

DEGRADASI METHYLENE BLUE MENGGUNAKAN FOTOKATALIS TiO₂-N/ZEOLIT DENGAN SINAR MATAHARI

Yeni Dwi Lestari, Sri Wardhani*, Mohammad Misbah Khunur

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Brawijaya
Jl. Veteran Malang 65145

*Alamat korespondensi, Tel : +62-341-575838, Fax : +62-341-575839
Email: wardhani@ub.ac.id

ABSTRAK

Tujuan penelitian ini adalah degradasi zat warna *methylene blue* menggunakan fotokatalis TiO₂-N/zeolit serta mengkaji pengaruh sinar, lama penyinaran serta efektivitas penggunaan kembali (*reuse*) fotokatalis. TiO₂-N/zeolit dibuat melalui metode sonikasi dan impregnasi. Jenis sinar yang digunakan adalah sinar UV, sinar matahari dan perbandingan kondisi gelap. Proses fotokatalitik dilakukan melalui fotodegradasi 25 mL *methylene blue* 20 mg/L dengan 50 mg fotokatalis dan disinari selama 50 menit. Variasi lama penyinaran dilakukan selama 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90 dan 120 menit. Konsentrasi *methylene blue* sebelum dan setelah penyinaran diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada λ 664 nm. Hasil penelitian menunjukkan bahwa penyinaran sinar matahari memberikan hasil degradasi paling baik dibandingkan sinar UV, lama penyinaran optimum sinar matahari adalah 50 menit dengan degradasi sebesar 96,81% serta efektivitas penggunaan kembali (*reuse*) TiO₂-N/zeolit hingga pemakaian keempat memberikan hasil degradasi diatas 50%.

Kata kunci : fotokatalis, fotodegradasi, *methylene blue*, TiO₂-N/zeolit

ABSTRACT

Purpose of this research is degradation of methylene blue using TiO₂-N/zeolite photocatalyst and study the effect of light, time irradiation and effectiveness of reuse photocatalyst. TiO₂-N/zeolite prepared by sonication and impregnation method. The type of light used is UV light, sunlight and comparison at dark conditions. The photocatalytic process is done through photodegradation in 25 mL of methylene blue 20 mg/L with 50 mg photocatalyst and irradiated for 50 minutes. Variation time radiation performed for 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 90 and 120 minutes. The concentration of methylene blue before and after irradiation were measured using a UV-Vis spectrophotometer at λ 664 nm. The result showed that sunlight irradiation give the best degradation compared to UV light, time irradiation optimum of sunlight is 50 minutes with 96,81% degradation and the reuse effectiveness of TiO₂-N/zeolite until the fourth usage results degradation above 50%.

Keywords : methylene blue, photocatalyst, photodegradation, TiO₂-N/zeolit

PENDAHULUAN

Limbah industri tekstil mengandung zat warna dengan kadar sekitar (20-30) mg/L sehingga sukar terurai secara alami serta menyebabkan terganggunya ekosistem dalam air [1]. Zat warna yang sering digunakan pada industri tekstil ialah *methylene blue* yang merupakan senyawa aromatik heterosiklik kationik. Konsentrasi *methylene blue* nilai ambang batas yang diperbolehkan dalam perairan sekitar (5-10) mg/L [2]. Oleh karena itu, diperlukan suatu teknologi pengolahan limbah yang mampu mempercepat penguraian limbah zat warna. Salah satu metode alternatif yang mudah diterapkan adalah metode fotodegradasi menggunakan fotokatalis TiO₂. Metode ini mampu menguraikan limbah zat warna menjadi komponen-komponen sederhana melalui oksidasi fotokatalitik. Aktivitas fotokatalitik dari TiO₂ dapat

ditingkatkan dengan penambahan suatu dopan seperti dopan N dari urea yang akan menyebabkan fotokatalis lebih aktif bekerja pada daerah sinar tampak [3]. Adanya dopan N dalam matriks TiO_2 akan memperkecil *band gap* TiO_2 sehingga terjadi pergeseran penyerapan spektrum sinar dari sinar UV ke sinar tampak yang tersedia melimpah dalam sinar matahari. Berdasarkan penelitian Wawrzyniak dkk, [4] TiO_2 dengan dopan N menunjukkan peningkatan aktivitas fotokatalitik hingga 40% pada degradasi fenol dibawah sinar tampak. Selain dengan penambahan dopan pada matriks TiO_2 , pemberian pengemban seperti zeolit juga dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitik dari TiO_2 . Berdasarkan penelitian Hartoyo dkk, [5] material TiO_2 yang teremban pada zeolit memiliki fungsi ganda yaitu sebagai adsorben dan fotokatalis yang mampu menjerap dan menguraikan surfaktan LAS dengan efektivitas sebesar 94,30%. Keuntungan lain dengan adanya fotokatalis yang menempel stabil pada permukaan pengemban ialah dapat digunakan hingga beberapa kali proses fotodegradasi (*reusable*).

