

# Penentuan Kondisi Optimum Proses Degradasi Zat Warna *Methylene Blue* Pada Reaktor Fotokatalitik TiO<sub>2</sub> – PEG

Rezki Pratama<sup>1</sup>, Hardeli<sup>2</sup>, Yerimadesi<sup>3</sup>

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,  
Universitas Negeri Padang, Padang – Sumatera Barat, Indonesia

<sup>1</sup>rezki\_pratama@rocketmail.com, <sup>2</sup>hardelil@yahoo.com, <sup>3</sup>yerimadesi\_74@yahoo.com

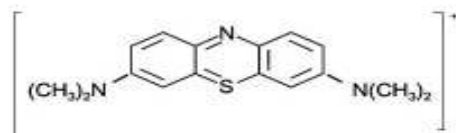
**Abstrak**—*Methylene Blue* merupakan zat warna dasar yang penting dalam proses pewarnaan kulit, kain mori, dan kain katun. Pembuangan zat warna ini ke lingkungan perairan menjadi ancaman serius bagi organism akuatik di dalamnya. Proses fotokatalitik dengan semikonduktor TiO<sub>2</sub> merupakan teknologi yang potensial dalam memineralsasi zat-zat berbahaya yang sulit dibiodegradasi. Penelitian ini bertujuan menentukan jumlah kolom gelas dan lama penyinaran optimum reaktor fotokatalitik guna mendegradasi zat warna *Methylene Blue* 5 ppm. Dalam penelitian ini, digunakan TiO<sub>2</sub> Degussa P 25 dengan penambahan zat aditif PEG guna memperbaiki sifat-sifat katalis. Penelitian ini menggunakan dua variabel yaitu variabel pertama adalah lama penyinaran, dengan 7 variasi waktu. Variabel kedua adalah jumlah kolom gelas dengan 6 variasi kolom gelas. Setelah dilakukan proses degradasi, absorbansi *Methylene Blue* diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis dan produk degradasi yang terbentuk pada kondisi optimum diidentifikasi menggunakan GC-MS. Dari hasil penelitian didapatkan kondisi optimum reaktor fotokatalitik yaitu pada jumlah kolom gelas 10 buah dan lama penyinaran selama 6 jam. Pada kondisi ini diperoleh persentase degradasi sebesar 79,49 %. Hasil karakterisasi dengan XRD menunjukkan TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 merupakan campuran *anatase* dan *rutile* dengan ukuran Kristal sebesar 20,571558 nm. Identifikasi dengan GC-MS menunjukkan banyak puncak yang saling tumpang tindih yang menandakan *Methylene Blue* telah mengalami degradasi.

**Kata Kunci**—TiO<sub>2</sub>, fotokatalitik, PEG, degradasi, *Methylene Blue*, jumlah kolom gelas, lama penyinaran.

## I. PENDAHULUAN

Zat warna (*dyes*) adalah bahan yang tidak lepas dari proses industri. Hampir 9000 zat warna yang telah ada didaftar indeks. Permintaan terhadap zat warna tersebut banyak berasal dari industri tekstil, kertas, kosmetik, plastik, makanan dan rokok<sup>[10]</sup>. Salah satu zat warna yang dipakai adalah *Methylene Blue* (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>SCl). Penggunaan *Methylene Blue* dapat menimbulkan beberapa efek, seperti iritasi saluran pencernaan jika tertelan, menimbulkan sianosis jika terhirup, dan iritasi pada kulit jika tersentuh oleh kulit<sup>[3]</sup>.

Salah satu cara yang dapat digunakan untuk menangani zat warna adalah penggunaan semikonduktor TiO<sub>2</sub>. Semikonduktor TiO<sub>2</sub> digunakan secara luas sebagai fotokatalis karena bersifat inert secara kimia dan biologi, nontoksik dan murah. TiO<sub>2</sub> biasanya digunakan dalam bentuk lapisan tipis yang diimmobilisasi pada material pendukung. Material pendukung yang digunakan adalah bahan yang terbuat dari kaca<sup>[4]</sup>.



