



## Sintesis dan Karakterisasi Komposit Mn-N-TiO<sub>2</sub>/Bentonit untuk Degradasi Polutan Organik

### [Synthesis and Characterization of Mn-N-TiO<sub>2</sub>/Bentonite Composite for Organic Pollutants Degradation]

Ruslan✉, Prismawiryanti, Ni Ketut Sumarni, Ahmad Ridhay, Mutiara Zalfa Riski, Sitti Nurhalisa, Anggi Marsela

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Tadulako, Jalan Soekarno-hatta Km 9, Kampus Bumi Tadulako Tondo Palu, Indonesia

**Abstract.** Research has been conducted on the synthesis and characterization of Mn-N-TiO<sub>2</sub>/Bentonite composites for the degradation of organic pollutants. This study aims to synthesize the Mn-N-TiO<sub>2</sub>/Bentonite composite as a catalyst in degrading congo red in visible light and to determine the effect of irradiation time on the effectiveness of photodegradation of congo red catalyzed Mn-N-TiO<sub>2</sub>/Bentonite. The synthesis of the Mn-N-TiO<sub>2</sub>/Bentonite composite was carried out using the sol-gel method. Characterization was carried out with UV-Vis DRS, XRD, FTIR, and SEM-EDX. A photocatalytic activity test on Congo red degradation was carried out using ultraviolet and visible lamps. The results of the characterization of the Mn-N-TiO<sub>2</sub>/Bentonite configuration show that the band gap energy of Mn-N-TiO<sub>2</sub>/Bentonite with a variation of 5 g has a band gap energy of 2.14 eV with anatase crystal form. In the IR spectrum, there is a shift in wave number from 1634.49 to 1433.11 cm<sup>-1</sup>, there is the vibration of the NO bond, absorption below 1000 cm<sup>-1</sup> indicates the presence of Mn-O bonds, and absorption at wave number 1049.28 cm<sup>-1</sup> indicates the presence of ions. manganese metal trapped in the TiO<sub>2</sub> matrix. This spectrum indicated the presence of manganese and nitrogen. These results were confirmed by the EDX instrument, which showed the presence of 0.60% Mn and 0.04% N. SEM results show that particles that are still agglomerated and have a large size, which is influenced by water vapor in the TiO<sub>2</sub> crystal structure. The results showed that the photodegradation activity increased significantly up to 40.9075% at 30 minutes of irradiation for the Mn-N-TiO<sub>2</sub>/Bentonite composite and 20.0225% under exposure to ultraviolet light.

**Keywords:** Mn-N-TiO<sub>2</sub>/Bentonite composite, photocatalysis, photodegradation, congo red

**Abstrak.** Telah dilakukan penelitian tentang sintesis dan karakterisasi komposit Mn-N-TiO<sub>2</sub>/Bentonit untuk degradasi polutan organik. Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis komposit Mn-N-TiO<sub>2</sub>/Bentonit sebagai katalis pada pendegradasi *congo red* pada sinar tampak dan untuk mengetahui pengaruh waktu penyinaran terhadap efektivitas fotodegradasi *congo red* terkatalis Mn-N-TiO<sub>2</sub>/Bentonit. Sintesis komposit Mn-N-TiO<sub>2</sub>/Bentonit dilakukan dengan metode sol-gel. Karakterisasi dilakukan dengan UV-Vis DRS, XRD, FTIR dan SEM-EDX. Uji aktivitas fotokatalisis pada degradasi *congo red* dilakukan dengan lampu Ultraviolet dan Tampak. Hasil karakterisasi komposit Mn-N-TiO<sub>2</sub>/Bentonit menunjukkan bahwa energi band gap Mn-N-TiO<sub>2</sub>/Bentonit dengan variasi 5 gr dengan energi celah pita sebesar 2,14 eV dengan bentuk kristal anatase. Pada spektrum IR terjadi pergeseran bilangan gelombang dari 1634.49 cm<sup>-1</sup> menjadi 1433,11 cm<sup>-1</sup> adanya getaran ikatan NO, serapan dibawah 1000 cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya ikatan Mn-O dan penyerapan pada bilangan gelombang 1049,28 cm<sup>-1</sup> menunjukkan adanya ion logam mangan yang terperangkap dalam matriks TiO<sub>2</sub>. spektra ini mengindikasikan adanya mangan dan nitrogen, hasil ini diperkuat oleh instrumen EDX yang menunjukkan adanya Mn sebesar 0,60% dan N sebesar 0,04%. Hasil SEM menunjukkan adanya partikel yang masih menggumpal dan memiliki ukuran yang besar yang dipengaruhi uap air yang terdapat pada struktur kristal TiO<sub>2</sub>. Hasil pengujian aktivitas fotodegradasi meningkat signifikan hingga 40,9075% pada waktu penyinaran 30 menit untuk komposit Mn-N-TiO<sub>2</sub>/Bentonit dan 20,0225% dibawah paparan sinar ultraviolet.

