

FOTOKATALIS TiO₂-ZEOLIT UNTUK DEGRADASI METILEN BIRU

Nevi Dwi Andari¹ dan Sri Wardhani¹

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

ABSTRACT

Andari and Wardhani, 2014. Photocatalyst TiO₂-zeolit for degradation of methylenen blue

Has been done research about the effect of concentration and pH of methylenen blue using photocatalyst TiO₂-zeolit from natural zeolit from Turen Malang. The study are about preparation of zeolit, synthesis of photocatalyst TiO₂-zeolit, and the application of methylene blue with variations of concentration, pH and contact time. The concentration of methylene blue that used is 10, 20, 30, 40 and 50 mg/L. The variation pH is 3, 5, 7, 9 and 11. Measurement of precentage was using spectronic 20. The result showed that the alkaline pH, photocatalyst TiO₂-zeolit has high activities. The maximum result showed at pH 11. The variation concentration showed that higher concentration of methylene blue used decreased degradation ability. In this study, decreasing optimum concentration of methylene blue showed at 10 mg/L. Contact time showed that higher contact time will increase methylene blue degraded. In this study, the optimum contact time was achieved at 50 minutes.

Kata kunci : fotodegradation, methylene blue, TiO₂-zeolit

ABSTRAK

Andari dan Wardhani, 2014. Fotokatalis TiO₂-zeolit untuk degradasi metilen biru

Telah dilakukan penelitian tentang pengaruh konsentrasi dan pH metilen biru menggunakan fotokatalis TiO₂-Zeolit dari zeolit alam daerah Turen kabupaten Malang. Kajian yang dilakukan meliputi preparasi zeolit dan sintesis fotokatalis TiO₂-zeolit, serta aplikasinya terhadap fotodegradasi metilen biru dengan berbagai konsentrasi, pH dan waktu kontak. Konsentrasi metilen biru yang digunakan 10, 20, 30, 40 dan 50 mg/L. pH yang digunakan yaitu 3, 5, 7, 9 dan 11. Pengukuran prosentase degradasi metilen biru diukur menggunakan instrumen spektronik 20. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pada pH basa fotokatalis TiO₂ - zeolit mempunyai aktivitas yang tinggi. Pada penelitian ini hasil maksimum ditunjukkan pada pH 11. Data variasi konsentrasi menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi metilen biru yang digunakan kemampuan degradasi semakin menurun. Pada penelitian ini penurunan konsentrasi metilen biru optimum ditunjukkan pada konsentrasi 10 mg/L. Data waktu kontak menunjukkan bahwa semakin lama waktu kontak semakin banyak zat warna metilen biru yang terdegradasi. Pada penelitian ini waktu kontak optimum dicapai pada 50 menit.

Keywords : fotodegradasi, metilen biru, TiO₂-zeolit

PENDAHULUAN

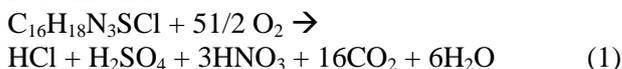
Berkembangnya sektor industri saat ini menyebabkan peningkatan penggunaan zat warna yang dapat mencemari lingkungan (Chung *et al.*, 2009). Salah satu zat warna yang digunakan dalam industri ini adalah metilen biru (Sumerta dkk., 2002). Senyawa metilen biru mempunyai struktur benzena yang sulit untuk diuraikan, bersifat toksik, karsinogenik dan mutagenik (Ljubas, 2010). Selain itu, banyaknya molekul zat warna dalam air akan mengganggu proses fotosintesis (Batista *et al.*, 2010). Untuk masalah limbah zat warna tersebut, maka perlu perhatian yang besar. Metode fotodegradasi merupakan metode yang efektif karena diketahui dapat menguraikan senyawa zat warna menjadi

senyawa yang tidak berbahaya seperti H₂O dan CO₂ (Slamet dkk., 2006).

