

SINTESIS FOTOKATALIS NANOPARTIKEL ZnO UNTUK MENDEGRADASI ZAT WARNA METHYLENE BLUE

Tirza C. Raganata¹, Henry Aritonang^{1*} dan Edi Suryanto¹

¹Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Sam Ratulangi, Jl. Kampus Unsrat, Kleak, Manado 95115 Sulawesi Utara

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian tentang fotokatalis metilen biru menggunakan nanopartikel ZnO yang disintesis dengan metode kopresipitasi. Kemampuan fotokatalis dilakukan terhadap zat warna *methylene blue* 5 ppm menggunakan fotokatalis ZnO yang disinari sinar UV-A selama 30, 60, 120, 150, dan 180 menit. Penentuan konsentrasi dihitung berdasarkan absorbansi yang didapatkan dari hasil Spektrofotometri UV-Vis dan dalam rumus menghitung % degradasi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa yang memiliki kemampuan fotokatalis paling baik adalah Nanopartikel ZnO 10% yaitu dengan nilai persen degradasi untuk variasi waktu penyinaran 30 menit adalah sebesar 51,82%, 60 menit sebesar 65,26%, 120 menit sebesar 71,25%, 150 menit sebesar 75,78%, dan 180 menit sebesar 71,01%. Dan waktu penyinaran optimum terjadi pada waktu kontak 150 menit.

Kata kunci: ZnO, fotodegradasi, metil biru

ABSTRACT

A research on photocatalysts of methylene blue using ZnO nanoparticles were analyzed using coprecipitation method. The ability of photocatalysts was carried out on 5 ppm methylene blue dyes using ZnO photocatalysts which were exposed to UV-A rays for 30, 60, 120, 150, and 180 minutes. Determination of concentration was calculated based on the absorbance obtained from the results of the UV-Vis Spectrophotometry test reading and in the formula to calculate% degradation. The results showed that the best photocatalysts ability was ZnO 10% nanoparticles, ie the percent degradation value for 30 minutes irradiation time variation was 51.82%, 60 minutes was 65.26%, 120 minutes was 71.25%, 150 minutes at 75.78%, and 180 minutes at 71.01%. And the optimum exposure time occurs at 150 minutes contact time.

Keywords: ZnO, photocatalysts, *methylene blue*

PENDAHULUAN

Berkembangnya sektor industri saat ini menyebabkan meningkatnya penggunaan zat warna yang dapat mencemari lingkungan (Chung dkk., 2009). Akan tetapi bahan kimia yang digunakan dalam pembuatan pewarna sintetis tersebut umumnya bersifat racun, karsinogenik serta mudah terbakar. Jika pewarna sintetis ini terkandung di dalam limbah, akan sangat sulit untuk dihilangkan karena mengandung senyawa organik, tahan terhadap pengolahan secara aerob, stabil terhadap cahaya dan panas. Hal ini yang menyebabkan pewarna sintetis menjadi masalah ekologi. Oleh karena itu, diperlukan penghilangan kontaminan organik dari limbah sebelum dibuang agar tidak merusak ekologi sekitarnya (Mun dkk., 2015).

Salah satu zat warna yang digunakan dalam industri adalah *methylene blue* (MB) (Sumerta dkk., 2002). Senyawa MB mempunyai struktur

benzena yang sulit untuk diuraikan secara alami, bersifat toksik, karsinogenik dan mutagenik (Ljubas, 2010). Dalam industri tekstil, MB merupakan salah satu zat warna *thiazine* yang sering digunakan, karena harganya ekonomis dan mudah diperoleh. Zat warna MB merupakan zat warna dasar yang penting dalam proses pewarnaan kulit, kain mori, kain katun, dan tannin. Penggunaan MB dapat menimbulkan beberapa efek, seperti iritasi saluran pencernaan jika tertelan, menimbulkan sianosis jika terhirup, dan iritasi pada kulit jika tersentuh oleh kulit (Hamdaoui & Chiha, 2007). Beberapa efek tersebut merupakan alasan yang menyebabkan pentingnya menghilangkan MB dari perairan.

Banyak metode 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).

