

PENGARUH PENAMBAHAN ION NITRAT (NO_3^-) TERHADAP KINETIKA FOTODEGRADASI ZAT WARNA METILEN BIRU MENGGUNAKAN ZEOLIT- TiO_2

Erwanto*, Yulinda, dan Qori Nabela

Program Sarjana Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Bojonegoro
Jl. Lettu Suyitno No.2 Kabupaten Bojonegoro, Jawa Timur

*E-mail : erwantokimia@gmail.com

Abstrak

Metilen biru merupakan zat pewarna berbahaya untuk kesehatan manusia, karena terbuat dari senyawa azo yang mengandung gugus kromofor $-\text{N}=\text{N}-$ dalam molekulnya. Anion NO_3^- merupakan senyawa yang dapat mendegradasi senyawa azo. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari perbedaan kinetika reaksi dari pengaruh penambahan ion NO_3^- terhadap fotodegradasi metilen biru menggunakan zeolit- TiO_2 . Fotodegradasi metilen biru dilakukan dengan penambahan 5 mL NO_3^- 2 M dan tanpa penambahan ion NO_3^- . Selanjutnya keduanya disinari lampu UV (sankyo, 10 watt, 352 nm) selama 100 menit. Filtrat hasil fotodegradasi tersebut dianalisis menggunakan spektrofotometer UV-Vis untuk mengetahui orde reaksi dan konstanta laju reaksi, sehingga diperoleh kinetika fotodegradasi metilen biru yang terjadi. Dari penelitian diperoleh bahwa penambahan ion NO_3^- memegang peranan penting dalam fotodegradasi metilen biru menggunakan zeolit- TiO_2 . Metilen biru yang ditambah ion NO_3^- dengan penyinaran lampu UV selama 100 menit mengalami degradasi hingga mencapai 97,25 %, kemudian metilen biru tanpa penambahan ion NO_3^- hanya terdegradasi sebesar 51,39 %. Berdasarkan hasil analisis regresi linear yang telah dilakukan, diperoleh informasi konstanta laju reaksi penambahan ion NO_3^- terhadap fotodegradasi metilen biru menggunakan zeolit- TiO_2 adalah $0,0312 \text{ menit}^{-1}$, dan metilen biru dalam kondisi tanpa penambahan ion NO_3^- adalah $0,007 \text{ menit}^{-1}$, selanjutnya konstanta laju reaksi degradasi metilen biru tersebut dibandingkan. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kinetika degradasi metilen biru mengikuti orde 1, dibuktikan dengan alur konsentrasi log C/C_0 lawan waktu adalah suatu garis lurus.

Kata kunci: Metilen biru, zeolit- TiO_2 , Fotodegradasi, NO_3^- .

1. PENDAHULUAN

Perkembangan industri tekstil di Indonesia sangat pesat. Berdasarkan siaran pers Kementerian Perindustrian Republik Indonesia, industri tekstil dan pakaian mengalami pertumbuhan mencapai 18,98 persen pada triwulan I tahun 2019. Kenaikannya sangat signifikan jika dibandingkan selama tahun 2018 (Indonesia, 2019).

Akan tetapi pesatnya perkembangan industri tekstil berbanding terbalik dengan standard pengolahan limbah cair dari industri tekstil yang sesuai. Pada tahun 2019 Djati Witjaksono Hadi, selaku Kepala Biro Humas Kementerian Lingkungan Hidup dan Kehutanan (KLHK) menyebutkan bahwa sumber utama pencemaran pada Sungai Bengawan Solo adalah industri tekstil dan usaha kecil pembuatan ciu atau alkohol (Riau, 2017).

Sebagian besar industri tekstil menggunakan zat pewarna sintesis yang sukar terdegradasi pada hasil akhir produksi. Sehingga limbah yang dihasilkan butuh penanganan lanjutan.

Zat pewarna sintesis yang sering digunakan pada industri tekstil ialah metilen biru, pewarna

ini merupakan bahan pewarna dasar yang sangat melimpah dan relatif murah dibandingkan dengan pewarna lainnya. Metilen biru sering digunakan oleh industri dalam proses pewarnaan seperti pewarnaan kulit, kain mori, kain katun dan pewarna kapas. Padahal, metilen biru menimbulkan permasalahan pencemaran lingkungan terutama pada daerah perairan.

Zat pewarna sintesis tersebut juga mempunyai efek berbahaya untuk kesehatan manusia, karena jika metilen biru berada pada aliran perairan dengan konsentrasi yang tinggi dapat menyebabkan iritasi pada kulit, muntah-muntah, penyakit kuning, sianosis (jika terhirup), jaringan nekrosis pada manusia dan bersifat karsinogenik (Hamdaoui and chiha, 2006; dalam Alawiyah, 2012).

Upaya menanggulangi pencemaran limbah metilen biru telah dilakukan oleh beberapa peneliti. Mereka melakukan beberapa metode percobaan untuk mendegradasi zat pewarna tersebut diantaranya: biodegradasi, koagulasi-flokulasi dan adsorpsi. Metode biodegradasi menggunakan mikroorganisme untuk memecah dan mendegradasi bahan organik menjadi bahan

yang mudah menguap, sehingga proses ini membutuhkan adanya oksigen. Perombakan zat warna azo terjadi reaktif baik aerob maupun anaerob. Dalam metode tersebut, proses aerob dapat memutuskan ikatan kromofor azo yang ditandai dengan hilangnya zat warna secara visual, untuk konsentrasi rendah yaitu sekitar 1,1-2,2 mg/L. Sedangkan konsentrasi limbah tekstil yang mencemari perairan berada pada kisaran 2,2 mg/L keatas.