Pada penelitian ini akan dipaparkan pengaruh sumber sinar, lama penyinaran serta efektivitas penggunaan kembali (*reuse*) fotokatalis TiO_2 -N/zeolit terhadap degradasi zat warna *methylene blue*.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan antara lain zeolit alam Blitar, TiO_2 (*pharmacy grade*), akuademineralisasi (akua DM), akuades, urea p.a, etanol 96%, *methylene blue* (Unichem).

Peralatan yang digunakan antara lain oven *Fischer Scientific Isotemp 655 F*, tanur *Furnace 1000*, sonikator *Branson 2210 (47 kHz)*, *shaker Wiseshake SHO-2D*, spektrofotometer UV-Vis Genesys 10s, fotoreaktor terdiri dari lampu UV merk Sankyo 10 watt 325 nm dan reaktor kayu berukuran 40 cm x 40 cm x 40 cm.

Prosedur

Preparasi Komposit Fotokatalis TiO_2 -N

TiO_2 -N dibuat dengan perbandingan mol TiO_2 : urea (10:1), dengan mencampurkan 2,4 g TiO_2 dan 0,18 g urea dalam 5 mL akua DM, lalu di sonikasi selama 30 menit. Selanjutnya suspensi dikeringkan dalam oven dan dikalsinasi pada temperatur 500°C selama 2 jam.

Impregnasi Fotokatalis TiO_2 -N pada Zeolit

Pembuatan TiO_2 -N terimpregnasi pada zeolit dilakukan dengan cara mencampurkan 1,8 g TiO_2 -N dengan 3 g zeolit teraktivasi dalam 10 mL etanol 96%, lalu diaduk dengan *magnetic*

stirrer selama 5 jam. Suspensi kemudian dikeringkan dalam oven dan dikalsinasi pada temperatur 500 °C selama 5 jam.

Uji Fotokatalitik

Pengaruh Sinar pada Fotodegradasi *Methylene Blue*

Empat buah gelas kimia 50 mL diisi 25 mL larutan *methylene blue* 20 mg/L dengan perlakuan yang berbeda, yaitu gelas pertama berisi larutan *methylene blue*; gelas kedua ditambahkan 50 mg TiO₂-N; gelas ketiga ditambahkan 50 mg TiO₂/zeolit serta gelas keempat ditambahkan 50 mg TiO₂-N/zeolit. Kemudian dilakukan proses fotodegradasi dalam fotoreaktor selama 50 menit menggunakan sinar UV. Selanjutnya dengan prosedur preparasi yang sama disinari sinar matahari pada pukul 10.00-10.50 WIB serta dibiarkan dalam kondisi gelap. Proses fotodegradasi dilakukan secara triplo. Konsentrasi *methylene blue* setelah perlakuan diukur dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 664 nm.

Pengaruh Lama Penyinaran terhadap Degradasi *Methylene Blue* menggunakan Fotokatalis TiO₂-N/zeolit

Sembilan buah gelas kimia 50 mL diisi 25 mL larutan *methylene blue* 20 mg/L dan ditambahkan 50 mg TiO₂-N/zeolit, lalu dilakukan penyinaran menggunakan sinar matahari. Selanjutnya dengan prosedur preparasi yang sama disinari sinar UV dalam fotoreaktor. Pengukuran absorbansi *methylene blue* dilakukan terhadap gelas pertama pada 5 menit penyinaran dan dilakukan pengukuran pada gelas lainnya pada menit ke-10, 20, 30, 40, 50, 60, 90 dan 120 menit. Proses fotodegradasi dilakukan secara triplo.