Metode fotodegradasi dapat dilakukan dengan menggunakan katalis berupa semikonduktor. Katalis semikonduktor yang sering digunakan adalah TiO₂, ZnO, CdS dan Fe₂O₃. TiO₂ adalah katalis semikonduktor yang paling efektif karena mempunyai energi gap relatif besar (3,2 eV) yang cocok digunakan untuk fotokatalis, tidak beracun, harganya terjangkau dan melimpah di alam (Joshi dan Shirivastva, 2010). Fotokatalisis TiO₂ kurang maksimal jika digunakan dalam keadaan murni karena mempunyai luas permukaan yang relatif rendah. Dengan demikian maka TiO₂ perlu diimbangkan pada suatu adsorben. Adsorben yang biasa digunakan adalah zeolit karena zeolit mempunyai striktur 3 dimensi dengan pori yang besar sehingga dapat

mengadsorpsi senyawa lain yang berukuran lebih kecil. Selain itu zeolit melimpah di alam dengan harga yang terjangkau (Slamet dkk., 2008).

Jika katalis semikonduktor dikenai sinar dengan energi yang lebih besar, maka elektron (e^-) pada pita valensi bereksitasi menuju pita konduksi dan akan meninggalkan *hole* (h^+) pada pita valensi. *Hole* (h^+) akan berinteraksi dengan H_2O dan OH^- yang berada pada permukaan katalis membentuk OH radikal ($\bullet OH$) yang bersifat sebagai oksidator kuat. Elektron (e^-) akan bereaksi dengan O_2 yang berada pada katalis membentuk radikal superoksida ($\bullet O_2^-$) yang bersifat sebagai reduktor. Oksidator dan reduktor tersebut menyerang zat warna metilen biru sehingga menghasilkan CO_2 dan H_2O serta beberapa asam dengan konsentrasi yang rendah (Batista *et al.*, 2010). Reaksi degradasi metilen biru ditunjukkan pada Persamaan 1.



Konsentrasi zat warna diketahui dapat mempengaruhi aktivitas fotodegradasi. Semakin tinggi konsentrasi zat warna diketahui akan dapat menurunkan aktivitas fotokatalis. Hal tersebut telah dibuktikan pada penelitian (Nikazar *et al.*, 2007), dalam degradasi zat warna *Disperse Yellow 23* menggunakan fotokatalis TiO_2 diketahui bahwa dengan penambahan konsentrasi zat warna maka akan menurunkan aktivitas fotokatalis. Dalam penelitian tersebut digunakan konsentrasi 40, 60 dan 80 mg/L. Hasil optimum yang didapatkan adalah 40mg/L.

Pengaruh pH juga diketahui dapat mempengaruhi aktivitas fotokatalitik TiO_2 . Pada penelitian (Bubacz *et al.*, 2010) dilaporkan bahwa degradasi metilen biru efektif pada pH basa. Hasil penelitian tersebut didapatkan degradasi metilen biru pada pH 3, 5, 8 dan 9 berturut-turut sebesar 48,56%; 50,05% dan 96%. Dari penelitian tersebut dapat diketahui bahwa semakin tinggi pH yang digunakan maka aktivitas fotokatalitik TiO_2 semakin tinggi.

BAHAN DAN METODE

Bahan yang digunakan adalah metilen biru, TiO_2 teknis, zeolit alam Turen, etanol absolut 99% merck, HCl (37%, $\rho = 1,19$ g/mL), NaOH 0,05 M, $AgNO_3$ 0,1 M dan aquades.

Peralatan yang digunakan adalah peralatan gelas standar laboratorium kimia, oven model 655F, kertas saring, pH indikator, ayakan 150 mesh dan 200 mesh, aluminium foil, lampu UV, neraca analitik, spektronik 20 dan tanur.

Sintesis TiO_2 -Zeolit

Zeolit ditimbang sebanyak 3 g dan dicampurkan ke dalam 2,4 g TiO_2 , kemudian ditambahkan 10 mL etanol absolut 99 %, diaduk menggunakan pengaduk magnet selama 5 jam. TiO_2 -zeolit dikeringkan dalam oven selama 5 jam dengan temperatur 120 °C, setelah kering TiO_2 -zeolit digerus dan diayak menggunakan ayakan 150 mesh. Selanjutnya padatan dikalsinasi pada suhu 500 °C selama 5 jam.

Pengaruh Konsentrasi Metilen Biru Terhadap Aktivitas Degradasi Fotokatalis TiO_2 -Zeolit

TiO_2 -zeolit ditimbang sebanyak 50 mg dan ditambahkan 25 mL metilen biru 10 mg/L, kemudian diaduk dan didegradasi dengan waktu 10, 20, 30, 40, dan 50 menit. Filtrat yang diperoleh kemudian diambil sebanyak 5 mL dan diencerkan menjadi 25 mL dengan akuades. Hasil yang diperoleh selanjutnya diukur absorbansinya menggunakan spektronik 20. Perlakuan ini dilakukan secara duplo. Perlakuan yang sama dilakukan untuk konsentrasi metilen biru yang lain (20, 30, 40 dan 50 mg/L).

