

STUDI ADSORPSI METHYLENE BLUE OLEH GRAPHENE OXIDE DENGAN DAN TANPA PENYINARAN MENGGUNAKAN SINAR UV-A

ISTIQOMAH NURUL HIKMAH, JEDIJA MANONDANG AURELLIA HUTAPEA,
AYI BAHTIAR, NORMAN SYAKIR, FITRILAWATI *

*Departemen Fisika, FMIPA, Universitas Padjadjaran
Jl. Raya Bandung-Sumedang Km.21 Jatinangor 45363, Sumedang, Jawa Barat*

** email : fitrilawati@phys.unpad.ac.id*

Abstrak. *Graphene oxides* (GO) yang memiliki band gap sekitar 3,2 eV banyak diaplikasikan untuk menghilangkan polutan warna dalam air melalui metode adsorpsi. Selain itu, GO juga banyak digunakan sebagai bahan pendukung pada nano komposit untuk aplikasi fotokatalitik. Pada penelitian ini dilakukan studi adsorpsi *methylene blue* (MB) oleh GO pada kondisi gelap dan dengan penyinaran menggunakan sinar UV-A. Uji adsorpsi dilakukan dengan mencampurkan dispersi GO dengan larutan MB, kemudian diaduk selama jangka waktu tertentu. Selama proses tersebut, dilakukan pencuplikan sampel pada waktu tertentu guna mengestimasi nilai konsentrasi permeat MB. Uji adsorpsi tersebut dilakukan pada kondisi gelap (tanpa penyinaran) dan dengan penyinaran menggunakan sinar UV-A. Hasilnya menunjukkan bahwa telah terjadi peningkatan penurunan konsentrasi permeat MB dari 74 % menjadi 92% dengan adanya perlakuan penyinaran. Proses adsorpsi dengan dan tanpa penyinaran yang dilakukan secara berurutan juga memperlihatkan peningkatan penurunan konsentrasi MB dalam air.

Kata kunci: Adsorpsi, *graphene oxide* (GO), *methylene blue* (MB), sinar UV-A

Abstract. *Graphene oxides* (GO) that has a band gap of 3.2 eV is widely applied to remove color pollutants in water using the adsorption method. Besides, GO is also widely used as a supporting material in nanocomposites for photocatalytic applications. In this study, we carried out adsorption tests of methylene blue (MB) by GO in dark conditions and with UV-A light irradiation. The adsorption tests were carried out by mixing the GO dispersion with MB solution, then stirring for a certain period of time. During the process, samples sampling was carried out at a certain time to estimate concentration of the MB permeate. The adsorption tests were carried out in dark conditions (without irradiation) and with UV-A light irradiation. The results showed an improvement of adsorption ability of GO in reducing MB permeate concentration from 74% to 92% under the UV-A light irradiation. The process of adsorption without and under UV irradiation successively also shows an increasing reduction of concentration of MB in water.

Keywords: Adsorption, *graphene oxides* (GO), *methylene blue* (MB), UV-A light

1. Pendahuluan

Seiring dengan berjalannya waktu, kuantitas dan kualitas air di lingkungan mengalami penurunan. Hal tersebut salah satunya disebabkan adanya pelepasan sebagian limbah industri ke lingkungan tanpa pengolahan terlebih dahulu. Zat pewarna banyak dipakai dalam bidang industri sehingga banyak ditemukan dalam limbah industri. Zat pewarna memiliki struktur yang kompleks sehingga polutan warna sulit terdegradasi saat masuk ke dalam perairan. *Methylene blue* (MB) adalah salah satu zat warna yang digunakan oleh industri tekstil. MB memiliki gugus

benzena yang sulit untuk diuraikan, bersifat mutagenik, karsinogenik dan toksik bagi manusia dan lingkungan [1,2].

Ada berbagai metode yang dapat digunakan untuk mengatasi permasalahan pencemaran air akibat zat warna tekstil, salah satunya dengan metode adsorpsi. Metode adsorpsi adalah metode pemurnian air dengan penyerapan dan pengikatan polutan pada permukaan zat padat (adsorben) [3].