Metode selanjutnya yaitu proses koagulasi dan flokulasi. Proses ini penurunan konsentrasi zat warna pada limbah industri tekstil dilakukan dengan menggunakan koagulan, biasanya berupa PAC (polyaluminium klorida). Dalam kedua metode tersebut menyebabkan terbentuknya lumpur (sludge) dalam jumlah yang relatif besar. Metode ini memang dapat menurunkan konsentrasi limbah tekstil akan tetapi menimbulkan limbah baru berupa lumpur, sehingga perlu tahap pengolahan lanjutan.

Selanjutnya adalah metode adsorpsi, metode tersebut relatif sederhana dan efektif namun tidak dapat menghilangkan toksisitas dari limbah tekstil, melainkan hanya memindahkan zat warna ke dalam padatan adsorben, apabila adsorben telah jenuh maka akan menjadi limbah padat baru (Slamet, 2008; dalam Alawiyah, 2012).

Salah satu alternatif untuk mengatasi hal tersebut adalah dengan metode fotodegradasi menggunakan semikonduktor. Metode tersebut efisien dalam mendegradasi senyawa organik pada fase cair dan gas untuk menjadi senyawa sederhana, misalkan limbah tekstil yang mengandung karbon, hidrogen, nitrogen, sulfur dan halogen akan terdegradasi menjadi CO_2 , H_2O , anion NO_3^- , SO_4^- dan halida. Karena TiO_2 merupakan semikonduktor dengan struktur elektronik yang khas yaitu memiliki pita valensi dan pita konduksi yang kosong. Pada waktu dikenai sinar matahari maka terjadi proses eksitasi e- dari pita valensi ke pita konduksi yang menjadikan TiO_2 sebagai oksidator kuat, sehingga dapat mendegradasi senyawa organik menjadi CO_2 dan air (Hoffman, 1995).

Afrozi (2016) melakukan fotodegradasi senyawa metilen biru menggunakan TiO_2 dengan penambahan zeolit dan Fe. Prekursor Fe berupa $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, zeolit yang digunakan adalah zeolit Bayah. Berdasarkan hasil karakterisasi BET penambahan Fe dan zeolit berfungsi untuk memperluas permukaan dari TiO_2 . Hasil pengujian fotodegradasi metilen

biru menunjukkan penambahan Fe dan zeolit dapat meningkatkan aktivitas fotokatalis TiO_2 dalam mendegradasi metilen biru dari konstanta laju reaksi TiO_2 0,160 jam^{-1} menjadi 0,524 jam^{-1} untuk penambahan zeolit 1:1 dan menjadi 0,632 jam^{-1} untuk penambahan zeolit 1:2. Berubah menjadi 0,495 jam^{-1} untuk penambahan zeolit 1:3. Dan peningkatan tertinggi diperoleh pada penambahan zeolit perbandingan 1:2.

Wardhani (2013) menggunakan penambahan ion nitrat NO_3^- untuk mendegradasi zat warna methyl orange pada proses fotodegradasi menggunakan komposit zeolit- TiO_2 . Pada penelitian tersebut dilakukan penambahan ion nitrat NO_3^- secara bervariasi yaitu 0,5; 1; 1,5 dan 2 M. Kemudian diperoleh konstanta laju reaksi sebesar 0,004 menit^{-1} pada konsentrasi nitrat 1,5 M. dari penelitian tersebut diketahui bahwa hasil laju fotodegradasi meningkat seiring dengan meningkatnya konsentrasi ion nitrat.

Hal tersebut menunjukkan bahwa adanya penambahan ion nitrat ini mampu menangkap eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi (e-cb) sehingga terbentuk radikal pengoksidasi berupa $\text{NO}_3^{\bullet-}$ yang bereaksi dengan H_2O dan menjadi radikal pengoksidasi berupa $\bullet\text{OH}$ yang akan mendegradasi senyawa methyl orange. Sehingga pada penelitian ini kami akan mempelajari studi kinetika reaksi (orde reaksi dan konstanta laju reaksi) terhadap proses fotodegradasi metilen biru menggunakan zeolit- TiO_2 dan pengaruh penambahan ion nitrat NO_3^- .

2. METODOLOGI

2.1. Bahan

Bahan baku yang digunakan sebagai fotokatalis adalah zeolit- TiO_2 yang dihasilkan dari aktivasi dan modifikasi zeolit alam Malang. Zeolit alam Malang terlebih dahulu dihaluskan menjadi sediaan serbuk, selanjutnya ditimbang 500 gram dan direndam menggunakan akuades sebanyak 1 liter, sambil diaduk menggunakan magnetic stirrer selama 24 jam pada suhu kamar ($\pm 25^\circ\text{C}$). serbuk zeolit yang sudah diaduk, disaring dengan ayakan ukuran 250 mesh dan endapan zeolit alam yang diperoleh dikeringkan selama 24 jam didalam oven pada suhu 100°C . (Trisunaryanti., 2005).

