

# Penguraian Zat Warna Metilen Biru Menggunakan Katalis $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Dalam Silika Mesopori

Winda Selfira, Syamsi Aini\*

Department of Chemistry, Universitas Negeri Padang

Jln. Prof. Dr. Hamka Air Tawar Barat, Padang, West Sumatera, Indonesia Telp. 0751 7057420

\*syamsiaini@fmipa.unp.ac.id

**Abstract** – One way to decompose dyes is to use a catalyst  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3@SiO_2$  which is synthesized using natural raw materials from iron sand and silica sand and is assisted by  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidizing agent through the fenton method with the formation of OH for the decomposition process of methylene blue. Decomposition of methylene blue has been carried out using the fenton method using  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3@SiO_2$  as a catalyst and  $\text{H}_2\text{O}_2$  as an oxidizing agent. The experimental parameters were the optimum time, the optimum amount of catalyst and the reusability test of the  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3@SiO_2$  catalyst in decomposing methylene blue. The optimum conditions for decomposition of the methylene blue dye using  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3@SiO_2$  were 60 minutes and the amount of catalyst was 100 mg. At the optimum condition, the percentage of degradation is  $> 98\%$ . For testing the reusability of the  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3@SiO_2$  catalyst can be used two times to decompose methylene blue. In the second use, the percentage of degradation is 83%, because  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  has changed to  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  so that the degradation result decreases.

**Keywords** :  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3@SiO_2$ , Catalyst, Methylene Blue Degradation

## I. PENDAHULUAN

Pasir besi merupakan bahan alam yang tersedia sangat melimpah di Indonesia. Pasir besi pada umumnya mempunyai komposisi utama besi oksida ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dan  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), silikon oksida ( $\text{SiO}_2$ ), serta senyawa-senyawa lain dengan kadar yang lebih rendah [1]. Pasir besi merupakan salah satu material anorganik yang dapat digunakan sebagai bahan dasar untuk sintesis nanopartikel  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Pengembangan nanopartikel  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  banyak menginspirasi para ilmuwan karena manfaatnya di berbagai bidang, salah satunya sebagai katalis untuk menguraikan limbah zat warna industri [2].

Salah satu industri yang menggunakan zat warna sebagai bahan baku adalah industri tekstil. Industri tekstil mengandung limbah zat warna dengan kadar yang cukup tinggi yaitu sekitar 20-30 mg/L sehingga sukar terurai secara alami serta menyebabkan terganggunya ekosistem dalam air. Dengan adanya limbah zat warna tersebut memberikan suatu permasalahan terhadap lingkungan [3]. Limbah zat pewarna tekstil apabila tidak diolah terlebih dahulu maka akan menyebabkan permasalahan terhadap lingkungan dan makhluk hidup karena zat pewarna tekstil tersebut apabila telah melebihi dosisnya bersifat *toxic* dan karsinogen [4].

Zat warna yang sering digunakan dalam industri tersebut adalah zat pewarna azo. Zat pewarna azo adalah salah satu jenis zat pewarna yang memiliki struktur umum R-N=N-R', dengan R dan R' adalah rantai organik yang sama atau berbeda. Salah satu contoh zat pewarna azo yang sering digunakan dalam industri tekstil adalah metilen biru yang merupakan senyawa aromatic heterosiklik kationik. Penggunaan metilen biru ini adalah untuk memberikan hasil warna biru pada tekstil. Nilai ambang batas metilen biru yang diperbolehkan

dalam perairan adalah 5-10 mg/L. Oleh karena itu, diperlukan suatu metode pengolahan limbah yang mampu mempercepat penguraian limbah zat warna tersebut.