Gambar 1. Struktur *Methylene Blue*<sup>[6]</sup>

Pada proses fotokatalitik, ketika semikonduktor TiO<sub>2</sub> mengadsorpsi sinar UV ( $\leq \lambda 380\text{nm}$ ) yang mempunyai energi

sama atau lebih besar dari energi celah pitanya (3 – 3,2 eV) maka akan terjadi pemisahan muatan atau fotoeksitasi dalam molekul TiO<sub>2</sub>. Elektron (e<sup>-</sup>) akan tereksitasi ke pita konduksi meninggalkan lubang positif (h<sup>+</sup>) pada pita valensi. Lubang positif yang terbentuk berinteraksi dengan air atau ion OH<sup>-</sup> menghasilkan radikal hidroksil (•OH). Radikal hidroksil ini merupakan spesies yang sangat reaktif menyerang molekul-molekul organik dan dapat mendegradasinya menjadi CO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O dan ion-ion halida jika molekul organik mengandung halogen. Sifat ini menyebabkan terdegradasinya bakteri patogen di dalam air, misalnya air minum<sup>[5]</sup>.

Aktifitas fotokatalis dapat ditingkatkan melalui proses doping ion *dopant*. Aktifitas fotokatalis dari titania berkaitan dengan struktur dan ukuran nano partikel dari titania. Penambahan doping ion *dopant* akan mempengaruhi karakter dari titanium dioksida, dimana akan mempengaruhi efektifitas sistim fotokatalisnya. Doping dengan penambahan ion *dopant* transisi dapat merangsang dalam pembentukan radikal hidroksil (OH•)<sup>[8]</sup>. Beberapa usaha dilakukan untuk meningkatkan efisiensi fotokatalis. Dari hasil penelitian<sup>[1]</sup>, penambahan PEG dalam jumlah yang tepat dapat memperkecil ukuran partikel TiO<sub>2</sub> dan memperbesar luas permukaan spesifik sehingga meningkatkan aktivitas fotokatalis.

Degradasi *Methylene Blue* dengan reaktor fotokatalitik TiO<sub>2</sub> dipengaruhi oleh lama penyinaran, semakin lama penyinaran maka waktu kontak antara foton dengan

fotokatalis  $\text{TiO}_2$  semakin lama sehingga radikal hidroksil (OH) yang terbentuk pada permukaan katalis  $\text{TiO}_2$  semakin banyak. Semakin lama penyinaran waktu kontak antara radikal hidroksil (OH) dengan *Methylene Blue* akan semakin lama, hal ini akan meningkatkan efektivitas proses fotodegradasi dari *Methylene Blue*. Selain lama penyinaran, degradasi *Methylene Blue* dengan reaktor fotokatalitik  $\text{TiO}_2$  juga dipengaruhi oleh jumlah kolom gelas yang digunakan, dimana jumlah kolom gelas mempengaruhi banyaknya *Methylene Blue* yang kontak dengan fotokatalis  $\text{TiO}_2$  yang menyebabkan semakin banyak *Methylene Blue* yang kontak dengan  $\text{TiO}_2$  maka proses degradasi akan meningkat<sup>[2]</sup>.

## II. METODE PENELITIAN

### A. Alat dan Bahan yang digunakan

Alat: Reaktor yang dirangkai dari material besi, kolom gelas, reservoir berkapasitas 10 liter, pompa air, selang karet, *magnetic stirrer*, *stirrer plate* yang dilengkapi *hote plate*, oven, peralatan gelas, neraca analitik, Spektrofotometer UV-Vis, GC-MS QP 2010 Plus Shimadzu, XRD.

Bahan:  $\text{TiO}_2$  yang digunakan adalah jenis  $\text{TiO}_2$  Degussa P-25, metanol p.a, Zat warna *Methylene Blue*, larutan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , aquades, PEG (BM 2000).

### B. Prosedur Penelitian

#### 1) Pembuatan Lapisan Immobilisasi $\text{TiO}_2$ -PEG Pada Dinding Kolom Gelas

##### a. Pembersihan kolom gelas

Kolom gelas yang berukuran 60 cm dicuci dengan aquades, kemudian di rendam dalam larutan asam kromat (1 gram  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  / 50ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat). Kolom gelas dicuci lagi dengan aquades, ditiriskan dan dikeringkan dalam oven.

##### b. Pembuatan sol $\text{TiO}_2$ -PEG

Dibuat larutan  $\text{TiO}_2$  dengan mencampurkan 0,1 gram  $\text{TiO}_2$  dalam methanol p.a sebanyak 100 mL lalu distirer selama 8 jam pada suhu  $64^\circ\text{C}$  agar terbentuk sol yang homogen. Kemudian ditambahkan PEG sebanyak 15% berat  $\text{TiO}_2$ .

##### c. Immobilisasi katalis $\text{TiO}_2$ -PEG

Sebelum diimmobilisasi dengan  $\text{TiO}_2$  - PEG, kolom gelas ditimbang terlebih dahulu. Lapisan sol  $\text{TiO}_2$  - PEG diimmobilisasikan pada dinding kolom gelas dibuat dengan cara mengisi sol ke dalam masing-masing kolom gelas dan didiamkan, selanjutnya dikosongkan dan dipanaskan dalam oven.

