

Efektifitas ZnO doping TiO₂ Dalam Mendegradasi Zat Warna Metil Hijau dengan Metode Fotolisis

Fadil Alfarisi¹, Hary Sanjaya*², Deski Beri³, Sri Benti Etika⁴

^{1,2,3,4}Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Padang
Jln Prof. Dr. Hamka Air Tawar, Padang, Indonesia

*hary.s@fmipa.unp.ac.id

Abstract — The textile industry sector in Indonesia is progressing. This progress is not followed by good and effective waste management. Methyl green dye waste is one example. Methyl green is organic waste that is difficult to decompose and is toxic. Therefore, an effective method is needed to decompose organic waste into environmentally friendly compounds using the photolysis method. This study aims to obtain the optimum time and the optimum concentration of TiO₂ doping on the degradation of Methyl green by photolysis. The percentage of degradation of Methyl green was obtained from the measurement of the absorbance value using a UV-Vis spectrophotometer at the maximum wavelength of Methyl green (λ_{max}) and the maximum wavelength was obtained at 640 nm. The results are the optimum time of degradation of Methyl green dye at radiation time of 150 minutes with a degradation percentage of 97.5%. In the variation of TiO₂ dopant concentration, the optimum concentration of TiO₂ dopant was found at 10% ZnO-TiO₂ with 95% degradation.

Keywords — Degradation, Methyl green, ZnO- TiO₂ catalyst, Photolysis

I. PENDAHULUAN

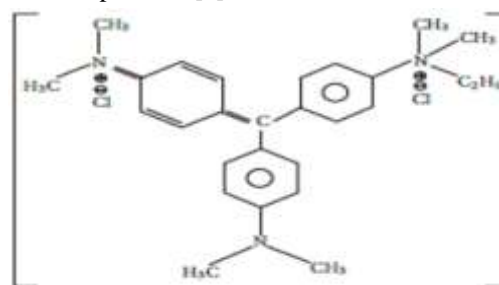
Sektor industri di Indonesia terutama industri bahan pakaian atau tekstil mengalami kemajuan. Kemajuan ini sayangnya tidak diiringi dengan pengelolaan limbah yang baik. Limbah tekstil yang dihasilkan sangat berbahaya bagi lingkungan dan kesehatan manusia. Limbah yang dihasilkan berupa limbah cair sisa pencucian bahan tekstil. Bersifat toksik dan karsinogenik sehingga jika langsung dibuang ke perairan akan sulit terdegradasi dan menyebabkan polusi [1].

Zat warna sintetik memiliki bahan dasar seperti, naftalena dan hidrokarbon aromatik. Pemakaian zat warna sintetik umumnya didasarkan karena harga yang relatif murah dan bahan mudah diperoleh dengan komposisi yang tetap, serta warna yang tersedia lebih bervariasi [2].

Berdasarkan struktur kimianya, zat warna digolongkan menjadi; zat warna trifenilmetana, thiazine, azin, azo, dan nitro. Metil hijau termasuk golongan zat warna trifenilmetana yang digunakan secara intensif di bidang tekstil sebagai pewarna nilon, wol, sutra, dan kapas [3].

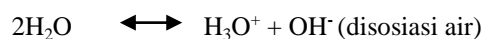
Metil hijau memiliki rumus molekul C₂₇H₃₅Cl₂N₃. Termasuk ke dalam kelompok pewarna pelarut atau kationik. Larut dalam air menghasilkan kation berwarna. Merupakan salah satu polutan organik yang paling umum dijumpai di perairan, secara luas digunakan dalam industri tekstil untuk mewarnai nilon, wol, kapas, dan sutra, dipakai juga di beberapa industri minyak, lemak, lilin, dan plastik. Senyawa

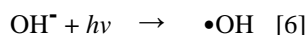
ini bersifat karsinogenik dan toksik serta sulit di degradasi secara alami di perairan [4].