Salah satu metoda yang telah ditentukan dalam mendegradasi zat pewarna azo yaitu dengan menggunakan nanopartikel besi yang menjadi katalis. Penelitian yang telah dilakukan oleh [5] untuk mendegradasi zat pewarna metilen biru menggunakan katalis  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dan  $\text{H}_2\text{O}_2$  sebagai oksidator didapat hasil degradasi yaitu  $>96\%$  pada interval waktu 15 menit. Namun nanopartikel  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dalam ukuran kecil sangat tidak stabil dan sangat mudah teroksidasi, sehingga perlu diberikan perlindungan atau stabilisasi untuk mempertahankan nanopartikel  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Stabilisasi nanopartikel besi dapat dilakukan dengan beberapa cara, salah satunya yaitu perlindungan dengan material anorganik [6]. Silika adalah salah satu material anorganik yang dapat digunakan sebagai pelindung nanopartikel besi. Perlindungan Oksida besi dengan material anorganik seperti silika tidak mengurangi aktivitas katalitik terhadap berbagai reaksi kimia [7].

## II. METODE PENELITIAN

### A. Alat dan Bahan

Natrium silikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), pasir besi Kabupaten Sijunjung, asam nitrat ( $\text{HNO}_3$ ),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , surfaktan CTAB, ammonium hidroksida ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), asam klorida ( $\text{HCl}$ ), etanol, aquades ( $\text{H}_2\text{O}$ ) dan hydrogen peroksida ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) dan UV-Vis.

### B. Prosedur Penelitian

#### 1. Preparasi Katalis $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3@SiO_2$

Dalam penelitian ini dilakukan preparasi katalis yang digunakan untuk mendegradasi zat warna metilen biru yaitu sintesis nanopartikel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dalam silika mesopori menggunakan pasir besi kabupaten Sijunjung dan pasir silika Sungai Nyalo Sumatera Barat.

2. Penentuan waktu optimum penguraian metilen biru menggunakan katalis Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>

Sebanyak 50 mg katalis Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> ditambahkan kedalam larutan metilen biru 10 ppm sebanyak 50 ml pada pH 5. Setelah itu ditambahkan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sebanyak 1 mL. Larutan diaduk dengan magnetik stirrer pada cahaya ruang selama 15, 30, 45, dan 60 menit. Setelah 1 jam residu dipisahkan dengan cara disentrifuge. Konsentrasi sebelum dan sesudah penguraian diamati menggunakan spektrofotometri UV-Vis pada panjang gelombang 665 nm.

3. Penentuan Jumlah Katalis Optimum Penguraian Metilen Biru Menggunakan Katalis Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub>

Sebanyak 25, 50, 75 dan 100 mg katalis Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> ditambahkan kedalam larutan metilen biru 10 ppm sebanyak 50 ml pada pH 5. Setelah itu ditambahkan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sebanyak 1 mL. Larutan diaduk dengan magnetik stirrer dalam keadaan cahaya ruang pada waktu optimum. Setelah 1 jam residu dipisahkan dengan cara disentrifuge. Konsentrasi sebelum dan sesudah penguraian diamati menggunakan spektrofotometri UV-Vis pada panjang gelombang 665 nm.

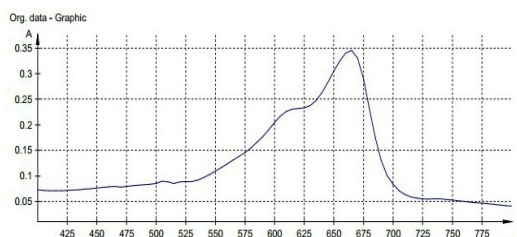
4. Uji Reusability Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@SiO<sub>2</sub> Dalam Menguraikan Metilen Biru

Katalis yang telah dipisahkan dari larutan, dibilas menggunakan aquades dan disaring. Katalis yang telah dipisahkan digunakan kembali untuk menguraikan larutan metilen biru sesuai dengan prosedur penentuan waktu dan jumlah katalis optimum yang sudah diteliti sebelumnya.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

1. Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Metilen Biru

Panjang gelombang maksimum adalah panjang gelombang yang mempunyai nilai absorbansi paling tinggi. Nilai panjang gelombang maksimum ditentukan dari pengukuran larutan metilen biru menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Pengukuran panjang gelombang dilakukan pada daerah tampak (visible) 400-800 nm. Dari gambar dibawah terlihat bahwa panjang gelombang maksimum metilen biru berada pada 665 nm.