Pengaruh pH Metilen Biru terhadap Aktivitas Degradasi Fotokatalis TiO_2 -Zeolit

Perlakuan ini dilakukan sama dengan langkah sebelumnya. Metilen biru yang digunakan adalah konsentrasi 10 mg/L dan dikondisikan terlebih dahulu dengan pH 3, 5, 7, 9, dan 11. Pengkondisian pH ini dilakukan dengan menggunakan HCl 0,01 M (untuk pH 3, 5) dan NaOH 0,05 M (untuk pH 7, 9).

HASIL DAN PEMBAHASAN

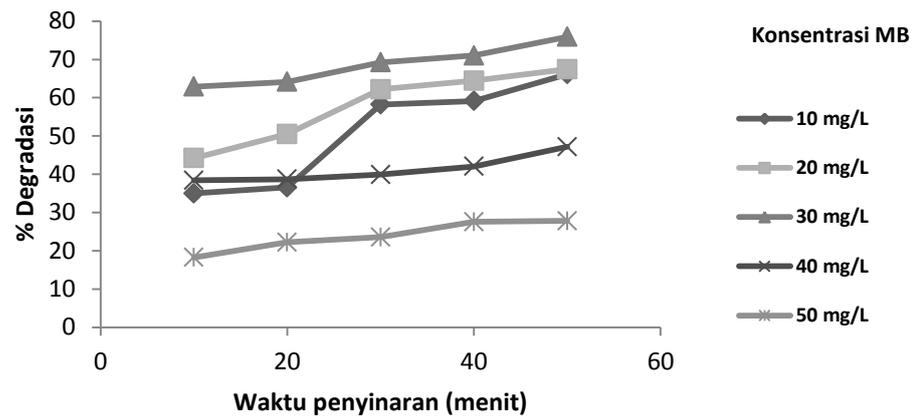
Pengaruh Waktu Penyinaran Terhadap % Degradasi Metilen Biru

Lama penyinaran dapat mempengaruhi proses fotodegradasi. Untuk mengetahui pengaruhnya, lama penyinaran dapat dihubungkan dengan prosentase degradasi. Prosentase degradasi merupakan banyaknya metilen biru yang terdegradasi. Penelitian (Dony dkk., 2013) menunjukkan bahwa waktu penyinaran mempengaruhi % degradasi zat warna metilen biru. Semakin lama waktu penyinaran maka % degradasi semakin tinggi. Kenaikan signifikan terjadi pada 10 menit pertama, namun setelah menit ke 20, % degradasi cenderung stabil. Penelitian (Rianto dkk., 2012) juga menunjukkan bahwa adsorpsi metilen biru dipengaruhi oleh waktu penyinaran. Waktu penyinaran optimum yang didapatkan pada penelitian tersebut adalah 40 menit. (Riapanitra dkk., 2006) telah melakukan penelitian

tentang adsorpsi metilen biru dengan menggunakan bahan dasar abu sekam padi dengan menggunakan variasi waktu penyinaran 10, 20, 30, 40, 50 dan 60 menit. Hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa waktu yang dibutuhkan untuk penyerapan metilen biru oleh abu sekam padi adalah 10 menit, dan dicapai penyerapan sebesar 3,8 mg/L.

Pada Gambar 1 diketahui bahwa pada semua konsentrasi metilen biru (10, 20, 30, 40 dan 50 mg/L) semakin lama waktu penyinaran maka % degradasi semakin besar. Hal ini karena waktu penyinaran

merupakan lamanya interaksi antara fotokatalis TiO_2 dengan cahaya UV dalam menghasilkan OH radikal ($\bullet\text{OH}$). Selain itu juga mempengaruhi lamanya kontak antara OH radikal ($\bullet\text{OH}$) dengan zat warna yang didegradasi yaitu metilen biru. Semakin lama waktu penyinaran maka akan meningkatkan energi foton yang dihasilkan. Kurva hubungan antara lama penyinaran terhadap % degradasi dengan berbagai variasi konsentrasi metilen biru ditunjukkan pada Gambar 1.