**Kata kunci:** Komposit Mn-N-TiO<sub>2</sub>/Bentonit, fotokatalisis, fotodegradasi, congo red

Diterima: 25 November 2024, Disetujui: 30 Desember 2024

Sitasi: Ruslan., Prismawiryanti., Sumarni, N.S., Ridhay, A., Riski, M.Z., Nurhalisa, S., dan Marsela, A. (2024). Sintesis dan Karakterisasi Komposit Mn-N-TiO<sub>2</sub>/Bentonit untuk Degradasi Polutan Organik. *KOVALEN: Jurnal Riset Kimia*, 10(3): 224-232.

✉ Corresponding author

E-mail: [Ruslan\\_abdullah66@yahoo.co.id](mailto:Ruslan_abdullah66@yahoo.co.id)

<https://doi.org/10.22487/kovalen.2024.v10.i3.17502>



## LATAR BELAKANG

Fotokatalisis telah muncul sebagai aplikasi terbaik dengan efisiensi tinggi untuk degradasi limbah, karena aktivitas fotokatalitiknya yang kuat, tidak beracun, stabilitas kimia jangka panjang, dan biaya rendah. Banyak aplikasi telah dibuat untuk fotokatalis, termasuk perovskit, karbon nitrida grafit, oksidasi logam transisi, karbida logam transisi, dan sulfida logam transisi (Dong *et al.*, 2019). Titanium dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) merupakan salah satu bahan semikonduktor yang dapat bekerja sebagai fotokatalis dengan aktivitas fotokatalitik yang tinggi. Dalam hal ini  $\text{TiO}_2$  mampu mengoksidasi kontaminan organik dan mereduksi ion logam (Dugandzic *et al.*, 2012).

$\text{TiO}_2$  memiliki aktivitas fotokatalitik yang tinggi, stabil, murah dan aman bagi manusia dan lingkungan,  $\text{TiO}_2$  digunakan sebagai fotokatalis yang paling menjanjikan dalam pemurnian air dan limbah (Ata *et al.*, 2017). Namun, aktivitas fotokatalitik  $\text{TiO}_2$  yang tinggi tidak diimbangi oleh kemampuannya untuk menyerap senyawa target, sehingga proses degradasi  $\text{TiO}_2$  tidak dapat dimodifikasi dengan menambahkan doping logam dan non-logam ke bahan pendukung yang memiliki kapasitas adsorpsi yang agak tinggi, dalam hal ini bentonit. Ketika pasangan elektron-lubang bermigrasi dari dalam fotokatalis ke permukaan, dopan atom logam dapat menekan rekombinasi pasangan fotoelektron-lubang, sehingga meningkatkan fotoefisiensi kuantum (Choi, 1994).

Bentonit merupakan mineral yang paling banyak ditemukan di Indonesia. Silikat yang berbentuk kristal bertumpuk disebut bentonit. Bentonit memiliki kapasitas pertukaran ion yang tinggi dan menyerap kation antarlapis dalam jumlah besar. Karena dapat menyerap bahan organik baik di permukaan luar maupun

di area interlamellar, bentonit dapat digunakan sebagai pendukung  $\text{TiO}_2$  yang terbebani oleh logam dan meningkatkan jumlah polusi secara keseluruhan (Amit *et al.*, 2017).

Menurut penelitian Wawrzyniat *et al.* (2007), titanium dioksida terdoping N menunjukkan peningkatan aktivitas fotokatalitik hingga 40% dalam degradasi fenol saat terpapar sinar matahari. Bentonit juga dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitik  $\text{TiO}_2$  selain menambah dopan pada matrik  $\text{TiO}_2$ . Berdasarkan penelitian Ruslan *et al.* (2016), diperoleh N 2 wt% sebagai kondisi terbaik 3 untuk sintesis menggunakan urea sebagai sumber nitrogen, yang berarti terjadi peningkatan spektrum serapan terhadap panjang gelombang cahaya tampak. Hasil penelitian menunjukkan bahwa komposit Mn- $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  dapat disintesis menggunakan metode sol-gel pada suhu kamar dilanjutkan dengan perlakuan panas dengan rasio molar Ti/Si sebesar 60/40 dan konsentrasi mangan optimum sebesar 2,5% (Misriani *et al.*, 2015).

Berdasarkan uraian di atas, maka perlu adanya penelitian tentang sintesis dan karakteristik komposit Mn-N- $\text{TiO}_2$ /bentonit dan aplikasinya sebagai fotokatalis pada reaksi fotodegradasi terhadap polutan organik melalui analisis Uv-Vis DRS untuk menentukan energi celah pita dan sifat elektronik komposit, kemudian Mn-N- $\text{TiO}_2$ /bentonit akan dikarakterisasi dengan melihat pola difraksi sinar-X material, struktur kerangka dan morfologi material.

## METODOLOGI PENELITIAN

### Bahan dan Peralatan

Bahan penelitian meliputi bentonit, titanium tetra isopropoksida (TTIP), etanol Pa,

asetilasetonat, asam asetat, urea, mangan klorida, aquades dan *congo red*.

Peralatan terdiri peralatan gelas, cawan porselin, klem dan statif, hot plate, neraca analitik, magnetic stirrer, termometer, tanur, oven, ayakan 200 mesh, lemari asam, lumpang dan alu, reaktor pendegradasi, instrumen Spektro Uv-Vis DRS, *Fourier Transform infrared* (FT-IR) (Shimadzu), *X-Ray Diffraction* (XRD) (Shimadzu-7000) dan SEM-EDX (JED-2300).