#### 2) Pembuatan Reaktor Fotokatalitik

Reaktor dibuat dengan cara menyusun seri kolom gelas yang telah dilapisi  $\text{TiO}_2$ -PEG dengan jumlah pelapisan optimum dengan menggunakan selang karet transparan dan disusun sebanyak jumlah kolom gelas dengan variasi 2, 4, 6, 8, 10 dan 12 buah. Susunan kolom gelas ini dihubungkan dengan reservoir berkapasitas 10 L yang dilengkapi pompa

sirkulasi. Susunan kolom gelas ini diletakkan diluar ruangan agar terkena cahaya matahari.

#### 3) Pembuatan Larutan Sampel Zat Warna *Methylene Blue*

Untuk mendapatkan larutan 500 ppm, larutan sample dibuat dengan melarutkan serbuk *Methylene Blue* sebanyak 0,5 gram dalam aquades sampai tanda batas 1000 mL. Larutan ini disebut larutan induk. 100 mL larutan induk dipipet dan diencerkan dengan aquades hingga tanda batas yaitu 10 L.

#### 4) Proses Degradasi *Methylene Blue* pada Reaktor Fotokatalitik

Degradasi *Methylene Blue* dalam air dilakukan dengan membuat larutan sebanyak 10 liter dengan konsentrasi 5 ppm lalu ditempatkan dalam reservoir dan disirkulasi melalui unit reaktor selama 1, 2, 3, 4, 5, 6 dan 7 jam. Reaktor dilapisi dengan aluminium foil untuk mengoptimalkan kontak antara sinar UV dengan fotokatalis. Larutan hasil degradasi diambil sebanyak 10 mL lalu dianalisa dengan spektrofotometer UV-Vis. Proses degradasi ini dilakukan dengan meletakkan reaktor di luar ruangan agar bisa di sinari cahaya matahari.

#### 5) Karakterisasi Hasil Immobilisasi $\text{TiO}_2$

Struktur Kristal diukur dengan alat XRD. Katalis serbuk dibuat dengan metode sol-gel tetapi tidak dilapiskan pada kolom gelas melainkan dikeringkan hingga menjadi serbuk. Campuran katalis dibuat sama seperti pada pembuatan katalis film, lalu distirer pada suhu  $75^\circ\text{C}$  hingga mulai membentuk pasta. Pasta lalu dikeringkan pada oven selama 2 jam pada suhu  $120^\circ\text{C}$ . Setelah kering padatan digerus hingga menjadi serbuk lalu dimasukkan ke dalam furnace dan dikalsinasi pada suhu  $450^\circ\text{C}$  secara bertahap.

#### 6) Identifikasi Dengan GC-MS

Larutan *Methylene Blue* sebanyak 10 L disirkulasi pada reaktor fotokatalitik  $\text{TiO}_2$  - PEG dan disinari dengan sinar UV dari cahaya matahari selama 1, 2, 3, 4, 5, 6 dan 7 jam dengan variasi jumlah kolom gelas 2, 4, 6, 8, 10 dan 12 buah. Identifikasi dengan GC-MS dilakukan dengan menggunakan alat GC-MS QP 2010 Plus Shimadzu. Identifikasi dilakukan terhadap larutan *Methylene Blue* yang telah didegradasi dengan reaktor fotokatalitik pada kondisi optimum. Kemudian larutan *Methylene Blue* tersebut diukur dengan GC-MS untuk mendapatkan komposisi suatu senyawa.

#### 7) Teknik Analisis Data

Data yang diperoleh berupa absorbansi larutan *Methylene Blue* yang diukur dengan alat spektrofotometer UV-Vis. Analisis data dilakukan dengan membandingkan konsentrasi sisa larutan uji sebelum dan sesudah didegradasi serta perbandingannya pada berbagai variasi jumlah kolom gelas dan lama penyinaran. Sedangkan produk yang terbentuk

setelah proses degradasi diidentifikasi dengan GC-MS. Untuk melihat pengaruh penambahan PEG terhadap fotokatalis dilakukan karakterisasi dengan XRD.

Persentase degradasi (D, %) dihitung dengan persamaan:

$$D = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

di mana,  $C_0$  adalah konsentrasi mula-mula dan  $C_t$  adalah konsentrasi pada waktu  $t$ .

