

## BAB IV

### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 4.1 Karakterisasi TiO<sub>2</sub>

Dalam penelitian ini digunakan TiO<sub>2</sub> yang berderajat teknis sebagai katalis. TiO<sub>2</sub> dapat ditemukan sebagai rutil dan anatase yang mempunyai fotoreaktivitas berbeda. Oleh karena itu pada penelitian ini, TiO<sub>2</sub> sebelum digunakan terlebih dahulu ditentukan jenisnya dengan alat difraksi sinar-X.

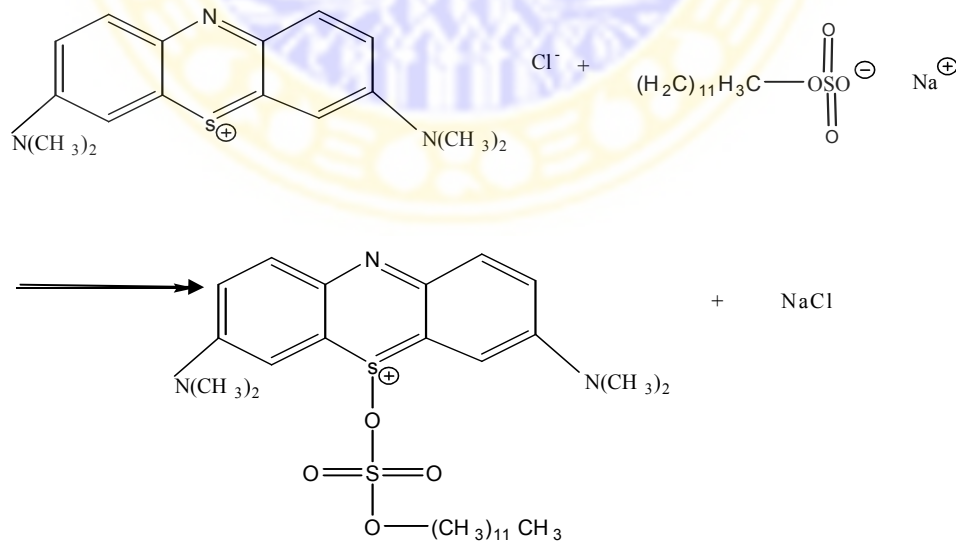
Data-data difraktogram yang didapatkan dari sampel TiO<sub>2</sub> kemudian dibandingkan dengan data XRD dari jenis TiO<sub>2</sub> anatase dan rutil pada JSPD-International Center for diffraction Data (1997). Data difraktogram sampel penelitian sesuai dengan data karakteristik dari TiO<sub>2</sub> jenis *rutil*. Titanium dioksida jenis *rutil* mempunyai harga  $E_g$  3,05 eV yang lebih rendah daripada harga  $E_g$  jenis *anatase* yaitu 3,26 eV. Dengan demikian TiO<sub>2</sub> yang digunakan dalam penelitian ini adalah jenis *rutil* (lampiran 1).

#### 4.2 Panjang Gelombang Maksimum Larutan NaLS

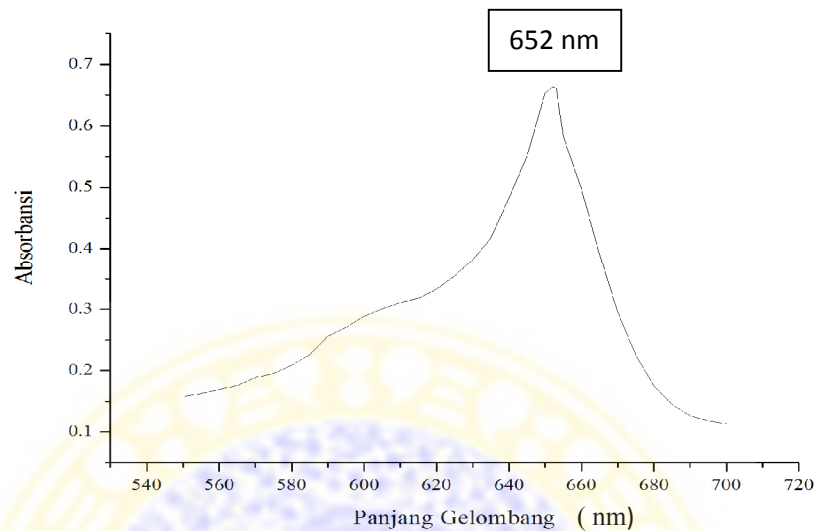
Panjang gelombang maksimum untuk larutan NaLS ditentukan dengan larutan standar NaLS 5 ppm menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada rentang panjang gelombang 550 nm sampai 700 nm dan dihasilkan panjang gelombang maksimum

pada 652 nm. Penentuan panjang gelombang maksimum larutan NaLS menggunakan metode MBAS.