* Korespondensi:

Telepon: +62 812-4450-362

Email: henryaritonang@unsrat.ac.id

DOI: <https://doi.org/10.35799/cp.12.2.2019.27755>

Salah satu metode yang relatif murah dan mudah diterapkan di Indonesia, yaitu fotodegradasi. Prinsipnya menggunakan fotokatalis yang berasal dari bahan semikonduktor, seperti TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS , dan sebagainya (Sakhtivel dkk., 2003).

Pada penelitian ini menggunakan fotokatalis semikonduktor seng oksida (ZnO) karena ZnO lebih efisien sebagai fotokatalis dibandingkan titanium oksida (TiO_2) pada larutan berair, disamping itu memiliki kemampuan adsorpsi yang lebih baik dibanding TiO_2 (Goueva dkk., 2000). Dengan *band gap* sebesar 3,37 eV dan energi ikat sebesar 60 MeV (Mun dkk., 2015). Diantara berbagai macam semikonduktor, ZnO merupakan salah satu semikonduktor anorganik yang tidak bersifat toksik yang dapat memberikan mobilitas tinggi dan stabilitas termal yang baik. ZnO memiliki jarak pita 3,37 eV dengan energi ikatan 60 meV pada suhu ruang dengan struktur yang stabil yaitu wurtzite. Banyak penelitian yang dilakukan dengan menggunakan ZnO sebagai fotokatalis, baik ZnO sebagai monokatalis, ZnO yang didoping dengan sesama logam (metal-metal) maupun yang didoping dengan senyawa non logam (metal-non metal) karena sifatnya yang serbaguna, kemudahan dalam pembuatan, dan biaya yang relatif murah (Hirotaka dkk., 2009). Nanopartikel yang dihasilkan akan dikarakterisasi kristalinitasnya dengan X-ray. Difraktometri (XRD) dan *Scanning Electron Microscope* (SEM) sebagaimana umumnya beberapa penelitian yang telah mensintesis material-material nano (Abdullah & Khairurrijal, 2009; Nurdila dkk., 2015). Selanjutnya, akan digunakan sebagai fotokatalis dalam mendegradasi zat warna sintetik MB. Tujuan penelitian ini adalah Mensintesis nanopartikel ZnO dengan metode kopresipitasi, Menentukan ukuran nanopartikel ZnO , dan menentukan aktivitas fotokatalitik ZnO pada fotodegradasi zat warna MB.

BAHAN DAN METODE

Bahan dan alat

Bahan yg digunakan adalah aquades, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, *methylene blue*, NaOH , *Polyvinylpyrrolidone* (PVP). Alat-alat yg digunakan adalah alat-alat gelas (iwaki pyrex), Spektrofotometer UV-Vis (UV-1800 Shimadzu), reaktor fotodegradasi, lampu UV-A (Himawari T8-20W), alat uji SEM (JOEL JSM-6510 LA), XRD (Rigaku SmartLab 3kV), Oven (Mimmert), tanur (IND88), sonikator (Eyela), sudip, pH

Universal (Merck), neraca analitik (AE Adam), pipet tetes, kertas saring, penggaris, gunting.

Sintesis nanopartikel ZnO

Untuk membuat $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,2 M, dilakukan dengan menimbang sebanyak 2,6148 gram, dimasukkan dalam gelas kimia 100 mL dan ditambahkan akuades hingga tanda batas 50 mL. Kedalam larutan tersebut dimasukkan 2 mL PVP, larutan tersebut disonikasi sambil ditetesi larutan NaOH 0,2 M sampai mencapai pH 11 dan membentuk endapan putih. Endapan disaring, dicuci dengan akuades sampai pH 7, lalu disentrifugasi dengan kecepatan 3000 rpm selama 15 menit. Endapan diambil lalu dikeringkan dalam oven pada suhu 100 °C selama 2 jam, kemudian ditanur pada suhu 300 °C selama 2 jam untuk menghasilkan kristal ZnO .

