

Degradasi Zat Warna *Methylene Blue* dengan Katalis ZnO-CuO Menggunakan Metode Fotosonolisis

Nilam¹, Hary Sanjaya^{2*}, Yohandri³

^{1,2}Chemistry Department, State University of Padang

³Physics Department, State University of Padang

Jln. Prof. Dr. Hamka Air Tawar Padang, Sumatera Barat-Indonesia

*hary_sanjaya@yahoo.com

Abstract — Photosonolysis method has been investigate to degrade the *Methylene blue* in a sample solution using the catalyst of ZnO doped by varying concentrations of CuO. The purpose of the investigation is to determine the effects of radiation time and CuO concentrations used for ZnO doping. The UV-DRS was used to calculate the *band gap* of ZnO doped while UV-Vis spectrophotometer was used to calculate the absorbance of *Methylene blue* concentration before and after degradation processes. The results show *band gap* of ZnO doped was 3.30 eV. The highest percentage of *Methylene blue* degraded was 87,95% at room temperature for 120 minutes using ZnO undope. The number of *Methylene blue* degraded increased up to 90,33 % when ZnO doped by 20% of CuO.

Keywords — Degradation, *Methylene blue*, ZnO-CuO, Photosonolysis, *Band gap*

I. PENDAHULUAN

Penggunaan zat warna sintesis dalam industri sangat mudah berkembang seiring dengan perkembangan teknologi dan sains. Namun, pewarna sintetis dapat menimbulkan bahaya bagi organisme jika tidak diolah dengan baik bersifat karsinogenik, racun dan mudah terbakar. Pewarna sintetis juga mengandung polutan organik yang tahan pada pengolahan aerobik, stabil terhadap sinar dan panas serta bersifat oksidator sehingga berbahaya bagi lingkungan [1].

Pewarna sintetis memiliki aplikasi dalam berbagai industry seperti kertas, kulit, kosmetik, obat-obatan, elektronik, plastic dan percetakan serta hampir 80% dari pewarna sintetis digunakan dalam industry tekstil. Menurut beberapa hasil statistic sekitar 20% hasil limbah pewarna tekstil dalam setahun akan dialirkan ke lingkungan melalui pembuangan air industry [2].

Senyawa *Methylene blue* ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) adalah salah satu pewarna sintetis heterosiklik yang dapat menyebabkan masalah yang serius karena toksisitas dan akumulasi yang tinggi di lingkungan. Limbah *Methylene blue* mampu menyebabkan iritasi pada kulit dan mata serta dapat menurunkan kualitas air, sehingga diperlukan penanganan yang serius dalam pengolahan limbah [3].

Berdasarkan *Internasional Environmental Standars* (ISO 14001, Oktober 1996) sistem teknologi untuk menghilangkan polutan organik seperti pewarna telah dikembangkan. Diantaranya (1) metode fisika seperti pengendapan, adsorpsi dan osmosis terbalik, (2) metode biologi seperti biodegradasi secara aerob dan anaerob, (3) metode kimia seperti klorinasi, ozonasi, reduksi dan oksidasi lanjut (AOPs) [4].

Metode AOPs (*Advanced Oxidation Processes*) merupakan teknik yang efisien untuk menurunkan pencemaran air berdasarkan penggunaan katalis semikonduktor. Fotosonolisis merupakan bagian dari metode AOPs yang menggabungkan katalis semikonduktor dengan sumber foton yang berasal dari cahaya. Electron dari katalis yang dihasilkan akan tereksitasi dikarenakan adanya *band gap*, sehingga menghasilkan radikal hidroksil yang bertindak sebagai oksidator bagi senyawa target [5].

Pada penelitian ini telah dilakukan degradasi *Methylene blue* dalam pelarut menggunakan *Zink oxide* (ZnO) sebagai fotokatalis semikonduktor yang memiliki nilai *band gap* energi 3,37 eV dengan energi eksiton ikatannya 60 MeV serta stabil secara kimiawi dan termal [6]. Partikel ZnO memiliki nilai *band gap* energi kurang sesuai ketika diaplikasikan pada sinar UV. Oleh sebab itu dilakukan pendopingan dengan logam transisi CuO untuk menurunkan nilai *band gap* energi ZnO. Doping CuO pada ZnO diharapkan dapat meningkatkan efektifitas fotokatalitik ZnO [6].