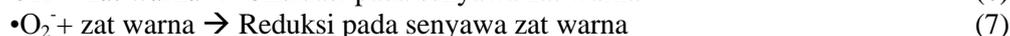
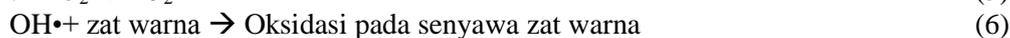


Gambar 1. Hubungan antara waktu penyinaran terhadap nilai % degradasi dengan berbagai variasi konsentrasi metilen biru

Meningkatnya energi foton yang dihasilkan maka akan menghasilkan OH radikal ($\bullet\text{OH}$) yang semakin banyak. OH radikal ($\bullet\text{OH}$) disini adalah oksidator kuat yang dapat digunakan untuk mendegradasi zat warna metilen biru. Banyaknya OH radikal yang dihasilkan maka semakin banyak pula zat warna metilen biru yang terdegradasi (Anwar, 2011). Sesuai dengan penelitian (Qodri, 2011) bahwa semakin lama waktu yang digunakan maka semakin menurun konsentrasi dari *linear alkyl sulfonat*, dan waktu optimum yang didapatkan adalah 60 menit.

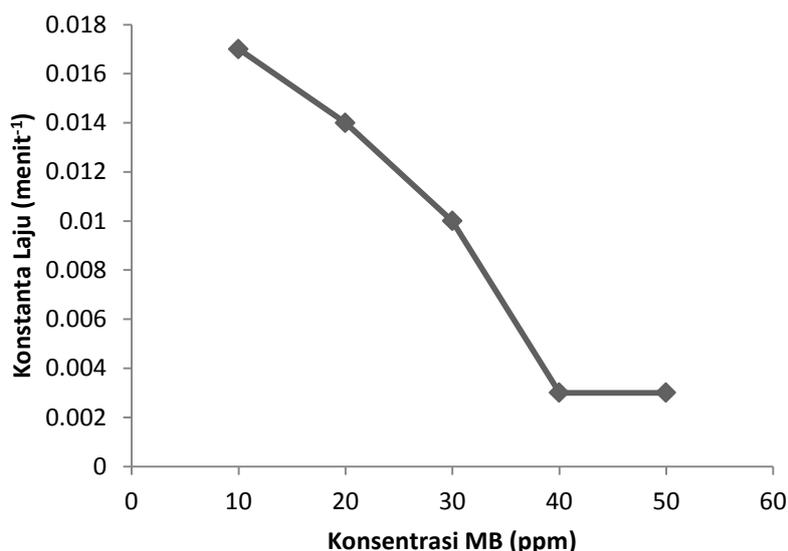
Pengaruh Konsentrasi Metilen Biru Terhadap Konstanta Laju Degradasi

Variasi konsentrasi metilen biru yang digunakan dalam penelitian ini digunakan untuk mengetahui besarnya konsentrasi metilen biru optimum yang mampu didegradasi oleh katalis TiO_2 -zeolit. Proses degradasi metilen biru ini berlangsung dengan dikenainya TiO_2 oleh cahaya UV sehingga terjadi eksitasi elektron dari pita konduksi menuju pita valensi. Pita valensi terbentuk hole dan berinteraksi dengan air menghasilkan OH radikal. Pita konduksi terdapat elektron dan bereaksi dengan oksigen membentuk O_2 radikal. OH radikal merupakan spesi oksidator dan O_2 radikal merupakan spesi reduktor. Selanjutnya terjadi degradasi zat warna sehingga menjadi H_2O , CO_2 dan senyawa asam dalam konsentrasi yang rendah. Reaksi tersebut dituliskan pada Persamaan dibawah.



Penelitian (Nikazar, 2007), dalam degradasi zat warna *Disperse Yellow 23* menggunakan fotokatalis TiO_2 diketahui bahwa dengan penambahan konsentrasi zat warna maka akan menurunkan aktivitas fotokatalis. Dalam penelitian tersebut digunakan konsentrasi 40, 60 dan 80 mg/L. Hasil optimum yang didapatkan adalah 40 mg/L.

