

DEGRADASI METILEN BIRU MENGGUNAKAN FOTOKATALIS ZnO-ZEOLIT

Eka Wahyu Putri Dini¹ dan Sri Wardhani¹

¹Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Brawijaya

ABSTRAK

Putri Dini and Wardhani, 2014. Degradasi metilen blue menggunakan fotokatalis ZnO-zeolit

A research about degradation of methylene blue dye using photocatalyst ZnO-zeolite under UV light has been done. This research using variation concentrations of methylene blue are 10, 20, 30, 40, and 50 mg/L, variation of pH are 3, 5, 7, 9 and 11 with contact time 10, 20, 30, 40 and 50 minutes. The goal of variation concentration was to know the degradation ability and the goal of variation pH was to know the activity of photocatalyst. Percentage degradation of methylene blue was measured using an instrument spektronik 20. The results showed that the reduction optimum concentration of methylene blue at 20 mg/L with optimum pH at 9 and the optimum contact time at 50 minutes. The variation concentration showed that the higher concentration of methylene blue that used, the degradation activity of methylene blue was decrease. While, at alkaline pH the activity of photocatalytic was increase. At the optimum contact time showed that the methylene blue was more degraded.

Kata kunci : photocatalyst ZnO-zeolite, photodegradation, methylene blue

ABSTRACT

Putri Dini and Wardhani, 2014. Degradasi metilen blue menggunakan fotokatalis ZnO-zeolit

Penelitian degradasi zat warna metilen biru menggunakan fotokatalis ZnO-zeolit dibawah sinar UV telah dilakukan. Penelitian ini menggunakan variasi konsentrasi metilen biru sebanyak 10, 20, 30, 40 dan 50 mg/L, variasi pH yaitu 3, 5, 7, 9 dan 11 dengan waktu kontak yaitu 10, 20, 30, 40, dan 50 menit. Tujuan variasi konsentrasi yaitu untuk mengetahui kemampuan degradasi dan tujuan variasi pH yaitu untuk mengetahui aktivitas fotokatalis. Prosentase degradasi metilen biru diukur menggunakan instrumen spektronik 20. Hasil penelitian menunjukkan bahwa penurunan konsentrasi optimum metilen biru adalah 20 mg/L dengan pH optimum pada pH 9 dan waktu kontak optimum pada 50 menit. Variasi konsentrasi menunjukkan bahwa semakin besar konsentrasi metilen biru yang digunakan maka kemampuan degradasi metilen biru semakin menurun. Sedangkan pada pH basa, kemampuan aktivitas fotokatalis semakin meningkat. Pada waktu kontak optimum menunjukkan metilen biru yang terdegradasi semakin banyak.

Keywords : fotokatalis ZnO-zeolit, fotodegradasi, metilen biru

PENDAHULUAN

Dewasa ini aktivitas perindustrian semakin pesat, sehingga berbagai jenis limbah logam berat dan organik yang dihasilkan dapat menjadi permasalahan serius bagi kesehatan dan lingkungan. Selain logam berat, terdapat senyawa organik berwarna yang sulit untuk diurai. Pembuangan limbah berwarna ke lingkungan merupakan sumber pencemaran dan dapat menimbulkan bahaya, efek toksik dan mengurangi penetrasi cahaya di perairan yang tercemar (Prado *et al.*, 2008). Banyak metoda teknologi yang digunakan untuk mengatasi permasalahan limbah warna ini, seperti metoda klorinasi, biodegradasi dan ozonisasi. Metode tersebut membutuhkan biaya operasional yang cukup mahal

sehingga kurang efektif diterapkan di Indonesia (Fatimah. dkk, 2006).