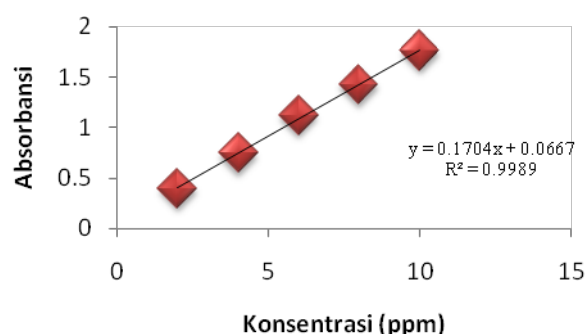
Gambar 1. Panjang Gelombang Maksimum Metilen Biru

2. Penentuan Kurva Standar Metilen Biru

Larutan standar 2, 4, 6, 8 dan 10 ppm diukur absorbansinya menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum metilen biru yaitu 665 nm. Dari kurva standar didapatkan persamaan regresi linear dalam bentuk  $y = bx + a$

TABEL 1  
HASIL PENGUKURAN LARUTAN STANDAR METILEN BIRU

No	Konsentrasi (ppm)	Absorbansi
1	2	0,395
2	4	0,746
3	6	0,12
4	8	1,423
5	10	1,76



Gambar 2. Kurva Standar Metilen Biru

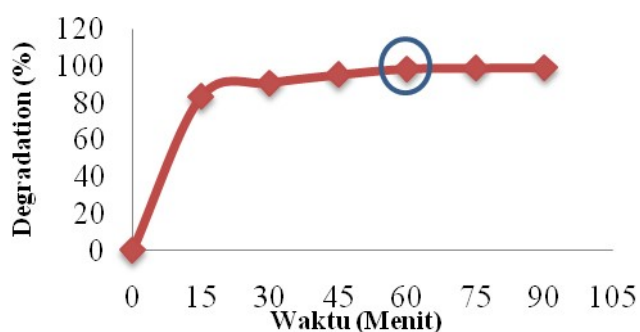
Dengan menggunakan persamaan regresi dari kurva standar metilen biru dapat dihitung konsentrasi metilen biru dengan mensubstitusi nilai absorbansi yang didapatkan kedalam persamaan regresi.

3. Optimasi Waktu Penguraian Metilen Biru

Waktu penguraian optimum adalah waktu yang digunakan dalam menguraikan metilen biru secara maksimal dan efisien. Waktu optimum penguraian ditandai dengan nilai absorbansi yang rendah.

TABEL 2  
HASIL PENGUKURAN PENENTUAN WAKTU OPTIMUM

No	Waktu (Menit)	Absorbansi	Konsentrasi sisa (ppm)	%D (%)
1	0	1,760	9,96	0
2	15	0,3507	1,66	83,3
3	30	0,2250	0,92	90,7
4	45	0,1499	0,48	95,1
5	60	0,0909	0,14	98,5
6	75	0,0866	0,12	98,7
7	90	0,0763	0,08	98,9



Gambar 3. Kurva Optimasi Waktu Degradasi Metilen Biru

Optimasi waktu degradasi metilen biru menunjukkan banyaknya metilen biru yang terurai pada rentang waktu 0-90 menit. Berdasarkan hasil yang diperoleh, waktu penguraian ke-60 menit yang dapat dijadikan sebagai waktu optimum degradasi dengan persentase degradasi sebesar 98,5%. Radikal  $\cdot\text{OH}$  yang terbentuk dari reaksi katalis  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$  dengan peroksida akan melakukan kontak dengan pewarna dan akan menguraikan zat warna. Dimana semakin lama terjadi kontak tersebut akan menyebabkan semakin banyak terjadinya penguraian dan menghasilkan persentase degradasi yang semakin besar pula. Dalam penelitian ini ditunjukkan pada interval waktu 90 menit dengan %D sebesar 98,9%.