Uji aktivitas fotokatalis ZnO

Pengujian aktivitas fotokatalis

Aktivitas fotokatalis mengikuti prosedur Labhane dkk. (2015). Ditimbang sampel ZnO (1%, 3%, 5%, 7%, dan 10% dari berat $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) sebanyak 0,01 gram dan dimasukkan ke dalam masing-masing tujuh tabung kaca, kemudian larutan *methylene blue* 5 ppm dimasukkan ke dalam tujuh tabung kaca tersebut masing-masing sebanyak 10 mL. Tujuh tabung kaca tersebut selanjutnya diletakkan dalam reaktor dan disinari dengan lampu UV-A selama 30 menit. Konsentrasi zat warna yang tersisa dianalisis dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum *methylene blue* 664,50 nm. Dengan cara yang sama, dilakukan untuk waktu 60 menit, 120 menit, 150 menit, 180 menit. Persentase(%) degradasi MB dapat dihitung menggunakan persamaan (3) berikut :

$$\text{Degradasi (\%)} = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100\% \dots \dots (1)$$

C_0 adalah konsentrasi awal dan C_t adalah konsentrasi setelah penyinaran.

Karakterisasi hasil sintesis

X-Ray diffraction (XRD)

Pola XRD dicatat pada difraktometer sinar-X (PW1710, Philips), menggunakan radiasi $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.154056 \text{ nm}$) pada 40 kV dan 30 mA. Sudut difraksi berkisar antara 25° sampai 80°. Ukuran kristalit ZnO dihitung berdasarkan pengukuran difraksi sinar-X. Ukuran kristal dihitung dari FWHM puncaknya dengan menggunakan rumus

Scherrer (Monshi dkk., 2012):

$$L = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \dots \dots \dots (2)$$

L adalah ukuran kristal rata-rata partikel ZnO. K adalah konstanta yang bernilai 0,9, λ adalah panjang gelombang sinar-X, β adalah (FWHM) dalam radian, dan θ adalah sudut difraksi (Aritonang dkk., 2017).

Scanning electron microscopy (SEM)

Morfologi permukaan dipelajari dengan menggunakan SEM. Sebelum dianalisis, kristal diletakkan pada *specimen holder* dengan menggunakan pita perekat (*carbon tape*), kemudian disemprot dengan *hand blower* atau *hand dryer* untuk mengeluarkan pengotor. Selanjutnya dilapisi dengan lapisan tipis emas menggunakan alat *coating Fine Coat Ion Sputter JFC-1100* pada arus sebesar 35 mA selama 2 menit dan dicitrakan. Kondisi operasi dilakukan pada akselerasi tegangan sebesar 15 kV dan perbesaran 15.000 kali (Aritonang dkk., 2015).

HASIL DAN PEMBAHASAN

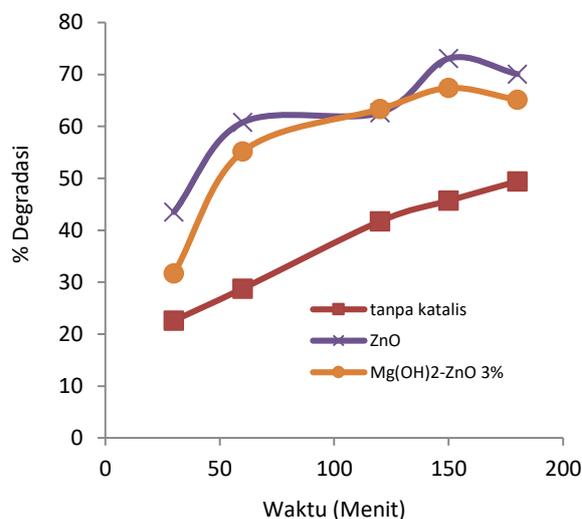
Sintesis nanopartikel ZnO

Sintesis nanopartikel ZnO dilakukan dengan metode kopresipitasi, dengan menyiapkan sebanyak 2,6148 gram $Zn(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ lalu dilarutkan dalam 50 mL aquades dan ditambahkan 2 mL PVP sebagai *capping agent*. Selanjutnya, larutan disonikasi selama 2 jam sambil ditetesi larutan NaOH 0,2 M hingga terbentuk endapan dan mencapai pH 11. Larutan disonikasi bertujuan untuk memecahkan partikel-partikel dalam larutan agar terdispersi dan tidak terjadi penggumpalan terhadap partikel-partikel. Endapan yang diperoleh dari hasil penelitian, dipanaskan di dalam oven selama 2 jam pada suhu 100 °C untuk mengurangi kadar air. Selanjutnya, dipanaskan di dalam tanur untuk menghasilkan kristal dan kristal yang dihasilkan berwarna putih.

