gelas piala 250 mL, gelas arloji, ayakan berukuran 100 mesh, oven *Fischer Scientific Isotemp* 655F, tanur *furnace* 6000 *Branstead Thermolyne*, alat suntikan 60 mL, fotoreaktor terdiri dari lampu UV merk *evaco* 10 watt panjang

gelombang 365 nm dan reaktor kayu berukuran 40 cm x 40 cm x 40 cm. Instrumen yang digunakan meliputi instrumen Spektrofotometri Infra Merah (FTIR) merk *Shimadzu* dengan tipe 8400S, Spektrofotometer UV-Vis *Genesys 10s*, *X-Ray Diffraction PANalytical X'Pert3 Powder*.

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu zeolit berasal dari Kota Blitar, akuades, HCl Pro Analisis (PA) 37% b/b,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (*Merck*), etanol Pro Analisis (PA) 97% (*Merck*),  $\text{TiO}_2$  (*Pharmacy Grade*),  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (*Merck*), natrium alginat (*Pharmacy Grade*), dan metil jingga (*Merck*).

### Preparasi Zeolit Dengan Aktivasi Asam

Sebanyak 50 gram zeolit 100 mesh yang telah dicuci dimasukkan ke dalam gelas kimia dan ditambahkan dengan 100 mL HCl 0,4 M. Dilakukan proses pengadukan menggunakan pengaduk magnet selama 4 jam dalam gelas kimia yang ditutup dengan aluminium foil. Zeolit didekantasi dan dicuci menggunakan akuades hingga filtrat terbebas dari ion klorida. Uji filtrat bebas ion klorida dilakukan dengan mendeteksi pH filtrat hingga sama dengan pH akuades menggunakan pH meter dan pH Universal. Zeolit yang telah bebas dari ion klorida dikeringkan dalam oven hingga kering kemudian dilakukan kalsinasi pada temperatur 500 °C selama 5 jam. Hasil zeolit teraktivasi kemudian ditimbang dengan neraca analitik.

### Modifikasi $\text{TiO}_2/\text{CuO}$

Modifikasi fotokatalis  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  dibuat dengan perbandingan mol  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  yaitu 95 : 5. Sumber ion Cu(II) adalah  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  dengan massa yang digunakan untuk perbandingan mol  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  yaitu 7,60 gram dan 1,21 gram. Modifikasi  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  dilakukan dengan metode impregnasi basah dengan cara padatan  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  dilarutkan dengan 100 mL dalam labu ukur dan dimasukkan ke dalam gelas kimia 250 mL yang berisi  $\text{TiO}_2$ . Kemudian dilakukan pemanasan dan pengadukan di atas pemanas hingga akuades menguap. Suspensi dipindahkan ke dalam oven pada 120 °C hingga kering dan dipanaskan dalam tanur pada temperatur 600 °C selama 2 jam. Padatan hasil sintesis kemudian dikarakterisasi dengan FTIR dan XRD dengan massa padatan yang diperoleh sebesar  $\pm 7,70$  gram.

### Pengembangan $\text{TiO}_2/\text{CuO}$ Pada Zeolit

Pembuatan  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  yang diimpregnasi pada zeolit dilakukan dengan cara mencampurkan 3

gram zeolit teraktivasi dengan 1,8 gram  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$ . Campuran yang diperoleh ditambahkan dengan 10 mL etanol 97% dalam gelas kimia 250 mL yang diaduk dengan menggunakan pengaduk magnet selama 5 jam.  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$ -Zeolit yang terbentuk dikeringkan dalam oven pada  $120^\circ\text{C}$  hingga kering dan kemudian dipanaskan dalam tanur pada  $500^\circ\text{C}$  selama 5 jam. Padatan asil sintesis dikarakterisasi FTIR dan XRD dengan massa padatan yang diperoleh sebesar  $\pm 4,8$  gram.

**Preparasi Granul Fotokatalis  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$ -Zeolit**

Fotokatalis  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  Zeolit dibuat dalam bentuk granul dengan cara melarutkan Na-Alginat sebanyak 1 gram kedalam 13 mL akuades, kemudian diaduk dan dipanaskan menggunakan pemanas pada  $40^\circ\text{C}$  hingga terbentuk fasa gel. Selanjutnya,  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  Zeolit sebanyak 3 gram dihaluskan menggunakan mortar lalu dicampurkan kedalam gel alginat yang telah dibuat. Suspensi yang terbentuk diteteskan ke larutan kalsium klorida 10% dengan bantuan alat suntikan 60 mL. Granul  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$ -Zeolit yang terbentuk dipisahkan dan dikeringkan dalam oven pada  $100^\circ\text{C}$  hingga kering dan diperoleh massa padatan granul sebesar  $\pm 4,0$  gram.

**Uji Jenis Fotokatalis Pada Degradasi Metil Jingga**

Uji fotodegradasi zat warna sintetis dilakukan dengan menggunakan larutan metil jingga. Sebanyak 25 mL larutan metil jingga 20 mg/L dimasukkan ke dalam 5 gelas kemudian ditambahkan masing-masing 0,15 gram zeolit aktivasi,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}/\text{TiO}_2$ -Zeolit, dan  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$ -Zeolit-Alginat. Campuran tersebut kemudian dimasukkan dalam reaktor dan disinari dengan sinar UV selama 2 jam dan prosedur ini dilakukan duplo. Absorbansi larutan metil jingga ditentukan dengan spektrofotometer UV-Visible pada panjang gelombang 464 nm.