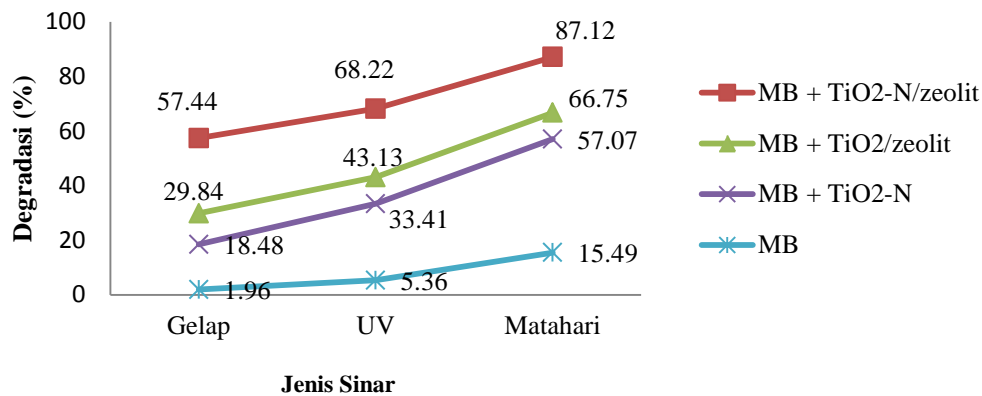
Uji Efektivitas *Reuse* Fotokatalis TiO₂-N/zeolit pada Degradasi *Methylene Blue*

Sepuluh buah gelas kimia 50 mL diisi 25 mL larutan *methylene blue* 20 mg/L dan ditambahkan 50 mg TiO₂-N/zeolit, lalu dilakukan penyinaran sinar matahari selama 50 menit. TiO₂-N/zeolit yang telah digunakan dalam fotodegradasi dipisahkan dari larutan *methylene blue*, kemudian dicuci dan dilakukan pengocokan dengan *shaker* selama 2 jam. Selanjutnya TiO₂-N/zeolit disaring dan dikeringkan dalam oven serta digunakan kembali untuk fotodegradasi *methylene blue* dengan konsentrasi yang sama dan prosedur yang sama.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh Sinar pada Fotodegradasi *Methylene Blue*

Uji pengaruh sinar terhadap degradasi *methylene blue* bertujuan untuk mengetahui sumber sinar yang paling efektif bagi fotokatalis dalam menghasilkan radikal •OH.



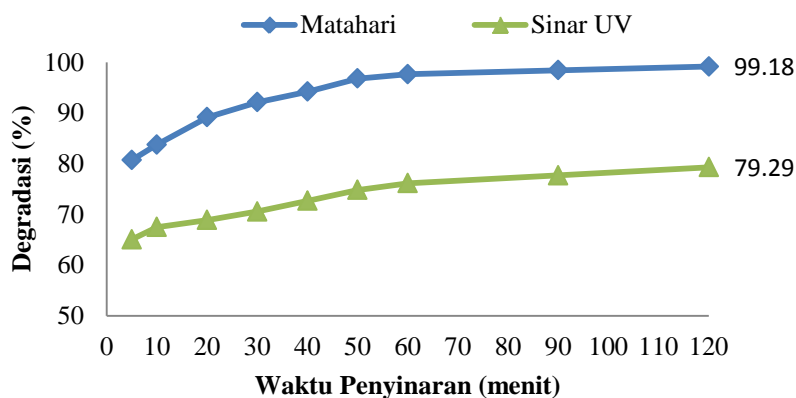
Gambar 1. Diagram hubungan antara variasi sinar terhadap degradasi *methylene blue*

Gambar 1 menunjukkan bahwa nilai degradasi *methylene blue* semakin meningkat pada kondisi gelap, sinar UV hingga sinar matahari dengan berbagai macam fotokatalis. Pada kondisi gelap diperoleh nilai degradasi rendah karena tidak ada sumber sinar sehingga energi foton untuk menghasilkan radikal $\bullet\text{OH}$ lemah, oleh karena itu *methylene blue* hanya teradsorpsi pada permukaan katalis dan degradasinya menjadi tidak optimal. Pada kondisi penyinaran diperoleh sinar matahari memberikan hasil degradasi yang lebih tinggi dibandingkan sinar UV. Hal tersebut dikarenakan sinar matahari memiliki intensitas dan panjang gelombang antara (310-2300 nm) yang lebih besar daripada panjang gelombang sinar UV (200-380 nm) [6]. Selain itu, sinar matahari merupakan gabungan antara $\pm 45\%$ sinar tampak dan $\pm 5\%$ sinar UV sehingga sinar matahari memiliki energi yang relatif besar dan mampu memberikan banyak energi foton pada fotokatalis [7]. Dopan N pada fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N/zeolit}$ meningkatkan aktivitas fotokatalitik hingga $\pm 20\%$ dari penyinaran sinar UV ke sinar matahari sehingga menghasilkan degradasi *methylene blue* yang paling optimal.