Selain itu, penelitian (Joshi, 2010) juga dihasilkan penurunan aktivitas fotokatalis seiring dengan kenaikan konsentrasi zat warna. Penelitian tersebut digunakan konsentrasi zat warna 10 hingga 50 mg/L. Konsentrasi optimum yang didapatkan adalah 10 mg/L. Kurva konsentrasi metilen biru ditunjukkan oleh Gambar 2.

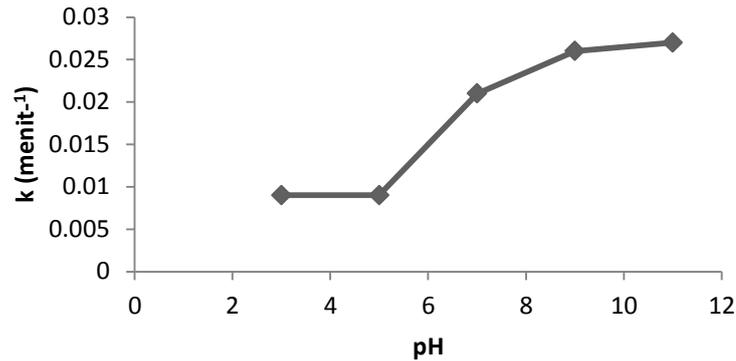


Gambar 2. Kurva hubungan antara konsentrasi metilen biru terhadap $\ln(C_0/C_t)$

Gambar 2. Menunjukkan bahwa konsentrasi metilen biru optimum adalah 10 mg/L. Semakin besar konsentrasi metilen biru yang digunakan maka semakin banyak jumlah molekulnya. Banyaknya molekul tersebut menyebabkan kompetisi antar molekul metilen biru untuk teradsorpsi oleh katalis TiO_2 -zeolit semakin besar. Hal ini menyebabkan proses adsorpsi semakin menurun (Dony dkk., 2013). Selain itu, konsentrasi metilen biru yang besar akan mempengaruhi sinar UV yang sampai pada katalis TiO_2 -zeolit. Jika sinar UV yang sampai pada fotokatalis sedikit, maka energi foton yang mengenai fotokatalis juga semakin sedikit dan dapat mengakibatkan kemampuan elektron bereksitasi semakin kecil. Dengan demikian maka akan menghasilkan OH radikal yang semakin sedikit dan kemampuan mengoksidasi metilen biru menurun.

Pengaruh pH Metilen Biru Terhadap Konstanta Laju Degradasi

pH larutan metilen biru mempengaruhi proses degradasi. Nilai pH mempengaruhi proses adsorpsi zat warna metilen biru pada permukaan fotokatalis TiO_2 . Proses ini merupakan tahapan yang penting untuk degradasi. Penelitian (Zendehdel *et al.*, 2011) menunjukkan bahwa semakin tinggi pH maka kemampuan adsorpsi metilen biru naik 80% hingga 100% (range pH yang digunakan 1-11). Penelitian tersebut diketahui bahwa pada pH di atas 9 adsorpsi metilen biru cenderung konstan. Penelitian tentang degradasi zat warna *congo red* juga telah dilakukan oleh Joshi (Joshi dan Shirivastva, 2010), yang menunjukkan pada rentan pH antara 11-7 menghasilkan % degradasi sebesar 92,4%. Kurva pH terhadap k (menit⁻¹) disajikan pada Gambar 3.



Gambar 3. Kurva hubungan pH terhadap k (menit⁻¹)

Dari Gambar 3. diketahui bahwa pada pH basa yaitu pH 11 adalah pH optimum yang dihasilkan. Semakin tinggi pH yang digunakan dalam penelitian ini dapat diketahui bahwa semakin tinggi pula laju degradasi zat warna metilen biru. Hal ini disebabkan, pada kondisi asam, maka permukaan TiO₂ akan bermuatan positif, dan sebaliknya pada medium basa permukaan TiO₂ bermuatan negatif. Berikut adalah reaksi pH asam dan basa pada TiO₂:

- pH asam (pH<6,8): $\text{Ti-OH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{TiOH}_2^+$
- pH basa (pH>6,8): $\text{Ti-OH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{TiO}^- + \text{H}_2\text{O}$

Zat warna metilen merupakan zat warna kationik (bermuatan positif) sehingga pada pH basa maka akan meningkatkan efektifitas fotodegradasi (Qodri, 2011). Disamping itu, pada OH⁻ yang meningkat akan meningkatkan jumlah OH radikal yang dihasilkan. Reaksi tersebut sesuai dengan Persamaan 4.