## Prosedur

### Preparasi bentonit

Bentonit diayak menggunakan ayakan ukuran 200 mesh. Ditambahkan akuades 35 ml kemudian didekantir, larutan koloid disentrifugasi dengan kecepatan 2000 rpm selama 15 menit sehingga diperoleh endapan dan filtrat. Selanjutnya sampel dicuci dengan akuades rasio bentonit/akuades 1/10 (b/b). Endapan dan filtrat yang diperoleh kemudian dikeringkan pada temperatur 100°C dan digerus sampai halus kemudian diayak menggunakan ayakan 200 mesh.

### Sintesis komposit Mn-N-TiO<sub>2</sub>/Bentonit

Sintesis Mn-N-TiO<sub>2</sub>/Bentonit dengan metode sol-gel dengan mencampurkan. Larutan "A", larutan koloid TiO<sub>2</sub>, dibuat dengan hidrolisis terkontrol TTIP sebanyak 4 mL, ditambahkan 0,5 mL asetilasetonat dan 15 mL etanol ke dalam labu refluks. Larutan "B" dibuat dengan memasukkan 15 mL etanol dan 2 mL aquades, kemudian ditambahkan 1 mL asam asetat 0,5 M, ke dalam corong pisah lalu homogenkan. Kemudian, larutan "B" ditambahkan ke dalam larutan "A" secara bertahap ke dalam labu refluks sambil diaduk menggunakan magnetic stirrer. Campuran larutan direfluks selama 3 jam pada suhu 50°C.

Sol TiO<sub>2</sub> diperoleh, Tahap selanjutnya dilakukan untuk doping Mn-N-TiO<sub>2</sub>. Sol TiO<sub>2</sub> ditambahkan Mn 7,5% sebanyak 1 mL dan urea 2 M sebanyak 2 mL lalu distirrer selama 1 jam pada suhu 50°C untuk menghasilkan sol Mn-N-TiO<sub>2</sub>. Sol Mn-N-TiO<sub>2</sub> ditambahkan bentonit dengan variasi 3, 4 dan 5 gram lalu diaduk selama 1 jam pada suhu 50°C. Sol didiamkan pada suhu ruang selama 24 jam, sol dikeringkan dalam oven pada suhu 110°C selama 1 jam lalu ditanur pada suhu 450°C selama 4 jam. Diperoleh serbuk Mn-N-TiO<sub>2</sub>/Bentonit. Kemudian dikarakterisasi menggunakan DRS, XRD, FTIR dan SEM-EDX (Ruslan et al., 2016).

### Pengujian aktivitas fotokatalitik (Lestari, 2009)

Larutan *congo red* sebanyak 50 ml dengan konsentrasi 4 ppm ditempatkan dalam beaker glass dengan perlakuan Uji aktivitas fotokatalitik komposit TiO<sub>2</sub>-Bentonit dan Mn-N-TiO<sub>2</sub>/Bentonit dilakukan dengan menimbang sebanyak 0,05 g komposit Mn-N-TiO<sub>2</sub>/Bentonit 5 g, dimasukkan ke dalam erlenmeyer dan ditambah larutan zat warna *congo red* 4 ppm sebanyak 50 mL. Selanjutnya distirrer dengan variasi waktu pemaparan sinar ultra violet pada panjang gelombang 200-400 nm dan sinar tampak pada panjang gelombang 400-800 nm selama 30; 60; 90; 120; 150 dan 180 menit dengan menggunakan lampu UV dan lampu sinar tampak merek Philips. Diukur filtratnya menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum *congo red* untuk mengetahui konsentrasi degradasi *congo red*. Konsentrasi paling tinggi menunjukkan aktivitas fotodegradasi komposit terbaik. Penentuan nilai persen degradasi *congo red* setelah pemaparan dihitung dengan menggunakan Persamaan 1.

$$\text{Degradasi congo red (\%)} = \frac{C_{awal} - C_{akhir}}{C_{awal}} \times 100 \dots (1)$$

Keterangan:

$C_{awal}$  = konsentrasi congo red awal (ppm)

$C_{akhir}$  = Konsentrasi congo red setelah fotodegradasi (ppm)

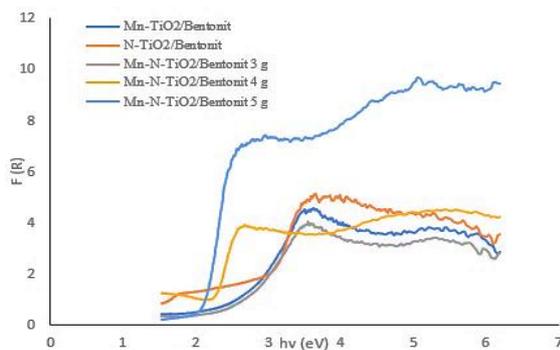
## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Hasil Pengujian Energi *Band Gap* Uv-Vis DRS

Pengujian UV-Vis DRS dilakukan untuk mengetahui nilai panjang gelombang pada daerah UV (200-400 nm) dan sinar tampak (400-800 nm) (sehingga dapat digunakan untuk menghitung energi *band gap* ( $E_g$ ) pada komposit Mn-N-TiO<sub>2</sub>/Bentonit, yang dapat dilihat pada Tabel 1.