Gambar 1. Struktur kimia molekul Metil hijau

Beberapa metode telah digunakan dalam pengolahan limbah zat warna sebelumnya, seperti metode ozonisasi, osmosis, katalitik, filtrasi, adsorpsi, koagulasi dan lainnya. Metode tersebut memiliki kekurangannya masing-masing, dan dinilai kurang efektif dalam pengolahan limbah zat warna. Dikembangkanlah metode pengolahan baru yang lebih efisien yaitu metode fotolisis. Bagian dari metode Proses oksidasi lanjutan (AOPs). Reaksi pada fotolisis menghasilkan suatu radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$) sifatnya peka terhadap oksidan kimia dan radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$) merusak struktur dari polutan organik yang terkandung [5]. Reaksi pada proses fotolisis digambarkan :





Katalis yang dipakai adalah Zink Oksida (ZnO) dengan band gap 3,37 eV dalam suhu kamar berbentuk bubuk berwarna putih, dalam keadaan panas berwarna kuning, rasanya pahit dan tidak berbau. Katalis semikonduktor ini umum digunakan dalam fotokatalis karena efisiensi fotokatalitik pada sinar UV yang cukup tinggi [7]. Supaya aktivitas fotokatalitik dari ZnO ini dapat bekerja secara optimum, salah satu langkah yang dilakukan yaitu pengurangan energi band gap dengan ditambahkan semikonduktor lain yang memiliki band gap yang lebih kecil seperti TiO₂ dengan band gap 3,2 eV [7].

Dalam beberapa penelitian sebelumnya, dopan TiO₂ yang diberikan ke ZnO terbukti mampu meningkatkan efisiensi degradasi terhadap suatu zat warna. Pada pengaplikasian katalis ZnO-TiO₂ dalam mendegradasi zat warna metil violet mampu meningkatkan efisiensi degradasi sampai 99,28% [8].

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk menentukan waktu optimum degradasi dan menentukan persentase dopan TiO₂ optimum.

II. METODE PENELITIAN

A. Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain : Spektrofotometer UV-Vis Agilent 8543, furnace, oven, magnetic stirrer, sonikasi Shunsine Csp 889, alat fotoreaktor berupa box dengan 4 buah lampu UV daya 8 watt, 10 watt, 15 watt, dan 20 watt merk Germicidal yamano panjang gelombang 254 nm, dan neraca analitik. Peralatan standar seperti: gelas kimia, erlenmeyer, labu ukur, gelas ukur, dan spatula.

B. Bahan

Bahan yang digunakan : zat warna Metil hijau dari Wako Purechemical, katalis ZnO merk BDH laboratorium reagents England, TiO₂ degussa P25, aquades dan methanol p.a Merck Emsure.

C. Prosedur Penelitian

1. Preparasi katalis ZnO-TiO₂

Katalis ZnO ditimbang sebanyak 0,97 gram dan 0,03 gram katalis TiO₂ dilarutkan dengan metanol p.a 100 ml, kemudian dilakukan stirrer dengan waktu 60 menit, dilakukan sonikasi selama 30 menit supaya larutan homogen. Selanjutnya katalis dipanaskan dengan oven selama 60 menit di suhu 110 °C, kemudian dilakukan kalsinasi selama 120 menit agar semua pelarut yang terkandung menguap keseluruhan. Didapatkan bubuk katalis ZnO-TiO₂ 3%. Melakukan prosedur yang sama untuk mendapatkan katalis ZnO-TiO₂ 5%, ZnO-TiO₂ 10% [8].

2. Pembuatan larutan zat warna metil hijau.

Model limbah larutan zat warna metil hijau didapat dengan cara sebanyak 0,2 gram serbuk Metil hijau dilarutkan dalam 1000 mL aquades sehingga didapatkan larutan induk Metil hijau konsentrasi 200 ppm. Kemudian 50 ml dari larutan induk dipipet dan diencerkan dengan

aquades hingga tanda batas 1000 mL diperoleh larutan Metil hijau konsentrasi 10 ppm.

3. Menentukan λmaks Metil hijau dengan Spektrofotometer UV-VIS.

Sebelum melakukan degradasi, sampel zat warna Metil hijau diukur panjang gelombang maksimum (λmaks) pada rentang panjang gelombang 400-800 nm menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Setelah itu larutan zat warna didegradasi dan diukur absorbansinya dengan menggunakan panjang gelombang tersebut.