Aktivasi, Serbuk zeolit kering dicampur dengan larutan NH_4NO_3 2,0 M dengan perbandingan 1 : 2. Selanjutnya campuran tersebut diaduk secara kontinyu selama 2 jam

sampai dengan 4 jam dalam kondisi tanpa pemanasan. Kemudian campuran disaring dan dicuci menggunakan aquades sampai pH filtrat ± 7 . Campuran yang diperoleh dipanaskan dalam oven dengan suhu 110 °C selama 12 jam. Sehingga diperoleh zeolit teraktivasi (H-Zeolit) (Suharto,dkk.,2007).

Modifikasi, Serbuk zeolit teraktivasi yang sudah dipanaskan diambil sebanyak 10 gram dan ditambahkan dengan TiO₂ sebanyak 0,32 gram dan diaduk keduanya selama 2 jam, kemudian dipanaskan ke dalam oven dengan

suhu 90 °C selama 12 jam, setelah dingin disaring. Selanjutnya semua sampel zeolit dilakukan proses kalsinasi pada suhu 500°C selama 4 jam. Sehingga diperoleh zeolit terdispersi TiO₂ (Rianto, 2012).

Karakterisasi, Pada sampel zeolit alam dan zeolit alam terdispersi TiO₂ (zeolit-TiO₂) dilakukan menggunakan XRD (*X-Ray Diffraction*) untuk mengetahui kristalinitas dan XRF (*X-Ray Fluorescence*) untuk mengetahui kandungan unsur dalam sampel.

2.2. Metode

Beberapa tahapan untuk melakukan fotodegradasi terhadap metilen biru.

2.2.1 Optimasi Analisis Metilen Biru secara Spektrofotometer UV-Vis

a) Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Metilen Biru

Dibuat larutan metilen biru konsentrasi 5 ppm diukur absorbansinya dengan menggunakan Spektrofotometer UV-Vis pada kisaran panjang gelombang (λ) 600- 680 nm. Panjang gelombang dengan serapan maksimum merupakan panjang gelombang maksimum.

b) Penentuan Waktu Operasional

Larutan metilen biru 5 ppm diukur pada rentang waktu 10-90 menit dengan menggunakan Spektrofotometer UV-Vis pada kisaran panjang gelombang maksimum. Kemudian hasil absorbansi dibandingkan untuk mengetahui stabilitas metilen biru.

c) Penentuan Kurva Standar Metilen Biru

Dibuat seri larutan standar metilen biru dengan konsentrasi 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 dan 4,0 ppm, kemudian dibuat kurva hubungan antara konsentrasi dengan absorbansi. Dari data absorbansi yang diperoleh dipilih konsentrasi larutan yang absorbansinya antara 0,2-0,8 untuk digunakan sebagai kurva standar sesuai dengan Hukum Lambert-Beer.

2.2.2 Fotodegradasi Metilen Biru.

Dilakukan perbandingan dua kelompok, kelompok pertama dilakukan proses fotodegradasi tanpa penambahan ion nitrat (NO₃⁻) dan kelompok kedua dilakukan penambahan ion nitrat (NO₃⁻) 2 M. Dari konsentrasi ion nitrat tersebut diambil 5 mL. Kemudian kedua kelompok ditambahkan zeolit-TiO₂ sebanyak 25 mg, selanjutnya ditambahkan 25 mL larutan metilen biru 4 ppm dengan pH konstan 11. Selanjutnya larutan disinari dengan lampu UV (sankyo, 10 watt, 352 nm) dengan penyinaran selama 100 menit dan diukur setiap menit ke-0, 25, 50, 75 dan 100 menit. Setelah diperoleh nilai absorbansi metilen biru dari keseluruhan perlakuan kemudian dilanjutkan perbandingan analisis regresi linear untuk penentuan orde reaksi dan konstanta laju reaksi tanpa penambahan ion nitrat (NO₃⁻) dengan penambahan ion nitrat (NO₃⁻) 2 M. (Erwanto, 2014).

2.2.3 Penentuan Orde Reaksi dan Konstanta Laju Reaksi

Pada pengolahan data ini diasumsikan terlebih dahulu bahwa orde reaksi fotodegradasi metilen biru mengikuti persamaan kinetika orde satu semu (persamaan kinetika Langmuir-Hinshelwood). Pendekatan kinetika orde satu semu mengasumsikan bahwa laju kinetika degradasi hanya dipengaruhi oleh konsentrasi zat warna metilen biru, sedangkan konsentrasi spesi lain seperti radikal •OH yang terbentuk dalam larutan dianggap konstan dan tidak mempengaruhi laju degradasi adalah satu (Wardhani, 2012).

Persamaan untuk reaksi orde satu adalah :
 $\ln C_t = \ln C_0 - kt \dots \dots \dots (1)$

Asumsi ini kemudian diuji dengan program komputer Microsoft excel untuk menentukan kurvanya.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Hasil Pengolahan Fotokatalis

a) Hasil Preparasi Sampel Zeolit Alam

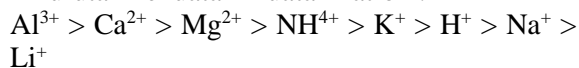
Preparasi sampel zeolit alam dilakukan berupa perendaman zeolit alam dengan pelarut aquades selama 24 jam bertujuan untuk menghilangkan pengotor berupa pasir dan debu dari zeolit alam. Adanya sisa kadar air dari perendaman dihilangkan dengan proses pemanasan pada suhu 100 °C selama 24 jam, sehingga kadar air yang terdapat pada zeolit bisa teruapkan. Setelah itu proses preparasi dilanjutkan dengan proses pengayakan serbuk zeolit dengan ukuran 250 mesh hal tersebut

bertujuan untuk memperoleh ukuran partikel yang lebih luas permukaannya.

