

FOTODEGRADASI METILEN BIRU, KONGO MERAH, DAN KRISTAL UNGU MENGGUNAKAN KOMPOSIT HIDROKSIAPATIT-ZEOLIT A TERMODIFIKASI Ag

Grisela A. Tatipikalawan¹, Audy D. Wuntu^{*1}, Vanda S. Kamu¹, Norrytha L. Wuntu²

¹Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Sam Ratulangi

² Program Studi Peternakan, Fakultas Peternakan
Universitas Sam Ratulangi

*Email: wuntudenny@unsrat.ac.id

ABSTRAK

Suatu penelitian mengenai fotodegradasi metilen biru (MB), kongo merah (KM), dan kristal ungu (KU) telah dikerjakan dengan menggunakan fotokatalis komposit hidroksiapatit-zeolit A (HAp-ZA) termodifikasi Ag. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui kemampuan material fotokatalis tersebut dalam mendegradasi pewarna-pewarna sintetik MB, KM, dan KU dalam larutan dengan pelarut air. Eksperimen fotodegradasi dikerjakan dengan menginteraksikan pewarna sintetik dan fotokatalis di bawah radiasi sinar tampak dengan variasi jumlah fotokatalis. Konsentrasi pewarna sintetik yang tersisa dalam larutan setelah interaksi kemudian diukur dengan instrumen spektrofotometer UV-vis. Hasil penelitian menunjukkan bahwa penurunan konsentrasi pewarna sintetik semakin besar dengan bertambahnya jumlah fotokatalis. Meskipun demikian, jumlah pewarna yang mengalami fotodegradasi untuk setiap gram fotokatalis makin kecil dengan bertambahnya massa fotokatalis.

Kata kunci: Fotodegradasi, hidroksiapatit, zeolit A, pewarna sintetik

ABSTRACT

A study on the photodegradation of methylene blue (MB), congo red (KM), and crystal violet (KU) was conducted using Ag-modified hydroxyapatite-zeolite A (HAp-ZA) composite photocatalyst. The purpose of the study was to determine the ability of the photocatalyst material to degrade synthetic dyes MB, KM, and KU in aqueous solutions. Photodegradation experiments were carried out by interacting synthetic dyes and photocatalysts under visible light irradiation with varying amounts of photocatalysts. The concentration of synthetic dyes remaining in solution after interaction was then measured with a UV-vis spectrophotometer. The results showed that the decrease in the concentration of synthetic dyes was greater with the increase in the number of photocatalysts. However, the amount of dye that undergoes photodegradation per gram of photocatalyst was decreased with increasing photocatalyst mass.

Kata kunci: Photodegradation, hydroxyapatite, zeolite A, syththetic dyes

PENDAHULUAN

Industri tekstil di Indonesia saat ini berkembang dengan cepat dan memberikan manfaat bagi kehidupan manusia sehari-hari sekaligus juga menimbulkan dampak negatif bagi lingkungan. Industri tekstil menghasilkan limbah pewarna, terutama pewarna sintetik yang sebagian besar diproduksi untuk industri tekstil (Oladoye dkk., 2022) dan banyak terbuang ke lingkungan perairan sehingga mengakibatkan pencemaran di lingkungan tersebut. Pewarna

sintetik yang sering digunakan adalah metilen biru (MB), kongo merah (KM), dan kristal ungu (KU) yang mudah ditemukan dengan harga yang ekonomis. MB, KM dan KU dapat menjadi bahan buangan yang dianggap sebagai salah satu polutan yang melimpah di daerah lingkungan perairan (Sivakumar & Lee, 2022). Pewarna sintetik seperti ini dapat memberikan dampak buruk untuk kesehatan manusia jika tidak ditangani dengan baik. Pewarna sintetik KU, misalnya, adalah zat yang dapat terurai secara hayati tetapi juga sekaligus dapat bertahan lama

di lingkungan serta memiliki sifat karsinogenik dan toksik (Miyah dkk., 2017).

Salah satu metode yang cukup efektif dan telah banyak dikaji untuk menurunkan kadar zat pewarna sintetik dari lingkungan perairan adalah degradasi fotokatalitik (Hassanpour *et al.*, 2017). Kombinasi degradasi fotokatalitik dengan metode lain, seperti misalnya fotosonolisis yang menggabungkan metode fotolisis dan sonolisis, juga telah diteliti (Putri dkk., 2022). Kajian tentang modifikasi fotokatalis, seperti penggunaan dopan, sensitisasi dengan molekul terabsorpsi, kopling dengan semikonduktor yang memiliki celah pita sempit, dan modifikasi dengan logam mulia seperti perak (Ag) juga telah dikerjakan (Liu dkk., 2012).