**Uji Pengaruh Lama Penyinaran Pada Degradasi Metil Jingga**

Larutan metil jingga 20 mg/L sebanyak 25 mL dimasukkan 0,15 gram fotokatalis  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$ -Zeolit-Alginat. Campuran tersebut kemudian dimasukkan dalam reaktor dan disinari sinar UV dengan variasi lama penyinaran 60, 90, 120, 150 dan 180 menit dan prosedur ini dilakukan duplo. Absorbansi larutan metil jingga ditentukan dengan spektrofotometer UV-Visible pada panjang gelombang 464 nm

**Uji Pengaruh Variasi Konsentrasi Metil Jingga**

Sebanyak 25 mL larutan metil jingga disiapkan dalam 5 gelas kaca. Masing-masing larutan ditambahkan 0,15 gram fotokatalis  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$ -Zeolit-Alginat dengan variasi konsentrasi 50 ; 100 ; 150 ; 200 ; 250 mg/L. Campuran tersebut kemudian dimasukkan dalam reaktor dan disinari sinar UV selama 2 Jam dan dilakukan duplo. Absorbansi larutan metil jingga ditentukan dengan spektrofotometer UV-Visible pada panjang gelombang 464 nm.

**Pembuatan Kurva Baku dan Perhitungan Degradasi Konsentrasi Larutan Metil Jingga**

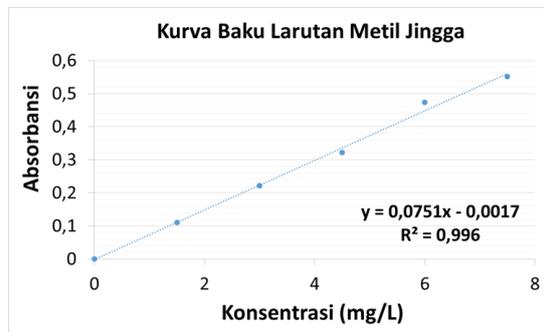
Nilai absorbansi dari hasil analisis dengan spektrofotometer UV-Vis digunakan untuk menghitung konsentrasi larutan metil jingga setelah proses fotokatalis dengan persamaan yang diperoleh dari pembuatan kuva baku. Berdasarkan persamaan Lambert-Beer dapat dihitung konsentrasi dari nilai absorbansi dengan persamaan sebagai berikut :

$$A = abc \tag{1}$$

Keterangan:

- A = Absorbansi
- a = Absorptivitas
- b = Lebar Celah (cm)
- c = Konsentrasi (mg/L)

Kurva standar larutan metil jingga dibuat berbagai variasi konsentrasi yaitu 1,5 ; 3,0 ; 4,5 ; 6,0 ; 7,5 mg/L. Absorbansi larutan metil jingga pada berbagai konsentrasi diukur dengan menggunakan spektrofotometer UV-Visible pada panjang gelombang 400-600 nm. Kemudian dibuat kurva kalibrasi antara absorbansi dan konsentrasi. Kurva kalibrasi yang telah diperoleh didapatkan persamaan garis  $y = 0,00751x + 0,0017$  dengan nilai regresi 0,996 berdasarkan persamaan  $y = ax + b$  yang mengacu pada hukum Lambert-Beer.



Gambar 1. Kurva Baku Larutan Metil Jingga

Nilai dari hasil degradasi zat warna metil jingga dapat dihitung dalam bentuk persentase dengan menggunakan persamaan sebagai berikut :

$$\% \text{ Degradasi} = \frac{C_{awal} - C_{akhir}}{C_{awal}} \times 100\% \tag{2}$$

Keterangan :

Cawal = Konsentrasi Awal (mg/L)

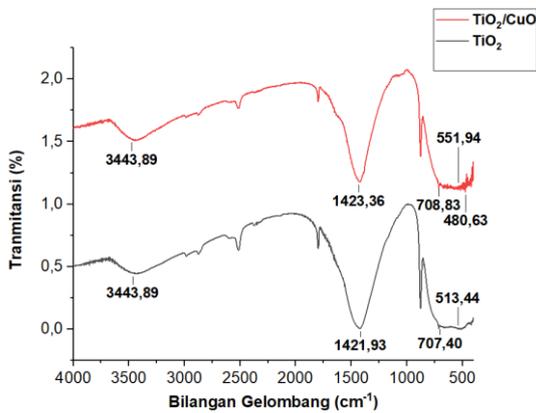
Cakhir = Konsentrasi Akhir (mg/L)

**HASIL DAN PEMBAHASAN**

**Karakterisasi Fotokatalis dengan FTIR**

Karakterisasi dengan FTIR (*Fourier transform Infrared Spectroscopy*) berfungsi sebagai identifikasi gugus fungsi pada senyawa kimia. Analisis perbandingan antara zeolit aktivasi, TiO<sub>2</sub>/CuO-Zeolit, TiO<sub>2</sub>/CuO, dan TiO<sub>2</sub>. Berdasarkan hasil karakterisasi dengan FTIR diperoleh spektra yang mewakili serapan pada TiO<sub>2</sub> dan TiO<sub>2</sub>/CuO berupa intepretasi vibrasi ulur dan vibrasi tekuk.