Ukuran partikel yang maksimum dalam proses adsorpsi adalah sebesar 250 mesh. Serbuk zeolit yang halus memang memiliki luas permukaan yang lebih besar daripada yang kasar. Akan tetapi pada ukuran yang lebih kecil lagi yaitu 180 mesh, zeolit lebih banyak bercampur dengan tanah atau lempung dibandingkan dengan zeolit yang berukuran 250 mesh (Banon, 2008).

b) Hasil Aktivasi Sampel Zeolit Alam (Zeolit-H)

Tahap selanjutnya adalah proses peningkatan kualitas zeolit alam yang disebut proses aktivasi. Proses ini dilakukan dengan cara mengurangi pengotor-pengotor yang menutupi permukaan terluar dan pori-pori zeolit. Metode aktivasi yang digunakan adalah aktivasi secara kimia, yaitu penambahan penambahan NH_4NO_3 2 M ke dalam zeolit alam hasil preparasi. NH_4NO_3 menyebabkan terjadinya penurunan kadar logam Na dan K yang terdapat pada zeolit alam. Pertukaran ion dapat terjadi dengan adanya perbedaan kekuatan muatan antar kation yang satu dengan yang lain sehingga dapat mendesak kation yang lainnya untuk keluar (Kismolo, 2012). Berikut ini urutan kekuatan muatan kation :



Dengan urutan kekuatan ion diatas kita bisa mengetahui bahwa NH_4NO_3 memiliki kation NH_4^{4+} yang dapat berperan sebagai penukar kation dari K^+ , H^+ , Na^+ dan Li^+ yang terdapat pada zeolit alam. Sedangkan untuk menghilangkan kandungan amoniak dari penambahan NH_4NO_3 dilakukan pemanasan dalam oven dengan suhu 110°C selama 12 jam. Karena ikatan antara ammonium dan sisi aktif permukaan zeolit rentan terhadap pemanasan.

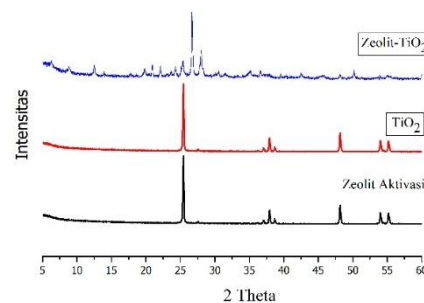
c) Pendispersian TiO_2 terhadap Zeolit Alam Teraktivasi (Zeolit- TiO_2)

Modifikasi zeolit alam bertujuan untuk meningkatkan karakter aktivitas katalitiknya. Peningkatan aktivitas katalitik dilakukan dengan menambahkan logam titanium dengan metode hidrotermal. Perlakuan hidrotermal berfungsi untuk meningkatkan homogenitas katalis (zeolit), sehingga mengurangi terjadinya proses sintering. Sintering merupakan proses penggumpalan pada serbuk yang terjadi pada suhu tinggi tetapi masih di bawah titik leburnya. Sintering harus dihindari dalam proses dispersi karena dapat menutup situs aktif

pada permukaan pori zeolit leburnya (Ristic, 1989 dalam Sijabat, 2007).

d) Hasil Analisis Karakterisasi dengan X-Ray Diffraction (XRD)

Sampel zeolit alam, zeolit alam teraktivasi dan zeolit terdispersi TiO_2 dikarakterisasi menggunakan X-Ray Diffraction (XRD). Karakterisasi ini dilakukan untuk mengetahui perubahan yang terjadi pada kristalinitas zeolit alam sebelum dan sesudah dilakukan dispersi dengan logam TiO_2 sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Difraktogram komposit TiO_2 /zeolit

Berdasarkan hasil analisis XRD menggunakan standar JCPDS *Power Diffraction File*, sampel TiO_2 pada sudut 2θ memiliki puncak yang sesuai dengan standar pada logam Ti (Matsumoto, dkk., 1999). Pada data difraktogram juga terdapat pergeseran sudut 2θ yang tidak terlalu signifikan antara zeolit alam dengan zeolit terdispersi TiO_2 . Adanya pergeseran disebabkan adanya perubahan fase, akan tetapi puncak khas dari TiO_2 tetap muncul pada difraktogram zeolit terdispersi TiO_2 . Artinya logam TiO_2 telah berhasil masuk ke dalam pori zeolit.

Tabel 1. Perbandingan puncak (20) Matsumoto (1999), TiO_2 dan zeolit- TiO_2

Pergeseran Puncak TiO_2		
Matsumoto (1999)	TiO_2 (20)	Zeolit- TiO_2 (20)
$25,28^\circ$	$25,35^\circ$	$27,89^\circ$
$37,80^\circ$	$37,83^\circ$	$42,46^\circ$
$48,12^\circ$	$48,07^\circ$	$50,10^\circ$

e) Hasil Analisis Karakterisasi dengan X-Ray Fluorescence (XRF)

Karakterisasi XRF bertujuan untuk mengetahui kandungan beberapa unsur pada suatu sampel. Pada penelitian ini analisis XRF secara khusus bertujuan untuk mengetahui dengan jelas adanya logam titanium pada zeolit- TiO_2 . Berdasarkan Tabel 2, diperoleh

informasi bahwa pada zeolite-TiO₂ terdapat logam titanium 13,9%. Selain itu adanya zeolite ditunjukkan dengan terdapat silika dengan kadar 42,3% dan aluminium 9,5%.