### III. HASIL DAN PEMBAHASAN

#### A. Kondisi Operasi Reaksi Fotokatalisis

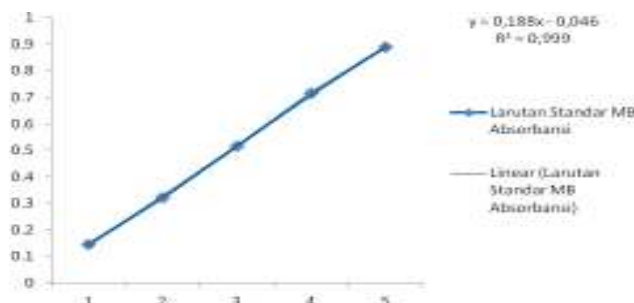
Reaksi fotokatalisis dilakukan pada proses degradasi *Methylene Blue*. Kondisi operasi proses reaksi yang diatur untuk mendapatkan hasil optimal diantaranya adalah konsentrasi awal *Methylene Blue*, jumlah pelapisan dan laju alir. Konsentrasi awal *Methylene Blue* yang didegradasi adalah sebesar 5 ppm. Hal ini berdasarkan penelitian terdahulu yang menggunakan konsentrasi awal *Methylene Blue* sebesar 12 ppm (Madhu, 2009). Akan tetapi, setelah dilakukan pengukuran dengan spektrofotometer UV-VIS, larutan uji dengan konsentrasi awal 12 ppm menghasilkan nilai absorbansi di atas 1 sehingga digunakan konsentrasi awal 5 ppm untuk menghindari *noise* pada alat. Rentang waktu yang dipilih untuk proses fotokatalisis adalah pukul 08.00-15.00.



Gambar 2. Reaktor Fotokatalitik

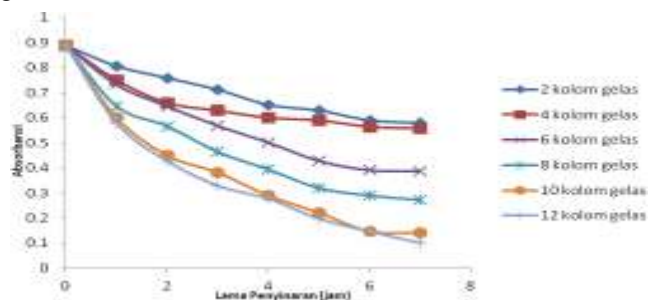
#### B. Pengukuran Dengan Spektrofotometer UV-Vis

Penentuan kondisi optimum pada reaktor fotokatalitik  $TiO_2$ -PEG dilakukan dengan cara melihat absorbansi dari *Methylene Blue* sebagai contoh polutan organik. Absorbansi *Methylene Blue* di ukur dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 400–800 nm. Sebelum digunakan sebagai sampel, *Methylene Blue* diukur terlebih dahulu absorbansinya untuk membuat kurva standar, data hasil pengukuran larutan standar *Methylene Blue* dapat dilihat grafik nya pada Gambar 3.



Gambar 3. Grafik larutan standar *Methylene Blue*

Pada Gambar 3, dapat dilihat bahwa absorbansi *Methylene Blue* mengalami peningkatan seiring dengan bertambahnya konsentrasi dari *Methylene Blue* tersebut. Persamaan yang didapat dari kurva standar di atas digunakan untuk mencari nilai konsentrasi sisa dari *Methylene Blue*. *Methylene Blue* yang telah didegradasi dengan fotokatalitik  $TiO_2$  diukur absorbansinya dengan menggunakan Spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 664 nm<sup>[7]</sup>. Berikut adalah grafik yang didapat dari hasil pengukuran absorbansi *Methylene Blue* pada setiap variasi lama penyinaran dan variasi jumlah kolom gelas.



Gambar 4. Grafik hubungan lama penyinaran dengan absorbansi pada setiap variasi jumlah kolom gelas

Dari Gambar 4 dapat dilihat bahwa absorbansi dari *Methylene Blue* cenderung menurun pada setiap variasi lama penyinaran dan variasi jumlah kolom gelas. Nilai absorbansi *Methylene Blue* yang didapat pada Gambar 4 digunakan untuk mencari nilai konsentrasi sisa dari *Methylene Blue* dengan menggunakan persamaan yang didapat dari grafik larutan standar. Data konsentrasi sisa dari *Methylene Blue* dapat dilihat pada Tabel 1. Untuk contoh perhitungan, ketika digunakan reaktor dengan jumlah kolom gelas 10 buah dan lama penyinaran selama 1 jam didapatkan nilai absorbansinya sebesar 0,59979, dari nilai absorbansi ini diperoleh konsentrasi sisa dari *Methylene Blue* sebesar 3,43505 ppm dengan perhitungan sebagai berikut :