Dalam penelitian ini digunakan material fotokatalis berbasis hidroksiapatit (HAp) yang disintesis dari tulang ikan cakalang dan zeolit A (ZA) yang disintesis dari silika gel dan aluminium hidroksida. Penggunaan HAp berkaitan dengan pemanfaatan tulang ikan cakalang yang tidak dimanfaatkan sedangkan penggunaan ZA berkaitan dengan kemampuannya sebagai adsorben. Kedua material ini dimodifikasi melalui perlakuan dengan perak nitrat untuk membentuk perak fosfat (Ag_3PO_4) yang telah dikenal sebagai zat yang dapat mendegradasi zat warna dengan adanya bantuan dari cahaya tampak. Material ini digunakan untuk mengkaji fotodegradasi pewarna-pewarna sintetik yang sering digunakan dalam industri tekstil yaitu MB, KM, dan KU.

BAHAN DAN METODE

Semua bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini memiliki spesifikasi tingkat analitik dari Merck. Material fotokatalis yang digunakan disintesis dari HAp (berasal dari tulang ikan) dan ZA (disintesis dari silika gel dan aluminium hidroksida) yang kemudian dimodifikasi melalui perlakuan dengan AgNO_3 mengikuti prosedur yang dikemukakan oleh Wuntu dkk. (2021). Rasio massa HAp:ZA yang digunakan adalah 1:1 dan material ini

dikarakterisasi dengan teknik X-Ray Diffractometry (XRD PanAnalytical E'xpertPro).

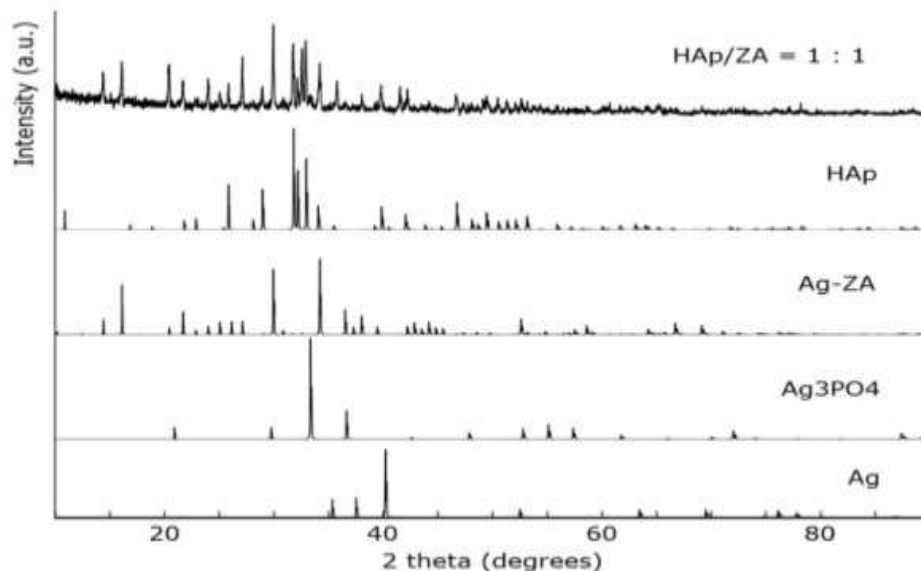
Eksperimen untuk melihat pengaruh jumlah fotokatalis dikerjakan menggunakan larutan MB 5 ppm, KM 10 ppm, dan KU 2 ppm, sedangkan jumlah fotokatalis yang digunakan adalah 0, 25, 50, 75, dan 100 mg. Interaksi antara pewarna sintetik dan fotokatalis berlangsung selama 2 jam di bawah radiasi sinar tampak dari lampu pijar 75 W. Larutan pewarna sintetik kemudian dipisahkan dari fotokatalis dengan sentrifugasi pada 3500 rpm selama 30 menit. Konsentrasi pewarna sintetik yang tersisa dalam larutan selanjutnya ditentukan dengan spektrofotometer UV-Vis (Shimadzu UV-1800) pada panjang gelombang 664 nm, 500 nm, dan 590,5 nm berturut-turut untuk MB, KM, dan KU. Persentase penurunan konsentrasi pewarna sintetik dalam larutannya selanjutnya dihitung menggunakan persamaan:

$$x (\%) = \frac{a - b}{a} \times 100\%$$

dengan x = penurunan konsentrasi (dalam %), a = konsentrasi awal pewarna sintetik (dalam ppm), dan b = konsentrasi akhir pewarna sintetik (dalam ppm).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Terjadinya degradasi fotokatalitik pewarna sintetik dapat dideteksi secara visual melalui perubahan warna larutan yang menjadi semakin buram. Perubahan warna larutan yang intensitasnya makin berkurangnya menunjukkan terjadinya penurunan konsentrasi pewarna yang dapat dideteksi secara kuantitatif dengan spektrofotometer. Dalam penelitian ini, digunakan material komposit yang disintesis dari HAp dan ZA yang dimodifikasi dengan Ag. Difraktogram hasil karakterisasi dengan teknik XRD atas material tersebut ditunjukkan pada Gambar 1.

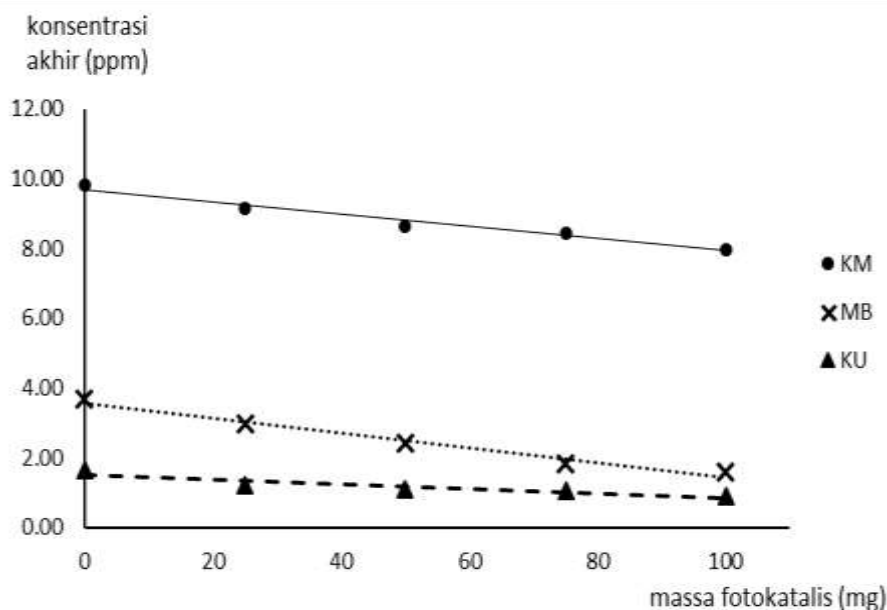


Gambar 1. Difraktogram komposit yang disintesis dari HAp dan ZA dengan rasio 1:1 dan dibandingkan dengan difraktogram beberapa material standar terkait.

Difraktogram material komposit yang digunakan sebagai fotokatalis (Gambar 1) dalam penelitian ini teridentifikasi mengandung komponen-komponen HAp, Ag-Zeolit A (Ag-ZA), Ag₃PO₄, dan unsur logam Ag. Ag-ZA dapat terbentuk melalui pertukaran kation Na⁺ pada permukaan ZA oleh Ag⁺ dari perak nitrat (Nosrati dkk., 2015). Ag juga dapat berinteraksi dengan mineral HAp dan kemudian bergabung dengan gugus fosfat dalam struktur HAp yang kemudian menghasilkan Ag₃PO₄ (Piccirilo dkk., 2014). Unsur logam Ag dapat berasal dari reduksi Ag⁺ ketika HAp-ZA berinteraksi dengan

AgNO₃, sedangkan HAp yang ditemukan dalam komposit adalah sisa dari bahan dasar yang tidak ikut dalam reaksi.

Eksperimen fotodegradasi selanjutnya menunjukkan bahwa larutan pewarna-pewarna sintetik MB, KM, dan KU melalui interaksinya dengan material komposit tersebut di bawah radiasi sinar tampak mengalami perubahan warna larutan yang semakin buram dan secara kuantitatif ditunjukkan dengan penurunan konsentrasi pewarna sintetik dalam larutannya (Gambar 2).