Pada penelitian terdahulu telah dilaporkan bahwa *Graphene Oxide* (GO) merupakan adsorben yang dapat digunakan untuk menghilangkan MB melalui proses adsorpsi [4]. Hal tersebut dimungkinkan karena GO memiliki gugus oksigen sehingga bersifat hidrofilik dan memiliki kerapatan muatan negatif yang sangat tinggi sehingga dapat mengikat MB yang bermuatan positif [5].

Telah dilaporkan juga bahwa GO banyak digunakan sebagai bahan pendukung pada nano komposit untuk aplikasi fotokatalitik karena GO dapat meningkatkan transpor muatan pada proses fotokatalitik [6]. Selain itu, sebelumnya telah dilaporkan pula bahwa GO memiliki potensi sebagai bahan fotokatalitik dengan menunjukkan bahwa kehadiran GO dapat menyebabkan proses fotoreduksi Resazurin, yang merupakan senyawa indikator redoks, di bawah iradiasi UV [7].

Pada penelitian terdahulu telah dilaporkan bahwa adsorpsi GO terhadap MB hanya mampu mengadsorpsi sekitar 74 % dari kandungan 5mg/L MB yang terdapat dalam air [4]. Hal tersebut berkaitan dengan ketersediaan tempat yang ada pada permukaan GO, setelah mengadsorpsi sekitar 74 % kandungan MB semua permukaan GO terisi penuh sehingga tidak dapat menurunkan MB lebih lanjut. Berkaitan dengan hasil yang telah dilaporkan sebelumnya bahwa GO menunjukkan potensi fotokatalitik [7], diharapkan melalui penyinaran GO dapat menguraikan MB yang terdapat pada permukaan GO sehingga kemampuannya untuk menurunkan konsentrasi MB dapat ditingkatkan. Pada makalah ini akan diuraikan hasil studi mengenai pengaruh penyinaran terhadap proses penurunan konsentrasi larutan MB oleh GO.

2. Metode Penelitian

Sifat adsorpsi GO diamati melalui eksperimen penurunan konsentrasi MB dalam air pada kondisi tanpa penyinaran, dengan penyinaran dan tanpa-dengan penyinaran secara berurutan dengan menggunakan sinar UV-A.

Eksperimen adsorpsi diawali dengan penyiapan larutan MB dengan konsentrasi 5 mg/L dan penyiapan dispersi GO dengan konsentrasi 0,5 mg/mL. Larutan MB dengan konsentrasi 5 mg/L disiapkan melalui pengenceran 25 mL larutan MB (0,05 mg/mL) dengan 220 mL akuades. Dispersi GO dengan konsentrasi 0,5 mg/mL disiapkan dengan pencampuran 3 mL GO komersial (4 mg/mL, Graphenea SA ES A75022608) dengan 21 mL akuades. Campuran tersebut diaduk menggunakan *magnetic stirrer* (C-MAG HS7), selama 30 menit dengan kecepatan putaran 250 rpm, kemudian disonikasi menggunakan *ultrasonic bath* selama 30 menit pada suhu kamar.

Uji adsorpsi larutan MB oleh GO pada kondisi tanpa penyinaran dilakukan pada suhu ruang. Tahap pertama, 5 mL dispersi GO (0,5 mg/mL) dicampurkan dengan 245 mL larutan MB (5 mg/L) di dalam *beaker glass* 250 mL (Iwaki, diameter 70 mm, Tinggi 97 mm). Kemudian, campuran tersebut diaduk terus-menerus selama 180 menit dengan menggunakan *magnetic stirrer* dan kecepatan putaran 250 rpm.

Selama proses tersebut, pada kurun waktu tertentu, campuran tersebut dicuplik sebanyak 4 ml untuk diukur puncak absorbansinya dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Melalui puncak absorbansi MB tersebut akan diestimasi nilai konsentrasi MB pada waktu adsorpsi tertentu. Adapun rentang waktu pencuplikan sampel adalah 0,5, 1, 5, 10, 20, 40, 60, 90, 120, 150, dan 180 menit.

