

## DEGRADASI DAN ADSORPSI ZAT WARNA *METHYLENE BLUE* MENGGUNAKAN KOMPOSIT Ag-TULANG IKAN TERKALSINASI

Dewi Y. N. Kakame<sup>1\*</sup>, Audy D. Wuntu<sup>1</sup> dan Harry Koleangan<sup>1</sup>

Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Universitas Sam Ratulangi Manado

### ABSTRAK

Pembuangan limbah berwarna ke lingkungan merupakan sumber pencemaran dan dapat menimbulkan bahaya seperti efek toksik. Untuk masalah limbah zat warna tersebut, metode fotodegradasi dan adsorpsi merupakan metode yang efektif karena diketahui dapat menguraikan senyawa zat warna menjadi senyawa yang tidak berbahaya. Tujuan penelitian ini untuk mengetahui kemampuan dari komposit Ag-tulang ikan terkalsinasi (Ag-TIK) dalam mendegradasi dan mengadsorpsi zat warna *methylene blue*. Penghilangan zat warna *methylene blue* dari larutan dengan pelarut air menggunakan komposit Ag-TIK dengan perbandingan Ag:Hidroksiapatit (HAp) 5:1 dan 3:3 berturut-turut mencapai 77% dan 75% dibawah radiasi sinar UV. pada penggunaan komposit Ag-TIK 3:3 tidak terjadi proses degradasi tetapi terjadi proses adsorpsi. Penggunaan cahaya lampu floresens dan tanpa cahaya memberikan hasil berturut-turut 69% dan 68% adsorpsi zat warna *methylene blue*. Eksperimen pengaruh lama penyinaran pada kemampuan komposit Ag-TIK untuk menghilangkan *methylene blue* menunjukkan bahwa proses degradasi dan adsorpsi zat *methylene blue* terjadi sangat cepat dan kesetimbangan tercapai dalam waktu kurang dari 2 menit.

Kata kunci: AgNO<sub>3</sub>, tulang ikan, adsorpsi, degradasi, *methylene blue*

### ABSTRACT

Disposal of colored waste into the environment is a source of pollution and can cause hazards such as toxic effects. For the problem of dye waste, the photodegradation and adsorption method is an effective method because it is known to be able to decompose dyestuff compounds into non-hazardous compounds. The purpose of this study was to determine the ability of calcined fish bone (Ag-CFB) composites to degrade and adsorb methylene blue dyestuff. The removal of dyestuff methylene blue from the solution with water solvent using Ag-CFB composite with a ratio of Ag: Hydroxyapatite (HAp) 5:1 and 3:3 respectively reached 77% and 75% under UV radiation. In the use of 3: 3 Ag-CFB composites there is no degradation process but the adsorption process occurs. The use of fluorescent and non-light lamps provides 69% and 68% adsorption of methylene blue dyes, respectively. Experiments on the effect of irradiation on Ag-CFB composite ability to remove methylene blue indicate that the degradation and adsorption process of methylene blue occurs very quickly and equilibrium is achieved in less than 2 minutes.

Keywords: AgNO<sub>3</sub>, fish bone, adsorption, degradation, methylene Blue

### PENDAHULUAN

Sulawesi utara merupakan salah satu tempat yang memiliki sumber daya hayati kelautan dengan berbagai jenis ikan yang terdapat didalamnya. Dari berbagai jenis ikan yang ada salah satunya adalah ikan cakalang. Ikan cakalang sering diolah menjadi berbagai jenis makanan, dan yang sering diolah adalah daging dan jeroannya, sedangkan tulangnya menjadi limbah. Tulang ikan mengandung mineral yang cukup tinggi dibandingkan dengan bagian tubuh yang lain karena unsur utama dari tulang ikan adalah kalsium, fosfor dan karbonat (Trilaksana dkk., 2006). Tulang ikan mengandung 60-70%

mineral dengan komponen penyusun berupa 30% protein kolagen dan sebagian besar bioapatit, termasuk hidroksiapatit, dan *carbonated apatite* (Riyanto dkk., 2013). Hidroksiapatit bisa didapatkan dari sumber alami maupun sintesis. Para peneliti dan para ahli sendiri sudah banyak melakukan penelitian untuk dapat menghasilkan hidroksiapatit dari sumber alami seperti Brazilian river fish (Coelho dkk., 2006), Atlantic swordfish (Bountinguiza dkk., 2012), Sarden dan Cod (Piccirillo dkk., 2014). Hidroksiapatit dapat dijadikan suatu adsorben yang dapat membantu untuk mengatasi pencemaran lingkungan, seperti pencemaran zat berwarna dari perusahaan industri. Pada penelitian yang di lakukan oleh Laparce dkk. (1996) yang memanfaatkan