Salah satu metoda yang relatif murah dan mudah diterapkan di Indonesia, yaitu fotodegradasi. Prinsipnya menggunakan fotokatalis yang berasal dari bahan semikonduktor, seperti TiO₂, ZnO, Fe₂O₃, CdS, dan sebagainya (Sakhtivel *et al.*, 2003). Semikonduktor ZnO memiliki keuntungan dibandingkan dengan TiO₂ karena dia mampu menyerap spektrum matahari dan kuantum cahaya lebih banyak dibandingkan dengan TiO₂ (Hutabarat, 2012). Material ZnO memiliki jarak celah pita yang lebih besar (3,4 eV) daripada TiO₂ sebesar 3,2 eV (Singh, 2009).

Aktifitas fotokatalitik semikonduktor perlu ditingkatkan dengan cara menambahkan suatu matriks

atau dopan. Dopan yang dapat digunakan yaitu mineral alam, seperti bentonit dan zeolit. Zeolit memiliki luas permukaan relatif besar banyak digunakan oleh para peneliti sebagai pengemban suatu fotokatalis. Fotokatalis secara umum didefinisikan sebagai proses reaksi kimia yang dibantu oleh cahaya dan katalis padat. Cahaya tersebut akan membentuk elektron dan *hole* (e^- dan h^+). Elektron bereaksi dengan oksigen dalam air membentuk anion (O^{2-}) yang kemudian mengoksidasi secara kuat hidroksil radikal ($\bullet OH$). Sedangkan *hole* mengoksidasi hidroksil yang terlarut dan mengubahnya menjadi radikal dengan energi yang besar. Hidroksil radikal dengan energi besar akan mendekomposisi polutan organik dalam zat cair menjadi gas yang selanjutnya menguap atau menjadi zat lain yang tidak berbahaya (Abdullah dkk, 2009). Proses fotokatalitik kurang efektif dalam mengolah limbah yang konsentrasinya tinggi karena kemampuan adsorpsi fotokatalis terbatas, sehingga menyebabkan menurunnya laju reaksi fotokatalitik (Takeda *et al.*, 1995).

Proses degradasi metilen biru merupakan suatu reaksi mineralisasi yang terjadi secara lambat saat senyawa ini menyerap foton (Raquel *et al.*, 1993). Dalam penelitian Syukri, fotodegradasi senyawa metilen biru dalam pelarut air dengan sumber sinar dari lampu Merkuri ($\lambda = 365$ nm) dapat ditingkatkan efisiensi waktu dan penggunaan sumber energinya hingga mencapai empat kali lipat apabila ZnO digunakan sebagai fotokatalis (Darajat dkk, 2008).

(Kansal *et al.*, 2006), menguji laju fotodegradasi *methyl orange* menggunakan fotokatalis ZnO dengan membuat variasi konsentrasi MO 5 sampai 200 mg/L. Konsentrasi optimum didapat pada konsentrasi 5 dan 10 mg/L dengan hampir 100% degradasi terjadi antara 60 dan 120 menit. Kansal juga menguji laju fotokatalis dengan membuat variasi pH. pH merupakan parameter penting yang dapat mempengaruhi laju fotokatalis. pH optimum didapatkan pada pH 8 dengan *Zero Point Charge* (zpc) dari ZnO yaitu 9,0.

Penelitian degradasi metilen biru menggunakan fotokatalis ZnO juga diteliti oleh (Chakrabarti *et al.*, 2004), didapatkan peningkatan pH terjadi dari pH 5,5 sampai 9,7. Pada pH tinggi terjadi kelebihan anion OH⁻, yang memfasilitasi fotogenerasi dari radikal hidroksil. (Marquez *et al.*, 2012), melakukan penelitian degradasi metilen biru menggunakan ZnO dan didapatkan konsentrasi optimum metilen biru pada 10 mg/L dengan pH 8,8.

BAHAN DAN METODE

Bahan yang digunakan adalah zeolit alam berasal dari daerah Turen, Kabupaten Malang. Bahan

kimia yang digunakan memiliki derajat pro analis (pa) kecuali disebutkan lain yaitu akuades, AgNO₃, HCl (37%, bj= 1,19 g/mL), NH₃ teknis, Zn(NO₃)₂.4H₂O, zat warna metilen biru (Unichem), etanol 99%, dan NaOH.