II. METODOLOGI

2.1. Material

Alat yang digunakan yaitu kotak fotosonolisis yang terdiri dari 3 buah lampu UV (daya 15 Watt dengan $\lambda=254$ nm) dan ultrasonik (45 KHz), Neraca analitis, *Magnetic stirrer*, Oven, Furnace, Spektrofotometer UV-Vis, UV-DRS dan peralatan gelas lainnya seperti labu ukur, kaca arloji, gelas piala, erlenmeyer, cawan penguap, corong dan batang pengaduk. Bahan yang digunakan yaitu *Methylene blue*, ZnO, CuO, Methanol p.a dan Aquades.

2.2. Eksperimental

2.2.1. Preparasi katalis ZnO-CuO

Sebanyak 0,95 gram katalis ZnO dan 0,05 gram bubuk CuO dicampurkan dalam 100 mL methanol p.a, di stirrer selama 60 menit dan di sonikasi dengan ultrasonik (45 KHz) selama 30 menit agar homogen. ZnO-CuO terlarut selama 60 menit di oven pada suhu 110°C, kemudian pada suhu 500°C di kalsinasi selama 120 menit agar pelarut menguap hingga kering sehingga terbentuk serbuk katalis ZnO-CuO 5%. Dilakukan cara yang sama untuk memperoleh katalis ZnO-CuO 10%, ZnO-CuO 15%, ZnO-CuO 20% dan ZnO-CuO 25%.

2.2.2. Pembuatan larutan Methylene blue

Sebanyak 0,2 gram Methylene blue dilarutkan dengan aquades dalam labu ukur 1 L, sehingga didapatkan larutan induk Methylene blue 200 ppm. Selanjutnya dipipet larutan induk sebanyak 50 mL dan diencerkan dengan aquades hingga 1 L, sehingga didapatkan larutan Methylene blue 10 ppm.

2.2.3. Degradasi model limbah Methylene blue secara fotsonolisis

a. Degradasi Methylene blue dengan variasi waktu radiasi secara fotsonolisis

Sebanyak 80 mL Methylene blue 10 ppm ditambahkan katalis ZnO sebanyak 0,1 gram. Larutan didegradasi dalam kotak fotsonolisis yang telah dimodifikasi pada waktu radiasi 30 menit. Hasil degradasi diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Dilakukan cara yang sama pada waktu radiasi 60, 90, 120 dan 150 menit.

b. Degradasi Methylene blue dengan variasi doping CuO secara fotsonolisis

Sebanyak 80 mL Methylene blue 10 ppm ditambahkan katalis ZnO-CuO 5% sebanyak 0,1 gram. Larutan didegradasi dalam kotak fotsonolisis yang telah dimodifikasi pada waktu radiasi maksimum. Hasil degradasi diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Dilakukan cara yang sama katalis ZnO-CuO 10%, ZnO-CuO 15%, ZnO-CuO 20% dan ZnO-CuO 25%.

2.2.4. Karakterisasi fotokatalis

a. Karakterisasi katalis menggunakan spektrofotometer UV-DRS

Identifikasi nilai energi *band gap* dari katalis ZnO-CuO dapat diperoleh menggunakan spektrofotometer UV-DRS.

b. Teknik analisis data

Analisis data dilakukan untuk menganalisis persentase degradasi dengan membandingkan absorbansi mula-mula dan setelah degradasi pada variasi konsentrasi katalis ZnO-CuO dan waktu radiasi degradasi. Nilai absorbansi diperoleh menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Nilai %D dengan menggunakan persamaan :

$$\%D = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%$$

A_0 (cm^{-1}) adalah absorbansi awal dan A_t (cm^{-1}) adalah absorbansi setelah degradasi pada waktu t