Gambar4. Larutan Metilen Biru yang diuraikan dengan Katalis  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$  berdasarkan variasi waktu

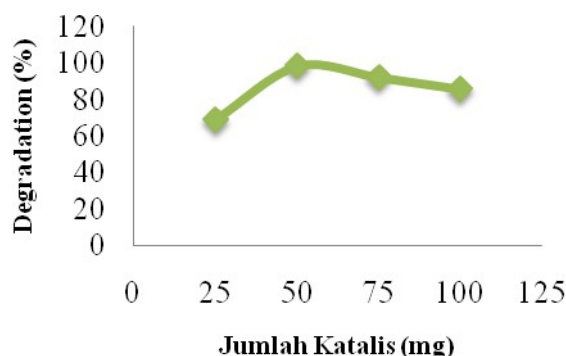
Penguraian metilen biru menggunakan  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  menghasilkan nilai persentase degradasi  $\pm 70\%$  selama 15 menit telah dilaporkan oleh [8]. Hasil penguraian menggunakan katalis  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$  menghasilkan nilai persentase degradasi yang lebih baik. Penguraian yang dilakukan selama 15 menit memberikan hasil degradasi sebesar 83%. Hal ini dikarenakan  $\text{SiO}_2$  tidak hanya berperan sebagai *stabilizer*/pelindung  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  namun sebagai adsorben yang baik dalam menyerap senyawa metilen biru. Kemampuan  $\text{SiO}_2$  sebagai adsorben disebabkan karena adanya gugus silanol ( $\text{Si-OH}$ ) dan gugus siloksan ( $\text{Si-O-Si}$ ) yang merupakan sisi aktif permukaannya, sehingga meningkatkan aktivitas katalis dalam menguraikan zat warna metilen biru [9].

#### 4. Optimasi Jumlah Katalis Optimum Penguraian Metilen Biru

Jumlah katalis optimum adalah banyakkat alis yang digunakan untuk menguraikan metilen biru secara maksimal dan efisien.

TABEL 3  
HASIL PENGUKURAN OPTIMASI JUMLAH KATALIS

No	Jumlah Katalis (mg)	Absorbansi	Konsentrasi sisa (ppm)	%D (%)
1	25	0,5951	3,1	68,8
2	50	0,0909	0,14	98,5
3	75	0,1999	0,78	92,1
4	100	0,3104	1,43	85,6



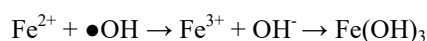
Gambar 5. Kurva Optimasi Jumlah Katalis Penguraian Metilen Biru

Hasil optimasi jumlah katalis  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$  dalam menguraikan zat warna metilen biru didapatkan kondisi optimum jumlah katalis sebanyak 50 mg dengan nilai degradasi sebesar 98,5%. Hal ini disebabkan karna semakin banyak katalis yang digunakan maka radikal hidroksil yang dihasilkan juga semakin banyak sehingga proses penguraian metilen biru akan semakin optimal. Pada penggunaan katalis sebanyak 25 mg menghasilkan degradasi sebesar 68,8%. Namun, pada penggunaan katalis lebih dari 50 mg terjadi penurunan persentase degradasi yaitu pada penggunaan katalis 75 dan 100 mg dengan nilai degradasi sebesar 92,1% dan 85,6%.



Gambar 6. Larutan Metilen Biru yang diuraikan dengan katalis  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$  variasi jumlah katalis

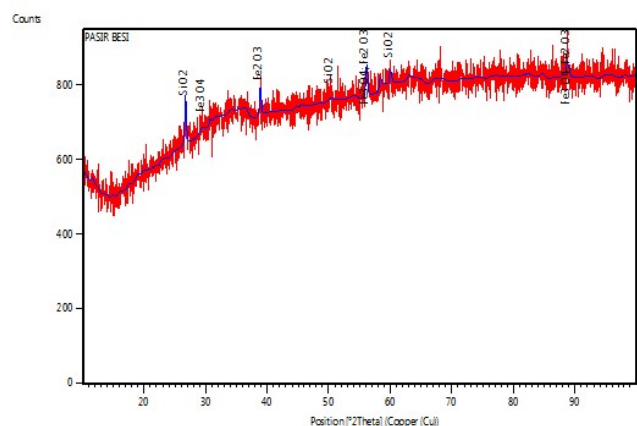
Penggunaan katalis  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@SiO}_2$  yang melebihi batas maksimum menyebabkan terbentuknya Besi Oksida-Hidroksida  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  yang menyebarkan dalam larutan.