\* Korespondensi :

Telpon: +62 821-9564-8217

E-mail: dewi.ynkakame@gmail.com

DOI: <https://doi.org/10.35799/cp.11.2.2018.27438>

hidroksiapatit sintesis untuk adsorpsi timbal (Pb) yang mengkontaminasi tanah, dan sebagai adsorben zat warna *Malachite Green* (Adel dkk., 2015). Pembuangan limbah berwarna ke lingkungan merupakan sumber pencemaran yang dapat menimbulkan bahaya seperti efek toksik dan mengurangi penetrasi cahaya di perairan yang tercemar (Prado dkk., 2008).

Untuk masalah limbah zat warna tersebut metode fotodegradasi dapat menguraikan senyawa zat warna menjadi senyawa yang tidak berbahaya seperti H<sub>2</sub>O dan CO<sub>2</sub> (Slamet dkk., 2006). Metode fotodegradasi dapat dilakukan dengan menggunakan katalis berupa semikonduktor. Katalis semikonduktor yang sering digunakan adalah TiO<sub>2</sub>, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dan CdS (Sakhtivel dkk., 2003). Ye dkk. (2010), menggunakan semikonduktor perak fosfat (Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) sebagai fotokatalis cahaya tampak untuk oksidasi air serta fotodekomposisi senyawa organik. Hasilnya menunjukkan bahwa Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> memiliki aktivitas fotokatalitik cahaya tampak yang sangat tinggi dari pada semikonduktor TiO<sub>2</sub> komersial. Disisi lain Piccirillo dkk. (2014), telah melakukan penelitian untuk mensintesis semikonduktor Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> berbasis dari tulang ikan Cod. Berdasarkan penelitian tersebut diperoleh hasil bahwa Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> mampu mendegradasi zat warna sebesar 90%. Sintesis Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> di peroleh dengan menggabungkan perak nitrat (AgNO<sub>3</sub>) dengan hidroksiapatit (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> atau HAp) yang disintesis dari tulang ikan (Piccirillo dkk., 2014). Dalam penelitian ini dilakukan penghilangan zat *methylene blue* dalam larutan dengan pelarut air menggunakan komposit Ag-tulang ikan terkalsinasi (Ag-TIK). Dalam komposit Ag-tulang ikan terkalsinasi terbentuk senyawa Ag, β-TCP, Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dan Hidroksiapatit.

## BAHAN DAN METODE

### Alat dan bahan

Peralatan utama yang digunakan adalah tanur, oven, spektrofotometer UV-VIS, dan lampu UV-A. bahan-bahan yang digunakan adalah tulang ikan cakalang, AgNO<sub>3</sub> dan zat warna *methylene blue*.

### Metode Penelitian

Penelitian ini dilakukan dengan beberapa tahap yaitu sintesis komposit Ag-tulang ikan, uji aktifitas pada beberapa konsentrasi *methylene blue* dan pengaruh lama penyinaran.

### Degradasi dan adsorpsi *methylene blue*

Aktivitas komposit Ag-TIK mengikuti Andari dan Wardhani (2015), yang telah dimodifikasi. Komposit Ag-TIK ditimbang sebanyak 50 mg dan ditambahkan 15 mL *methylene blue* 10 ppm, kemudian diaduk selanjutnya diletakkan dalam kotak cahaya dan dibawah radiasi lampu UV dan lampu fluoresens. Setelah 3 jam, campuran disaring dan disentrifugasi selama 30 menit. Pengukuran jumlah *methylene blue* yang tersisa dalam filtrate dilakukan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 664 nm. Perlakuan yang sama dilakukan untuk konsentrasi *methylene blue* (20, 30, 40 dan 50 ppm).