Aktivitas fotokatalis ZnO dengan Variasi waktu penyinaran

Adapun profil waktu kontak antara fotokatalis dengan *methylene blue* terhadap % degradasi dapat dilihat pada Gambar 1. Dari Gambar 1 tampak bahwa zat warna *methylene blue* terdegradasi dengan baik. Pada saat waktu kontak dari 30 menit ke 150 menit, kemampuan degradasi ZnO terhadap *methylene blue* semakin meningkat dengan meningkatnya waktu penyinaran. Ini dapat

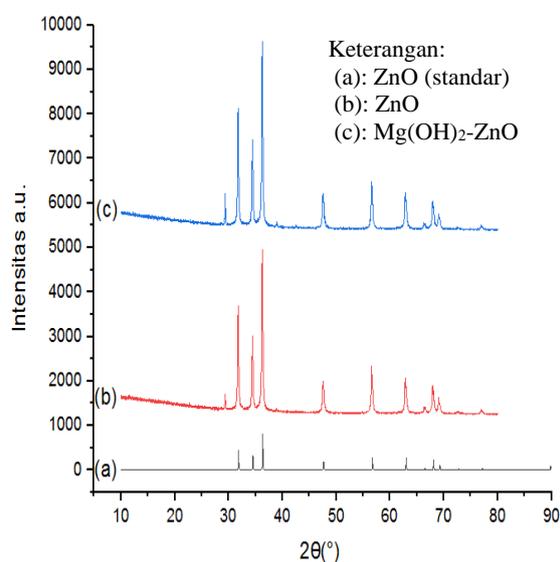
dilihat dengan naiknya grafik. Namun, terjadi penurunan % degradasi pada setiap fotokatalis ketika waktu kontak 180 menit yang menandakan bahwa waktu penyinaran optimum terjadi pada waktu kontak 150 menit.



Gambar 1. Waktu kontak antara fotokatalis dengan methylene blue terhadap % degradasi

Karakterisasi hasil sintesis Analisis hasil pengujian XRD

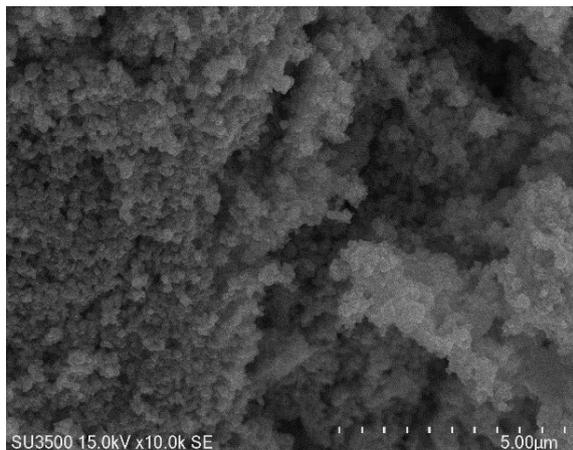
Terbentuknya partikel ZnO telah dibuktikan melalui data XRD yang tersaji pada Gambar 2 berikut ini.



Gambar 2. Difraktogram nanopartikel ZnO.

Pembentukan fase kristalit ditunjukkan melalui pengukuran XRD. Terbentuknya partikel ZnO telah dibuktikan melalui data XRD, yaitu munculnya puncak-puncak karakteristik ZnO pada daerah 2θ 31,76⁰; 34,43⁰; 36,24⁰; 47,53⁰; 56,58⁰; 62,85⁰; 66,36⁰; dan 69,07⁰. Puncak ini mirip

dengan puncak standar ZnO dari ICSD nomor 29-272 yaitu pada daerah 2θ $31,75^\circ$; $34,73^\circ$; $36,33^\circ$; $47,68^\circ$; $56,63^\circ$; $63,00^\circ$; $68,00^\circ$; $69,31^\circ$.



Gambar 3. Citra SEM dari nanopartikel ZnO

Analisis hasil pengujian SEM

SEM digunakan untuk mengetahui morfologi permukaan suatu bahan. Pengamatan morfologi partikel ZnO dengan perbesaran 10.000 kali. Hasil karakterisasinya dapat dilihat pada Gambar 3. Citra SEM menunjukkan bahwa morfologi partikel ZnO berbentuk bulat yang saling menempel satu dengan yang lainnya. Menurut Hossein dkk., (2015), morfologi ZnO berbentuk bulat.