**Tabel 1.** Hasil perhitungan energi *band gap* dari Mn- TiO<sub>2</sub>/Bentonit 7,5%, N TiO<sub>2</sub>/Bentonit 2,0 M dan variasi Mn-N-TiO<sub>2</sub>/Bentonit

No	Sampel	Band gap (Ev)	$\lambda$ (nm)
1	Mn-TiO <sub>2</sub> /Bentonit 7,5%	2,61	475
2	N-TiO <sub>2</sub> /Bentonite 2 M	2,88	431
3	Mn-N-TiO <sub>2</sub> /Bentonit 3 g	2,55	486
4	Mn-N-TiO <sub>2</sub> /Bentonit 4 g	2,22	559
5	Mn-N-TiO <sub>2</sub> /Bentonit 5 g	2,14	580



**Gambar 1.** Spektrum faktor kubelka munk Mn-N-TiO<sub>2</sub>/Bentonit.

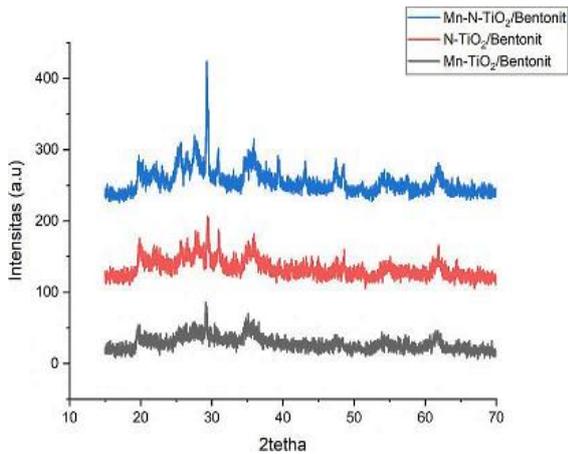
Tabel 1 menjelaskan bahwa nilai *band gap* dari komposit Mn-TiO<sub>2</sub>/Bentonit 7,5% sebesar 2,61 eV dan nilai *band gap* dari komposit N- TiO<sub>2</sub>/Bentonit konsentrasi 2 M sebesar 2,88 eV mengalami penurunan yang belum efektif, sehingga perlu adanya pendopingan logam (Mn) dan non logam (N)

agar diperoleh hasil energi *band gap* yang lebih kecil dilihat dari komposit Mn-N-TiO<sub>2</sub>/Bentonit 3 g sebesar 2,55 eV, Mn-N-TiO<sub>2</sub>/Bentonit 4 g sebesar 2,22 eV dan Mn-N-TiO<sub>2</sub>/Bentonit 5 g sebesar 2,14 eV maka disimpulkan semakin besar massa bentonit yang digunakan maka energi *band gap* dari Mn-N-TiO<sub>2</sub>/Bentonit semakin kecil sehingga terjadi penyerapan pada daerah panjang gelombang sinar tampak (400-800) nm.

Peningkatan intensitas serapan komposit Mn-N-TiO<sub>2</sub>/Bentonit pada daerah panjang gelombang sinar tampak akibat adanya doping ion logam Mn menyebabkan cacat kristal TiO<sub>2</sub>, sehingga tingkat energi baru di dalam celah pita TiO<sub>2</sub> antara pita valensi dan pita konduksi. Tingkat energi ini berada di atas energi pita valensi yang menyebabkan penurunan energi celah pita, begitu juga pada doping ion non logam N dapat menyebabkan cacat kristal TiO<sub>2</sub> menyebabkan tingkat energi baru di dalam celah TiO<sub>2</sub> antara pita valensi dan pita konduksi. Tingkat energi ini berada di atas energi pita konduksi yang menyebabkan penurunan energi celah pita. Sehingga pengisian tingkat energi ini menyebabkan elektron berada dekat dengan pita konduksi dan energi *band gap* yang dibutuhkan untuk mempromosikan elektron menuju pita konduksi menjadi lebih rendah dari sebelumnya. Berkurangnya nilai  $E_g$  menyebabkan pergeseran serapan ke arah panjang gelombang sinar tampak (Morikawa *et al.*, 2001).

### Hasil Karakterisasi X-Ray Diffraction (XRD)

Karakterisasi menggunakan XRD bertujuan mengetahui bagian kristalin dari Mn-N-TiO<sub>2</sub>/Bentonit dengan membandingkan nilai sudut difraksi ( $2\theta$ ) (Gambar 2).