Gambar 2 dan Tabel 2 berupa spektra dan intepretasi TiO<sub>2</sub> dan TiO<sub>2</sub>/CuO adanya serapan bilangan gelombang 3443,87 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan vibrasi ulur O-H, gelombang 1421,93 cm<sup>-1</sup> dan 1423,36 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan vibrasi tekuk O-H, bilangan gelombang 707,40 cm<sup>-1</sup> dan 708,83 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan vibrasi ulur Ti-O-Ti, bilangan gelombang 513,44 cm<sup>-1</sup> dan 551,44 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan vibrasi ulur Ti-O. Pada modifikasi TiO<sub>2</sub>/CuO adanya serapan bilangan gelombang 480,63 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan vibrasi ulur Cu-O.



**Gambar 2.** Hasil Karakterisasi TiO<sub>2</sub> dan TiO<sub>2</sub>/CuO, dengan FTIR

Hasil karakterisasi FTIR ini didukung dengan hasil penelitian Praveen dkk [10], Serapan bilangan gelombang pada TiO<sub>2</sub> munculnya vibrasi ulur O-H sebesar 3291,72 cm<sup>-1</sup>, vibrasi tekuk O-H sebesar 1627,28 cm<sup>-1</sup>, gugus fungsi Ti-O-Ti sebesar 728,77 cm<sup>-1</sup>, dan vibrasi Ti-O sebesar 463,88 cm<sup>-1</sup> dan hasil penelitian Azam dkk [11], serapan bilangan gelombang pada senyawa tembaga oksida (CuO) nanopartikel dengan variasi temperatur 400 - 600 °C sebesar 480 cm<sup>-1</sup>; 530 cm<sup>-1</sup> 580 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan adanya vibrasi ulur Cu-O.

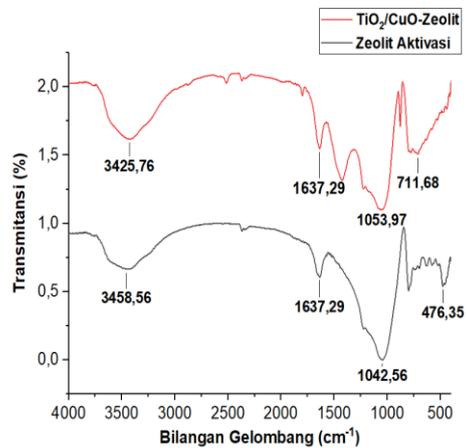
**Tabel 2.** Data Serapan FTIR

No	TiO <sub>2</sub> (cm <sup>-1</sup> )	TiO <sub>2</sub> /CuO (cm <sup>-1</sup> )	Interpretasi
1	3443,9	3443,9	Vibrasi ulur O-H [10]
2	1421,93	1423,36	Vibrasi tekuk O-H [10]
3	707,4	708,83	Vibrasi ulur Ti-O-Ti [10]
4	513,44	551,94	Vibrasi ulur Ti-O [10]
5	-	480,63	Vibrasi ulur Cu-O [11]

Keberhasilan modifikasi TiO<sub>2</sub> dengan dopan Cu dapat ditunjukkan berdasarkan munculnya serapan baru yang mengindikasi adanya tembaga oksida (CuO) yang terbentuk pada rentang serapan bilangan gelombang sebesar 600-400 cm<sup>-1</sup>.

Gambar 3 dan Tabel 3 berupa spektra dan intepretasi zeolit aktivasi dan TiO<sub>2</sub>/CuO-Zeolit adanya serapan bilangan gelombang 3458,56 cm<sup>-1</sup> dan 3425,76 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan vibrasi ulur O-H, bilangan gelombang 1637,29 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan vibrasi tekuk O-H, bilangan gelombang 1042,56 cm<sup>-1</sup> dan 1053,97 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan adanya vibrasi ulur O-Si-O/O-Al-O. Pada zeolit aktivasi adanya serapan bilangan gelombang 476,35 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan vibrasi tekuk Si-O/Al-O dan pada modifikasi TiO<sub>2</sub>/CuO-Zeolit adanya serapan bilangan gelombang 711,68 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan vibrasi ulur Ti-O-Ti.

**Gambar 3.** Hasil Karakterisasi Zeolit Aktivasi dan TiO<sub>2</sub>/CuO-



Zeolit dengan FTIR

Hasil karakterisasi FTIR ini didukung dengan hasil penelitian Deka [12], Serapan bilangan gelombang pada zeolit aktivasi munculnya vibrasi ulur O-H sebesar 3647,14 cm<sup>-1</sup>, gugus fungsi O-Si-O/O-Al-O sebesar 1052,06 cm<sup>-1</sup>, dan vibrasi tekuk Si-O/Al-O sebesar 460,96 cm<sup>-1</sup> dan hasil penelitian fauzi dkk [13], serapan bilangan gelombang pada modifikasi Zeolit-TiO<sub>2</sub> munculnya vibrasi ulur O-H sebesar 3624,25 cm<sup>-1</sup>, vibrasi tekuk O-H sebesar 1639,49 cm<sup>-1</sup>, vibrasi ulur O-Si-O/O-Al-O sebesar

1217,08  $\text{cm}^{-1}$ , vibrasi ulur Ti-O-Ti sebesar 792,24 dan vibrasi tekuk Al-O/Si-O sebesar 424,34  $\text{cm}^{-1}$

Tabel 2. Data Serapan FTIR

No	Zeolit aktivasi ( $\text{cm}^{-1}$ )	TiO <sub>2</sub> /CuO-Zeolit ( $\text{cm}^{-1}$ )	Interpretasi
1	3458,56	3425,76	Vibrasi ulur O-H [12, 13]
2	1637,29	1637,29	Vibrasi tekuk O-H [13]
3	1042,56	1053,97	Vibrasi ulur O-Si-O/O-Al-O [13] [12]
4	-	711,68	Vibrasi ulur Ti-O-Ti [13]
5	476,35	-	Vibrasi Tekuk Si-O/Al-O [13]