Perhitungan konsentrasi sisa *Methylene Blue*,

$$Y = 0,188 X - 0,046$$

$$0,59979 = 0,188 X - 0,046$$

$$X = \frac{(0,59979 + 0,046)}{0,188} = 3,43505 \text{ ppm}$$

Tabel 1

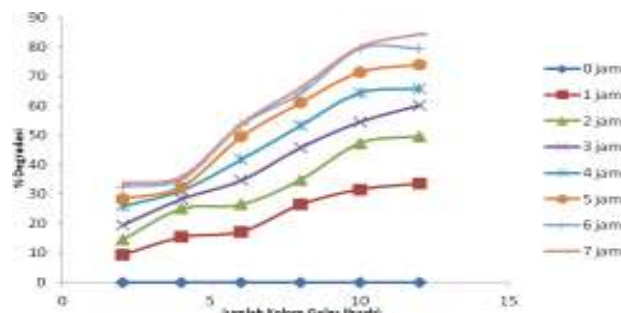
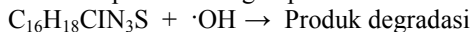
Konsentrasi sisa *Methylene Blue* pada setiap variasi jumlah kolom gelas dan variasi lama penyinaran

Jam	Konsentrasi sisa ( ppm )					
	2	4	6	8	10	12
0	5,0000	5,0000	5,0000	5,0000	5,0000	5,0000
1	4,5312	4,2295	4,1401	3,6805	3,4350	3,3270
2	4,2779	3,7508	3,6805	3,2578	2,6344	2,5176
3	4,0287	3,5859	3,2687	2,7115	2,2739	1,9929
4	3,7056	3,4350	2,9121	2,3365	1,7842	1,7150
5	3,5859	3,3780	2,5241	1,9435	1,4234	1,2927
6	3,3780	3,2426	2,3276	1,7842	1,0256	1,0186
7	3,3181	3,2061	2,3067	1,6895	0,996	0,7793

Pada tabel 1, didapatkan konsentrasi sisa dari *Methylene Blue* yang paling kecil adalah 0,7793 ppm. Nilai konsentrasi sisa ini dapat digunakan untuk menghitung persen degradasi dari *Methylene Blue* pada setiap variasi lama penyinaran dan variasi jumlah kolom gelas.

1) Pengaruh Lama Penyinaran

Pengaruh lama penyinaran terhadap persentase degradasi ditunjukkan oleh grafik pada Gambar 5. Pada grafik, persentase degradasi terlihat semakin meningkat seiring dengan bertambahnya lama penyinaran. Hal ini dikarenakan semakin lama penyinaran maka semakin lama pula waktu kontak antara foton dengan katalis sehingga semakin banyak elektron dan *hole* yang tergenerasi [7]. Akibatnya, radikal OH yang dihasilkan juga semakin banyak. Radikal OH ini kemudian menyerang molekul *Methylene Blue* dan mendegradasinya menjadi senyawa yang lebih sederhana secara bertahap sesuai dengan persamaan reaksi :

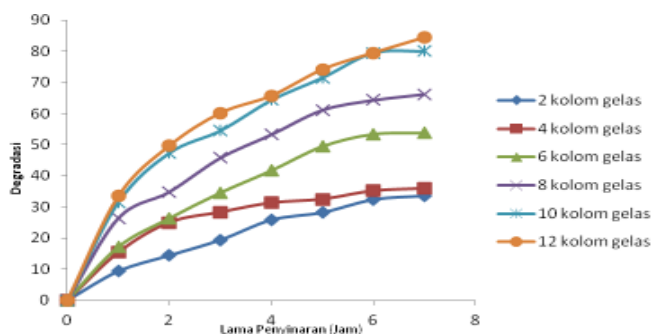


Gambar 5. Grafik Hubungan Jumlah Kolom Gelas terhadap Persentase Degradasi *Methylene Blue* pada Berbagai Variasi Lama Penyinaran

Persentase degradasi paling besar diperoleh pada lama penyinaran selama 7 jam pada setiap jumlah kolom gelas. Akan tetapi, pada jumlah kolom gelas 10 buah persentase degradasi tidak berubah secara signifikan antara jam ke-6 sampai jam ke-7. Hal ini diperkirakan karena telah banyak molekul *Methylene Blue* yang terdegradasi sehingga penambahan lama penyinaran tidak berpengaruh secara signifikan terhadap kenaikan persentase degradasi. Oleh karena itu, dapat disimpulkan bahwa lama penyinaran optimum adalah selama 6 jam.