**Gambar 2.** Difraktogram XRD Mn-TiO<sub>2</sub>/Bentonit, N-TiO<sub>2</sub>/Bentonit, dan Mn-N-TiO<sub>2</sub>/Bentonit

Pola XRD menunjukkan bahwa doping tidak berdampak besar pada fase kristal Mn-TiO<sub>2</sub>/Bentonit, N-TiO<sub>2</sub>/Bentonit dan Mn-N-TiO<sub>2</sub>/Bentonit berdasarkan data pembandingan pada nilai  $2\theta$ . Dapat disimpulkan bahwa kristal yang terbentuk adalah kristal jenis anatase karena gambar di atas menunjukkan nilai  $2\theta = 25,52^\circ$ ,  $29,31^\circ$ , dan  $47,41^\circ$  yang merupakan puncak dari kristal anatase. Tidak ada puncak pada  $2\theta = 27,4^\circ$  yang mengindikasikan kristal tipe rutil. Selain itu, dengan membandingkan nilai pengukuran  $2\theta$  atau  $d(A)$  dengan kartu interpretasi data kristal TiO<sub>2</sub> umum, bentuk kristal dapat diidentifikasi.

Dari peak difraktogram yang didapatkan dapat diprediksi ukuran kristalit dari masing-masing kristal, dalam hal ini terlihat bahwa kisi kristal meningkat setelah didoping dengan mangan dan nitrogen yang dikalsinasi pada suhu 450°C dimana semakin tinggi temperatur kalsinasi maka ukuran kristal semakin kecil. diperoleh. Hal ini dikarenakan jika suhu semakin tinggi maka atom-atom yang terkandung dalam senyawa Mn-N-TiO<sub>2</sub>/Bentonit akan berdifusi dengan cepat. Ini menghasilkan kristalinitas yang lebih cepat dan ukuran partikel yang lebih kecil. Hal ini juga

dikarenakan jika suhu kalsinasi meningkat maka ikatan antar partikel akan semakin kuat dan ukuran partikel juga akan semakin kecil, sehingga luas permukaan juga akan semakin kecil.

Pola difraksi komposit TiO<sub>2</sub> ditunjukkan pada  $2\theta$  sebesar 25,31; 38,58; 48,34; 53,91; 62,72 yang merupakan karakteristik difraksi bidang kristal 101, 004, 200, 105 dan 204 TiO<sub>2</sub> anatase (A) menurut JCPDS no. 21-1272 (Saraswati & Nugraha, 2014; Wibowo, 2017). Puncak pantulan TiO<sub>2</sub> juga tampak pada difraktogram komposit TiO<sub>2</sub>-bentonit yaitu pada  $2\theta$  sebesar 26,2608; 36,7121; 47,4609; 53,5; 62,02. Refleksi  $2\theta$  menunjukkan bahwa fasa kristalin yang terdapat pada TiO<sub>2</sub>-bentonit komposit adalah fase kristal anatase. Hasil tersebut menunjukkan bahwa pembentukan komposit TiO<sub>2</sub>-bentonit tidak mengubah kristalinitas TiO<sub>2</sub> secara signifikan, artinya tidak cukup signifikan dalam menurunkan aktivitas fotokatalitiknya.

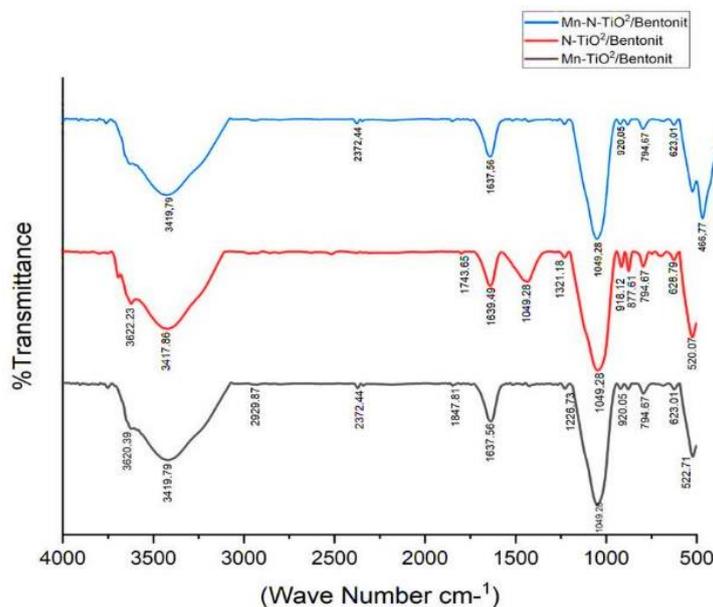
### Hasil Karakterisasi FTIR

Setiap puncak vibrasi (*peak*) dari Mn-N-TiO<sub>2</sub>/Bentonit memiliki perbedaan bilangan gelombang ( $\text{cm}^{-1}$ ) pada serapan daerah bilangan gelombang dari 1049,28  $\text{cm}^{-1}$  menjadi 1045,42  $\text{cm}^{-1}$  yang ditandai dengan adanya pita tajam dan melebar yang menandakan vibrasi Si-O pada ikatan Si-O-Si komposit TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> sebelum dan sesudah didoping ion logam (Gambar 3).