Metode MBAS merupakan metode yang digunakan agar NaLS yang semula berwarna bening, tidak bias kebaca di alat spektrofotometer UV-Vis menjadi larutan berwarna dan bias kebaca di alat spektrofotometer UV-Vis. Prinsip metode ini adalah dengan ekstraksi. Larutan NaLS ditambah dengan metilen biru menghasilkan senyawa kompleks berwarna biru. Senyawa kompleks ini pada proses ekstraksi berada pada lapisan atas (air), dan digunakan kloroform untuk memindahkan senyawa kompleks tersebut yang semula ke dalam fasa air akan dipindahkan ke fasa organik (bawah) sehingga senyawa kompleks dapat diambil. Kemudian diekstraksi lagi dengan larutan pencuci dengan tujuan untuk mengikat pengotor-pengotor seperti air. Berikut adalah mekanisme reaksi antara larutan NaLS dengan metilen biru.



Gambar 4.1 Mekanisme reaksi NaLS dengan metilem biru



Gambar 4.2 Panjang Gelombang Maksimum Larutan NaLS

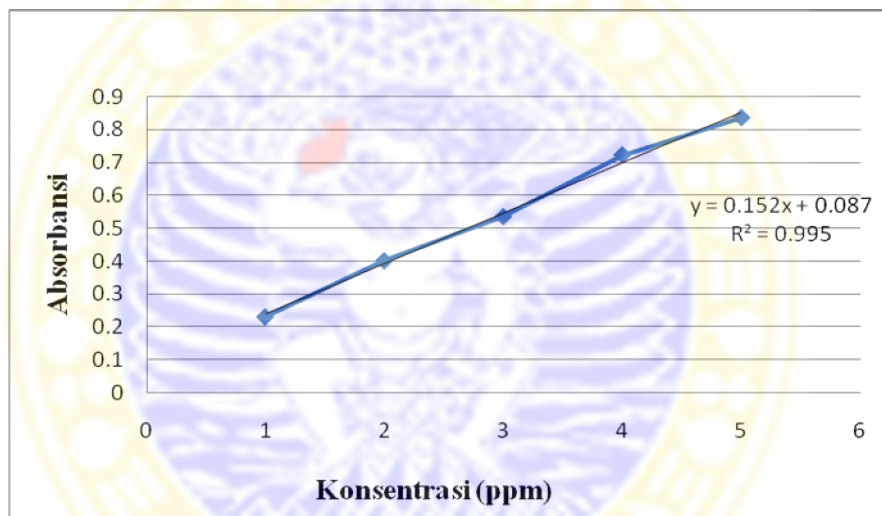
### 4.3 Penentuan Kurva Standar NaLS

Larutan standar NaLS dengan konsentrasi bervariasi yaitu : 1, 2, 3, 4, 5 ppm diukur absorbansinya dengan metode MBAS menggunakan alat spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum 652 nm. Data absorbansi larutan NaLS pada berbagai konsentrasi yang diperoleh ditunjukkan pada Tabe 4.1

Tabel 4.1 Data absorbansi larutan NaLS pada berbagai konsentrasi

Konsentrasi ( ppm )	Absorbansi
1	0,232
2	0,402
3	0,536
4	0,723
5	0,836

Persamaan regresi kurva standar larutan NaLS dinyatakan dengan persamaan  $y = a + bx$  dengan ketentuan  $y$  adalah absorbansi ( $A$ ) dan  $x$  adalah konsentrasi larutan NaLS. Dari data didapatkan persamaan regresi linier  $y = 0,152x + 0,087$  dan harga  $R^2 = 0,995$ . Persamaan regresi dari kurva standar ini digunakan untuk mengetahui nilai konsentrasi sisa NaLS yang terdegradasi dan juga digunakan untuk perhitungan orde reaksi.