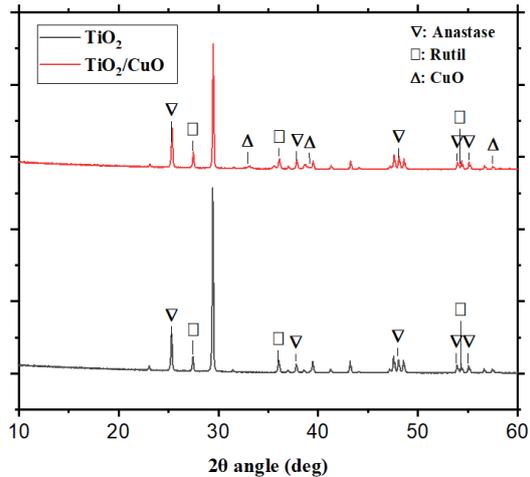
Pengembangan zeolit pada TiO<sub>2</sub>/CuO telah berhasil dilakukan berdasarkan hasil perbandingan dengan penelitian sebelumnya. Meskipun vibrasi ulur Cu-O tidak muncul pada spektra TiO<sub>2</sub>/CuO-Zeolit, keberhasilan modifikasi fotokatalis TiO<sub>2</sub>/CuO dengan pengembangan zeolit aktivasi mengindikasikan adanya tembaga oksida yang terbentuk pada serapan bilangan gelombang 600-400  $\text{cm}^{-1}$  berdasarkan spektra TiO<sub>2</sub>/CuO.

**Karakterisasi Fotokatalis dengan XRD**

Karakterisasi XRD dilakukan untuk mengetahui kristalinitas dari fotokatalis yang dihasilkan dengan menggunakan aplikasi *Crystal Impact Match! 3 Version 3.11.5.200* sebagai hasil perbandingan sampel [14]. Hasil karakterisasi untuk TiO<sub>2</sub>, seperti terlihat pada Gambar 4, menunjukkan nilai 2θ yang muncul pada 25,27; 37,76; 48,00; 53,85; 55,02 menunjukkan bahwa terdapat fasa anatase nilai 2θ yang muncul pada 27,41 ; 35,95 ; 54,28 menunjukkan bahwa terdapat fasa rutil dan hasil dari nilai 2θ untuk TiO<sub>2</sub> sudah sesuai berdasarkan PDF TiO<sub>2</sub>-anatase No. 96-900-8214 dan TiO<sub>2</sub>-rutil No. 96-900-9084 [15, 16].

Gambar 4. Hasil Karakterisasi Fotokatalis TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/, dan TiO<sub>2</sub>/CuO-Zeolit dengan XRD

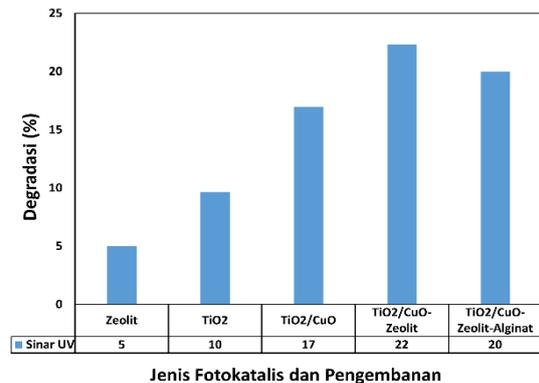
Hasil karakterisasi untuk modifikasi TiO<sub>2</sub>/CuO dan TiO<sub>2</sub>/CuO-Zeolit dengan metode impregnasi basah terlihat pada Gambar 3, menunjukkan nilai 2θ pada 39,14 dan 38,80 yang merupakan tembaga oksida (CuO) dan hasil dari nilai 2θ untuk kedua fotokatalis sudah sesuai berdasarkan PDF CuO No.96-101-1149 [17]. Pada puncak baru yang muncul dari kedua fotokatalis ini menunjukkan bahwa keberhasilan penambahan CuO pada TiO<sub>2</sub> dengan menggunakan metode impregnasi basah. Pola difraksi dari kedua fotokatalis ini menunjukkan sedikit pergeseran nilai 2θ pada fasa anatase dan rutil yang mengindikasikan adanya



reaksi substitusi isomorfik antara Ti<sup>4+</sup> terhadap Al<sup>3+</sup>/Si<sup>4+</sup> [18].

**Pengaruh Jenis Fotokatalis dan Pengembangan Pada Degradasi Metil Jingga**

Uji jenis fotokatalis bertujuan untuk mengetahui apakah ada pengaruh aktifitas fotokatalis TiO<sub>2</sub> setelah penambahan CuO, zeolit dan alginat dalam mendegradasi larutan metil jingga dibawah sinar UV dengan waktu yang digunakan sebesar 2 jam pada masing-masing jenis fotokatalis dan pengembangan yang berbeda. Berdasarkan hasil pada Gambar 4 menunjukkan bahwa penambahan CuO dan zeolit pada fotokatalis TiO<sub>2</sub> mengalami peningkatan

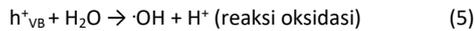
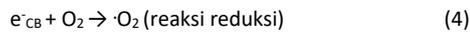


degradasi.