KESIMPULAN

Nanopartikel ZnO dapat disintesis dengan metode kopresipitasi dengan berat 0,3489. Aktivitas fotokatalis ZnO dalam mendegradasi *methylene blue* semakin meningkat dengan meningkatnya waktu penyinaran.

DAFTAR PUSTAKA

Abdullah, M & Khairurrijal. 2008. Karakterisasi nanomaterial. *Jurnal Nanoscience dan Teknologi*. 2 (1), 1-6.

Aritonang, H. F., Onggo, D., Ciptati, C. & L. Radiman, C. 2015. Insertion of platinum particles in bacterial cellulose membranes from $PtCl_4$ and H_2PtCl_6 precursors. *Macromolecular Symposia*. 35(3), 55-61.

Aritonang, H. F., Kamu, V. S., Ciptati, C., Onggo, D. & Radiman, C. L. 2017. Performance of platinum nanoparticles/multiwalled carbon nanotubes/bacterial cellulose composite as anode catalyst for proton exchange membrane fuel cells. *Bulletin of Chemical*

Reaction Engineering and Catalysis. 12(2), 287-292.

Chung, Y.C. & Chen, Y. C. 2009. Degradation of azo dye reactive violet 5 by TiO_2 photocatalysis. *Environmental Chemistry Letters*. 9(7), 347-352.

Fatimah, I., Sugiharto, E., Wijaya, K., Tahir, I. & Kamalia. 2006. Titanium oxide dispersed on natural zeolite (TiO_2 /Zeolite) and its application for congo red photodegradation. *Indonesian Journal of Chemistry*. 6(1), 8-4.

Gouvea, K., Wypych, F., Moraes, S.G., Duran, N., Nagata, N. & Zamora, P.P. 2000. Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution. *Chemosphere*. 40(4), 433-40.

Hamdaoui, O., & Chiha, M. 2007. Removal of methylene blue from aqueous solutions by wheat bran. *Analytica Chimica Acta*. 54(2), 407-418.

Hirotsuka, N., Koichi, K., & Masashi, T. 2009. Preparation and photocatalytic property of phosphorus-doped TiO_2 particle. *Journal of Oleo Science*. 58(7), 389-39.

Hosseini, S.M., Sarsari, I.A., Kameli, P. & Salamati, H. 2015. Effect of Ag doping on structural, optical, and photocatalytic properties of ZnO nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*. 640 (2015), 408-415.

Labhane, P.K., Huse, V.R., Patle, L.B., Cahudary, A.L. & Sonawane, G. H. 2015. Synthesis of Cu doped ZnO nanoparticles: crystallographic, optical, FTIR, morphological and photocatalytic study. *Journal of Material Science and Engineering*. 3 (7), 39-51.

Ljubas, D., Curcovic, L. & Dobrovic, S. 2010. Photocatalytic degradation of an azo dye by UV irradiation at 254 and 365 nm. *Transactions of Famena XXXIV-1*.

Mun, K. L., Chin, W. L., Koh, S. N. & Joon, C. J. 2015. Recent development of zink oxide based photocatalyst in water treatment technology: A Review Water Research. *Journal Elsevier*. 88 (2016) 428-448.

Nurdila, F. A., Asri, N. S. & Suharyadi, E. 2015. Adsorpsi logam tembaga (Cu), besi (Fe), dan nikel (Ni) dalam limbah cair buatan menggunakan nanopartikel *Cobalt Ferrite* ($CoFe_2O_4$). *Jurnal Fisika Indonesia*. 19(55), 1410-2994.

Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, V., Arabindoo, B., Palanichamy, M. & Murugesan, V. 2003. Solar photocatalytic

- degradation of azo dye comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 77(1), 65-82.
- Sumerta, I. K., Wijaya, K. & Tahir, I. 2002. Fotodegradasi metilen biru menggunakan katalis TiO₂-monmorilonit dan sinar UV. *Makalah pada Seminar Nasional Pendidikan Kimia, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Negeri Yogyakarta.*