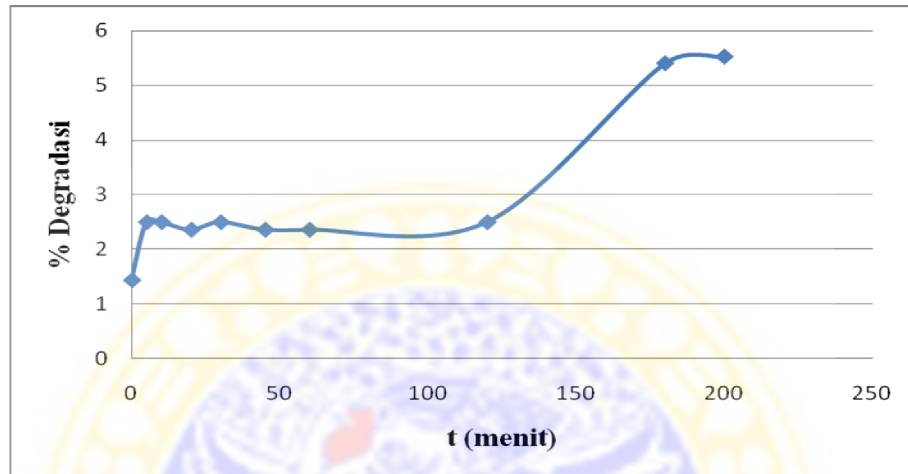


Gambar 4.3 Kurva standar larutan NaLS

#### 4.4 Penentuan Waktu Optimum Degradasi Larutan NaLS

Untuk menentukan waktu optimum degradasi larutan NaLS dilakukan penyinaran larutan NaLS 5 ppm dengan menggunakan sinar lampu UV 24 watt selama 3 jam dengan rentang waktu pengambilan sampel pada menit ke-5, 10, 20, 30, 45, 60, 120, 180, dan 200 menit untuk didapatkan nilai absorbansi. Pada penentuan

waktu optimum ini sampel didegradasi hanya dengan sinar UV tanpa penambahan reagen. Hasil optimum waktu degradasi dapat dilihat pada gambar 4.4.



Gambar 4.4 Grafik hubungan antara % degradasi terhadap waktu degradasi

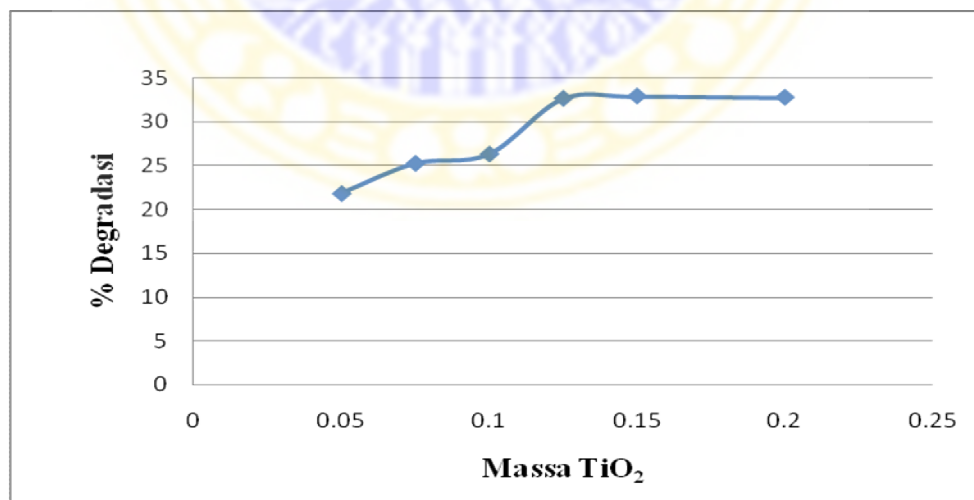
Dari Grafik 4.4 diatas membuktikan bahwa larutan NaLS dapat didegradasi hanya dengan menggunakan sinar UV saja, tetapi proses degradasinya lambat dan tidak maksimal. Hal ini disebabkan karena tidak adanya daya dukung yang lebih untuk mendegradasi NaLS yaitu radikal  $\cdot\text{OH}$ . Kenaikan persen degradasi setelah menit ke 180 terjadi pada menit ke 200, namun dengan pertimbangan efisiensi waktu maka waktu optimum berada pada menit ke 180 dengan nilai % degradasi 5,4 %. Waktu degradasi 180 menit digunakan dalam tahapan optimasi selanjutnya.