Peralatan utama yang digunakan adalah peralatan gelas, ayakan berukuran 120 dan 150 mesh, mortar, cawan porselen, neraca analitik metler, oven, desikator, tanur, shaker, kertas saring, instrumentasi spektronik 20, dan lampu UV-Vis merk Sankyo 10 watt λ 352 nm.

Impregnasi ZnO-Zeolit

Pertama dilakukan pembuatan fotokatalis ZnO dari larutan Zn(NO₃)₂ dengan cara melarutkan padatan Zn(NO₃)₂.4H₂O dengan larutan etanol 99% sebanyak 1,803 g didalam gelas kimia dan diencerkan dalam labu takar 100 mL.

Tahap selanjutnya yaitu impregnasi fotokatalis ZnO pada zeolite dengan cara zeolit teraktivasi ditambahkan dengan larutan Zn²⁺ 0,05 M. Zeolit teraktivasi 3 g dimasukkan ke dalam erlenmeyer 250 mL dan ditambahkan 45 mL larutan Zn²⁺ 0,05 M. Selanjutnya diaduk dengan pengaduk magnet selama dua jam dan dibasakan dengan menambahkan NH₃ pekat hingga pH 8,5. Perubahan pH dikontrol dengan kertas indikator universal. ZnO-zeolit dikeringkan dalam oven kemudian disaring dengan kertas saring dan dicuci dengan akuades hingga pH netral. Padatan ZnO-zeolit dikeringkan dalam oven pada temperatur 110°C selama 12 jam. Padatan ZnO-Zeolit tersebut dikalsinasi dalam tanur pada temperatur 500°C selama 5 jam dan didinginkan dalam desikator selama 2 jam. Padatan selanjutnya dipindahkan ke dalam botol plastik dan diberi label.

Uji Pengaruh Konsentrasi Metilen Biru terhadap Fotodegradasi ZnO-Zeolit dibawah Radiasi Ultraviolet

ZnO-Zeolit 50 mg dimasukkan ke dalam lima buah gelas kimia 50 mL dan ditambahkan metilen biru 10 mg/L sebanyak 25 mL ke masing-masing gelas kimia kemudian diaduk hingga homogen. Larutan dimasukkan kedalam reaktor UV selama 10, 20, 30, 40, dan 50 menit. Filtrat dipipet 5 mL ke dalam labu takar 25 mL dan diencerkan dengan akuades. Absorbansi larutan diukur dengan menggunakan alat spektronik 20. Perlakuan ini berlaku untuk larutan metilen biru dengan variasi konsentrasi 20, 30, 40, dan 50 mg/L.. Konsentrasi optimum larutan metilen biru diperoleh berdasarkan konstanta laju yang paling besar melalui *slope* kurva hubungan antara $\ln(C_0/C_t)$ terhadap waktu.

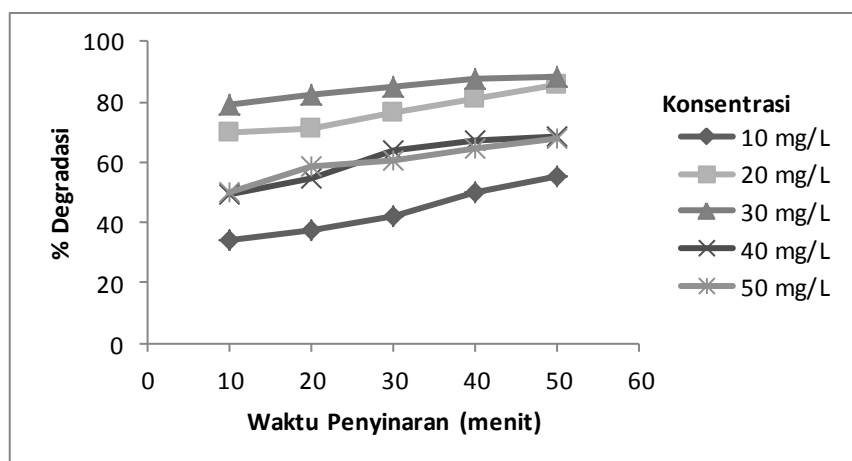
Uji Pengaruh pH Metilen Biru terhadap Fotodegradasi ZnO-Zeolit dibawah Radiasi Ultraviolet