2) Pengaruh Jumlah Kolom Gelas

Adanya pengaruh jumlah kolom gelas terhadap proses degradasi *Methylene Blue* terlihat dari perubahan konsentrasi larutan pada masing-masing variasi jumlah kolom gelas 2 buah, 4 buah, 6 buah, 8 buah, 10 buah dan 12 buah. Hubungan antara persentase degradasi terhadap lama penyinaran pada setiap variasi jumlah kolom gelas ditunjukkan oleh Gambar 6. Grafik pada Gambar 6 memperlihatkan bahwa persentase degradasi cenderung meningkat dari jumlah kolom gelas 2 buah sampai 12 buah. Kenaikan persentase degradasi sampai pada jumlah kolom gelas 12 buah menunjukkan jumlah kolom gelas mempengaruhi banyaknya *Methylene Blue* yang kontak dengan fotokatalis TiO<sub>2</sub> yang menyebabkan semakin banyak *Methylene Blue* yang kontak dengan TiO<sub>2</sub> maka proses degradasi akan meningkat [2].



Gambar 6. Grafik Hubungan Persentase Degradasi *Methylene Blue* terhadap Lama Penyinaran pada Berbagai Variasi Jumlah Kolom Gelas

Grafik pada Gambar 5 memperlihatkan bahwa pada jumlah kolom gelas 10 dan 12 buah, proses degradasi berlangsung paling baik. Persentase degradasi paling besar diperoleh pada lama penyinaran selama 7 jam pada setiap jumlah kolom gelas. Akan tetapi, pada keadaan tersebut banyak persentase degradasi tidak berubah secara signifikan antara jam ke-6 sampai jam ke-7. Hal ini diperkirakan karena telah banyak molekul *Methylene Blue* yang terdegradasi sebelumnya, sehingga tidak berpengaruh secara signifikan terhadap kenaikan persentase degradasi. Oleh karena itu, dapat disimpulkan bahwa jumlah kolom gelas optimum adalah sebanyak 10 buah. Dengan demikian pada jumlah kolom gelas 10, aktivitas film fotokatalis meningkat yang ditandai dengan besarnya persentase degradasi *Methylene Blue*, sehingga keadaan ini merupakan keadaan yang paling baik digunakan

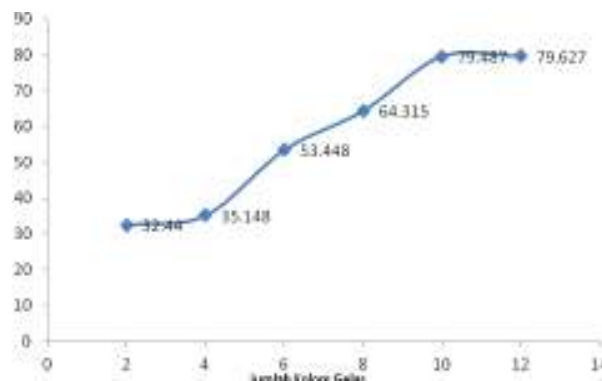
untuk mendegradasi *Methylene Blue*. Hal ini disebabkan oleh semakin banyak jumlah kolom gelas yang digunakan maka luas permukaan  $TiO_2$  yang kontak dengan *Methylene Blue* akan semakin besar, sehingga radikal hidroksil yang dihasilkan semakin banyak dan akan meningkatkan proses degradasi *Methylene Blue*. Akan tetapi jika jumlah kolom gelas dikurangi maka persen degradasi dari *Methylene Blue* akan turun kembali. Hal ini disebabkan oleh jumlah sirkulasi *Methylene Blue* ke dalam kolom gelas berkurang sehingga kontak antara *Methylene Blue* dengan katalis  $TiO_2$ -PEG juga akan berkurang, keadaan ini akan menyebabkan menurunnya proses degradasi *Methylene Blue*.