#### 4.5 Optimasi Massa $\text{TiO}_2$ terhadap Degradasi NaLS

Degradasi larutan NaLS sebanyak 500 ml dengan katalis  $\text{TiO}_2$  dilakukan dengan cara mencampur serbuk  $\text{TiO}_2$  dengan variasi 0,0500, 0,0750, 0,1000, 0,1250,

0,1500, dan 0,2000 gram, kemudian disinari dengan lampu UV sebesar 3 x 8 watt selama waktu optimum 3 jam. Lampu UV merupakan sumber energi foton yang diperlukan agar reaksi fotodegradasi dapat terjadi.  $\text{TiO}_2$  yang menyerap radiasi sinar UV dapat menghasilkan radikal  $\cdot\text{OH}$  sehingga radikal ini dapat mendegradasi larutan NaLS lebih optimal.

Campuran serbuk  $\text{TiO}_2$  dengan NaLS membentuk suatu suspensi yang keruh sehingga untuk menganalisa larutan NaLS perlu tahapan penyaringan terlebih dahulu dengan kertas saring Whatman agar larutannya jernih dan dapat diukur dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Jumlah  $\text{TiO}_2$  yang dipergunakan mempengaruhi jumlah radikal  $\cdot\text{OH}$  yang dihasilkan yang digunakan dalam proses degradasi larutan NaLS. Gambar 4.5 menunjukkan hasil optimum massa  $\text{TiO}_2$  terhadap degradasi NaLS.



Gambar 4.5 Grafik hubungan antara massa  $\text{TiO}_2$  dengan % degradasi

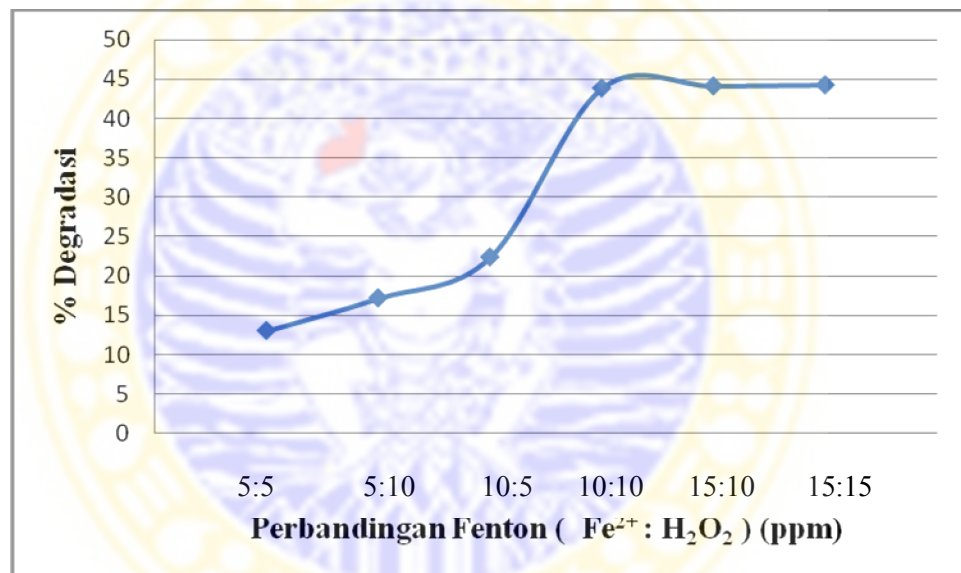
Dari grafik 4.5 menunjukkan bahwa semakin banyak  $\text{TiO}_2$  yang digunakan maka radikal yang dihasilkan untuk mendegradasi NaLS semakin besar. Hal ini dibuktikan dengan peningkatan % degradasi terhadap larutan NaLS. Penambahan  $\text{TiO}_2$  sebanding dengan  $\cdot\text{OH}$  yang dihasilkan, semakin sedikit  $\text{TiO}_2$  yang ditambahkan maka radikal  $\cdot\text{OH}$  yang dihasilkanpun akan semakin sedikit, hal ini disebabkan karena hanya sedikit elektron pada pita valensi  $\text{TiO}_2$  yang tereksitasi ke pita konduksi yang kosong dan meninggalkan lubang positif.

Lubang positif pada pita valensi dan elektron pada pita konduksi yang dihasilkan hanya sedikit sehingga setelah bereaksi dengan  $\text{H}_2\text{O}$  hanya akan dihasilkan radikal  $\cdot\text{OH}$  dalam jumlah sedikit. Dari grafik 4.5 pada massa 0,1500 dan 0,2000 terjadi kurva yang stabil, hal ini disebabkan karena semakin banyak  $\text{TiO}_2$  yang ditambahkan maka larutan NaLS akan semakin keruh, hal ini yang menyebabkan sinar UV terganggu dan produksi radikal  $\cdot\text{OH}$  yang dihasilkan tidak maksimal. Sehingga didapatkan massa  $\text{TiO}_2$  optimum sebesar 0,1250 dengan nilai % degradasi sebesar 32,64 % dan digunakan untuk optimasi pada tahapan selanjutnya.