4. Degradasi larutan Metil hijau dengan variasi waktu radiasi secara fotolisis.

Dipipet 80 mL larutan zat warna 10 ppm dimasukkan dalam gelas beaker 100 mL, lalu ditambahkan 0,1 gram katalis ZnO, ditempatkan kedalam reaktor fotolisis dengan daya lampu 15 watt selama 30 menit. Sehingga didapatkan waktu optimum radiasi. Hal yang sama dilakukan dengan waktu radiasi 60, 90, 120, dan 150 menit. Kemudian mengukur absorbansi pada masing-masing waktu radiasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis untuk mendapatkan %D dari larutan zat warna metil hijau.

5. Degradasi larutan Metil hijau dengan variasi konsentrasi dopan TiO₂ pada katalis ZnO secara Fotolisis.

Dipipet 80 mL larutan zat warna 10 ppm dimasukkan kedalam gelas beaker 100 mL, lalu ditambahkan 0,1 gram katalis ZnO-TiO₂ 3%. Ditempatkan kedalam reaktor fotolisis dengan daya lampu 15 watt dengan waktu optimum radiasi yang telah didapatkan. Hal yang sama dilakukan dengan variasi konsentrasi dopan TiO₂ 5% dan 10%. Kemudian mengukur absorbansi pada masing-masing variasi konsentrasi dopan TiO₂ menggunakan spektrofotometer UV-Vis untuk mendapatkan %D dari larutan zat warna metil hijau.

Persentase degradasi (%D) dari larutan zat warna metil hijau dihitung dengan persamaan:

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

Dimana: A₀ = absorbansi mula-mula, A_t = absorbansi pada waktu t [9].

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

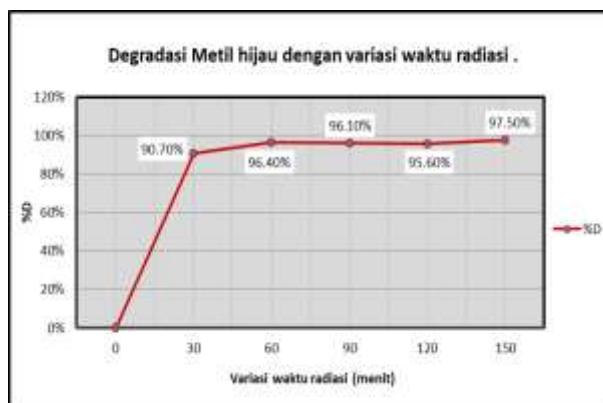
A. Degradasi metil hijau dengan variasi waktu radiasi secara fotolisis.

Faktor penting yang mempengaruhi persentase degradasi salah satunya adalah waktu radiasi. Proses degradasi zat warna menggunakan reaktor fotolisis berupa sebuah alat berbentuk kotak dengan 4 buah lampu UV didalamnya dengan masing-masing daya 8, 10, 15, dan 20 watt. Dipakai lampu dengan tegangan 15 watt. Larutan zat warna Metil hijau dengan konsentrasi 10 ppm yang ditambahkan katalis ZnO sebanyak 0,1 gram didegradasi dengan reaktor fotolisis. Di degradasi dengan

lama variasi waktu radiasi 30, 60, 90, 120, dan 150 menit. Pengukuran absorbansi setelah didegradasi menggunakan spektrofotometer UV-Vis dengan menggunakan panjang gelombang maksimum λ_{maks} dari Metil hijau 640 nm.

Setelah larutan selesai didegradasi dengan variasi waktu, dilakukan pengukuran absorbansi masing-masing, untuk mendapatkan nilai persentase degradasi. Berdasarkan data absorbansi metil hijau yang diperoleh semakin menurun sehingga persentase degradasi meningkat.

Berikut adalah kurva hasil degradasi metil hijau dengan variasi waktu radiasi secara fotolisis.



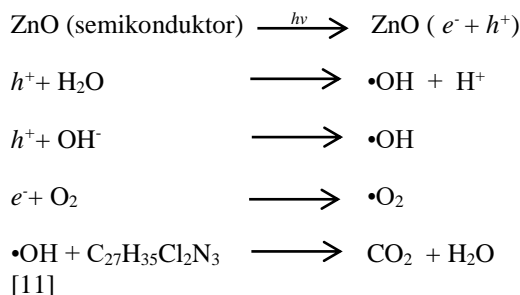
Gambar 2. Grafik pengaruh variasi waktu radiasi terhadap degradasi Metil hijau menggunakan katalis ZnO secara fotolisis.