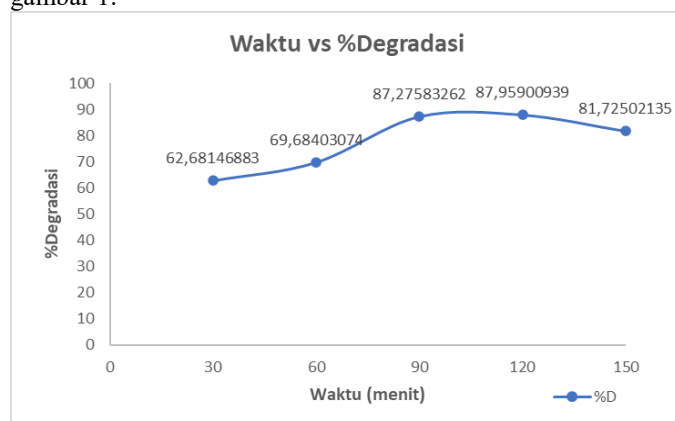
III. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Degradasi Methylene blue dengan Metode Fotsonolisis

3.1.1. Degradasi dengan katalis ZnO pada variasi waktu

Dilakukan degradasi Methylene blue pada konsentrasi 10 ppm sebanyak 80 mL dan ditambahkan katalis ZnO 0,1 gram pada variasi waktu degradasi yaitu 30 menit hingga 150 menit secara berkala tiap 30 menit. Zat warna Methylene blue diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada range 400-800 nm dan didapatkan Methylene blue memiliki panjang gelombang maksimum (λ_{maks}) yaitu 664 nm.

Berdasarkan data, nilai absorbansi Methylene blue setelah didegradasi pada waktu radiasi 30 hingga 120 menit semakin menurun, sehingga %D yang didapatkan meningkat. Hal ini dapat ditunjukkan dari memudarnya warna larutan Methylene blue setelah didegradasi. Berdasarkan %D larutan Methylene blue tertinggi yaitu 87,95% pada 120 menit sedangkan %D terendah yaitu 62,68% pada 30 menit yang terdapat pada gambar 1.



Gambar 1. Kurva degradasi Methylene blue dengan katalis ZnO menggunakan metode fotsonolisis pada variasi waktu radiasi

Jumlah Methylene blue yang terdegradasi semakin meningkat seiring dengan lamanya waktu radiasi hingga 120 menit. Setelah 120 menit, jumlah Methylene blue yang terdegradasi semakin menurun seiring lamanya waktu diberikan. Hal ini disebabkan adanya kontak antara Methylene blue dengan katalis ZnO, sehingga terbentuk lebih banyak radikal OH dalam mendegradasi Methylene blue [5].

Pada variasi waktu radiasi 120 menit dengan %D 87,95% menunjukkan persentase tertinggi degradasi Methylene blue. Hal ini telah banyak molekul larutan Methylene blue yang terdegradasi sehingga penambahan waktu degradasi dan sonikasi tidak akan berpengaruh secara signifikan terhadap persentase degradasi. Akan tetapi pada waktu radiasi 150 menit terjadi penurunan persentase degradasi Methylene blue menjadi 81,72%. Hal ini kemungkinan karena selama proses sonikasi berlebihan terbentuk H_2O_2 yang dihasilkan dan bereaksi dengan radikal OH sehingga terjadi reaksi dengan katalis ZnO membentuk radikal hidroperoksi ($\cdot\text{OOH}$) [7].