KESIMPULAN

Aktivitas fotokatalis TiO₂-zeolit dapat ditingkatkan dengan pengaturan konsentrasi dan pH metilen biru, serta lama penyinaran. Semakin besar konsentrasi metilen biru yang digunakan semakin kecil kemampuan fotokatalis TiO₂-zeolit. Hasil optimum didapatkan pada konsentrasi 10 mg/L. Semakin tinggi pH yang digunakan semakin meningkatkan aktivitas fotokatalisis TiO₂-zeolit, dan didapatkan hasil optimum pada pH 11. Semakin lama penyinaran hingga 50 menit, didapatkan % degradasi metilen biru tertinggi sebesar 75,93%.

DAFTAR PUSTAKA

Anwar, D.I. 2011. Sintesis Komposit Fe-TiO₂-SiO₂ Sebagai Fotokatalis Pada Degradasi *Erionyl Yellow*. Tesis, FMIPA, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.

- Batista, A.P. L., Carvalho, H. W., Luz, G. H. P., Martins, P. F. Q., Goncalves, M., Oliveira, L. C. A. O. 2010. Preparation of CuO/SiO₂ and Photocatalytic Activity by Degradation of Methylene Blue. *Environ Chem Lett*, (8), 63-67.
- Bubacz, K., Choina, J., Dolat, D., Morawski, A. W. 2010, Methylene Blue and Phenol Photocatalytic Degradation on Nanoparticles of Anatase. *Polish J. Of Environ. Stud.*, (19), 685-691.
- Chung, Y.C., Chen, Y.C. 2009. Degradation of Azo Dye Reactive Violet 5 by TiO₂ Photocatalysis. *Environ Chem Lett*, (7), 347-352.
- Dony, N., Azis, H., Syukri. 2013. Study Fotodegradasi Biru Metilen di Bawah Sinar Matahari Oleh ZnO-SnO₂ yang Dibuat Dengan Metoda Solid State Reaction. *Prosiding Semirata FMIPA Universitas Lampung*, 297-303.
- Joshi, K.M., Shirivastva, V. S. 2010. Removal of Hazardious Textile dyes From Aqueous Solution by Using Commercial Activated Carbon With TiO₂ and ZnO as Photocatalyst. *International Journal of Chem Tech Research*, (2), 427-435.
- 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*.
- Nikazar, M., Gholivand, K., Mahanpoor, K. 2007. Using TiO₂ Supported on Clinoptilolite as a Catalyst for Photocatalytic Degradation of Azo Dye Disperse Yellow 23 in Water. Original.
- Qodri, A. A. 2011. Fotodegradasi Zat Warna Remazol Yellow FG Dengan Fotokatalis Komposit TiO₂/SiO₂. *Skripsi*, Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Sebelas Maret, Surakarta.
- Rianto, L. B., Amalia, S., Khalifah, S. N. 2012. Pengaruh Impregnasi Logam Titanium pada Zeolit Alam Malang Terhadap Luas Permukaan Zeolit. *Alchemy*, (2), 58-67.
- Riapanitra, A., Setyaningtyas, T., Riyani, K. 2006. Penentuan Waktu Kontak dan pH Optimum Penyerapan Metilen Biru Menggunakan Abu Sekam Padi. *Jurusan Kimia, FMIPA, Unsoed, Purwokerto*.

- Slamet, Bismo, S., Arbianti, R., Sari, Z. 2006. Penyisihan Fenol Dengan Kombinasi Proses Adsorpsi dan Fotokatalisis Menggunakan Karbon Aktif dan TiO₂. *Jurnal Teknologi*, Edisi No. 4.
- Slamet, Ellyana, M., Bismo, S. 2008. Modifikasi Zeolit Alam Lampung dengan Fotokatalis TiO₂ melalui Metode Sol Gel dan Aplikasinya untuk Penyisihan Fenol. *Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia*.
- 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*.
- Zehdehdel, M., Kalateh, Z., Alikhani, H. 2011. Efficiency Evaluation of NaY Zeolite and TiO₂/NaY Zeolite in Removal of Methylene Blue Dye From Aqueous Solution. *Iran J. Environ. Health. Sci. Eng*, (8), 265-272.