Dan didapatkan selisih persen degradasi *Methylene Blue* yang paling tinggi adalah 33,46% yaitu pada penyinaran selama 1 jam dengan jumlah kolom gelas 12 buah. Hal ini disebabkan oleh radikal hidroksil yang dihasilkan cukup banyak sehingga proses degradasi *Methylene Blue* akan meningkat. Apabila waktu penyinaran semakin lama maka selisih persen degradasi dari *Methylene Blue* akan berkurang, hal ini disebabkan oleh konsentrasi *Methylene Blue* di dalam larutan juga telah berkurang. Keadaan ini menandakan bahwa degradasi *Methylene Blue* yang paling besar terjadi pada saat konsentrasi *Methylene Blue* di dalam larutan masih tinggi. Kenaikan persentase degradasi yang sangat kecil pada jam ke-7 menandakan tidak terjadi perubahan konsentrasi *Methylene Blue* yang signifikan. Menurut hasil penelitian (Slamet, 2003), kenaikan persen degradasi yang kecil ini disebabkan oleh sedikitnya jumlah elektron yang mencapai permukaan katalis karena terjadi proses rekombinasi elektron-hole sesuai dengan persamaan reaksi :  $TiO_2 (e_{CB}^- + h_{VB}^+) \rightarrow TiO_2 + \text{panas}$ .

Hal ini dapat dipahami sebagai akibat sedikitnya konsentrasi *Methylene Blue* yang tersisa sehingga keterbatasan proses transfer massa pada reaktor fotokatalitik film membatasi interaksi molekul dengan situs aktif katalis maupun radikal OH.

### 3) Kondisi Optimum

Kondisi optimum merupakan suatu keadaan di mana reaktor fotokatalitik dapat bekerja secara efektif dan efisien. Dalam penelitian ini, keefektifan reaktor ditentukan oleh jumlah kolom gelas dan lama penyinaran. Berdasarkan pada pembahasan sebelumnya, lama penyinaran selama 6 jam dianggap merupakan kondisi reaktor yang paling efektif dan efisien dalam mendegradasi *Methylene Blue*. Hubungan antara jumlah kolom gelas terhadap persentase degradasi pada lama penyinaran 6 jam ditunjukkan oleh Gambar 7.



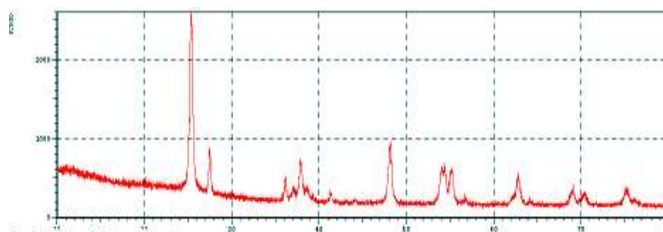
Gambar 7. Grafik Hubungan Jumlah Kolom Gelas terhadap Persentase Degradasi pada Lama Penyinaran 6 Jam

Grafik pada Gambar 7 memperlihatkan kenaikan persentase degradasi dari jumlah kolom gelas 2 buah sampai jumlah kolom gelas 12 buah. Berdasarkan grafik di atas diperoleh kondisi optimum yaitu pada jumlah kolom gelas 10 buah dengan persentase degradasi sebesar 79,487.

Berat  $TiO_2$ -PEG yang menempel setelah dilapisi pada kolom gelas dapat dihitung, dan data berat pelapisan sisa setelah dialiri dan didapatkan rata-rata pelapisan untuk 12 kolom gelas adalah sebesar 0,1798 gram, menandakan pelapisan  $TiO_2$ -PEG cukup tebal. Berat pelapisan  $TiO_2$ -PEG ditimbang kembali setelah dialiri dengan sampel *Methylene Blue* selama 7 jam, dengan berat pelapisan yang hilang rata-rata sebesar 0,0227. Ini menunjukkan kalau pelapisan  $TiO_2$ -PEG cukup kuat, dan baik dipergunakan untuk mendegradasi zat warna *Methylene Blue*.

### C. Karakterisasi dengan XRD Kristal $TiO_2$ - PEG

Sampel yang dikarakterisasi dengan XRD adalah pasta  $TiO_2$  - PEG yang telah dikalsinasi pada suhu  $450^\circ C$  yang kemudian digerus menjadi serbuk kembali. Hasil karakterisasi XRD berupa pola difraksi (difraktogram) yang terdiri dari puncak-puncak karakterisasi  $TiO_2$ , dapat dilihat pada Gambar 8.



Gambar 8. Pola XRD Sampel  $TiO_2$  - PEG

Puncak yang tajam pada Gambar 8 mengidentifikasi bahwa lapisan  $TiO_2$  Degussa P-25 terdiri dari Kristal anatase. Hal tersebut menunjukkan bahwa teknik kalsinasi yang digunakan pada larutan  $TiO_2$  Degussa P-25 memberikan Kristal anatase. Namun puncak-puncak yang diperoleh juga

dapat menginformasikan bentuk Kristal *rutile*. Bentuk Kristal TiO<sub>2</sub> dapat diketahui dengan membandingkan nilai 2θ atau d (A) hasil pengukuran dengan kartu interpretasi data *anatase* dan *rutile*.