Selain itu juga karena terbentuknya senyawa intermediet dari Methylene blue yang kurang stabil pada waktu degradasi 150 menit, sehingga ikut terukur pada saat pengukuran menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Akibatnya terjadi

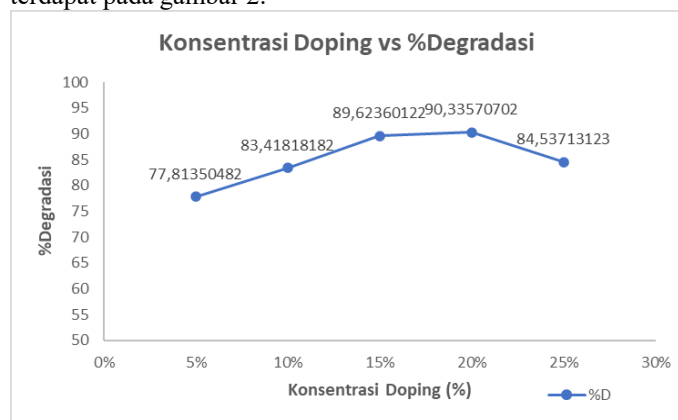
penurunan persentase degradasi karena dekatnya puncak serapan senyawa intermediet dengan puncak serapan *Methylene blue* [5]. Berdasarkan data diatas dapat disimpulkan bahwa waktu radiasi maksimum terhadap degradasi *Methylene blue* pada waktu 120 menit.

3.1.2. Degradasi dengan katalis ZnO-CuO pada variasi konsentrasi doping CuO

Salah satu upaya untuk meningkatkan efektivitas fotokatalis dari ZnO adalah melalui pendopingan. Doping dengan katalis dapat mengurangi nilai *band gap* energi ZnO yang mengakibatkan energi minimum untuk eksitasi electron menurun sehingga lebih banyak menghasilkan pasangan electron dan *hole* sebagai radikal hidroksil yang berguna dalam proses degradasi [8].

Degradasi *Methylene blue* menggunakan katalis ZnO-CuO dengan variasi konsentrasi doping yaitu 5%, 10%, 15%, 20% dan 25% pada waktu maksimum selama 120 menit dilakukan untuk mengetahui bagaimana pengaruh penambahan CuO terhadap proses degradasi.

Berdasarkan data, nilai absorbansi *Methylene blue* setelah didegradasi pada doping 5% hingga 20% semakin menurun, sehingga %D yang didapatkan meningkat. Hal ini dapat ditunjukkan dari mudarnya warna larutan *Methylene blue* setelah didegradasi. Berdasarkan %D larutan *Methylene blue* tertinggi yaitu 90,33% pada katalis ZnO-CuO 20% sedangkan %D terendah yaitu 77,81% pada katalis ZnO-CuO 5% yang terdapat pada gambar 2.



Gambar 2. Kurva degradasi *Methylene blue* dengan katalis ZnO-CuO menggunakan metode fotolisis pada variasi konsentrasi doping CuO

Pada variasi katalis ZnO-CuO 20% dengan %D 90,33% merupakan persentase tertinggi degradasi *Methylene blue*. Hal ini menandakan bahwa doping CuO pada ZnO dapat terbentuknya pori-pori pada permukaan katalis sehingga meningkatkan efektifitas fotokatalitik dan luas permukaan ZnO yang akan berpengaruh terhadap laju degradasi [8].

Mekanisme eksitasi electron terjadi ketika katalis ZnO-CuO disinari oleh lampu UV sehingga terjadi perpindahan electron dari pita valensi ke pita konduksi yang menghasilkan pasangan electron (e^-) dan *hole* (h^+). Electron pada permukaan katalis bereaksi dengan oksigen dalam larutan membentuk senyawa superoksida ($\bullet O_2^-$). Sedangkan *hole* membentuk radikal hidroksil ($\bullet OH$) yang akan menguraikan polutan

organik *Methylene blue*, sehingga semakin banyak radikal hidroksil yang terbentuk maka semakin banyak polutan organik terdegradasi [8].

Akan tetapi pada variasi katalis ZnO-CuO 25% terjadi penurunan persentase degradasi *Methylene blue* menjadi 84,53%. Hal ini disebabkan karena terbatasnya penetrasi foton pada permukaan katalis yang bereaksi dengan larutan *Methylene blue* sehingga banyak zat warna yang terserap pada permukaan katalis yang akan menghambat penyerapan sinar UV pada katalis, akibatnya mengurangi pembentukan radikal hidroksil dan menurunkan laju degradasi [9]. Berdasarkan data diatas, dapat disimpulkan bahwa penambahan doping maksimum dalam degradasi *Methylene blue* pada konsentrasi ZnO-CuO 20% pada waktu 120 menit.