ZnO-Zeolit 50 mg dimasukkan ke dalam lima buah gelas kimia 50 mL. Konsentrasi larutan metilen biru yang digunakan adalah 20 mg/L dengan variasi pH yaitu 3, 5, 7, 9, dan 11. Selanjutnya ditambahkan larutan metilen biru pH 3 sebanyak 25 mL ke masing-masing gelas kimia dan diaduk hingga homogen. Larutan dimasukkan kedalam reaktor UV selama 10, 20, 30, 40, dan 50 menit. Filtrat dinetralkan dengan penambahan NaOH 0,1 M. Filtrat yang sudah netral dipipet sebanyak 5 mL ke dalam labu takar 25 mL dan diencerkan dengan akuades. Absorbansi larutan diukur dengan menggunakan alat spektronik 20. Perlakuan ini berlaku untuk larutan metilen biru dengan variasi pH 5, 7, 9 dan 11. pH optimum larutan metilen biru diperoleh berdasarkan konstanta laju yang paling besar melalui *slope* kurva hubungan antara $\ln(C_0/C_t)$ terhadap waktu.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh Lama Waktu Penyinaran terhadap % Degradasi Metilen Biru

Hubungan antara lama waktu penyinaran dan % degradasi metilen biru dengan berbagai konsentrasi disajikan dalam Gambar 1. Terlihat jelas pada kurva bahwa prosentase degradasi meningkat seiring dengan peningkatan waktu penyinaran yang digunakan. Waktu penyinaran optimum penelitian ini adalah 50 menit dan berlaku untuk semua konsentrasi metilen biru. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh (Ali *et al.*, 2006) yang menggunakan fotokatalis campuran antara ZnO dan TiO₂ untuk degradasi senyawa metilen biru dan waktu penyinaran optimum didapatkan pada 300 menit dengan prosentasi degradasi 96,97% pada rasio ZnO:TiO₂ 85:15. Hal ini menunjukkan ZnO memiliki aktivitas yang lebih tinggi dibandingkan dengan TiO₂ karena ZnO memiliki bandgap yang lebih kecil (3,17 eV) daripada TiO₂ anatase (3,20 eV). Dengan kecilnya bandgap ZnO maka efisiensi kuantum ZnO juga lebih kecil sehingga elektron akan lebih mudah terkesitasi dan menghasilkan radikal hidroksil lebih banyak. Radikal hidroksil inilah yang digunakan sebagai oksidator senyawa metilen biru menjadi zat yang tidak berbahaya.

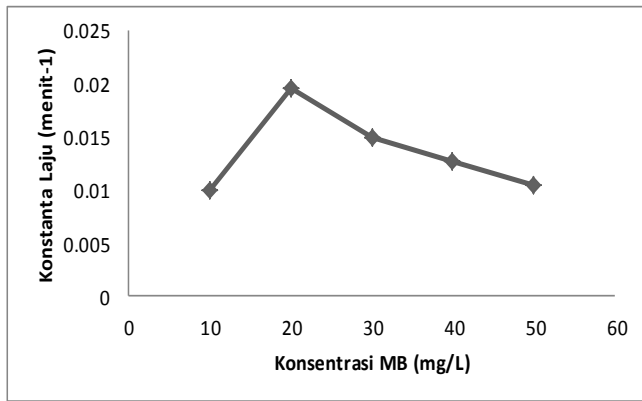


Gambar 1. Kurva hubungan antara lama waktu penyinaran terhadap % degradasi pada berbagai konsentrasi metilen biru