Pengujian penurunan konsentrasi MB dalam air oleh GO pada kondisi dengan penyinaran dilakukan di dalam box (44 cm x 34 cm x 29,5 cm) yang dilengkapi lampu TL UV-A ($\lambda = 350$ nm dan intensitas cahaya = $0,45$ mW/cm²) sebagai sumber cahaya UV A. Eksperimen adsorpsi yang dilakukan sama seperti pada kondisi tanpa disinari, kecuali selama proses adsorpsi tersebut dilakukan penyinaran dengan UV A.

Selanjutnya, pengujian adsorpsi MB oleh GO pada kondisi tanpa dan dengan penyinaran diawali dengan eksperimen adsorpsi tanpa penyinaran selama 5 menit, kemudian dilanjutkan dengan eksperimen adsorpsi dengan penyinaran mulai menit ke 10 hingga menit ke 60. Adapun rentang waktu pencuplikan sampel adalah 0,5, 1, 2, 3, 4, 5 menit pada kondisi tanpa disinari dan 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60 menit pada kondisi dengan penyinaran.

3. Hasil dan Pembahasan

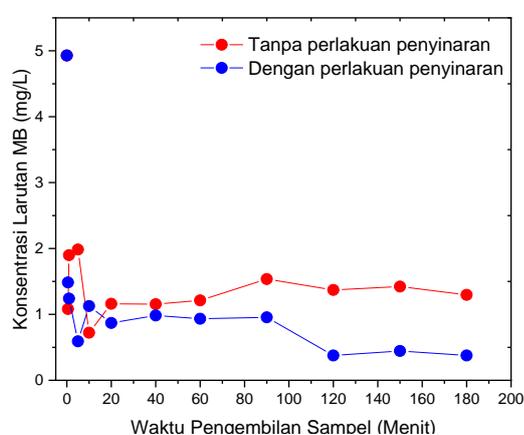
Pencampuran GO pada larutan MB telah menghasilkan proses adsorpsi MB oleh GO sehingga konsentrasi MB pada larutan berkurang seperti yang diperlihatkan pada Gambar 1. Hasil ini serupa dengan hasil yang telah dilaporkan sebelumnya [4]. Tampak adanya perubahan warna larutan MB yang mengindikasikan adanya proses adsorpsi oleh GO sehingga kandungan MB dalam larutan berkurang. Sampel pada Gambar 1(a) adalah permeat yang dicuplik pada waktu tertentu yang mana kondisi adsorpsi dilakukan tanpa penyinaran. Gambar 1(b) adalah permeat yang dicuplik pada waktu tertentu yang mana kondisi adsorpsi disertai dengan penyinaran. Perbandingan antara gambar (a) dan (b) menunjukkan bahwa permeat yang dihasilkan pada proses adsorpsi dengan penyinaran tampak lebih bening dibandingkan dengan permeat yang dihasilkan pada proses adsorpsi tanpa penyinaran.



Gambar 1. Perbandingan permeat hasil adsorpsi larutan MB oleh GO pada berbagai waktu pencuplikan sampel pada proses adsorpsi tanpa penyinaran (a) dan proses adsorpsi dengan perlakuan penyinaran (b)

Untuk mendapatkan nilai kuantitatif mengenai penurunan konsentrasi akibat proses adsorpsi MB oleh GO, nilai konsentrasi permeat tersebut diestimasi dari spektrum

permeat hasil pengukuran spektrum UV Vis seperti yang dilakukan pada penelitian terdahulu [4]. Dengan menggunakan nilai absorbansi permeat MB pada panjang gelombang maksimum ($\lambda = 664 \text{ nm}$) dan kurva kalibrasi yang mengkorelasikan absorbansi pada panjang gelombang maksimum dengan konsentrasi, maka konsentrasi permeat untuk setiap sampel yang dicuplik pada selang waktu tertentu dapat diestimasi. Besar konsentrasi permeat yang dicuplik pada selang waktu tertentu tersebut diperlihatkan pada Gambar 2. Tampak bahwa pada kondisi tanpa penyinaran (grafik warna merah), konsentrasi MB pada permeat menurun dengan sangat cepat pada setengah menit pertama, berubah dari 5 mg/L menjadi sekitar 1,1 mg/L. Penurunan konsentrasi permeat MB sekitar 74 % tersebut terjadi akibat proses adsorpsi MB oleh GO. Hal tersebut dimungkinkan karena GO bermuatan negatif dan MB bermuatan positif [8]. Ketika proses adsorpsi dikenai penyinaran, konsentrasi permeat MB juga mengalami penurunan yang signifikan seperti yang ditunjukkan oleh grafik warna biru pada Gambar 2.