#### **4.6 Optimasi Reagen Fenton terhadap Degradasi NaLS**

Reagen Fenton dibuat dengan cara mereaksikan larutan  $\text{Fe}^{2+}$  dengan larutan  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Reaksi Fenton dengan UV akan menghasilkan suatu radikal hidroksil ( $\text{HO}\cdot$ ). Mekanisme radikal bebas  $\text{HO}\cdot$  yang dihasilkan dalam proses reaksi Fenton dapat dilihat pada sub bab 2.7.

Degradasi larutan NaLS dengan reagen Fenton dilakukan dengan cara mereaksikan larutan NaLS dengan variasi reagen fenton dengan perbandingan (5:5); (5:10); (10:5); (10:10); (15:10) dan (15:15) ppm. Kemudian masing-masing didegradasi dengan menggunakan sinar lampu UV 3 x 8 watt selama waktu optimum 3 jam. Larutan dianalisis dengan metode MBAS dan diukur nilai absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum 652 nm.



Gambar 4.6 Grafik hubungan antara perbandingan fenton dengan % degradasi

Berdasar grafik 4.6 diatas bahwa semakin besar nilai perbandingan reagen fenton maka nilai % degradasi akan naik. Hal ini menunjukkan bahwa reagen fenton pada perbandingan yang besar menghasilkan jumlah radikal OH yang banyak, sehingga degradasi NaLS lebih optimal. Tetapi pada perbandingan 15:10 dan 15:15 menunjukkan kurva yang stabil, hal ini disebabkan dengan adanya kehadiran  $\text{H}_2\text{O}_2$



juga bisa menghambat proses degradasi. Bila penambahan  $H_2O_2$  berlebih mengakibatkan aktivitas degradasinya lemah, karena ketika  $H_2O_2$  berlebih,  $H_2O_2$  tersebut akan bereaksi dengan radikal  $\cdot OH$  dan menghasilkan radikal  $HO_2\cdot$  yang sifatnya kurang reaktif daripada radikal  $\cdot OH$ . Perbandingan fenton 10:10 merupakan perbandingan efektif untuk mendegradasi NaLS dengan nilai % degradasi sebesar 43,82 %.

#### **4.7 Penentuan Gabungan $TiO_2$ dan Penambahan Fenton pada Degradasi NaLS**

Pada penentuan degradasi NaLS dengan gabungan Fenton dan  $TiO_2$  digunakan data optimum dari massa  $TiO_2$  dan perbandingan Fenton. Larutan NaLS 5 ppm sebanyak 500 ml dengan kombinasi optimum massa  $TiO_2$  0,1250 gram dan perbandingan fenton 10 : 10 didegradasi dengan waktu optimum selama 3 jam dan menggunakan sinar UV sebesar 3 x 8 watt. Kemudian larutan dianalisis dengan menggunakan metode MBAS dan diukur nilai absorbansinya menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum 652 nm.