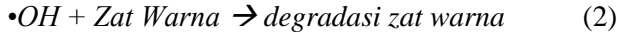
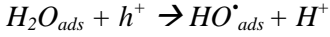
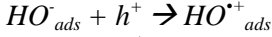
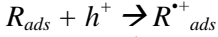
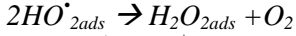
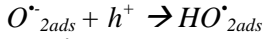
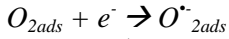
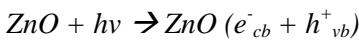
Pengaruh Konsentrasi Metilen Biru terhadap Konstanta Laju Degradasi

Pengaruh konsentrasi metilen biru terhadap konstanta laju degradasi dilakukan dengan membuat variasi konsentrasi metilen biru 10, 20, 30, 40 dan 50 mg/L dengan penambahan fotokatalis ZnO-zeolit tetap yaitu 50 mg. Gambar 2 menunjukkan kurva hubungan antara konsentrasi metilen biru yang digunakan terhadap konstanta laju degradasi dan

terlihat bahwa terjadi peningkatan dari konsentrasi 10 mg/L ke 20 mg/L dan penurunan dari 20 mg/L hingga 50 mg/L. Konsentrasi optimum didapatkan pada 20 mg/L dengan konstanta laju degradasi 0,0196 menit⁻¹.



Gambar 2. Kurva hubungan antara konsentrasi metilen biru terhadap $\ln(C_0/C_t)$



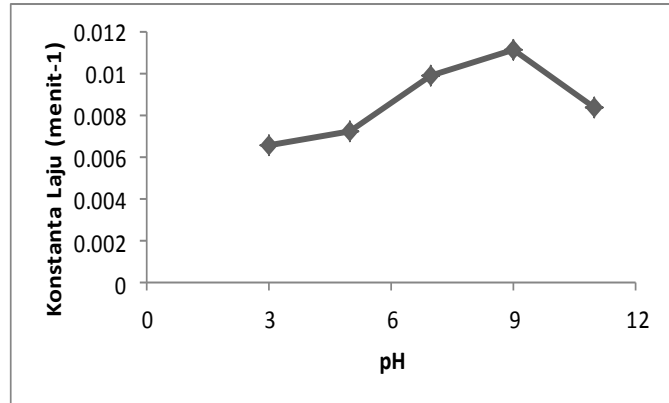
Hal ini serupa dengan penelitian (Sakhtivel *et al.*, 2003) yang menunjukkan semakin besar konsentrasi metilen biru maka laju degradasi semakin rendah. Konsentrasi metilen biru yang digunakan 2, 3, 4, 5 dan 6 x 10⁻⁴ mol/L dan konsentrasi optimum terjadi pada 2x10⁻⁴ mol/L dengan konstanta laju 3,75. Laju degradasi berhubungan dengan pembentukan OH radikal ($\bullet\text{OH}$) yang merupakan spesies paling penting dalam proses degradasi. Reaksi pembentukan $\bullet\text{OH}$ terdapat pada Persamaan 1 dan degradasi zat warna pada Persamaan 2 (Elaziouti *et al.*, 2011; Kansal *et al.*, 2006). (Sakhtivel *et al.*, 2003) mengemukakan bahwa peningkatan konsentrasi awal metilen biru menyebabkan panjang jalur foton yang menyinari larutan dan sampai pada katalis akan menurun, sehingga menurunkan laju degradasi.

Pada saat jumlah katalis yang digunakan tetap, maka luas permukaanpun tetap dan menyebabkan spesies $\bullet\text{OH}$ yang dihasilkan juga tetap, sehingga akan terjadi kekurangan pasokan radikal pada proses degradasi dengan konsentrasi awal yang tinggi dan menghasilkan laju degradasi menurun (Palupi, 2006).