Gambar 2. Perbandingan konsentrasi permeat MB hasil proses adsorpsi tanpa perlakuan penyinaran (grafik warna merah) dan konsentrasi permeat MB hasil proses adsorpsi dengan penyinaran (grafik warna biru)

Pada proses adsorpsi tanpa penyinaran tampak nilai konsentrasi permeat MB tidak mengalami perubahan yang signifikan antara menit ke 20 hingga menit ke 180, dengan nilai konsentrasi pada menit ke 180 adalah 1,297 mg/L. Pada proses adsorpsi dengan penyinaran tampak nilai konsentrasi permeat MB sedikit mengalami perubahan antara menit ke 20 hingga menit ke 180, dengan nilai konsentrasi pada menit ke 180 adalah 0,376 mg/L. Nilai konsentrasi permeat MB pada menit ke 180 pada proses adsorpsi dengan penyinaran tampak lebih rendah dibandingkan dengan nilai konsentrasi permeat MB pada menit ke 180 pada adsorpsi tanpa penyinaran. Penurunan konsentrasi MB yang terjadi akibat proses adsorpsi dengan perlakuan penyinaran tampak lebih tinggi dibandingkan dengan proses adsorpsi tanpa penyinaran, yaitu sebesar 92 %. Hal ini mengindikasikan penyinaran mempengaruhi proses penurunan konsentrasi MB dalam air pada proses adsorpsi oleh GO.

Menurunnya konsentrasi permeat pada proses adsorpsi MB oleh GO dengan perlakuan penyinaran diperkirakan berkaitan dengan sifat dari fotokatalitik MB yang telah dilaporkan sebelumnya [7]. Material GO memiliki *band gap* yang besarnya bergantung pada tingkat oksidasi [9]. Adanya foton yang diakibatkan oleh

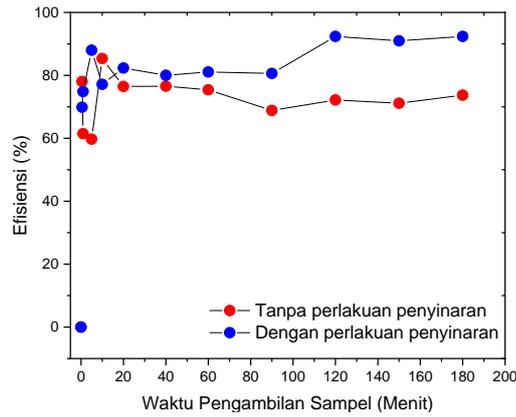
penyinaran menggunakan sinar UV mengakibatkan adanya elektron pada pita energi GO yang tereksitasi dari pita valensi ke pita konduksi dan adanya *hole* pada pita valensi. Pada penelitian terdahulu, hal tersebut diinterpretasikan sebagai aktivitas fotokatalitik yang menyebabkan proses fotoreduksi Resazurin [7]. Pada eksperimen ini diinterpretasikan adanya hole terbentuk saat dikenai cahaya dapat mengoksidasi polutan untuk membentuk OH radikal. Selain itu, elektron pada pita konduksi dapat mereduksi O₂ dan membentuk radikal superoksida. Kehadiran OH radikal dan radikal superoksida akibat penyinaran diyakini berkontribusi pada penambahan kemampuan GO untuk menurunkan konsentrasi MB pada saat proses adsorpsi yang dikenai proses penyinaran. Pada penelitian sebelumnya telah dilaporkan bahwa, senyawa MB yang telah teradsorpsi pada permukaan GO akan diserang oleh OH radikal secara terus menerus sehingga akan terdegradasi menjadi CO₂, H₂O dan beberapa asam [10].