Untuk melihat pengaruh waktu pada kemampuan komposit Ag-tulang ikan terkalsinasi mengikuti metode Labane (2015) Sebanyak 15 mL larutan *methylene blue* 20 ppm dimasukkan ke dalam enam tabung kaca dan kedalam setiap tabung ditambahkan 50 mg komposit Ag-Tulang ikan terkalsinasi. Tabung kaca dimasukkan kedalam reaktor dan disinari dengan lampu UV dan lampu fluoresens. Pada selang waktu 1 menit dikeluarkan satu tabung kaca untuk disaring, disentrifugasi, dan kemudian dianalisis zat warna yang tersisa dalam filtrat dengan, spektrofotometer UV-vis. Prosedur yang sama dilakukan untuk selang waktu 2, 3, 5, 7, 10, 20, 25 dan 50 menit.

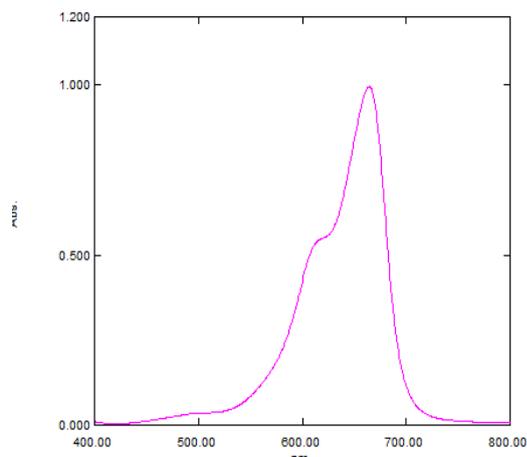
## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Panjang gelombang maksimum zat warna *methylene blue*

Panjang gelombang yang digunakan untuk melakukan analisis adalah panjang gelombang dimana suatu zat memberikan penyerapan paling tinggi yang disebut  $\lambda_{maks}$ . Hal ini disebabkan jika pengukuran dilakukan pada panjang gelombang yang sama, maka data yang diperoleh makin akurat atau kesalahan yang muncul makin kecil. Berdasarkan hukum Beer absorbansi akan berbanding lurus dengan konsentrasi, karena  $b$  atau  $l$  harganya 1 cm dapat diabaikan dan  $\epsilon$  merupakan suatu tetapan. Artinya konsentrasi makin tinggi maka absorbansi yang dihasilkan makin tinggi, begitupun sebaliknya konsentrasi makin rendah absorbansi yang dihasilkan makin rendah.

Pada Gambar 1 terlihat bahwa panjang gelombang serapan maksimum larutan *methylene blue* adalah 664 nm. Hal ini sesuai dengan hasil pengukuran panjang gelombang serapan

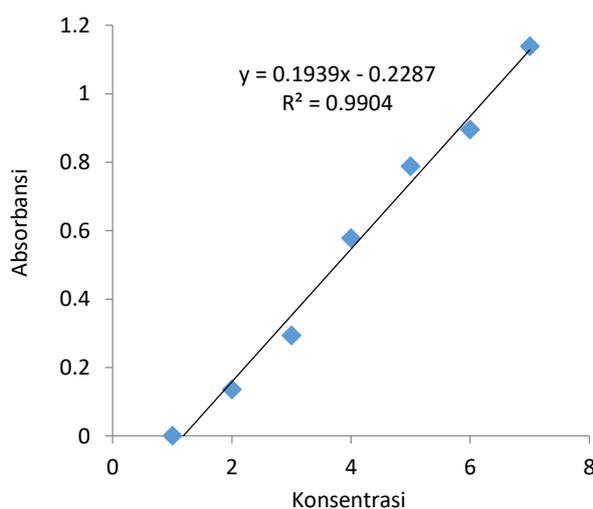
maksimum yang dilakukan oleh Monash dkk. (2008).