Pengaruh pH Metilen Biru terhadap Konstanta Laju Degradasi

pH adalah salah satu parameter penting yang dapat mempengaruhi laju fotokatalitik. Namun,

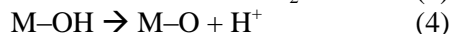
interpretasi dari pengaruh pH sulit karena peran ganda termasuk interaksi elektrostatis antara permukaan katalis, molekul pelarut, dan substrat, dan radikal yang terbentuk selama reaksi (Sapawe *et al.*, 2013). Pada penelitian ini digunakan pH metilen biru 3, 5, 7, 9 dan 11 dan tersaji pada Gambar 3 yang menunjukkan peningkatan laju degradasi seiring dengan peningkatan pH. pH optimum didapat pada pH basa yaitu pH 9.



Gambar 3. Kurva hubungan pH terhadap $\ln(C_0/C_t)$

Penurunan laju degradasi pada pH asam mungkin disebabkan karena adsorpsi yang tinggi pada pH rendah. Permukaan katalis tertutup oleh molekul zat warna yang menyebabkan penyerapan radiasi UV pada permukaan katalis menurun (Chakrabarti *et al.*, 2004). Pada lingkungan pH rendah juga dianggap jenuh dengan kelebihan ion H⁺, sehingga menghambat MB dari yang terserap, sehingga pada kondisi asam dapat mengurangi jumlah muatan positif pada permukaan katalis, yang memfasilitasi pembentukan radikal hidroksil dari katalis aktif (Sapawe *et al.*, 2013). Sedangkan pada pH yang lebih tinggi, terdapat kelebihan anion OH yang memfasilitasi fotodegradasi OH radikal. Perubahan pH menggeser potensial-redoks dari pita valensi dan konduksi yang dapat mempengaruhi transfer muatan antarmuka (Chakrabarti *et al.*, 2004).

Interpretasi lain dari pengaruh pH adalah sifat asam basa dari permukaan logam oksida dan dapat dijelaskan pada dasar *zero point charge (zpc)*. Adsorpsi molekul air pada situs permukaan logam diikuti oleh disosiasi muatan grup OH⁻ yang mengarah ke kesetimbangan kimia grup logam hidroksil (M-OH). Persamaan 3 dan 4 menunjukkan reaksi kesetimbangan logam hidroksil (Kansal *et al.*, 2006). Dalam penelitian (Kansal *et al.*, 2006) didapat zpc dari ZnO adalah 9,0 pada pH 10. Permukaan ZnO bermuatan positif dibawah pH 9 dan diatas pH ini bermuatan negatif.



KESIMPULAN

Pada penelitian ini digunakan fotokatalis ZnO-zeolit untuk mendegradasi zat warna metilen biru dengan menggunakan variasi konsentrasi dan pH metilen biru serta waktu kontak penyinaran. Data waktu kontak optimum didapat pada 50 menit, semakin lama waktu kontak yang digunakan maka prosentasi degradasi yang dihasilkan semakin tinggi. Data konsentrasi optimum didapat pada 20 mg/L, semakin tinggi konsentrasi metilen biru maka aktivitas fotokatalis ZnO-zeolit menurun. Data pH optimum didapat pada pH 9, peningkatan pH menyebabkan aktivitas fotokatalis meningkat.