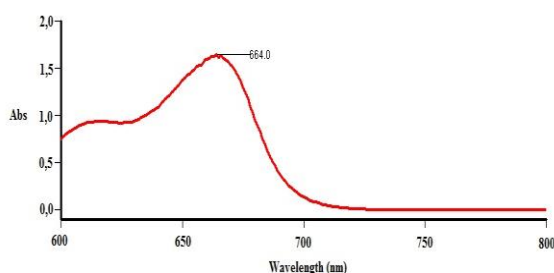
Tabel 2. Hasil karakterisasi XRF

Unsur	Kandungan (%)
Si	42.03
Fe	26.7
Ti	13.9
Al	9.5
Ca	3.5
Eu	0.3
Zn	0.25
Cr	0.04

3.2. Optimasi Analisis Metilen Biru secara Spektrofotometer UV-Vis

a) Hasil Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Metilen Biru

Hasil hubungan antara serapan dan panjang gelombang berupa kurva sebagaimana pada Gambar 2. Penentuan panjang gelombang maksimum dari metilen biru konsentrasi 5 ppm mempunyai panjang gelombang penyerapan maksimal sebesar 664.0 nm. Menurut Underwood (2002) penyerapan maksimum pada panjang gelombang 664.0 nm menunjukkan metilen biru terletak pada daerah sinar tampak dengan warna komplementer atau warna tampak oleh mata berwarna biru, sedangkan warna serapan yang dihasilkan adalah warna merah.



Gambar 2. Kurva hubungan antara absorbansi dengan panjang gelombang metilen biru.

b) Penentuan Waktu Operasional

Pengukuran reaksi dengan terjadinya perubahan warna dapat digunakan untuk menentukan waktu operasional suatu senyawa. Hal ini dilakukan untuk mengetahui waktu pengukuran yang stabil. Penentuan kestabilan larutan kompleks metilen biru terhadap waktu, dilakukan pada rentang waktu 10-90 menit dengan interval 10 menit pada panjang

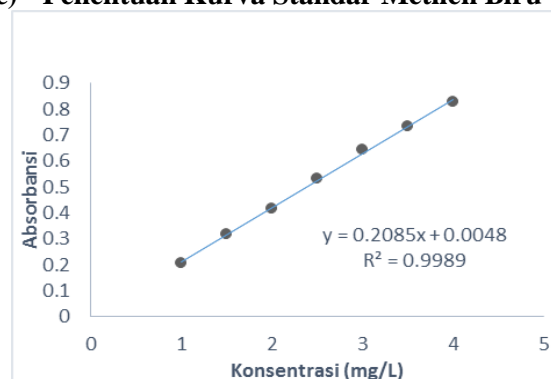
gelombang maksimum. Pada perlakuan tersebut dapat ditentukan dengan perbandingan antara waktu pengukuran dengan absorbansi. Berikut tabel hubungan waktu pengukuran dengan absorbansi:

Tabel 3. Hubungan waktu pengukuran dengan absorbansi

Waktu (menit)	Absorbansi
0	0,8913
15	0,8922
30	0,8870
45	0,8878
60	0,8890
75	0,8925
100	0,8793

Berdasarkan Tabel 3 menginformasikan bahwa stabilitas metilen biru dalam rentang waktu 90 menit (interval 10 menit) sangat tinggi hal ini dapat diketahui dengan hubungan antara absorbansi dengan interval waktu 10-90 menit yang berlangsung konstan. Dengan demikian waktu reaksi metilen biru selama 90 menit tidak mempengaruhi perubahan absorbansi yang dihasilkan.

c) Penentuan Kurva Standar Metilen Biru



Gambar 3. Hubungan konsentrasi metilen biru 1, 2, 3, 4, dan 5 ppm dengan absorbansinya

Penentuan larutan kurva standar metilen biru dilakukan dengan variasi konsentrasi larutan metilen biru 1, 2, 3, 4, dan 5 ppm. Pembuatan kurva baku bertujuan untuk menentukan hubungan antara absorbansi terhadap konsentrasi larutan standar metilen biru linear atau tidak. Berdasarkan Gambar 3 didapatkan persamaan $y = 0,1499x + 0,1582$, dan diperoleh nilai koefisien relasi (r) > dari 0.995 yaitu 0.997. dengan demikian kurva standar telah memenuhi hukum Lambert-beer.

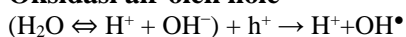
3.3. Fotodegradasi Metilen Biru

3.3.1 Pengaruh tanpa penambahan ion nitrat (NO₃⁻)

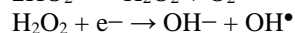
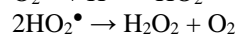
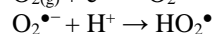
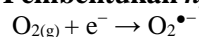
Pada penelitian ini, proses fotodegradasi metilen biru 4 ppm hanya dilakukan oleh katalis Zeolit-TiO₂, karena tidak ada pengaruh dari ion nitrat (NO₃⁻). Adanya komposit berupa TiO₂ yang disinari UV dengan $h\nu \geq E_G = 3,2 \text{ eV}$, menyebabkan elektron (e⁻) tereksitasi dari pita valensi ke pita konduksi, meninggalkan hole (h⁺) pita valensi yang berinteraksi dengan air membentuk •OH (radikal), sedangkan elektron akan mengadsorpsi O₂ dan H₂O menghasilkan O₂^{•-} dan •OH. Radikal •OH berperan menguraikan senyawa organik, dalam hal ini metilen biru.