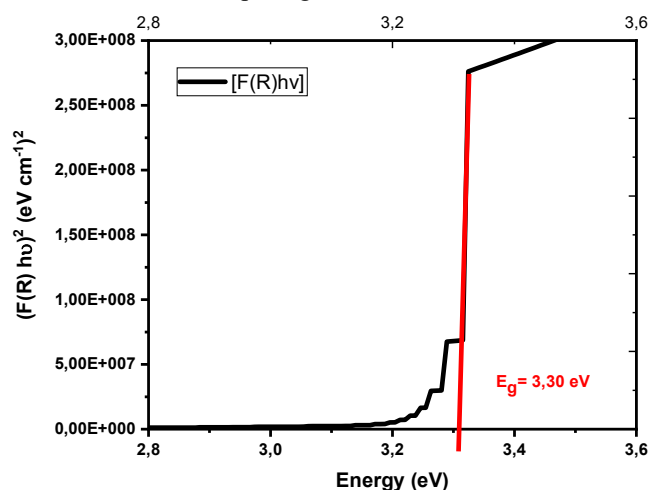
3.2. Karakterisasi Katalis

Karakterisasi katalis ZnO-CuO 20% menggunakan spektrofotometer UV-DRS

Karakterisasi katalis ZnO-CuO dengan UV-DRS untuk mengidentifikasi nilai *band gap* yang dihasilkan dari fotokatalis. *Band gap* adalah jarak antara pita valensi yang terisi electron dengan pita konduksi yang kosong electron. Nilai *band gap* mempengaruhi proses eksitasi electron dan *hole*. Nilai *band gap* yang terlalu besar akan menghambat loncatan electron sehingga aliran electron akan terhambat, sedangkan nilai *band gap* yang terlalu kecil akan menyebabkan loncatan electron sehingga aliran electron kurang bebas [10].

Identifikasi nilai *band gap* dapat diperoleh dengan mengubah nilai %R menjadi faktor Kubelka-Munk ($F(R)$) dengan menghubungkan grafik antara $h\nu$ (eV) dengan $(F(R')/h\nu)^{1/2}$.

Berdasarkan data reflektan ZnO-CuO 20% menggunakan spektrofotometer UV-DRS didapatkan grafik nilai *band gap* katalis ZnO-CuO 20% pada gambar 4.



Gambar 4. Grafik *band gap* katalis ZnO-CuO 20% dengan menggunakan spektrofotometer UV-DRS

TABEL I
NILAI *BAND GAP* KATALIS ZnO DAN ZnO-CuO 20%

Sampel	<i>Band gap</i> (eV)
ZnO	3,37 eV [11].
ZnO-CuO 20%	3,30 eV.

Peningkatan efektifitas fotokatalitik ZnO dapat diupayakan dengan memfungsionalisasikan permukaan ZnO dengan semikonduktor lain yang memiliki nilai *band gap* yang sempit seperti CuO. Berdasarkan data diatas penurunan energi *band gap* terjadi ketika lebar *band gap* tersebut mengecil. Hal ini disebabkan karena adanya pendopingan CuO pada katalis ZnO yang dapat menyebabkan terbentuknya *band gap* tambahan dalam mengeksitasi electron. Dengan jarak *band gap* yang kecil maka energi foton untuk mengeksitasi electron juga akan menurun, sehingga terjadinya penurunan nilai *band gap* pada katalis ZnO [8].

IV. KESIMPULAN

Hasil penelitian menunjukkan celah pita ZnO yang didoping adalah 3,30 eV. Persentase degradasi *Methylene blue* tertinggi yaitu 87,95% pada suhu kamar selama 120 menit menggunakan ZnO undope. Jumlah *Methylene blue* terdegradasi meningkat hingga 90,33% saat ZnO didoping 20% CuO.