Efisiensi penurunan konsentrasi MB dalam larutan (R_e) dihitung dengan menggunakan Persamaan (1).

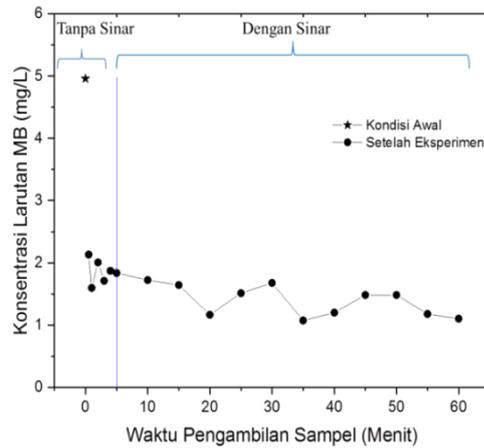
$$R_e = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

dengan C_0 adalah konsentrasi larutan pada saat awal (mg/L), dan C_e adalah konsentrasi larutan pada saat akhir (mg/L). Dengan menggunakan persamaan tersebut, nilai efisiensi adsorben dalam mengadsorpsi MB dapat diketahui. Gambar 3 memperlihatkan efisiensi GO dalam mengadsorpsi MB, dalam kurun waktu setengah menit, GO mengalami peningkatan efisiensi 78 %. Antara rentang 20 menit hingga 180 menit, efisiensi GO dalam menyerap MB tidak banyak berubah. Hal tersebut mungkin disebabkan permukaan GO yang telah terisi penuh oleh MB sehingga GO tidak mampu lagi mengadsorpsi MB. Pada saat proses adsorpsi dikenakan penyinaran, tampak bahwa efisiensi GO dalam menyerap MB pada rentang 20 menit sampai 180 menit meningkat, dan efisiensi GO mencapai 92 % pada waktu 180 menit. Nilai efisiensi tersebut lebih tinggi dibandingkan dengan efisiensi pada kondisi tanpa penyinaran. Hal ini menunjukkan bahwa proses penurunan konsentrasi MB oleh GO meningkat menjadi lebih efisien dengan bantuan sinar UV-A.

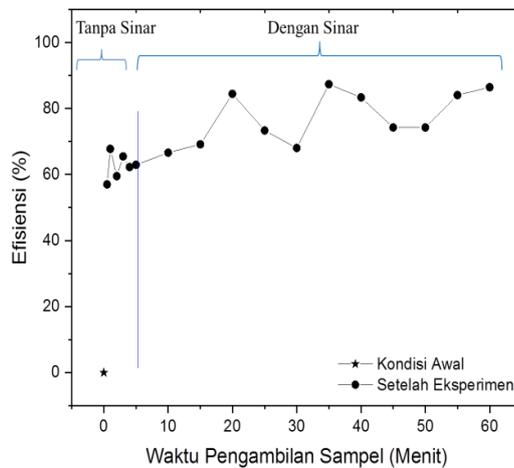
Pada Gambar 4 diperlihatkan konsentrasi permeat MB hasil proses adsorpsi tanpa-dengan penyinaran secara berurutan. Pada 5 menit pertama, proses adsorpsi MB oleh GO dilakukan tanpa penyinaran dan setelah itu dilanjutkan dengan penyinaran mulai menit ke 10 hingga menit ke 60. Tampak bahwa pada 5 menit pertama terjadi penurunan konsentrasi permeat MB dari kondisi awal 4,957 mg/L menjadi 1,84 mg/L. Setelah dikenakan penyinaran konsentrasi permeat MB terus menurun hingga mencapai 1,10 mg/L pada menit ke 60, seperti diperlihatkan oleh Gambar 4. Hasil ini konsisten dengan hasil yang telah diperoleh sebelumnya walaupun penurunannya lebih kecil dibandingkan dengan hasil ketika adsorpsi pada kondisi dengan penyinaran. Hal tersebut dapat terjadi karena penurunan konsentrasi MB melalui 2 tahapan, yaitu secara adsorpsi pada kondisi tanpa disinari dan secara degradasi pada kondisi dengan disinari.