Berikut mekanisme reaksi fotodegradasi terhadap metilen biru (Houas, 2000):

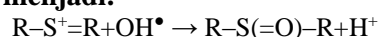
1. Oksidasi air oleh hole



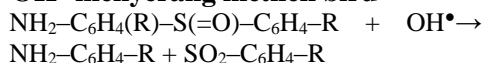
2. Pembentukan *hydroperoxide* radikal



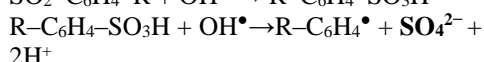
3. Pemecahan ikatan C-S⁺=C oleh OH[•] menjadi:



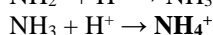
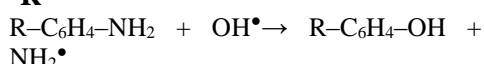
a) OH[•] menyerang metilen biru



b) Terbentuknya SO₄²⁻ dari SO₂-C₆H₄-R

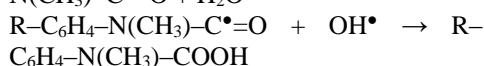
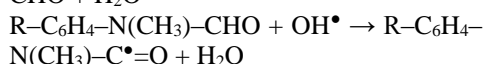
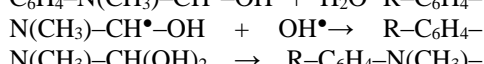
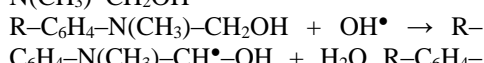
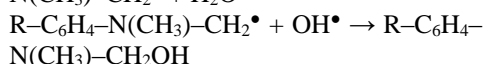
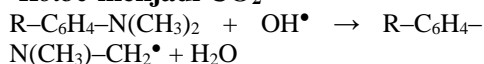


c) Terbentuknya NH₄⁺ dari NH₂-C₆H₄-R



d) Dekarboksilasi oleh reaksi *photo*

Kolbe menjadi CO₂



Nilai absorbansi sisa metilen biru pada perlakuan pertama yaitu tanpa adanya penambahan ion nitrat (NO₃⁻). Selanjutnya dianalisis dengan regresi linear sehingga dapat kami disajikan Gambar 4 yang merupakan gambar hubungan konsentrasi sisa metilen biru lawan waktu untuk fotodegradasi tanpa penambahan ion nitrat (NO₃⁻).

Tabel 4. Konsentrasi sisa metilen biru tanpa penambahan ion nitrat.

UV	Absorbansi	Konsentrasi (ppm)
0	0.8398	4.0236
25	0.6189	2.9636
50	0.5049	2.4166
75	0.4558	2.1809
100	0.4089	1.9559

Tabel 5. Logaritma konsentrasi sisa metilen biru tanpa penambahan ion nitrat.

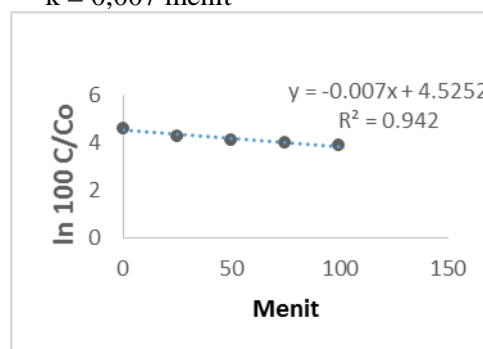
UV (menit)	Awal (ppm)	Akhir (ppm)	100 C/Co	ln 100 C/Co
0	4.0236	4.0236	100	4.60517
25	4.0236	2.9636	73.6554	4.2993
50	4.0236	2.4166	60.0606	4.0953
75	4.0236	2.1809	54.2027	3.9927
100	4.0236	1.9559	48.6107	3.8838

Hasil analisis dengan regresi linear

$$r = 0,942$$

$$y = -0.007x + 4.5252$$

$$k = 0,007 \text{ menit}^{-1}$$

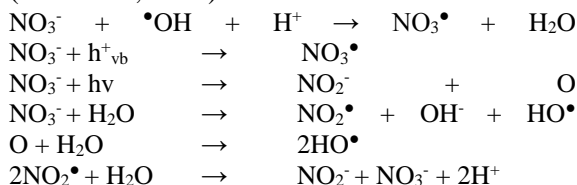


Gambar 4. Grafik laju fotodegradasi metilen biru tanpa penambahan ion nitrat.

3.4. Pengaruh Penambahan ion nitrat (NO₃⁻)

Sedangkan pada proses fotodegradasi kelompok dua dilakukan penambahan NO₃⁻ 2,0 M. ion nitrat NO₃⁻ berperan meningkatkan efektifitas degradasi terhadap metilen biru, selain adanya zeolit-TiO₂. NO₃ dalam larutan juga bereaksi dengan •OH membentuk NO₃• namun kereaktifannya rendah dibandingkan

•OH. NO₃⁻ dengan jumlah berlebih menyebabkan sebagian nitrat tidak teradsorpsi membentuk NO₂• dan •OH, sehingga dapat mempercepat degradasi zat warna. NO₃⁻ dengan konsentrasi tinggi dapat meningkatkan degradasi zat warna, berikut reaksinya (Wardhani, 2012):



Adanya penambahan zeolit-TiO₂ menyebabkan terbentuknya OH radikal sedangkan adanya penambahan NO₃⁻ menyebabkan terbentuknya NO₂ radikal dan OH radikal yang keduanya dapat mengoptimalkan proses fotodegradasi, karena OH radikal dan NO₂ radikal berperan dalam menguraikan senyawa metilen biru.