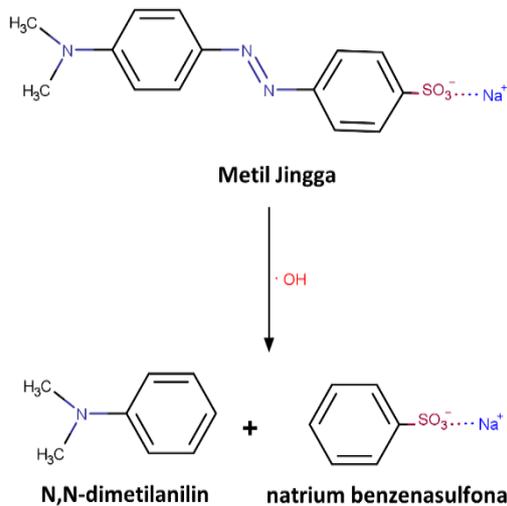
Gambar 5. Hasil Uji Fotodegradasi Larutan Metil Jingga Berdasarkan Jenis Fotokatalis dan Pengembangan

Hal ini karena fotokatalis TiO<sub>2</sub>/CuO-Zeolit merupakan hasil penggabungan proses degradasi larutan metil jingga dengan reaksi fotokatalitik dan adsorpsi. Proses fotokatalitik ini berasal dari material semikonduktor TiO<sub>2</sub> yang dapat menghasilkan hidroksil radikal [4]. proses adsorpsi berasal dari zeolit aktivasi yang salah satu sifat utamanya adalah sebagai adsorben molekul pada

fasa gas ataupun cair [6]. Modifikasi material semikonduktor TiO<sub>2</sub> dengan penambahan dopan CuO dapat menurunkan energi celah pita mengakibatkan kemampuan modifikasi material TiO<sub>2</sub> dalam proses eksitasi elektron (e<sup>-</sup>) dari pita valensi menuju pita konduksi semakin besar. Pada saat pita valensi melepaskan elektron (e<sup>-</sup>), akan terbentuk lubang positif (h<sup>+</sup>) yang bereaksi dengan air dan elektron (e<sup>-</sup>) pada pita konduksi bereaksi dengan oksigen untuk membentuk hidrogen peroksida kemudian ketika mendapatkan sinar terjadi pemutusan ikatan secara homolitik akan menghasilkan hidroksil radikal yang berperan sebagai degradasi larutan metil jingga dan reaksi yang terjadi [19] :



Hidroksil radikal akan bereaksi dengan gugus kromofor Metil Jingga yang termasuk grup garam azo (-N=N-) yang disebabkan terjadi perubahan panjang gelombang maksimum pada saat aktivitas fotokatalitik berlangsung yang menyebabkan terbentuk dua senyawa yaitu N,N-dimetilanilin dan natrium benzenasulfonat yang ditunjukkan pada Gambar 6 [20].

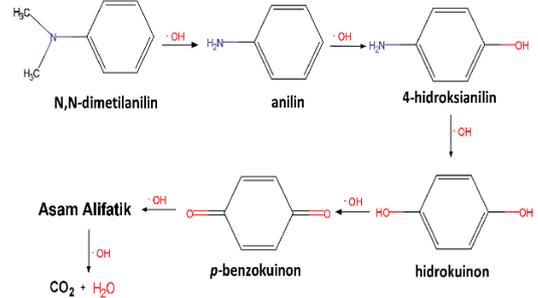


**Gambar 6.** Reaksi Metil Jingga Dengan Hidroksil Radikal Menghasilkan Senyawa N,N-dimetilanilin dan natrium benzenasulfonat.

Gambar 6 senyawa N,N-dimetilanilin menunjukkan mekanisme reaksi dekomposisi

yang menghasilkan anilin dan 4-hidroksianilin sedangkan Gambar 7 senyawa natrium benzenasulfonat menunjukkan mekanisme reaksi dekomposisi yang menghasilkan asam

Reaksi I :

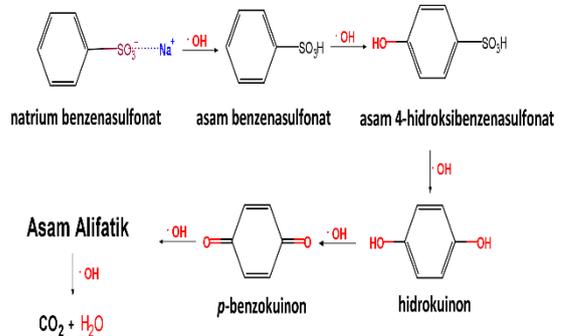


benzenasulfonat dan asam 4-hidroksi-benzenasulfonat [20].

**Gambar 7.** Reaksi Dekomposisi N,N-dimetilanilin dengan Hidroksil Radikal Menjadi CO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O.

Gambar 7 dan Gambar 8 menunjukkan mekanisme reaksi dekomposisi pada kedua senyawa ini memiliki kesamaan akan menjadi hidroquinon, p-benzenakuinon, asam alifatik seperti asam oksalat, asam karboksilat dan akhirnya terbentuk senyawa CO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O yang merupakan produk akhir dalam hasil

Reaksi II



fotodegradasi larutan metil jingga [20].