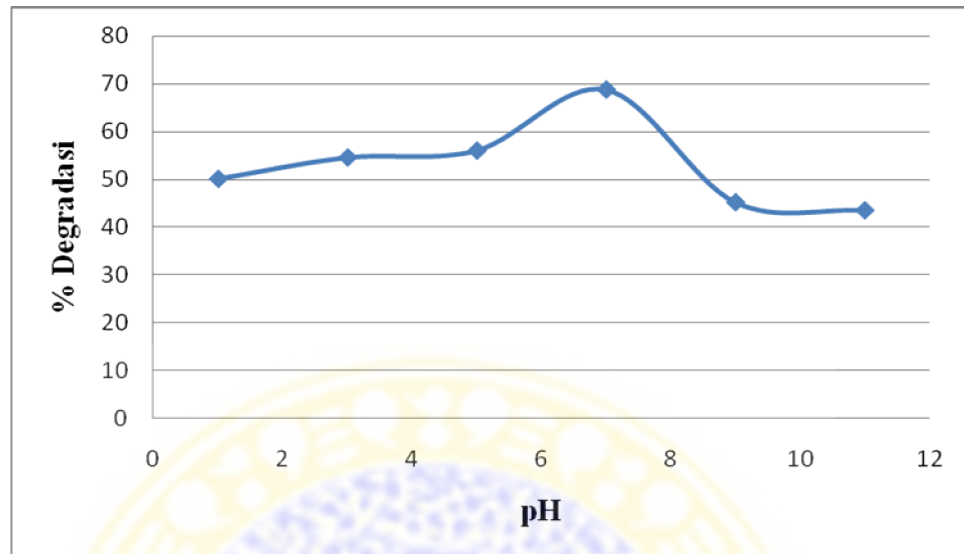
$TiO_2$  dan Fenton sama-sama menghasilkan radikal  $HO\cdot$ , jadi saat digabung maka jumlah radikal  $HO\cdot$  yang dihasilkan semakin banyak, sehingga proses degradasi NaLS semakin efektif. Radikal hidroksil tidak hanya mendegradasi polutan, namun juga menginisiasi proses oksidasi  $Fe^{2+}$  menjadi  $Fe^{3+}$  melalui mekanisme gabungan fotofenton dan fotokatalisis  $TiO_2$ , (Abdel-Mottaleb, A., 2007). Dengan jumlah radikal  $HO\cdot$  yang dihasilkan semakin banyak ini mengakibatkan

proses degradasi NaLS semakin optimal. Hasil dari perlakuan didapat absorbansi sebesar 0,394 dengan % degradasi sebesar 59,62 %.

#### 4.8 Penentuan pH Optimum Degradasi Larutan NaLS

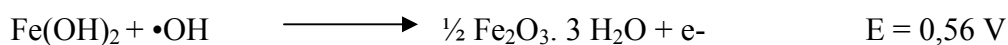
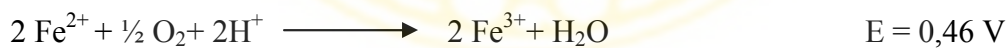
Ditentukan pH optimum dengan tujuan untuk mengetahui besarnya pH pada efektifitas degradasi NaLS. Larutan NaLS 5 ppm sebanyak 500 ml dengan penambahan gabungan optimum massa  $\text{TiO}_2$  sebesar 0,1250 gram dan perbandingan fenton sebesar 10 : 10 ppm kemudian disinari dengan sinar UV 3 x 8 watt selama 3 jam. Dilakukan variasi pH antara lain 1,3,5,7,9 dan 11. Pengaturan pH 1,3 dan 5 dengan penambahan HCl 0,1M sedangkan untuk pH 7,9 dan 11 dengan penambahan NaOH 0,1M.

Larutan HCl dan NaOH digunakan dalam pengaturan pH karena larutan ini relatif stabil terhadap proses degradasi fotokatalitik dengan suspensi  $\text{TiO}_2$ . Apabila menggunakan larutan buffer untuk pengaturan pH maka larutan Buffer dapat terdegradasi oleh suspensi  $\text{TiO}_2$  sehingga mempengaruhi proses degradasi NaLS. Berikut adalah data degradasi NaLS pada berbagai pH. Jika pH larutan semakin asam maka kekeruhan larutan semakin meningkat sehingga proses degradasi tidak berlangsung dengan maksimal. Larutan NaLS yang semakin keruh disebabkan NaLS cenderung mengendap pada pH yang terlalu asam dan basa. Selain itu  $\text{TiO}_2$  lebih mudah membentuk radikal  $\cdot\text{OH}$  jika berbentuk  $\text{TiOH}$ .  $\text{TiOH}$  dapat terbentuk pada pH 4 sampai dengan 8 (Hoffmann et al., 1995).



Gambar 4.7 Grafik hubungan antara pH dengan % degradasi

Dari grafik 4.7 pada pH 9 dan 11 terjadi penurunan kurva, hal ini disebabkan dengan kenaikan pH, jumlah ion  $\text{Fe}^{2+}$  akan berkurang karena terjadinya reaksi balik produk  $\text{Fe}^{2+}$  setelah menyerap cahaya menjadi  $\text{Fe}^{3+}$ . Kecenderungan  $\text{Fe}^{2+}$  teroksidasi menjadi  $\text{Fe}^{3+}$  dalam keadaan asam maupun basa dan dapat diamati berdasarkan harga potensial elektrodanya, seperti reaksi berikut:



Berdasarkan harga potensial elektrodanya, kecepatan oksidasi spesies  $\text{Fe}^{2+}$  dalam larutan basa lebih tinggi daripada dalam larutan asam, sehingga  $\text{Fe}^{2+}$  akan mudah teroksidasi menjadi  $\text{Fe}^{3+}$  dalam larutan basa dan radikal  $\cdot\text{OH}$  yang terbentuk pun berkurang pada larutan basa. Sehingga pH optimum sebesar 7 dengan nilai %

degradasi sebesar 68,82 %. Karena  $\text{TiO}_2$  yang bersifat amfoter akan mudah bereaksi pada suasana pH netral.