Nilai absorbansi sisa metilen biru pada perlakuan kedua yaitu tadanya penambahan ion nitrat (NO₃⁻) 2,0 M. Selanjutnya dianalisis dengan regresi linear juga. Gambar merupakan gambar hubungan konsentrasi sisa metilen biru lawan waktu untuk fotodegradasi dengan penambahan ion nitrat (NO₃⁻) 2,0 M.

Tabel 6. Konsentrasi sisa metilen biru dengan penambahan ion nitrat. 2,0 M

UV	Absorbansi	Konsentrasi (ppm)
0	0.8398	4.0236
25	0.1042	0.4938
50	0.0789	0.3724
75	0.0573	0.2688
100	0.0244	0.1109

Tabel 7. Logaritma konsentrasi sisa metilen biru dengan penambahan ion nitrat 2,0 M.

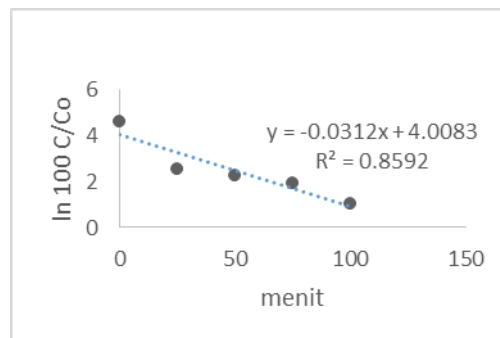
UV (menit)	Awal (ppm)	Akhir (ppm)	100 C/Co	ln 100 C/Co
0	4.0236	4.0236	100	4.6051
25	4.0236	0.4938	12.272	2.5073
50	4.0236	0.3724	9.2553	2.2252
75	4.0236	0.2688	6.6805	1.8992
100	4.0236	0.1109	2.7562	1.0138

Hasil analisis dengan regresi linear

$$r = 0,8592$$

$$y = -0.0312x + 4.0083$$

$$k = 0,0312 \text{ menit}^{-1}$$



Gambar 5. Grafik laju fotodegradasi metilen biru dengan penambahan ion nitrat 2M.

Hasil dari analisis regresi linier pada proses fotodegradasi menggunakan katalis zeolit-TiO₂ tanpa penambahan ion nitrat diperoleh nilai k sebesar 0,007 menit⁻¹. Sedangkan pada proses fotodegradasi menggunakan katalis zeolit-TiO₂ dengan penambahan ion nitrat 2,0 M laju degradasi metilen biru lebih cepat dengan nilai k sebesar 0,0312 menit⁻¹.

Berdasarkan Gambar 4 dan 5, kita bisa mengetahui bahwa kedua reaksi proses fotodegradasi menggunakan katalis zeolit-TiO₂ baik menggunakan penambahan ion nitrat dan tidak merupakan reaksi orde 1. Hal tersebut sesuai dengan penjelasan Wood (1996) suatu reaksi berorde satu jika; *Laju reaksi berbanding lurus dengan [A], laju reaksi menurun dengan berkurangnya konsentrasi [A] dan hubungan antara alur grafik konsentrasi (log[A]_t) dengan waktu (menit) adalah suatu garis lurus.*

Dari uji statistik menggunakan distribusi F didapat nilai F_{hit} = 0,302; sedangkan F_{tabel} = 5,59; karena 0,302 < 5,59 yang berarti hipotesis nol diterima, sehingga dapat diambil kesimpulan bahwa adanya penambahan ion nitrat terdapat cukup bukti untuk menunjukkan adanya perbedaan yang signifikan antara konstanta laju reaksi fotodegradasi metilen biru tanpa penambahan ion nitrat dengan penambahan ion nitrat 2,0 M.

Metilen biru pada proses fotodegradasi menggunakan katalis zeolit-TiO₂ dengan lama penyinaran UV 100 menit tanpa penambahan ion nitrat mengalami degradasi mencapai 51,39 % sedangkan dengan penambahan ion nitrat 2,0 M mengalami degradasi lebih besar hingga mencapai 97,25 %, % degradasi metilen biru (MB) dengan penambahan katalis zeolit-TiO₂ adalah

$$\begin{aligned} &= \frac{\text{konsentrasi MB awal} - \text{konsentrasi MB sisa}}{\text{konsentrasi metilen biru awal}} \times 100\% \\ &= \frac{4.0236 - 1.9559}{4.0236} \times 100\% \end{aligned}$$