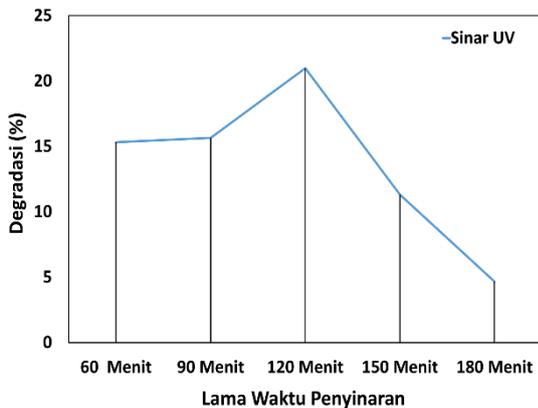
**Gambar 8.** Reaksi Dekomposisi Natrium Benzenasulfonat dengan Hidroksil Radikal Menghasilkan CO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O

Berdasarkan penelitian Riyani, dkk [8] adanya dopan Cu pada fotokatalis TiO<sub>2</sub> secara umum dapat menurunkan energi celah pita pada material semikonduktor TiO<sub>2</sub> sebesar 3,48 eV hingga paling kecil untuk TiO<sub>2</sub>/CuO sebesar 2,25 eV. Pada fotokatalis TiO<sub>2</sub>/CuO-Zeolit memiliki ukuran partikel yang lebih kecil yang dapat meningkatkan kecepatan tumbukan antara hidroksil radikal terhadap partikel zat warna larutan metil jingga menyebabkan fotokatalis dalam bentuk serbuk lebih baik dibandingkan dengan fotokatalis dalam bentuk granul pada saat fotodegradasi berlangsung.

Fotokatalis  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$ -Zeolit-Alginat dalam bentuk granul mempunyai kelebihan yang tidak dimiliki oleh fotokatalis  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$ -Zeolit dalam bentuk serbuk yaitu tidak mudah larut dalam air sehingga dapat mudah dipisahkan dari filtrat berupa larutan metil jingga sedangkan fotokatalis  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$ -Zeolit dalam bentuk serbuk mampu dilakukan proses pemisahan dengan metode sentrifugasi dan filtrasi [21].

**Pengaruh Lama Penyinaran Pada Degradasi Metil Jingga**

Uji lama penyinaran bertujuan untuk mengetahui waktu optimum yang digunakan dalam degradasi Metil Jingga dengan fotokatalis  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$ -Zeolit-Alginat. Hasil uji lama penyinaran degradasi larutan metil jingga, waktu optimum yang diperoleh dari hasil uji lama penyinaran larutan metil jingga pada waktu 120 menit dengan persentase degradasi Metil Jingga sebesar 21% di bawah sinar UV. Hal ini dikarenakan semakin banyak energi foton terserap pada fotokatalis menyebabkan Metil Jingga yang terdegradasi akan semakin meningkat pula serta pengembangan fotokatalis dengan zeolit aktivasi mampu menaikkan kemampuan adsorpsi dan laju reaksi oksidasi dan reduksi dalam menghasilkan hidroksil radikal [22]. Berdasarkan penelitian Lestari, dkk [23] waktu optimum dalam degradasi zat warna metilen biru menggunakan sinar matahari sebesar 2 jam.



**Gambar 9.** Hasil uji fotodegradasi Metil Jingga berdasarkan lama penyinaran.

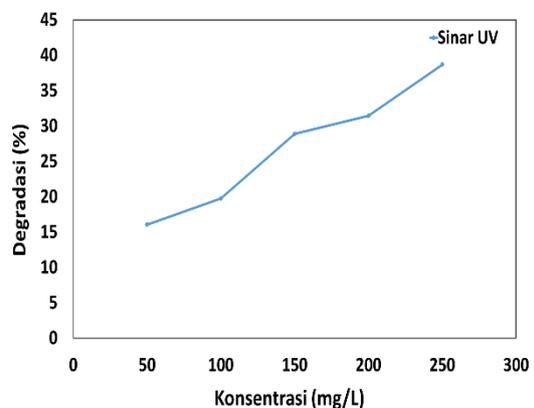
Pada waktu penyinaran 150 menit dan 180 menit dengan sinar UV, hasil persentase degradasi Metil Jingga mengalami penurunan, hal tersebut karena waktu penyinaran yang terlalu lama dalam sistem reaksi akan menghasilkan produk berupa Metil Jingga teradsorpsi yang cukup banyak dan dapat menghalangi kontak antara fotokatalis dengan sinar UV dalam proses degradasi Metil Jingga menyebabkan aktivitas fotokatalitik

semakin berkurang. Berdasarkan penelitian Vifta, dkk [24], waktu lama penyinaran dengan sinar UV dengan fotokatalis ZnO sebesar 60 menit, 80 menit, dan 100 menit mengalami penurunan persentase degradasi zat warna metilen biru sebesar 37%, 31%, dan 28% serta didukung dengan hasil penelitian Setiyawati, dkk [25] waktu lama penyinaran dengan fotokatalis zeolit alam/ $\text{TiO}_2$  sebesar 2 jam terjadi penurunan persentase degradasi limbah cair industri karena fotokatalis telah jenuh yang menyebabkan kemampuan adsorpsi dan aktivitas fotokatalitik menjadi kurang optimal.