Waktu optimum degradasi didapatkan ketika persentase degradasi paling tinggi karena pada waktu tersebutlah metil hijau banyak didegradasi. Dari grafik dapat kita lihat, persentase tertinggi yaitu pada waktu radiasi 150 menit dengan persentase degradasi 97,5 %. Sedangkan persentase degradasi terendah pada waktu radiasi 30 menit dengan persentase degradasi 90,7%. Semakin lama waktu radiasi fotolisis yang diberikan, semakin tinggi persentase degradasi yang didapatkan karena banyaknya radikal hidroksil yang terbentuk dari proses fotolisis[10]

Pada proses fotolisis $\bullet\text{OH}$ yang terbentuk relatif banyak karena proses radiasi dari sinar UV yang nantinya ada eksitasi elektron dari pita valensi menuju pita konduksi. Radikal hidroksil $\bullet\text{OH}$ ini adalah suatu radikal bebas yang tidak memiliki pasangan elektron yang sangat reaktif terhadap senyawa organik untuk berikatan.

Tingginya persentase degradasi metil hijau yang menandakan terjadinya kontak antara molekul zat warna dengan katalis ZnO yang nantinya ada eksitasi elektron dimana h^+ bereaksi dengan air membentuk radikal OH dan H^+ . Hasil akhir dari proses pendegradasian secara fotolisis ini adalah CO_2 dan H_2O . Adanya penurunan persentase degradasi disebabkan karena adanya senyawa intermediet yang terbentuk yang sifatnya tidak stabil dan ikut terukur dalam pengukuran absorbansi dengan spektrofotometer UV-Vis.

Mekanisme reaksi degradasi secara fotolisis digambarkan sebagai berikut :



Jadi, dapat disimpulkan waktu optimum degradasi secara fotolisis didapatkan pada variasi waktu radiasi 150 menit dengan persentase deგრadasi 97,5%.

B. Degradasi metil hijau dengan variasi konsentrasi dopan TiO_2 secara fotolisis.

Upaya untuk meningkatkan aktivitas fotokatalitik dari katalis semikonduktor ZnO yaitu dengan menambahkan semikonduktor lain yang memiliki band lebih kecil dari ZnO seperti TiO_2 dengan band gap 3,2 eV [3]. Pada variasi konsentrasi dopan TiO_2 ini didegradasi secara fotolisis dengan waktu optimum yang didapatkan sebelumnya yaitu pada waktu radiasi 150 menit. Variasi konsentrasi dopan TiO_2 yang digunakan yaitu 3%, 5%, dan 10% yang nantinya akan dilihat pengaruh penambahan dopan terhadap degradasi metil hijau.

Dari grafik hasil, dapat kita lihat bahwa degradasi tertinggi yaitu pada variasi konsentrasi dopan TiO_2 10% dengan persentase degradasi 95%. Sedangkan yang paling rendah pada variasi 5% dengan persentase degradasi 86,9%. Degradasi dengan penambahan dopan lebih lanjut pada variasi 15% sampai 20% cenderung menurun.

Dari penelitian sebelumnya[8], penambahan dopan TiO_2 dengan konsentrasi tinggi tidak meningkatkan persentase degradasi dari metil hijau karena nantinya zat warna akan banyak terserap pada permukaan katalis sehingga persentase degradasinya menurun. Maka dari itu perlu dicari penambahan dopan optimum untuk hasil degradasi juga nantinya efektif. Hasil yang didapatkan dapat dilihat pada grafik dibawah :



Gambar 3. Grafik pengaruh variasi konsentrasi dopan TiO_2 terhadap degradasi Metil hijau secara fotolisis..

Penurunan persentase degradasi pada variasi dopan TiO₂ 5% karena adanya pengurangan daya absorpsi dari katalis terhadap zat warna sehingga terjadi penggumpalan di sisi aktif dari katalis yang nantinya terjadi rekombinasi elektron dan hole yang menghambat pembentukan radikal hidroksil[12].

Jadi dapat disimpulkan bahwa, penambahan konsentrasi dopan TiO₂ optimum yaitu pada variasi dopan TiO₂ 10% dengan persentase degradasi paling tinggi yaitu 95%.