Gambar 1. Panjang gelombang maksimum *methylene blue*

Tabel 1. Konsentrasi dan absorbansi dari kurva standar

| Konsentrasi (ppm) | Absorbansi |
|-------------------|------------|
| 0                 | 0          |
| 1                 | 0.136      |
| 2                 | 0.293      |
| 3                 | 0.578      |
| 4                 | 0.788      |
| 5                 | 0.895      |
| 6                 | 1.139      |



Gambar 2. Kurva standar zat warna *methylene blue*.

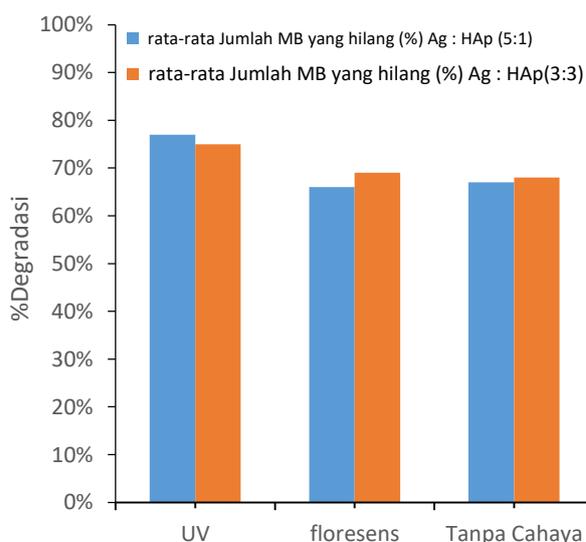
Dari panjang gelombang maksimum yang di dapat dilakukan analisis untuk membuat kurva standar. Kurva standar merupakan standar dari

sampel yang dapat digunakan sebagai acuan untuk sampel tersebut pada percobaan. Membuat kurva standar untuk mengetahui hubungan antara konsentrasi dengan nilai absorbansinya sehingga konsentrasi sampel dapat dilihat. Tabel 1 menunjukkan data absorbansi dari masing-masing konsentrasi *methylene blue* untuk membuat kurva standar. Pada Gambar 2 menunjukkan kurva standar dari *methylene blue* dengan persamaan  $y = 0.1939x - 0.2287$  dan regresi linear sebesar  $R^2 = 0.9904$ .

### Penghilangan zat warna *methylene blue* dengan komposit Ag-tulang ikan terkalsinasi

Komposit Ag-tulang ikan terkalsinasi digunakan untuk menghilangkan zat warna *methylene blue* dari larutan berair (aqueous). Jumlah zat warna *methylene blue* yang dapat dihilangkan dari larutan berair dinyatakan dalam persen dengan konsentrasi awal 10-50 ppm menggunakan komposit Ag-tulang ikan terkalsinasi di bawah penyinaran lampu UV-A, dan lampu floresens (Gambar 3).

Gambar 3 menunjukkan bahwa jumlah zat warna *methylene blue* yang dapat dihilangkan dari larutan berair oleh komposit Ag-tulang ikan terkalsinasi lebih besar pada penyinaran yang menggunakan cahaya dari lampu UV-A. Komposit Ag-tulang ikan terkalsinasi dengan perbandingan Ag:HAp (5:1) sebesar 77% memperlihatkan kemampuan yang lebih besar untuk menghilangkan zat warna *methylene blue*, dibandingkan dengan komposit Ag-tulang ikan terkalsinasi Ag:HAp (3:3) sebesar 75%.

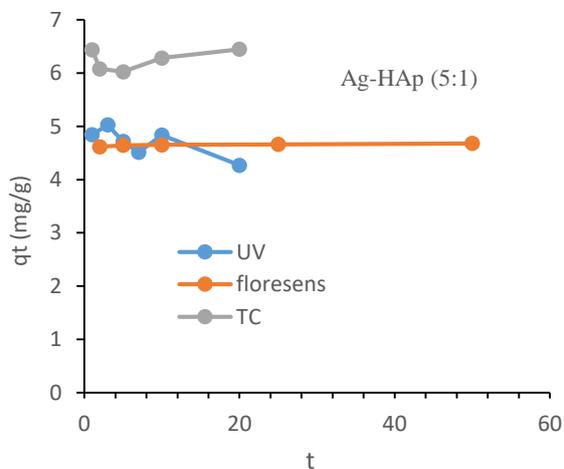


Gambar 3. Jumlah MB yang dapat dihilangkan dari larutan aqueous dengan komposit Ag-tulang ikan terkalsinasi dengan radiasi beberapa cahaya.