**Pengaruh Variasi Konsentrasi Metil Jingga**

Uji variasi konsentrasi zat warna bertujuan untuk mengetahui konsentrasi optimum yang digunakan dalam degradasi larutan metil jingga dengan fotokatalis  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$ -Zeolit-Alginat. Persentase degradasi larutan metil jingga yang paling tinggi terjadi pada konsentrasi 250 mg/L sebesar 39%. Hal ini dikarenakan adanya zeolit yang berperan sebagai pengemban pada modifikasi fotokatalis  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$  dapat meningkatkan kemampuan adsorpsi dan fotodegradasi terhadap larutan metil jingga. Kombinasi dari kedua proses ini ditentukan oleh daya adsorpsi dari adsorben dan kemampuan difusi adsorbat ke fotokatalis  $\text{TiO}_2$  yang artinya semakin tinggi daya adsorpsi, maka degradasi dari aktivitas fotokatalitik dalam menghasilkan hidroksil radikal juga akan meningkat yang menyebabkan persentase degradasi pada kelima variasi konsentrasi semakin besar [26]. Hal ini didukung berdasarkan penelitian Balcha, dkk [27] tentang fotodegradasi metilen biru dengan menggunakan ZnO mengalami kenaikan persentase degradasi pada konsentrasi optimum 250 mg/L sebesar 92,5%.

**Gambar 10.** Hasil uji fotodegradasi pengaruh konsentrasi



Metil Jingga dengan fotokatalis

Secara umum, peningkatan konsentrasi zat warna mengakibatkan pada permukaan fotokatalis yang dibutuhkan untuk degradasi, waktu penyinaran, dan jumlah sisi aktif pada fotokatalis dalam perlakuan relatif konstan, hidroksil radikal yang terbentuk pada permukaan fotokatalis akan sama sehingga jumlah hidroksil radikal yang menyerang molekul zat warna akan semakin berkurang dengan diikuti semakin tinggi konsentrasi zat warna yang menyebabkan aktivitas fotokatalitik turun dan terjadi proses desorpsi pada adsorben zeolit yang berperan sebagai pengemban pada fotokatalis [22].

Penjelasan ini didukung dengan adanya penelitian Borhade, dkk [28] persentase degradasi dengan massa fotokatalis PbO persentase degradasi awalnya naik kemudian turun yang mengakibatkan aktivitas fotokatalik tidak optimal yang disebabkan jumlah situs aktif pada fotokatalis tidak sebanding dengan konsentrasi zat warna yang semakin tinggi dan penelitian Diantariani, dkk [29] berbagai variasi konsentrasi metilen biru dan *congo red* menggunakan fotokatalis ZnO komposit pada awalnya persentase degradasi dari 100 mg/L ke 150 mg/L mengalami penurunan secara signifikan.

#### KESIMPULAN

Karakterisasi dengan menggunakan FTIR dan XRD memberikan hasil serapan pada bilangan gelombang  $480,63\text{ cm}^{-1}$  yang menunjukkan adanya vibrasi ulur Cu-O dan nilai  $2\theta$  muncul pada  $39,14$  merupakan fasa CuO pada fotokatalis  $\text{TiO}_2/\text{CuO}$ . Penambahan logam Cu pada  $\text{TiO}_2$  dan adanya pengemban zeolit dapat meningkatkan degradasi dan fotokatalis bentuk granular dapat meningkatkan kemampuan proses pemisahan yang jauh lebih baik dibandingkan fotokatalis dalam bentuk serbuk. Lama penyinaran dan konsentrasi larutan metil jingga berpengaruh terhadap degradasi zat warna diperoleh kondisi optimum pada lama penyinaran 120 menit dan konsentrasi larutan jingga metil 250 mg/L menghasilkan persentase degradasi sebesar 39%.

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kepada para laboran di Laboratorium Kimia Anorganik Fakultas MIPA Universitas Brawijaya yang telah membantu dalam memfasilitasi alat dan bahan pada peneliti.

#### DAFTAR PUSTAKA

- [1] Kusumawati, N., Samik, S., Budi Santoso, A., & Wijastuti, A. 2018. Development of Textile Natural Dyeing using Hybrid Dyes from Mango Leaves Turmeric. In *Proceedings of the Seminar Nasional Kimia - National Seminar on Chemistry (SNK 2018)*. Presented at the Seminar Nasional Kimia - National Seminar on Chemistry (SNK 2018), Surabaya, Indonesia: Atlantis Press.
- [2] Yaseen, D. A., & Scholz, M. 2019. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(2), 1193–1226.
- [3] Haryono, H., Faizal D, M., Liamita N, C., & Rostika, A. 2018. Pengolahan Limbah Zat Warna Tekstil Terdispersi dengan Metode Elektroflotasi. *EduChemia (Jurnal Kimia dan Pendidikan)*, 3(1), 94.
- [4] A. Barakat, M., & Kumar, R. 2016. *Photocatalytic Activity Enhancement of Titanium Dioxide Nanoparticles*. Cham: Springer International Publishing.
- [5] Abdelouahab Reddam, H., Elmail, R., Lloria, S. C., Monrós Tomás, G., Reddam, Z. A., & Coloma-Pascual, F. 2020. Synthesis of Fe, Mn and Cu modified  $\text{TiO}_2$  photocatalysts for photodegradation of Orange II. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 59(4), 138–148.
- [6] Anggoro, D. D. (2017). Buku Ajar Teori dan Aplikasi Rekayasa Zeolit. *UNDIP Press*, 201.
- [7] López-Cacho, J. M., González-R, P. L., Talero, B., Rabasco, A. M., & González-Rodríguez, M. L. 2012. Robust Optimization of Alginate-Carbopol 940 Bead Formulations. *The Scientific World Journal*, 2012, 1–15.
- [8] Riyani, K., Setyaningtyas, T., & Dwiasi, D. W. 2015. Sintesis dan Karakterisasi Fotokatalis  $\text{TiO}_2\text{-Cu}$ . *November*, 10(2), 8.
- [9] Liao, G., He, W., & He, Y. 2019. Investigation of Microstructure and Photocatalytic Performance of a Modified Zeolite Supported Nanocrystal  $\text{TiO}_2$  Composite. *Catalysts*, 9(6), 502.
- [10] Praveen, P., Viruthagiri, G., Mugundan, S., & Shanmugam, N. 2014. Structural, Optical and Morphological Analyses of Pristine Titanium Dioxide Nanoparticles – Synthesized via Sol–Gel Route. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 117, 622–629.