IV. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, didapatkan kesimpulan sebagai berikut:

- 1). Waktu optimum degradasi zat warna Metil hijau dengan katalis ZnO secara fotolisis yaitu pada variasi waktu radiasi 150 menit dengan persentase degradasi 97,5%.
- 2). Pada variasi dopan TiO₂ optimum dalam degradasi zat warna metil hijau secara fotolisis didapatkan pada konsentrasi katalis ZnO-TiO₂ 10% dengan persentase degradasi 95%.

UCAPAN TERIMA KASIH

Atas selesai terlaksananya penelitian ini, penulis mengucapkan ribuan terima kasih kepada staf akademik dan non-akademik di Departemen Kimia, FMIPA Universitas Negeri Padang dan berbagai pihak yang telah berkontribusi dalam kelancaran penelitian yang dilakukan ini.

REFERENSI

- [1] D. E. Chandra, N. Hindryawati, and S. Koesnarpadi, "Degradasi Metilen Biru Dengan Metode Fotokatalitik Berdasarkan Variasi Berat Katalis Zeolit-Wo₃," *Pros. Semin. Kim.*, no. Seminar Nasional Kimia 2019, pp. 127–130, 2019.
- [2] T. E. Agustina and M. Amir, "Pengaruh temperatur dan waktu pada pengolahan pewarna sintetis procion menggunakan reagen fenton," vol. 18, no. 3, pp. 54–61.
- [3] N. A. dan H. S. Hardeli, Afrianti Ramadhani, Desy Kurniawati, "Degradasi Methyl Violet dan Methylene Blue Oleh Fotokatalis TIO₂," *J. EKSAKTA*, vol. 1, pp. 107–114, 2014.
- [4] A. Nezamzadeh-Ejhih and Z. Shams-Ghahfarokhi, "Photodegradation of methyl green by nickel-dimethylglyoxime/ZSM-5 zeolite as a heterogeneous catalyst," *J. Chem.*, vol. 2013, 2013, doi: 10.1155/2013/104093.
- [5] A. N. Rao, B. Sivasankar, and V. Sadasivam, "Kinetic studies on the photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 in the presence of ZnO catalyst," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 306, no. 1–2, pp. 77–81, 2009, doi: 10.1016/j.molcata.2009.02.028.
- [6] C. G. Joseph, "Sonolysis, Photolysis And Sequential Sonophotolysis For The Degradation Of 2, 4, 6-Trichlorophenol: The Effect Of Solution Concentration 1. Introduction Sonophotochemistry provides an interesting opportunity and an alternative method for treating was," pp. 1–28, 2015.
- [7] H. Sanjaya, "Degradasi Metil Violet Menggunakan Katalis Zno-Tio2 Secara Fotosonolisis," *Eksakta Berk. Ilm. Bid. MIPA*, vol. 19, no. 1, pp. 91–99, 2018, doi: 10.24036/eksakta/vol19-iss1/131.
- [8] H. Sanjaya and B. Harnum, "Degradasi Methyl Violet Secara Fotolisis Dan Sonolisis Dengan Katalis Tio₂/Sio₂," *Chem. J. State Univ. Padang*, vol. 2, no. 2, pp. 40–45, 2013.
- [9] Kusuma Sherly, Sanjaya Hary; Rida pinta; "Degradasi Methylene Blue Menggunakan Katalis Zno-Peg Dengan Metode Fotosonolisis," vol. 18, no. 2, 2017.
- [10] S. Safni, S. Fardila, M. Maizatrisna, and Z. Zulfarman, "Degradasi Zat Warna Metanil Yellow Secara Sonolisis Dan Fotolisis Dengan Penambahan Tio₂-Anatase," *J. Sains dan Teknol. Farm.*, pp. 47–51, 2008.
- [11] D. Lestari S, "Preparasi Nanokomposit Zno/Tio₂ Dengan Sonokimia Serta Uji Aktivitasnya Untuk Fotodegradasi Fenol," *Indones. J. Chem. Sci.*, vol. 1, no. 1, 2012
- [12] E. Wahyu and P. Dini, "Degradasi metilen blue menggunakan fotokatalis ZnO-zeolit," *Chem. Prog.*, vol. 7, no. 1, pp. 29–33, 2014, doi: <https://doi.org/10.35799/cp.7.1.2014.4852>.