Pada komposit Ag-tulang ikan terkalsinasi dengan perbandingan Ag:HAp (5:1) terbentuk  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  yang memiliki kemampuan sebagai fotokatalis untuk mendegradasi zat warna *methylene blue* dengan adanya radiasi sinar UV. Jadi dalam hal ini proses fotodegradasi lebih dominan dengan adanya  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  dibandingkan dengan proses adsorpsi oleh hidroksiapatit pada komposit Ag-tulang ikan terkalsinasi. Hal sebaliknya pada radiasi cahaya lampu floresens dan tanpa cahaya, komposit Ag-tulang ikan terkalsinasi dengan perbandingan Ag:HAp (3:3) memiliki kemampuan lebih besar untuk menghilangkan zat warna *methylene blue*, dibandingkan dengan komposit Ag:HAp (5:1), ini dikarenakan proses adsorpsi lebih berperan di bandingkan proses degradasi karena jumlah hidroksiapatit lebih besar pada perbandingan Ag:HAp (3:3).

#### Penghilangan *methylene blue* dengan variasi waktu penyinaran

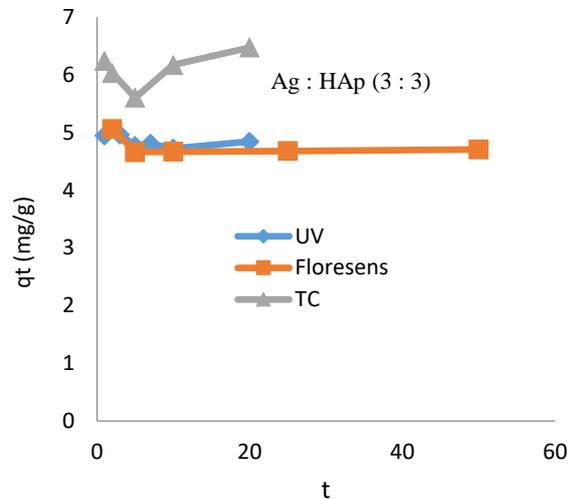
Kemampuan komposit Ag-tulang ikan terkalsinasi untuk menghilangkan zat warna *methylene blue* dengan variasi waktu penyinaran sinar UV-A dan floresens di tunjukan pada Gambar 4 dan 5.



Gambar 4. Aktivitas komposit Ag-tulang ikan terkalsinasi (5:1) terhadap lama waktu penyinaran menggunakan lampu UV, floresens dan tanpa cahaya

Gambar 4 dan 5 memperlihatkan bahwa jumlah zat warna *methylene blue* yang dapat dihilangkan oleh setiap gram komposit Ag-tulang ikan terkalsinasi tidak berubah pada kisaran waktu pengukuran 1-20 menit pada radiasi lampu UV dan 2-50 menit pada radiasi lampu floresens. Dengan demikian, proses degradasi-adsorpsi zat

warna *methylene blue* oleh komposit Ag-tulang ikan terkalsinasi berlangsung sangat cepat dan mencapai kesetimbangan dalam waktu kurang dari 2 menit.



Gambar 5. Aktivitas Komposit Ag-tulang ikan terkalsinasi (3:3) terhadap lama waktu penyinaran menggunakan lampu UV dan lampu floresens.

Ketika disinari dibawah radiasi sinar UV aktifitas dari katalis  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  memiliki kemampuan untuk mendegradasi zat warna, sedangkan pada penyinaran dibawah radiasi lampu floresens katalis  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (5:1) tidak menunjukkan kemampuan untuk mendegradasi dan yang paling dominan adalah adsorpsi (3:3). Untuk mengetahui adanya proses adsorpsi dilakukan uji aktivitas dari komposit dengan tanpa menggunakan cahaya hasilnya bahwa pada penyinaran dari lampu floresens dan tanpa cahaya tidak memiliki perbedaan yang jauh dan yang memiliki aktivitas paling tinggi adalah perbandingan komposit Ag-tulang ikan terkalsinasi (3:3). Penelitian oleh Wei dkk. (2015) yang menggunakan hidroksiapatit sintetik untuk adsorpsi zat warna *methylene blue* juga memperlihatkan hasil yang sama dimana kesetimbangan adsorpsi dicapai pada waktu kurang dari 1 menit.