= 51,39 %

% degradasi metilen biru (MB) dengan penambahan katalis zeolit-TiO₂ dan ion nitrat (NO₃-) adalah

$$= \frac{\text{konsentrasi MB awal} - \text{konsentrasi MB sisa}}{\text{konsentrasi metilen biru awal}} \times 100\%$$

$$= \frac{4.0236 - 0.1109}{4.0236} \times 100\%$$

$$= 97,25 \%$$

4. KESIMPULAN

Karakter zeolit alam terdispersi TiO₂ terbentuk puncak pada $2\theta = 25.2737; 37.6855;$ dan 48.0278° . TiO₂ yang tersidpersi tidak merusak struktur zeolit dan TiO₂. Perbandingan hasil analisis regresi linier proses degradasi metilen biru antara penambahan 25 mg zeolit-TiO₂ dengan metilen biru penambahan 25 mg zeolit-TiO₂ dan ion nitrat 2,0 M memberikan perbedaan nilai k (konstanta laju reaksi) yang signifikan yaitu 0,007 menit⁻¹ dan 0,0312 menit⁻¹. Hasil penambahan 25 mg komposit (zeolit-TiO₂) pada proses fotodegradasi metilen biru diperoleh persen efektifitas degradasi sebesar 51,39%, sedangkan dengan adanya pada penambahan komposit zeolit-TiO₂ sebanyak 25 mg dan penambahan konsentrasi NO₃⁻ 2,0 M diperoleh persen efektifitas degradasi maksimum sebesar 97,25%. Keduanya sama-sama disinari lampu UV selama 100 menit.

DAFTAR PUSTAKA

- Alawiyah, T. 2012. Pengembangan TiO₂ pada Abu Dasar Batubara (Bottom Ash) dan Uji Aktivitasnya Sebagai Fotokatalis dalam Degradasi Zat Warna Metilen Biru. Yogyakarta: Tesis FMIPA.UGM.
- Banon, C. dan Suharto E.2008. Adsorpsi Amoniak Oleh Adsorben Zeolit Alam yang Diaktivasi Dengan Larutan Amonium Nitrat. Jurnal Gradien. Vol.4 No. 2 Juli 2008 : 354-360
- Barrer, R.M. (1982). Hydrothermal Chemistry of Zeolites. Academic Press
- Erwanto, 2014. Fotodegradasi Zat Warna *Methylen Blue* Menggunakan TiO₂/Zeolit Dengan Penambahan Ion Nitrat (NO₃-). Skripsi. Malang: Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang.
- Fatimah, I. 2006. Pengaruh Metode Preparasi Terhadap Karakter Fisikokimiawi Montmorillonit Termomodifikasi ZrO₂. Akta Kimindo, Vol. 1 No. 2: 87-92.

- Hoffman, M.R., Scot T. Martin, Wonyong Choi, and Detlef W. Bahneman., 1995., Environmental Application of Semiconductor Photocatalysis., Chem. Rev. 95, 69-96
- Houas, A., Lachheb H, Ksibi M, Elimame E, Guillard C, and Hermann J.M. 2001. Photocatalytic Degradation Pathway of Methylene Blue in Water. Applied Catalysis B: Environmental 31, 145–157
- Indonesia, K. P. (2019, Mei Ahad). <https://kemenperin.go.id/artikel/20666/Lampau-18-Persen,-Industri-Tekstil-dan-Pakaian-Tumbuh-Paling-Tinggi>. Retrieved Oktober Senin, 2019, from kemenperin.go.id: <https://kemenperin.go.id/artikel/20666/Lampau-18-Persen,-Industri-Tekstil-dan-Pakaian-Tumbuh-Paling-Tinggi>
- Kismolo, E. 2012. Karakterisasi Kapasitas Tukar Kation Zeolit Untuk Pengolahan Limbah B3 Cair. Prosiding Pertemuan dan Presentasi Ilmiah - Penelitian Dasar Ilmu Pengetahuan dan Teknologi Nuklir 2012, Yogyakarta: 4 Juli 2012. Hal 245-251.
- Kleinfelteeer Wood. 1996. Kimia Untuk Universitas. Surabaya : Erlangga
- Matsumoto, A., Chen, K., dan Nishimiya.N. 1999. Preparation and Characterization of TiO₂ Incorporated Y-zeolite. Colloid and Surfaces A: Phycicochemical and Engginering Aspects157 (1999) 295-305.
- Rianto, L. B. 2012. Modifikasi dan Karakterisasi Zeolit Alam Malang dengan Penambahan Logam Titanium Menggunakan Metode Impregnasi. Skripsi. Malang: Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim Malang.
- Riau, B. (2017, Desember Juma't). <http://ksdae.menlhk.go.id>. Retrieved November Ahad, 2019, from ksdae.menlhk.go.id: [http://ksdae.menlhk.go.id/info/2302/kuliah-umum-kepala-biro-humas-klhk-ir.-djati-witjaksono-hadi,-m.sc-di-universitas-muhammadiyah-riau-\(umri\).html](http://ksdae.menlhk.go.id/info/2302/kuliah-umum-kepala-biro-humas-klhk-ir.-djati-witjaksono-hadi,-m.sc-di-universitas-muhammadiyah-riau-(umri).html)
- Sijabat, K. 2007. Pembuatan Keramik Paduan Cordierit (2MgO.2Al₂O₃.5SiO₂-Alumina (Al₂O₃) Sebagai Bahan Refraktori dan Karakterisasinya. Tesis. Medan: Sekolah Pascasarjana Universitas Sumatra Utara.

- Suharto, T. E., Irfan G., dan Sundaryono, A.
2007. Pembuatan dan Karakterisasi
Katalis Bifungsional dari Zeolit Alam.
Jurnal Gradien, Vol.3 No.2 267-272.
- Underwood. 2002. Analisis Kimia Kuantitatif.
Jakarta: Erlangga.
- Wardhani, Sri., Ramadhana, K., dan
Purwanugroho. 2013. Fotodegradasi zat
warna jingga metil menggunakan TiO₂-
zeolit dengan penambahan anion
anorganik NO₃⁻. Kimia.Studentjournal
Vol. 1, pp. 98-104.