Gambar 3. Perbandingan efisiensi GO dalam mengadsorp MB pada proses adsorpsi tanpa perlakuan penyinaran (grafik warna merah) dan pada proses adsorpsi dengan penyinaran (grafik warna biru)



Gambar 4. Konsentrasi permeat MB hasil proses adsorpsi tanpa-dengan ppenyinaran secara berurutan



Gambar 5. Efisiensi GO dalam mengadsorp MB pada proses adsorpsi tanpa- dengan penyinaran secara berurutan

Besar efisiensi penurunan konsentrasi permeal MB yang dihitung menggunakan persamaan 1 diperlihatkan pada Gambar 5. Pada gambar tersebut tampak bahwa setelah penyinaran, efisiensi mengalami peningkatan sebesar 11 % dibandingkan dengan kondisi tanpa penyinaran.

4. Kesimpulan

Berdasarkan eksperimen yang telah dilakukan, efisiensi GO dalam menurunkan konsentrasi MB mengalami peningkatan dengan bantuan sinar UV-A. Hal ini ditunjukkan dengan meningkatnya penurunan konsentrasi larutan MB dari 74 % pada kondisi tanpa penyinaran menjadi 92 % setelah dilakukan penyinaran. Perbedaan kemampuan menghilangkan MB pada proses yang dikenakan penyinaran adalah sebesar 18 %. Pada proses adsorpsi tanpa-dengan penyinaran secara berurutan memperlihatkan, tambahan perlakuan penyinaran pada sampel telah meningkatkan efisiensi penghapusan MB sebesar 11%.

Ucapan Terima Kasih

Penelitian ini didanai oleh Proyek Penelitian Dasar Unggulan Perguruan Tinggi (PDUPT) nomor kontak 2064/UN6.3.1/PT.00/2022 tanggal 17 Maret 2022

Daftar Pustaka

1. S. A. Umoren, U. J. Etim, and A. U. Israel, "Adsorption of methylene blue from industrial effluent using poly (vinyl alcohol)", *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 4 no. 1 (2013), p. 75.
2. Y. S. Ho, T. H. Chiang, and Y. M. Hsueh, "Removal of Basic Dye from Aqueous Solution Using Tree Fern as A Biosorbent," *Process Biochem.*, vol. 40, no. 1 (2005), p. 119.
3. A. Dąbrowski, "Adsorption - From Theory to Practice," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 93, no. 1–3 (2001) p. 135.
4. J. M. A. Hutapea, G. Maulida, D. U. Dzujah, N. Syakir and Fitrilawati, "Effect of stirring time on methylene blue adsorption onto graphene oxides surfaces", *Materials Science Forum*, vol. 1028 (2021), p. 291.
5. S. Song, Y. Ma, H. Shen, M. Zhang, and Z. Zhang, "Removal and recycling of ppm levels of methylene blue from an aqueous solution with graphene oxide," *RSC Advances* vol 5 (2015), p. 27922.
6. C. Prasad, Q. Liu, H. Tang, G. Yuvaraja, J. Long, A. Rammohan, G.V.Zyryanov, "An overview of graphene oxide supported semiconductors based photocatalysts: Properties, synthesis and photocatalytic applications", *Journal of Molecular Liquids*, vol. 297 no. 1 (2019), p. 111826.
7. K. Krishnamoorthy, R. Mohan, and S. J. Kim, "Graphene oxide as a photocatalytic material," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98 no. 24 (2011), p. 2013.
8. G. K. Ramesha, A. V. Kumara, H. B. Muralidhara, and S. Sampath, Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes, *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 361, Issue. 1 (2011), p. 270–277.
9. K. P. Loh, Q. Bao, G. Eda, and M. Chhowalla, "Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications", *Nature Chemistry* Vol. 2 (2010), 1015.

10. M. A. Kausor and D. Chakrabortty, "Graphene oxide based semiconductor photocatalysts for degradation of organic dye in waste water : a review on fabrication, performance enhancement and challenges", *Inorganic Chemistry Communications*, Vol. 129 (2021), 108630.