Pergeseran bilangan gelombang dapat ditinjau dari perubahan Si-O akibat penambahan Mn. Pengaruh massa atom Mn pada ikatan Si-O dapat dijelaskan menggunakan persamaan dari hukum Hooke, semakin besar massa atom yang berinteraksi dapat menurunkan frekuensi vibrasi ke

bilangan gelombang yang lebih kecil, hal ini terbukti pada penurunan yang terjadi pada bilangan gelombang komposit  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  yang telah didoping ion logam Mn. Pada daerah bilangan gelombang memperlihatkan puncak spesifik yang terdapat vibrasi molekul pada Mn-N- $\text{TiO}_2/\text{Bentonit}$  muncul pada serapan  $1634.49 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan getaran OH dan NH. Serapan muncul pada  $1433.11 \text{ cm}^{-1}$  adanya getaran ikatan NO. Bilangan gelombang  $3419.79 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan OH merengang dari

$\text{H}_2$  getaran molekul O yang terperangkap dalam Mn-N- $\text{TiO}_2/\text{Bentonit}$  serapan muncul pada bilangan gelombang  $1228.66 \text{ cm}^{-1}$  dan  $1045.42 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya ikatan Ti-N, sedangkan serapan pada bilangan gelombang  $2372.44 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya vibrasi ikatan Ti-O, dan penyerapan dibawah  $1000 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan ikatan Mn-O (Qian, 2012; Yang, 2010). Hal ini menandakan bahwa sintesis komposit Mn- $\text{TiO}_2/\text{Bentonit}$  berhasil dilakukan.

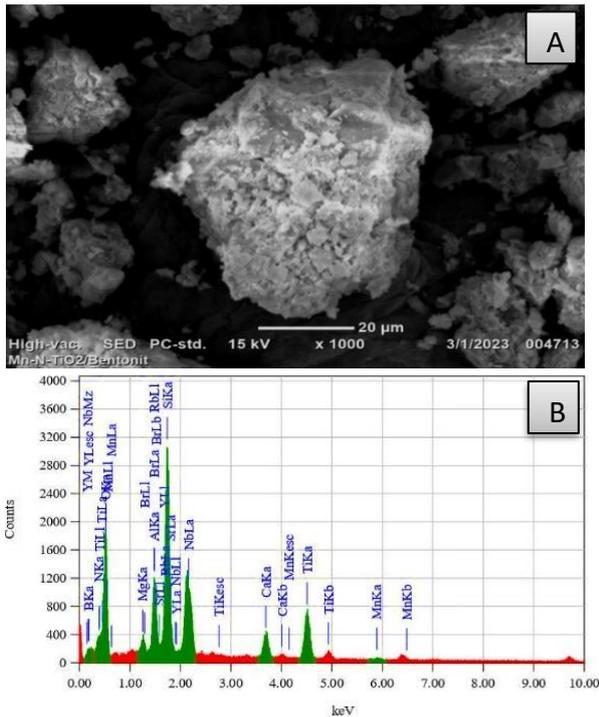


**Gambar 3.** Spektrum IR Mn- $\text{TiO}_2/\text{Bentonit}$ , N- $\text{TiO}_2/\text{Bentonit}$  dan Mn-N- $\text{TiO}_2/\text{Bentonit}$

### Hasil Analisis SEM-EDX

Hasil analisis dengan SEM didapatkan bahwa terdapat kristal yang tersebar merata dan berukuran sangat kecil (Gambar 4A). Meskipun demikian, masih terdapat beberapa gumpalan signifikan yang mungkin disebabkan oleh pelarut yang terperangkap dalam struktur kristal. Ukuran kristal yang kecil ini mempengaruhi aktivitas katalis. Hal ini disebabkan karena proses fotokatalis terjadi pada permukaan katalis, dan semakin banyak luas permukaan yang aktif bertumbukan dengan substrat maka reaksi fotokatalitik akan berlangsung lebih cepat.

Hasil analisis EDX menunjukkan bahwa kandungan unsur yang terdapat pada permukaan katalis. Sumbu x merupakan energi dari tiap unsur, sedangkan sumbu y merupakan intensitasnya (Gambar 4B). Dari spektra tersebut dapat dikonfirmasi adanya puncak Mn-N- $\text{TiO}_2/\text{Bentonit}$  pada 0,392 KeV dan 5,984 KeV sebagai indikasi keberadaan elemen Mn dan N pada Mn-N- $\text{TiO}_2/\text{Bentonit}$  hasil preparasi, yang menandakan keberhasilan doping unsur Mn dan N ke dalam matrik  $\text{TiO}_2$ . Kemunculan sinyal puncak Si mengindikasikan adanya silika dari bentonit yang digunakan.



**Gambar 4.** Morfologi SEM Mn-N-TiO<sub>2</sub>/bentonit perbesaran 1.000 kali (A) dan dan hasil analisis EDX (B)

**Tabel 2.** Kadar unsur penyusun katalis Mn-N-TiO<sub>2</sub>/Bentonit

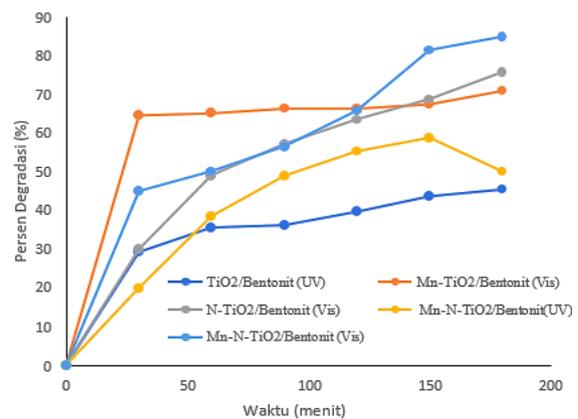
Unsur	Posisi Puncak (KeV)	(%)
Ti	4,508	13,89
Si	1,739	17,61
N	0,392	0,04
O	0,525	8,74
Al	1,486	3,75
Mg	1,253	0,87
Mn	5,984	0,60