#### 4.9 Penentuan Orde Reaksi Kinetika Degradasi NaLS dengan gabungan optimasi $\text{TiO}_2$ dan Fenton pada pH 7

Penentuan orde reaksi ini diambil dari variasi yang efektif yaitu degradasi dengan gabungan optimum  $\text{TiO}_2$  dan Fenton pada pH 7. Untuk menentukan orde reaksi degradasi NaLS perlu dilakukan perhitungan orde reaksi pertama :

$$\ln(\text{NaLS})_t = -k \cdot t - \ln(\text{NaLS})_0$$

$$\frac{1}{t} = \frac{0,693}{k}$$

Sedangkan untuk menentukan orde reaksi  $\frac{1}{2}$ ,  $1 \frac{1}{2}$ , dan 2 menggunakan rumus orde reaksi ke-n (data lengkap pada lampiran) :

$$\frac{1}{[A]^{n-1}} = (n-1)kt + \frac{1}{[A_0]^{n-1}}, \quad n \neq 1$$

$$\frac{1}{t} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)[A_0]^{n-1}}$$

Berdasarkan perhitungan yang lebih dilakukan, diperoleh data seperti pada tabel berikut :

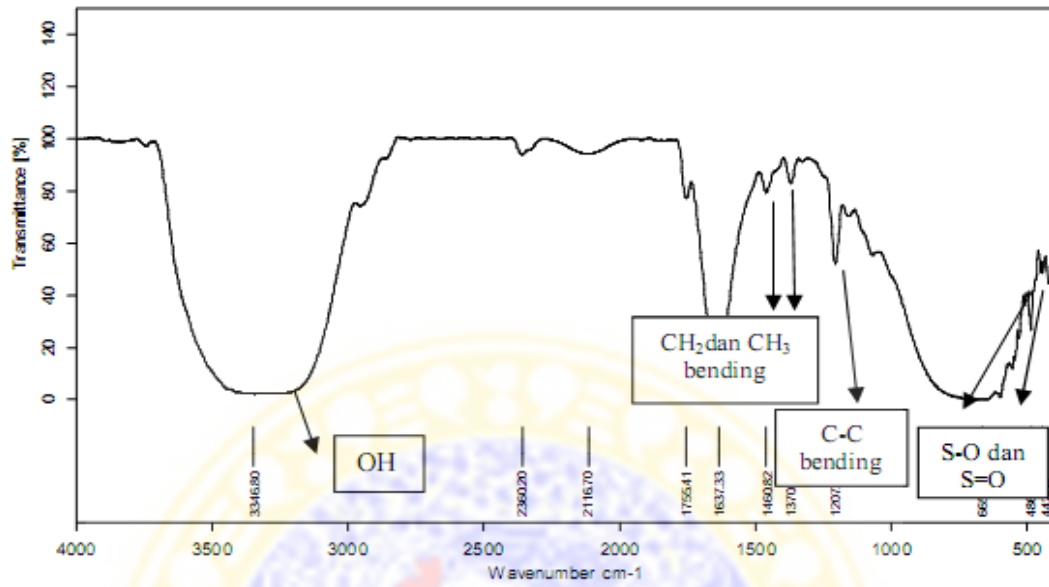
Tabel 4.2 Nilai  $R^2$  orde reaksi

	$R^2$ Orde $\frac{1}{2}$	$R^2$ Orde 1	$R^2$ Orde 1 $\frac{1}{2}$	$R^2$ Orde 2
NaLS/ $\text{Fe}^{2+}$ / $\text{H}_2\text{O}_2$ / $\text{TiO}_2$ (100ppm/10ppm/10ppm/0,1250 gram) pH 7	0,997	0,993	0,983	0,967