#### KESIMPULAN

Komposit Ag-tulang ikan Terkalsinasi menunjukkan kemampuan menghilangkan *Methylene blue* dari larutan berair (aqueous) paling besar pada penyinaran menggunakan lampu UV sebesar 75% pada perbandingan 5:1. Komposit Ag-tulang ikan Terkalsinasi mampu

menghilangkan *Methylene blue* dari larutan berair dengan cepat dan mencapai kestimbangan dalam waktu kurang dari 2 menit.

#### DAFTAR PUSTAKA

- Adel, A. El-Zahhar., N.S. & Awwad. 2015. Removal of malachite green dye from aqueous solution using organically modified hydroxyapatite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 1(4), 633-638.
- Andari, D.N. & Wardhani, S. 2014. Fotokatalis TiO<sub>2</sub>-Zeolit untuk degradasi metilen biru. *Chemistry Progress*. 7(1), 9-14.
- Boutinguiza, M., Pou, J., Comesaña, R., Lusquiños, F., Carlos, A.D. & León, B. 2012. Biological hydroxyapatite obtained from fish bones. *Materials Science and Engineering*: 32(9), 478-486.
- Coelho, T.M., Nogueira, E.S., Steimacher, A., Medina, A.N., Weinand, W.R., Lima, W.M., Baesso, M.L. & Bento, A.C. 2006. Characterization of natural nanostructured hydroxyapatite obtained from the bones of brazilian river fish. *Journal of Applied Physics*. 100(9), 094312-094316.
- Laperche, V, Traina, S.J, Gaddam, P. & Logan, T.J. 1996. Chemical and mineralogical characterizations of Pb in a contaminated soil reactions with syntetic apatite. *Enveironmental science & Technology*. 30(11), 3321-3326.
- Labhane,P.K., Huse, V.R., Patle,L.B., Chaudary, A.L. & Sonawane, G.H. 2015. Synthesis of Cu doped ZnO nanoparticles: crystallographic, optical, morphological and photocatalytic study. *Journal of Material Science and engineering*. 3(7), 39-51.
- Monash, P., Majhi, A. & Pugazhenth, G.2008. Adsorption studies of methylene blue onto MCM 41. *The International Conference of International Association for Computer Methods and Advances in Geomechanics*. 1(6), 2240-2248.
- Prado, A.G.S., Bolzon, L.B., Pedroso, C.P., Moura, A.O., & Costa, L.L. 2008. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. *Applied Catalysis B: Environmental journal*. 82(3), 219-224.
- Piccirillo, C., Pinto, R.A., Tobaldi, D.M., Pullar,R.C., Labrincha,J.A., Pintado, M.M.E. & Castro, P.M.L. 2014. Light induced antibacterial activity and photocatalytic properties of Ag/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-based material of marine origin. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 296(3), 40-47.
- Riyanto. B., Nurhayati. T. & Pujiastuti. A.D. 2013. Karakterisasi glikosa amino glikan dari tulang rawan ikan pari air laut (*Neotrygon kuhlii*) dan pati air tawar (*Himantura signifier*). *Jurnal Pengolahan Hasil Perikanan Indonesia*. 16(3), 224-232.
- Wei. W., Yang. L., Zong, W.H., Li, S.Y., Wi. J. & Wei. J.G. 2015. Fast removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto poorly crystalline hydroxyapatite nanoparticles. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. 10(4), 1343-1363.
- Ye,J., Yi, Z., Kikugawa, N., Kako, T., Ouyang, S., Williams, H., Yang, H., Cao, J., Luo, W. & Li, Z. 2010. An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible light irradiation. *Nature. Materials*. 9(2), 559-564.