DAFTAR PUSTAKA

- Abdullah, M., Khairurrijal, & Mahfudz, H. 2009. Pendekatan Baru Penjernihan Air Limbah: Berbasis Nanomaterial dan Zero Energy. *Berita Penelitian ITB*. Bandung.
- Ali, R., & Siew, O.B. 2006. Photodegradation New Methylene Blue in Aqueous Solution Using Zinc Oxide and Titanium Dioxide as Catalyst. *Jurnal Teknologi University of Technology Malaysia*. Malaysia.
- Chakrabarti, S., & Dutta, B.K. 2004. Photocatalytic Degradation of Model Textile Dyes in Wastewater using ZnO as Semiconductor Catalyst. *Journal of Hazardous Materials B112*, 269-278.
- Darajat, S., Aziz, H., & Alif, A. 2008. Seng Oksida (ZnO) Sebagai Fotokatalis pada Proses Degradasi Senyawa Biru Metilen. *J. Ris. Kim. Vol. 1*, Fakultas MIPA Universitas Andalalas. Padang.
- Elaziouti, Laouedj, N., & Ahmed, B. 2011. ZnO-Assisted Photocatalytic Degradation of Congo Red and Benzopurpurine 4B In Aqueous Solution. *Journal of Chemical Engineering and Process Technology*, 2(2), 2157 -7048.
- Fatimah, I., Sugiharto, E., Wijaya, K., Tahir, I., & Kamalia. 2006. Titanium Oxide Dispered On Natural Zeolite (TiO₂/Zeolite) And Its Application For Congo Red Photodegradation. *Indonesian Journal of Chemistry*, 6(1), 8-42.
- Hutabarat, R. 2012. Sintesis dan Karakteristik Fotokatalis Fe²⁺-ZnO Berbasis Zeolit Alam. *Skripsi*. Fakultas Teknik Universitas Indonesia. Depok.
- Kansal, S.K., Singh, M., & Sud, D. 2006. Studies on Photodegradation of Two Commercial Dyes in Aqueous Phase Using Different Photocatalyst. *Elsevier*.
- Marquez, J.A.R., Herrera, C.M, Fuentes, M.L., & Rosas, L.M. 2012. Effect of Three Operating Variables on Degradation of Methylene Blue by ZnO Electrodeposited: Responce Surface Methodology. *International Journal of Electrochemical Science*, 7, 11043-11051.
- Palupi, E. 2006. Degradasi Methylene Blue dengan Metoda Fotokatalis dan Fotoelektrokatalisis menggunakan Film TiO₂. *Skripsi*. Institut Pertanian Bogor. Bogor.
- Prado, A.G.S., Bolzon, L.B., Pedroso, C.P., Moura, A.O., & Costa, L.L. 2008. Nb₂O₅ as Efficient and Recyclable Photocatalyst for Indigo Carmine Degradation,. *Appl. Catal. B: Environ*, 82, 219–224.
- Raquel, F. P., Nogueira, F. J., & Wilson, F. J. 1993. Photodegradation of Methylene Blue Using TiO₂ as Semiconductor Photocatalyst., *J. Phys. Educ.*, 70, 861.
- Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, V., Arabindoo, B., Palanichamy, M., & Murugesen, V. 2003. Solar Photocatalytic Degradation of Azo Dye Comparison of Photocatalytic Efficiency of ZnO and TiO₂. *Sol. Energy Mater. Sol. C*, 77, 65-82.
- Sapawe, N., Jalil, A.A., Triwahyono, S., Sah, R.N.R.A., Jusoh, N.W.C., Hairom, N.H.H., & Efendi, J. 2013. Electrochemical Strategy for Grown ZnO Nanoparticles Deposited onto HY Zeolite with Enhanced Photodecolorization of Methylene Blue: Effect of the Formation of Si–O–Zn Bonds. *Elsevier*, 456, 144-158.
- Singh, S. 2009. Electrical Transport and Optical Studies of Transition Metal Ion Doped ZnO and Synthesis of ZnO based Nanostructure by Chemical Route, Thermal Evaporation and Pulsed Laser Deposition. *Thesis*. Departmen Of Physics Indian, Institute Of Technology Madras.
- Takeda, N., Torimoto, T., Sampath, S., Kuwabata, & Yoneyama, H. 1995. Effect of Inert Support for Titanium Dioxide Loading on Enhancement of Photodecomposition Rate of Gaseous Propionaldehyde. *J. Phys. Chem.*, 99, 9986-9991.