Gambar 2. Penurunan konsentrasi (ppm) larutan pewarna-pewarna sintetik metilen biru (MB), kongo merah (KM), dan kristal ungu (KU) ketika diinteraksikan dengan material fotokatalis komposit HAp-ZA termodifikasi Ag di bawah radiasi sinar tampak selama 2 jam.

Gambar 1 memperlihatkan bahwa semakin banyak jumlah fotokatalis yang digunakan, semakin berkurang konsentrasi pewarna dalam larutannya dan hal ini merupakan konsekuensi logis dari kinerja komposit yang bersifat fotokatalitik. Dalam hal ini, keberadaan Ag_3PO_4 sangat menentukan karena telah diketahui bahwa material ini adalah material semikonduktor yang bersifat sebagai fotokatalis di bawah radiasi sinar tampak (Yi dkk., 2010).

Penurunan konsentrasi larutan pewarna-pewarna sintetik MB, KM, dan KU memiliki kemiripan kecenderungan penurunan secara linear dengan bertambahnya jumlah komposit. Secara kuantitatif, perbedaan besarnya kemiringan penurunan konsentrasi tersebut dapat menjadi indikasi perbedaan laju degradasi fotokatalitik pewarna sintetik oleh komposit. Kelinearan dan besarnya kemiringan penurunan konsentrasi ini ditunjukkan pada Tabel 1.

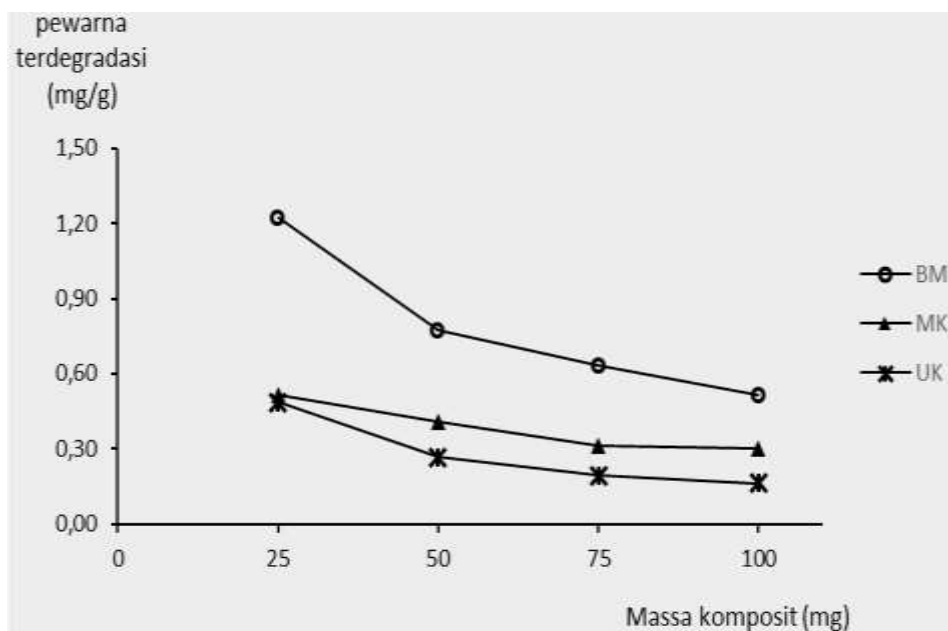
Tabel 1. Parameter linearitas dan kemiringan penurunan konsentrasi larutan pewarna-pewarna sintetik metilen biru (MB), kongo merah (KM), dan kristal ungu (KU).

Pewarna sintetik	intersep	kemiringan	R ²
MB	3,558	-0,021	0,9813
KM	9,674	-0,017	0,9686
KU	1,505	-0,007	0,8406

Data pada Tabel 1 memperlihatkan bahwa MB mengalami penurunan konsentrasi paling cepat dengan bertambahnya jumlah komposit fotokatalis, sedangkan KU mengalami penurunan paling lambat. Fotodegradasi KU telah dikaji oleh Nong dkk. (2019) dan ditemukan bahwa sangat sedikit CV yang terdekomposisi pada penyinaran cahaya tampak selama 3 jam dan implikasinya adalah bahwa fotolisis langsung bahkan tidak menghasilkan dekomposisi CV yang signifikan.