Terbentuknya  $Fe(OH)_3$  yang berlebihan menyebabkan berkurangnya ion  $Fe^{3+}$  yang terbentuk sehingga menghalangi atau mengurangi pembentukan radikal hidroksil yang menyebabkan aktivitas katalis berkurang dan nilai persentase degradasi menurun [10].

5. Karakterisasi XRD Katalis  $Fe_3O_4-Fe_2O_3@SiO_2$

Katalis  $Fe_3O_4-Fe_2O_3@SiO_2$  yang telah disintes menggunakan bahan alam pasir besi dan pasir silika dikarakterisasi menggunakan XRD. Hal ini dilakukan untuk mengamati struktur kristal dari katalis yang digunakan.



Gambar 7. Pola difaktogram katalis  $Fe_3O_4-Fe_2O_3@SiO_2$

Berdasarkan data diatas terlihat rendahnya difraktogram  $Fe_3O_4$  dibandingkan  $Fe_2O_3$ . Hal ini dapat disimpulkan bahwa katalis yang disintesis untuk menguraikan zat warna metilen biru mengandung senyawa  $Fe_2O_3$  yang lebih dominan dibandingkan senyawa  $Fe_3O_4$ . Namun katalis yang mengandung  $Fe_2O_3$  lebih banyak masih dapat digunakan untuk menguraikan zat warna azo dengan baik.Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilaporkan oleh [11].

6. Uji Reusability  $Fe_3O_4-Fe_2O_3@SiO_2$  Dalam Menguraikan Metilen Biru

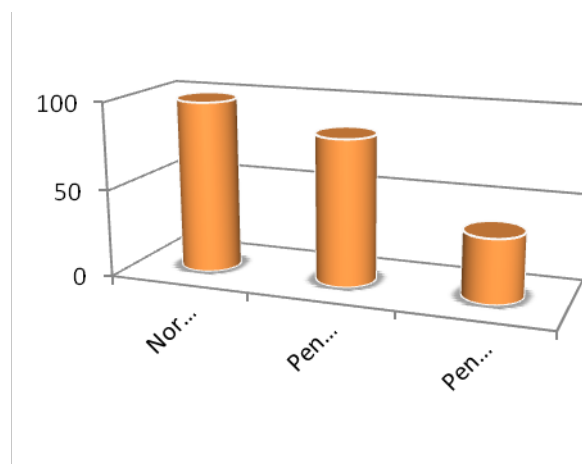
Uji reusability katalis dilakukan setelah menganalisa katalis yang telah digunakan dalam proses penguraian masih mengandung senyawa  $SiO_2$ ,  $Fe_3O_4$  dan  $Fe_2O_3$  yang merupakan bagian penting dalam penguraian zat warna menggunakan oksidator  $H_2O_2$ .

TABEL 4  
HASIL UJI REUSABILITY  $Fe_3O_4-Fe_2O_3@SiO_2$  TERHADAP PENGURAIAN METILEN BIRU

No.	Perlakuan	Absorbansi	Konsentrasi Sisa	%D (%)
1	Penggunaan 1x	0.0909	0.14	98.5
2	Penggunaan 2x	0.3454	1.63	83.6
3	Penggunaan 3x	1.1423	6.31	36.6

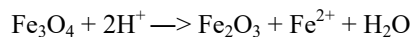
Berdasarkan Tabel 4 dapat diamati absorbansi dari uji reusability katalis  $Fe_3O_4-Fe_2O_3@SiO_2$  dalam menguraikan metilen biru yang mana saat katalis semakin sering digunakan

aktivitas yang dihasilkan semakin buruk . Hal ini dapat diamati pada tabel dimana pada penggunaan katalis 3x memperlihatkan nilai absorbansi yang tinggi , hal ini menandakan jumlah metilen biru dalam larutan masih tinggi. Pada penggunaan katalis 2x absorbansi larutan cukup rendah namun hasil penguraian tidak sebaik pada saat pemakaian pertama katalis digunakan seperti yang tertera pada tabel 4.