- [11] Azam, A., Shareef Ahmed, A., M., O., Khan, M., & Memic, A. 2012. Size-dependent antimicrobial properties of CuO nanoparticles against Gram-positive and -negative bacterial strains. *International journal of nanomedicine*, 7, 3527–35.
- [12] Deka, P. T. 2019. Perbandingan Proses Fotodegradasi Pada Zat Warna Metil Jingga Menggunakan Zeolit, Katalis Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zeolit dan Sinar UV. *Journal of Pharmacy and Science*, 4(2), 71–76.
- [13] Fauzi, W. A., Simpen, I. N., & Sudiarta, I. W. 2019. Sintesis dan Karakterisasi Zeolit-TiO<sub>2</sub> Serta Pemanfaatannya Sebagai Fotokatalis Untuk Degradasi Rhodamin B. *Jurnal Kimia*, 13(1), 74.
- [14] Rodriguez-carvajal, J. 2021. Crsytal Impact Match! 3 Version 3.11.5.200. *Crystal Impact GbR*.
- [15] Yi, J., Liu, Y., Wang, Y., Li, X., Hu, S., & Li, W. 2012. Synthesis of Dandelion-Like TiO<sub>2</sub> Microspheres as Anode Materials for Lithium Ion Batteries with Enhanced Rate Capacity and Cyclic Performances. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 19(11), 1058–1062.
- [16] Obeid, B. G., Hameed, A. S., & Alaaraji, H. H. 2017. Structural and Optical Properties of TiO<sub>2</sub>:MgO Thin Films Preparing at 373K. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 12, 8.
- [17] Jayakrishnan, R., Anand, A. M., & Nair, V. G. 2020. Flexible CuO–ZnO Nano-Bulk Junction with Photovoltaic Response. *Materials Research Express*, 6(12), 1250d9.
- [18] Brazovskaya, E., & Golubeva, O. 2017. Study of the Effect of Isomorphic Substitutions in the Framework of Zeolites with a Beta Structure on Their Porosity and Sorption Characteristics. *Glass Physics and Chemistry*, 43, 357–362.
- [19] Mathew, S., Ganguly, P., Rhatigan, S., Kumaravel, V., Byrne, C., Hinder, S., Pillai, S. 2018. Cu-Doped TiO<sub>2</sub>: Visible Light Assisted Photocatalytic Antimicrobial Activity. *Applied Sciences*, 8(11), 2017.
- [20] Lee, H., Park, Y.-K., Kim, S.-J., Kim, B.-H., Yoon, H.-S., & Jung, S.-C. 2016. Rapid Degradation of Methyl Orange Using Hybrid Advanced Oxidation Process and Its Synergistic Effect. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 35, 205–210.
- [21] Ball, D. W., & Key, J. A. 2014. *Introductory Chemistry - 1st Canadian Edition*. BCCampus.
- [22] Putri, D. A. 2019. Pengolahan Limbah Cair Industri Tekstil Batik Dengan Menggunakan Metode Fotokatalis TiO<sub>2</sub>-Karbon Aktif Tempurung Kelapa. Tugas Akhir.
- [23] Lestari, Y. D., Wardhani, S. W., & Khunur, M. M. 2015. Degradasi Methylene Blue Menggunakan Fotokatalis TiO<sub>2</sub>-N/Zeolit Dengan Sinar Mahari. *Jurnal Ilmu Kimia Universitas Brawijaya*, 1(1), 592–598.
- [24] Vifta, R. L. 2016. Studi Aktifitas Fotokatalitik MCM-41 Tersebut Zn Pada Zat Warna Metilen Biru, 6.
- [25] Setiyawati, D., & Simpen, I. N. 2020. Fotodegradasi Zat Warna Limbah Cair Industri Pencelupan Dengan Katalis Zeolit Alam/TiO<sub>2</sub> Dan Sinar UV. *Journal of Applied Chemistry*, 8, 10.
- [26] Torimoto, T., Ito, S., Kuwabata, S., & Yoneyama, H. 1996. Effects of Adsorbents Used as Supports for Titanium Dioxide Loading on Photocatalytic Degradation of Propylamide. *Environmental Science & Technology*, 30(4), 1275–1281.
- [27] Balcha, A., Yadav, O. P., & Dey, T. 2016. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye by Zinc Oxide Nanoparticles Obtained from Precipitation and Sol-Gel Methods. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(24), 25485–25493.
- [28] Borhade, A. V., Tope, D. R., & Uphade, B. K. 2012. An Efficient Photocatalytic Degradation of Methyl Blue Dye by using Synthesised PbO Nanoparticles. *E-Journal of Chemistry*, 9(2), 705–715.
- [29] Diantariani, N. P., Suprihatin, I. E., & Widihati, I. A. G. 2016. Fotodegradasi Zat Warna Tekstil Methylene Blue dan Congo Red Menggunakan Komposit ZnO-AA dan Sinar UV. *Jurnal Kimia*