Ketika fotokatalis disinari sinar dengan energi yang lebih besar dari energi *band gap* maka akan dihasilkan *hole* yang bersifat oksidator kuat untuk membentuk radikal $\bullet\text{OH}$ dan radikal tersebut mendegradasi *methylene blue* menjadi senyawa yang lebih sederhana. Dari data pengaruh sinar tersebut, maka sinar matahari dapat dijadikan sebagai sumber sinar yang sangat potensial bagi fotokatalis dalam mendegradasi zat warna *methylene blue*.

Pengaruh Lama Penyinaran terhadap Degradasi *Methylene Blue* menggunakan Fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N/zeolit}$

Lama penyinaran pada proses fotodegradasi menggambarkan lama interaksi (kontak) antara fotokatalis dengan sinar ($h\nu$) dalam menghasilkan radikal $\bullet\text{OH}$ dan kontak antara radikal $\bullet\text{OH}$ dengan substrat *methylene blue* dalam proses degradasi.



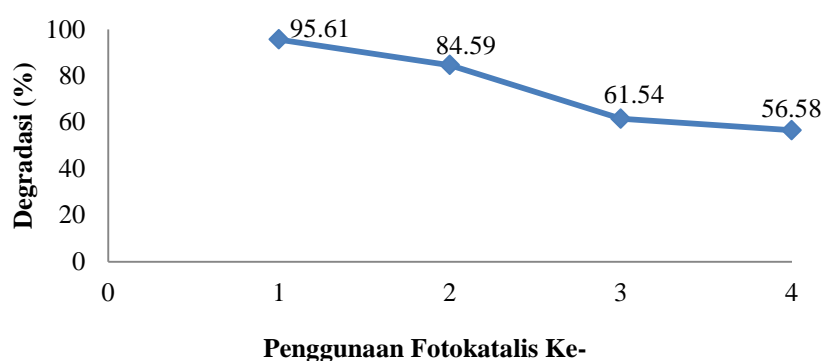
Gambar 2. Hubungan antara variasi waktu penyinaran terhadap degradasi *methylene blue*

Pada Gambar 2 menunjukkan bahwa degradasi *methylene blue* meningkat seiring dengan peningkatan lama penyinaran sinar matahari dan sinar UV. Pada penyinaran selama 5-50 menit terjadi peningkatan degradasi yang cukup besar, sedangkan pada menit ke 50-120 degradasi yang diperoleh cenderung konstan. Hal ini disebabkan semakin lama penyinaran warna larutan menjadi pudar, sehingga untuk mencapai fotokatalis menjadi lebih mudah. Selain itu dengan penambahan waktu penyinaran, energi foton yang diserap oleh fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N/zeolit}$ pada permukaan semakin banyak, sehingga semakin mudah mendegradasi *methylene blue* [8]. Peningkatan degradasi pada sinar matahari mencapai hingga 99,18% sedangkan pada sinar UV hanya 79,29% selama 120 menit, hal tersebut menunjukkan bahwa energi foton dari sinar matahari mampu menyebabkan fotokatalis menghasilkan radikal-radikal $\bullet\text{OH}$ lebih banyak dibandingkan energi foton dari sinar UV serta adanya dopan N dalam TiO_2 meningkatkan aktivitas fotokatalitik di daerah sinar tampak. Berdasarkan perhitungan statistika, lama penyinaran optimal sinar matahari adalah 50 menit. Namun, pada penyinaran sinar UV tidak diperoleh lama penyinaran optimal karena hingga menit ke 120 masih menunjukkan hasil yang berbeda nyata.

Menurut Dony, dkk [9] dan Tang, dkk [10], bahwa %degradasi *methylene blue* meningkat seiring dengan meningkatnya lama penyinaran sinar matahari pada proses fotodegradasi menggunakan katalis ZnO-SnO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-N}$. Semakin lama waktu penyinaran, maka proses adsorpsi dan desorpsi akan berjalan kontinu, hingga mencapai kondisi optimum dimana adsorpsi dan desorpsi terjadi kesetimbangan sehingga degradasi cenderung stabil mendekati 100% [9].

Uji Efektivitas Reuse Fotokatalis TiO₂-N/zeolit pada Degradasi Methylene Blue

Gambar 3 menunjukkan bahwa pada pemakaian fotokatalis pertama, kedua, ketiga dan keempat terjadi penurunan degradasi yang cukup besar. Penurunan %degradasi disebabkan karena *methylene blue* tidak mengalami desorpsi dan yang terjadi adalah kemisorpsi dimana interaksi antara adsorben (TiO₂-N/zeolit) dengan adsorbat (*methylene blue*) terjadi melalui ikatan kimia [11]. Masih terdapatnya molekul *methylene blue* yang tidak terdesorpsi atau membentuk agregat di sekitar partikel TiO₂-N/zeolit menyebabkan tertutupnya sisi aktif pada permukaan fotokatalis untuk adsorpsi foton dan zat warna sehingga mengurangi efektivitas produksi radikal •OH dan mengurangi efisiensi fotokatalitiknya.