UCAPAN TERIMA KASIH

- Bapak Hary Sanjaya, S.Si, M.Si selaku pembimbing dan penasehat akademik.
- Ibu Fitri Amelia, S.Si, M.Si, Ph.D selaku Ketua Jurusan Kimia FMIPA UNP.
- Bapak Budhi Oktavia, S.Si, M.Si, Ph.D selaku Ketua Prodi Jurusan Kimia FMIPA UNP.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] G. Z. Kyzas, J. Fu, and K. A. Matis, "The Change from Past to Future for Adsorbent Materials in Treatment of Dyeing Wastewaters," *J. MDPI*, vol. 06, pp. 5131–5158, 2013, doi: 10.3390/ma6115131.
- [2] M. del C. Cotto-Maldonado, T. Campo, E. Elizalde, A. Gómez-Martínez, C. Morant, and F. Márquez, "Photocatalytic Degradation of Rhodamine-B Under UV-Visible Light Irradiation Using Different Nanostructured Catalysts," *Am. Chem. Sci. J.*, vol. 3, no. 3, pp. 178–202, 2013, doi: 10.9734/acsj/2013/2712.
- [3] M. Hassanpour, H. Safardoust-Hojaghan, and M. Salavati-Niasari, "Degradation of *Methylene blue* and Rhodamine B as Water Pollutants via Green Synthesized Co₃O₄/ZnO Nanocomposite," *J. Mol. Liq.*, pp. 1–27, 2017, doi: 10.1016/j.molliq.2016.12.090.
- [4] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, and J. M. Herrmann, "Photocatalytic degradation pathway of *Methylene blue* in water," *Appl. Catal. B Environ.*, 2001, doi: 10.1016/S0926-3373(00)00276-9.
- [5] Safni, F. Sari, Maizatisna, and Zulfarman, "Degradasi Zat Warna Metanil Yellow secara Sonolisis dan Fotolisis dengan Penambahan TiO₂-Anatase," *J. Sains Mater. Indones.*, vol. 11, no. 01, pp. 47–51, 2009.
- [6] P. K. Labhane, V. R. Huse, L. B. Patle, A. L. Chaudhari, and G. H. Sonawane, "Synthesis of Cu Doped ZnO Nanoparticles: Crystallographic, Optical, FTIR, Morphological and Photocatalytic Study," *J. Mater. Sci. Chem. Eng.*, vol. 03, pp. 39–51, 2015, doi: 10.4236/msce.2015.37005.
- [7] N. A. Youssef, S. A. Shaban, F. A. Ibrahim, and A. S. Mahmoud, "Degradation of Methyl Orange Using Fenton Catalytic Reaction," *Egypt. J. Pet.*, vol. 25, no. 3, pp. 317–321, 2016, doi: 10.1016/j.ejpe.2015.07.017.
- [8] D. Sistesya and H. Sutanto, "Sifat Optis Lapisan ZnO:Ag yang Dideposisi di Atas Substrat Kaca Menggunakan Metode Chemical Solution Deposition (CSD) dan Aplikasinya pada Degradasi Zat Warna *Methylene blue*," *Youngster Phys. J.*, vol. 2, no. 3, pp. 71–80, 2013.
- [9] E. Wahyu and P. Dini, "Degradasi metilen blue menggunakan fotokatalis ZnO-zeolit," *Chem. Prog.*, vol. 7, no. 1, pp. 29–33, 2014, doi: 10.35799/cp.7.1.2014.4852.
- [10] D. Lestari, W. Sunarto, and E. B. Susatyo, "Preparasi Nanokomposit ZnO/TiO₂ dengan Sonokimia serta Uji Aktivitasnya untuk Fotodegradasi Fenol," *Indones. J. Chem. Sci.*, vol. 1, no. 2, pp. 7–12, 2012.
- [11] L. Duan, B. Lin, W. Zhang, S. Zhong, and Z. Fu, "Enhancement of ultraviolet emissions from ZnO films by Ag doping," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 23, pp. 1–4, 2006, doi: 10.1063/1.2211053.