Komposisi Unsur puncak (KeV) dalam Mn-N-TiO<sub>2</sub>/Bentonit, yaitu unsur Ti 4,508 13,89, Si 1,739 17,61, N 0,392 0,04 dan Mn 5,984 0,60 terlihat perubahan dari setiap pengukuran yang dilakukan selama karakterisasi kristal Mn-TiO<sub>2</sub>. Penyerapan baru di daerah profil ikatan Ti-O-Ti dari spektrum FTIR menunjukkan bahwa dopan mempengaruhi ikatan TiO<sub>2</sub>. Hal ini terbukti dari spektra UV-VIS DRS bahwa menambahkan dopan sangat mengurangi celah pita. Hasil uji

XRD juga menunjukkan puncak tambahan yang diyakini disebabkan oleh aksi dopan pada kristal TiO<sub>2</sub>. Selain itu, terungkap bahwa kristal tersebut adalah jenis anatase, yang memiliki luas permukaan lebih besar daripada rutil dan respons fotokatalitik yang lebih kuat. Oleh karena itu, dilakukan uji fotokatalitik pada *congo red* untuk mengetahui pengaruh dopan logam dan non logam.

**Hasil Uji Aktivitas Fotokatalitik**

TiO<sub>2</sub> yang didoping dengan mangan dan nitrogen memiliki peningkatan persen degradasi yang lebih besar daripada TiO<sub>2</sub>/Bentonit, yang mampu mendegradasi bahan organik dengan kurang efektif (Gambar 5, Table 3).



**Gambar 5.** Kurva degradasi *congo red*

**Tabel 3.** Persen degradasi *congo red*

Waktu (menit)	TiO <sub>2</sub> /Bentonit UV (%)	Mn-N TiO <sub>2</sub> /Bentonit UV (%)	Mn-N-TiO <sub>2</sub> /Bentonit Vis (%)
0	0	0	0
30	29,2825	20,0225	44,9075
60	35,6475	38,5425	50,1175
90	36,2275	48,9575	56,4825
120	39,7000	55,3250	65,7425
150	43,7500	58,7975	81,3650
180	45,4875	50,0000	84,8375

Penambahan terlalu banyak mangan dan nitrogen menurunkan karakteristik fotokatalitik. Hal ini dapat terjadi karena cakupan

katalis  $\text{TiO}_2$  yang berlebihan mencegah beberapa energi cahaya menembus permukaan, membatasi eksitasi pasangan lubang elektron dan mengurangi kemampuan katalitik katalis (Carp *et al.*, 2004).  $\text{TiO}_2$  dapat kehilangan aktivitasnya jika sisi aktif permukaannya terlalu banyak ditempati oleh logam. Logam bertindak sebagai pusat rekombinasi ketika muatan Mn diubah dari positif menjadi negatif. Pada pemuatan mangan dan nitrogen maksimum, kemungkinan lubang ditangkap oleh partikel meningkat. Ketika mangan terisi penuh, ia dapat menyerap lubang dan mengurangi kemungkinan bereaksi dengan substrat pada permukaan  $\text{TiO}_2$  (Sobana *et al.*, 2006).

## KESIMPULAN

Hasil disintesis komposit Mn-N- $\text{TiO}_2$ /Bentonit dengan metode sol gel dibuktikan dengan adanya panjang gelombang serapan  $1634,49 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan getaran OH, NH dan  $1433,11 \text{ cm}^{-1}$  adanya NO, serapan dibawah  $1000 \text{ cm}^{-1}$  adanya ikatan Mn-O,  $1049,28 \text{ cm}^{-1}$  dimana ion logam mangan yang terperangkap dalam matriks  $\text{TiO}_2$ . Selain itu hasil karakterisasi dengan XRD menghasilkan nilai  $2\theta$  yaitu  $25,52^\circ$  puncak dari kristal anatase, karakterisasi dengan SEM EDX menunjukkan adanya unsur mangan sebesar 0,60 % dan unsur nitrogen sebesar 0,04% pada komposit Mn-N- $\text{TiO}_2$ /Bentonit. Hal ini menunjukkan doping unsur mangan dan nitrogen masuk ke dalam matriks  $\text{TiO}_2$ .

Peningkatan efektivitas fotodegradasi *congo red* terjadi pada waktu penyinaran 30 menit yang meningkat secara signifikan hingga 44,9075% untuk komposit Mn-N- $\text{TiO}_2$ /Bentonit dibawah paparan sinar tampak dan 20,0225% pada paparan sinar ultraviolet.

## UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terimakasih Tim Peneliti haturkan kepada Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Tadulako yang telah memberikan dana Hibah Penelitian Skema Penelitian Unggulan melalui dana DIPA Fakultas Nomor: 751ak/UN28.2/PL/2022.

## DAFTAR PUSTAKA

- Amit, M., Akansha, M., Manisha, S., Soumen, B. (2017). Dampak Ag nanopartikel pada fotomineralisasi klorobenzena oleh  $\text{TiO}_2$ , komposit bentonit, *Jurnal Lingkungan. Kimia ind.* 5, 644.
- Ata, R., Sacco, O., Vaiano, V., Rizzo, L., Tore, G.Y., Sannino, D. (2017). Visible light active N-doped  $\text{TiO}_2$  immobilized on polystyrene as efficient system for wastewater treatment. *J. Photochem. Photobiol. A*, 348, 255– 262.
- ASTM D4926-15. (2015). *Standard Test Method for Gamma Alumina Content in Catalysis and Catalyst Carriers Containing Silica and Alumina by X-ray Powder Diffraction*. West Conshohocken: ASTM Internasional.
- ASTM D7653-18. (2018). *Standard Test Method for Determination of Trace Gaseous Contaminants in Hydrogen Fuel by Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy*. West Conshohocken: ASTM Internasional.
- Carp O., Huisman C.L. and Reller A. (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Prog. Solid State Chem*, 32,33-117.
- Choi, W., Termin, A. and Hoffmann, M.R. (1994) The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-sized  $\text{TiO}_2$ : Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. *The Journal of Physical Chemistry*, 98, 13669-13679.
- Coleman H.M., Chaing K. and Amal R. (2005). Effects of Ag and Pt on photocatalytic degradation of endocrine disrupting chemicals in water, *Chem. Eng. J*, 113,65-72.
- Dong, X.a., Cui, W., Wang, H., Li, J., Sun, Y., Wang, H., Zhang, Y., Huang, H., Dong, F. (2019). Promoting ring-opening efficiency for suppressing toxic intermediates during

- photocatalytic toluene degradation via surface oxygen vacancies. *Sci. Bull.* 64 (10), 669–678.
- Dugandzic, Ivan. M., Jovanovic, Dragana. J., Mancic, Lidije, T., Zherg, Nan., Ahrenkiel, scott P., Milosevis, Olvera. B., Saporije, Zoran. V. and medeljkovie, Jovan. M. (2012). Sulfase Modification of submicronis TiO<sub>2</sub> particles peopared by ultrasonic spray pyrolysis for visble light absorption. *J. Nanopart Res.* 14: 1157.
- Lestari, Dian Novita. (2009). Studi Preparasi dan Karakterisasi N-Doped TiO<sub>2</sub> dengan Metode Sol-Gel menggunakan prekursor Titanium IsoPropoksida (TTIP) dan Diethylamine (DEA). (*Skripsi*). Kimia FMIPA UI, Depok.
- Misriani., Kunarti, E.S., Yasuda, M. (2015). Synthesis of Mn (II)-Loaded TixSi1- xO<sub>4</sub> Composite Acting as a Visible-Light Driven Photocatalyst. *Indones. J. Chem.*, 15(1), 43 – 49.
- Morikawa, T., Asahi, R., Ohwaki, T., Aoki, K., and Taga, Y., (2001). Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides, *Jpn. J. Appl.Phys.*, 40, L561.
- Qian J, Cui G, Jing M, Wang Y, Zhang M, Yang J. (2012). Hydrothermal Synthesis of Nitrogen-Doped Titanium Dioxide and Evaluation of Its Visible Light Photocatalytic Activity. *Int. J. Photoenergy*, 2012, 198497. doi:10.1155/2012/198497.
- Ruslan., Mirzan, M., Nurdin M., Wahab A.W. (2016). Characterization and Photocurrent Response of Mn-N-TiO<sub>2</sub>/Ti Electrode: Approach for Chemical Oxygen Demand (COD) Sensor. *International Journal of Applied Chemistry.*12(3), 399-409.
- Saraswati A, Nugraha I. (2014). Sintesis Komposit Montmorillonit-TiO<sub>2</sub> dan Aplikasinya untuk Pengolahan Limbah Cair Pabrik Gula. *Prosiding Seminar Nasional Kima dan Pendidikan KimiaVI.* 501-511.
- Sobana N., Muruganadham M. and Swaminathan M. (2006). Nano-Ag particles doped TiO<sub>2</sub> for efficient photodegradation of Direct azo dyes, *J Mol. Catal. A*, 258, 124-132.
- Wawrzyniak, B., Janus, M., Grzmil, B., W. Morawski, A. (2007). Preparation of the TiO<sub>2</sub> photocatalyst using pressurized ammonia. *Polish Journal of Chemical Technology*, 9(1), 51-56.
- Wibowo, E A P. (2017). Sintesis Komposit N-TiO<sub>2</sub>/Bentonit dan Karakterisasi Menggunakan FTIR. *JTT: Jurnal Teknologi Terpadu*, 5(1).
- Yang, G., Jiang, Z., Shi, H., Xiao, T., and Yan, Z. (2010). Preparation of highly visible-light active N-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *J. Mater. Chem.*, 2010(20), 5301-5309.