Gambar 3. Grafik hubungan penggunaan kembali (*reuse*) fotokatalis TiO₂-N/zeolit terhadap degradasi larutan *methylene blue*

Faktor lain yang menyebabkan terjadinya penurunan degradasi *methylene blue* adalah karena perbedaan suhu dan intensitas sinar matahari saat dilakukannya proses fotodegradasi, sehingga jumlah radikal •OH yang dihasilkan tidak sama pada setiap penggunaan. Perbedaan intensitas sinar matahari yang sampai ke bumi dipengaruhi oleh musim, letak geografis dan keberadaan awan. Namun dari hasil penelitian ini terlihat bahwa fotokatalis TiO₂-N/zeolit cukup efektif untuk digunakan dalam fotodegradasi *methylene blue* menghasilkan %degradasi diatas 50%.

KESIMPULAN

Hasil degradasi *methylene blue* menunjukkan bahwa sinar matahari lebih besar dibandingkan sinar UV. Semakin lama penyinaran maka semakin banyak *methylene blue* yang terdegradasi, lama penyinaran optimal pada sinar matahari adalah 50 menit dengan hasil degradasi sebesar 96,81%. Fotokatalis TiO₂-N/zeolit dapat digunakan hingga empat kali pemakaian (*reusable*) dalam fotodegradasi *methylene blue* yang menghasilkan degradasi diatas 50%.

DAFTAR PUSTAKA

1. Widjajanti, E., Tutik, R. P., Utomo, M. P., 2011, *Pola Adsorpsi Zeolit terhadap Pewarna Azo Metil Merah dan Metil Jingga*, Prosiding Seminar Nasional Penelitian, Pendidikan dan Penerapan MIPA, Yogyakarta
2. Hidayat, W., 2008, *Teknologi Pengolahan Air Limbah*, Majari Magazine, Jakarta
3. Darzi, S. J., Mahjoub, A. R., Sarfi, S., 2012, Visible-Light-Active Nitrogen Doped TiO₂ Nanoparticles Prepared by Sol-Gel Acid Catalyzed Reaction, *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*, Vol. 9(3): 17-23
4. Wawrzyniak, B., Janus, M., Grzmil, B., dan Morawski, A. W., 2007, Preparation of the TiO₂ Photocatalyst using Pressurized Ammonia, *Polish Journal of Chemical Technology*, Vol. 9(1) : 51-56
5. Hartoyo, A. W. W., Wahyuni, S., Harjito, 2013, Penurunan Kadar *Linear Alkyl Sulfonate* oleh Fotokatalis TiO₂/Zeolit Alam, *Indo. J. Chem. Sci.*, Vol. 2(2) : 108-113
6. Yaakob, Z., Gopalakrishnan, A., Padikkaparambil, S., 2012, Nanogold Loaded, Nitrogen Doped TiO₂ Photocatalysts for the Degradation of Aquatic Pollutants Under Sun Light, *Solar Power*, Vol 9 : 157-170
7. Mitoraj, D., 2009, *Origin of Visible Light Activity in Urea Modified Titanium Dioxide*, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Polen
8. Anwar, D. I., 2011, *Sintesis Komposit Fe-TiO₂-SiO₂ Sebagai Fotokatalis pada Degradasi Erionyl Yellow*, Tesis, FMIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta
9. Dony, N., Aziz, H., dan Syukri, 2013, Studi Fotodegradasi Biru Metilen di Bawah Sinar matahari oleh ZnO-SnO₂ yang dibuat dengan Metoda *Solid State Reaction*, *Media Sains*, Vol. 5(1) : 66-74
10. Tang, Y., Huang, X., Yu, H., Tang, L., 2012, Nitrogen-Doped TiO₂ Photocatalyst Prepared by Mechanochemical Method: Doping Mechanisms and Visible Photoactivity of Pollutant Degradation, *International Journal of Photoenergy*
11. Wulandari, I.O., 2014, *Studi Pengaruh Konsentrasi ZnO pada Zeolit terhadap Degradasi Methylene Blue secara Fotokatalitik*, Skripsi, FMIPA, Universitas Brawijaya, Malang