Fakta menarik yang juga teramati adalah pada jumlah pewarna sintetik yang terdegradasi

oleh setiap gram komposit yang diinteraksikan (Gambar 3). Data yang ada menunjukkan bahwa semakin banyak komposit yang digunakan, semakin kecil jumlah pewarna yang dapat terdegradasi oleh setiap gram komposit. Ini mengimplikasikan bahwa jumlah material fotokatalis yang digunakan perlu diperhitungkan dalam kaitannya dengan efisiensi fotodegradasi. Penurunan ini dapat terjadi karena semakin banyak material komposit yang diinteraksikan dalam larutan, semakin sedikit penetrasi sinar ke dalam larutan pewarna sintetik akibat terhalang suspensi komposit..



Gambar 3. Jumlah pewarna sintetik yang terdegradasi untuk setiap gram material fotokatalis. metilen biru (MB), kongo merah (KM), dan kristal ungu (KU).

KESIMPULAN

Suatu komposit yang disintesis melalui modifikasi material yang berasal dari hidroksiapatit tulang ikan dan zeolit A dapat bertindak sebagai material fotokatalis untuk pewarna-pewarna sintetik metilen biru, kongo merah, dan kristal ungu. Semakin banyak jumlah komposit yang diinteraksikan dengan larutan pewarna sintetik, semakin besar penurunan konsentrasi pewarna sintetik dalam larutannya. Meskipun demikian, akibat terhalangnya penetrasi sinar ke dalam larutan, semakin sedikit jumlah pewarna sintetik yang dapat terdegradasi secara fotokatalisis oleh setiap gram fotokatalis jika makin banyak fotokatalis yang digunakan. Dengan demikian, jumlah fotokatalis perlu diperhitungkan dalam hal efisiensi fotodegradasi.

DAFTAR PUSTAKA

- Hassanpour, M., Safardoust-Hojaghan, H., & Salavati-Niasari, M. 2017. Degradation of methylene blue and rhodamine B as water pollutants via green synthesized $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ Nanocomposite, *Journal of Molecular Liquids*. 229, 293-299.
- Liu, R., Wang, P., Wang, X., Yu, H., & Yu, J. 2012. UV- and visible-light photocatalytic activity of simultaneously deposited and doped $\text{Ag}/\text{Ag}(\text{I})\text{-TiO}_2$ photocatalyst. *The Journal of Physical Chemistry C*. 116(33), 17721-17728.
- Miyah, Y., Lahrichi, A., Idrissi, M., Boujraf, S., Taouda, H., & Zerrouq, F. 2017. Assessment of adsorption kinetics for removal potential of crystal violet dye from aqueous solutions using moroccan pyrophyllite. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*. 23(1), 20-28.
- Nong, L.X., Nguyen, V.H., Bach, L.G., Tran, T.V., Hong, S.S., Abdullah, B., Nguyen, K.H., & Nguyen, T.D. 2019. Crystal Violet degradation over BiVO_4 photocatalyst under visible light irradiation. *Chemical Engineering Communications*. 208(4), 1-9.
- Nosrati, R., Olad, A., & Nofouzi, K. 2015. A self-cleaning coating based on commercial grade polyacrylic latex modified by TiO_2/Ag -exchanged-zeolite-A nanocomposite. *Applied Surface Science*. 346, 543-553.
- Oladoye, P. O., Ajiboye, T. O., Omotola, E. O., & Oyewola, O. J. 2022. Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. *Results in Engineering*. 16, 100678.
- 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 $\text{Ag}/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ -based material of marine origin. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 296, 40-47.
- Putri, R., Sanjaya, H., & Yohandri. 2022. Pengaruh waktu radiasi terhadap degradasi zat warna *methanil yellow* menggunakan metoda fotosonolisis dengan bantuan katalis ZnO . *Chemistry Journal of Universitas Negeri Padang*. 11(1), 98-101.
- Sivakumar, R., & Lee, N.Y. 2022. Adsorptive removal of organic pollutant methylene blue using polysaccharide-based composite hydrogels. *Chemosphere*. 286, 131890.
- Wuntu A.D., Mantiri, D.M.H., Paulus J.J.H., & Aritonang H.F. 2021. Hydroxyapatite/zeolite-based antibacterial composite derived from *Katsuwonus pelamis* bones and synthetic A-type zeolite. *AACL Bioflux*. 14(1), 612-619.
- Yi, Z., Ye, J., Kikugawa, N., Kako, T., Ouyang, S., Stuart-Williams, H., Yang, H., Cao, J., Luo, W., Li, Z., Liu, Y., & Withers, R. L. 2010. An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible-light irradiation. *Nature Materials*. 9(7), 559-564.