Gambar 8. Grafik uji reusability terhadap persentase Degradasi

Hasil analisa dari uji reusability dengan pengujian penggunaan katalis hingga 3 kali dapat dilihat penurunan aktivitas katalis dengan semakin banyak penggunaan katalis dalam proses penguraian. Hal ini disebabkan karena  $Fe_3O_4$  telah teroksidasi dan berubah menjadi  $Fe_2O_3$ , dengan reaksi sebagai berikut.



Saat nanopartikel besi semakin banyak teroksidasi maka ion  $Fe^{3+}$  berkurang yang menyebabkan aktivitas katalis yang digunakan untuk menguraikan metien biru berkurang.

IV. KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat diambil kesimpulan sebagai berikut.

1. Waktu optimum katalis  $Fe_3O_4-Fe_2O_3@SiO_2$  untuk menguraikan zat pewarna metilen biru pada keadaan asam (pH=5) adalah selama 60 menit dengan persentase degradasi ±98%.
2. Jumlah katalis  $Fe_3O_4-Fe_2O_3@SiO_2$  optimum yang diperlukan dalam menguraikan zat pewarna metilen biru pada keadaan asam (pH=5) adalah sebanyak 100 mg dengan persentase degradasi ±98%.
3. Berdasarkan uji Reusability, katalis  $Fe_3O_4-Fe_2O_3@SiO_2$  dapat digunakan dalam menguraian pewarna metilen biru pada keadaan asam (pH=5) adalah sebanyak 2x penggunaan.



## V. REFERENSI

- [1] Maulana, Muhammad. 2018. *Sintesis dan Karakterisasi Nanopartikel Magnetik dari Pasir Besi Lumajang*. Skripsi Thesis, Universitas Airlangga.
- [2] Ayu. D.P., Fauziatul, F., dan Sutrisno. 2017 *Sintesis Nanopartikel Magnetit Secara Kopresipitasi dan Konversinya Menjadi Maghemit Serta Uji Katalitiknya Pada Oksidasi Metilen Biru*. Malang: FMIPA Universitas Negeri Malang.
- [3] Yeni Dwi Lestari, Wardani dan Misbah Khunur. 2015. Degradasi Metilen biru Menggunakan Fotokatalis TiO<sub>2</sub> Dengan Sinar Matahari. *Kimia Student Journal, Vol.1 No.1 pp. 592-598*.
- [4] Martinez ,Huitle C. A dan E. Brillas 2015. Decontamination of Wastewaters Containing Synthetic Organic Dyes by Electrochemical Methods: A General Review. *Applied Catalysis B, Vol.166/167, 2015, pp. 603-643*.
- [5] Jizhou, J. et. al (2011). Degradation of Methylene Blue with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Activated by Peroxidase-Like Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 11, 4793-4799*
- [6] Laurent, S., et al. (2008). *Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications*. Chemical Reviews. 108(6): 2064-2110.
- [7] Marchetti, S. G., et al. (2002). *Iron Uniform-Size Nanoparticles Dispersed on MCM-41 Used as Hydrocarbon Synthesis Catalyst*. Hyperfine Interactions. 139(1): 33-40.
- [8] Yeni Dwi Lestari, Wardani dan Misbah Khunur. 2015. Degradasi Metilen biru Menggunakan Fotokatalis TiO<sub>2</sub> Dengan Sinar Matahari. *Kimia Student Journal, Vol.1 No.1 pp. 592-598*.
- [9] Nizar, M. dan Supardi, I., 2016. SINTESIS SiO<sub>2</sub> BERBAHAN DASAR ABU VULKANIK SEBAGAI ADSORBEN ION Pb[II]. *Jurnal Inovasi Fisika Indonesia (IFI) Volume 05 Nomor 01 Tahun 2016, hal 28 - 32*
- [10] Devi, G.L. K. S.A. Raju and S. Girish K. 2009. Photodegradation of methyl red by advanced and homogeneous photo-Fenton's processes: A comparative study and kinetic approach. *J. Environ. Monit. 11, pp 1397-1404*
- [11] Riskiani, E. dan Suprihatin, I.E., 2017. FOTOKATALIS BENTONIT-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> UNTUK DEGRADASI ZAT WARNA REMAZOL BRILLIANT BLUE. *Indonesian E-Journal of Applied Chemistry. Volume 7 Nomor 1*