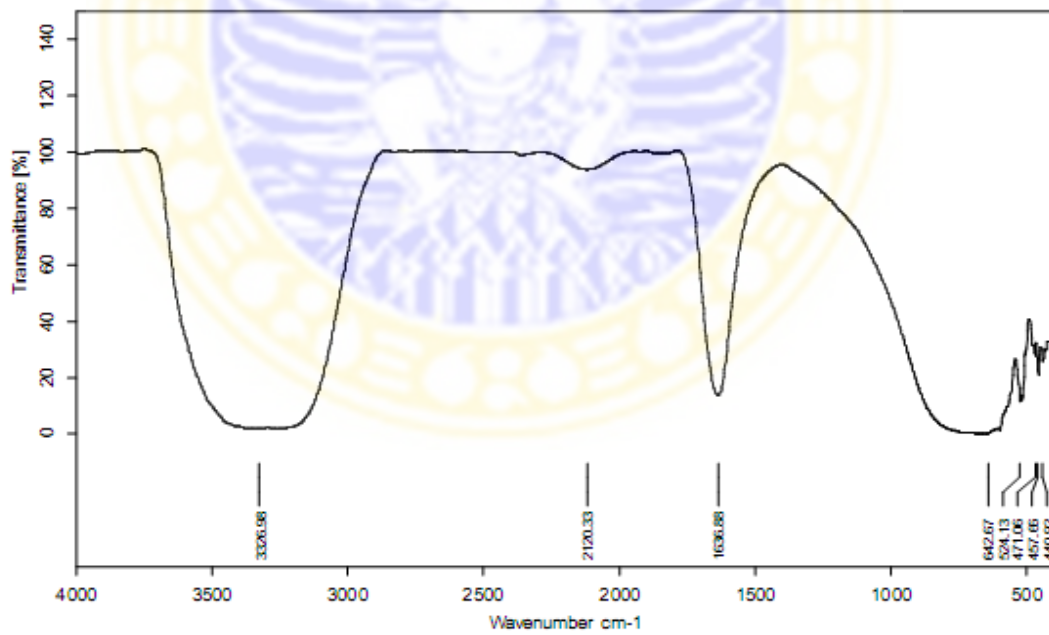
Berdasarkan tabel 4.10 diatas diperoleh nilai  $R^2$  untuk menentukan orde terbaik untuk reaksi degradasi tersebut, yaitu  $R^2$  yang mendekati 1 yaitu orde  $\frac{1}{2}$  dengan nilai  $R^2$  0,997. dan dapat pula dihitung waktu paruh ( $t_{\frac{1}{2}}$ ) dari reaksi diatas dengan orde  $\frac{1}{2}$  adalah 6,158 jam.

#### 4.10 Gugus yang Terdegradasi pada NaLS dengan uji IR

Konsep terdegradasi disini yaitu adanya suatu gugus yang hilang atau putus dari senyawa (NaLS). Putusnya disini disebabkan karena adanya radikal  $\text{HO}\cdot$ . Sehingga perlu dilakukan uji dengan instrument IR (Infra Red). Pada penggunaan IR disini dengan tujuan untuk mengetahui gugus mana pada NaLS yang terdegradasi. Dilakukan 2 perlakuan pada uji gugus fungsi NaLS dengan IR yaitu sebelum didegradasi dan setelah didegradasi. Berikut adalah spectra NaLS saat sebelum didegradasi dan sesudah didegradasi dengan menggunakan IR.



Gambar 4.8 Spektra IR NaLS sebelum didegradasi



Gambar 4.9 Spektra IR NaLS setelah didegradasi

Dari spektra IR sebelum didegradasi, nampak muncul beberapa gugus fungsi, misal pada daerah bilangan gelombang 3346,80(OH), 1460,82(CH<sub>2</sub> bend), 1370,33 (CH<sub>3</sub> bend), 1207,66(C-C bend), dan daerah finger print pada rentang 442,15 dan 486,33 (S-O dan S=O). Kemudian setelah didegradasi muncul sedikit spektra gugus fungsi dari pada sebelum didegradasi. Gugus yang hilang yaitu gugus 1460,82 (CH<sub>2</sub> bend), 1370,33 (CH<sub>3</sub> bend), 1207,66(C-C bend). Dari perbandingan spektra IR sebelum dan setelah didegradasi dapat diketahui bahwa NaLS telah terdegradasi, yaitu dengan melihat perbandingan gugus fungsi sebelum dan setelah didegradasi ada gugus yang hilang. Selain itu dapat dilihat dari nilai % transmittan pada sebelum didegradasi menunjukkan nilai 100% dan setelah didegradasi sedikit menurun nilai transmittannya.