Dari hasil pengukuran XRD, kristal yang diperoleh dari katalis TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 yang digunakan berupa campuran *anatase* dan *rutile*. Hal ini dapat dilihat dari puncak – puncak yang dihasilkan. Jika dibandingkan dengan kartu interpretasi, data dari hasil pengukuran TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 hampir sama.

Tabel 2

Nilai d (A) dari hasil pengukuran dan kartu interpretasi data kristal sintesis TiO<sub>2</sub>

Kartu interpretasi data d (A)		Pengukuran TiO <sub>2</sub> Degussa P-25 d (A)	
Rutile	Anatase	Puncak-puncak kelompok I	Puncak-puncak kelompok II
3.25	3.52	3,24380	3,51166
2.49	2.38	2,48401	2,37378
1.69	1.688	1,69789	1,68634

Pola difraktogram yang diperoleh juga dapat digunakan untuk menentukan ukuran kristal (crystallite size) TiO<sub>2</sub> berdasarkan nilai FWHM (full width at half-maximum) pada berbagai puncak dengan menggunakan persamaan Scherrer,

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Dengan D adalah ukuran kristal, λ = 0,154 nm adalah panjang gelombang sinar-X, β adalah nilai FWHM masing-masing puncak karakteristik, θ adalah sudut difraksi dan k ≈ 0,94 adalah sebuah konstanta. Hasil perhitungan masing-masing puncak diperoleh ukuran Kristal TiO<sub>2</sub> yaitu 20,571558 nm. Ukuran kristal ini termasuk kedalam kristal yang berukuran nanometer, karena ukuran kristalnya berkisar antara 0 – 100 nm. Kristal yang berukuran nanometer dapat meningkatkan aktivitas fotokatalis TiO<sub>2</sub>, ini disebabkan karena memiliki luas permukaan yang sangat besar sehingga mempunyai kemampuan yang tinggi untuk mendegradasi *Methylene Blue*.

D. Identifikasi dengan GC-MS

*Methylene Blue* merupakan salah satu zat warna *thiazine* yang memiliki rumus kimia C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>CIN<sub>3</sub>S. Identifikasi hasil degradasi dengan GC-MS dilakukan untuk mengkonfirmasi adanya produk degradasi *Methylene Blue* yang terbentuk setelah proses degradasi. Dari hasil identifikasi dengan GC-MS diperoleh bentuk kromatogram seperti ditunjukkan pada Gambar 9. Pada gambar terlihat banyak puncak yang saling tumpang tindih yang menandakan bahwa produk degradasi tidak terpisah dengan baik. Hal ini dikarenakan larutan uji yang telah mengalami proses fotokatalisis mengandung

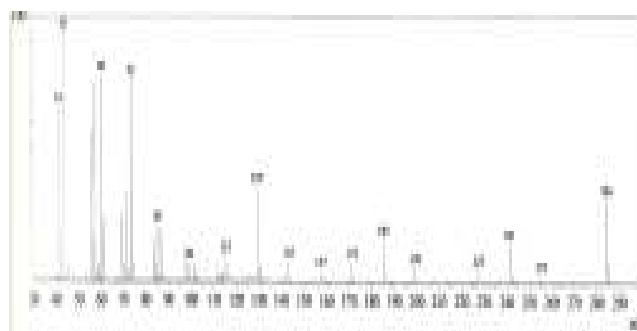
bermacam-macam produk degradasi sehingga sulit dilakukan pemisahan dengan GC.



Gambar 9. Kromatogram *Methylene Blue* Hasil Degradasi dengan menggunakan GC-MS

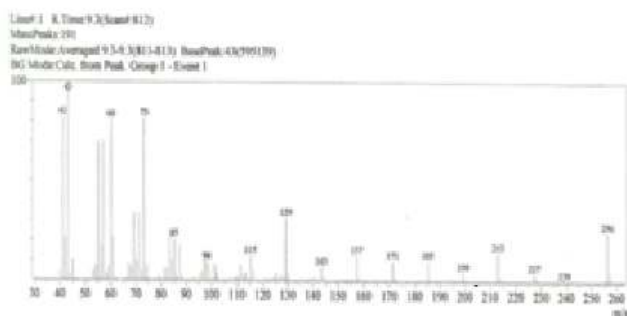
Berdasarkan hasil MS, puncak *Methylene Blue* murni yang terelusi pada waktu retensi (RT) 11,7 teridentifikasi merupakan senyawa dengan m/z sebesar 284 seperti ditunjukkan pada gambar 10. Kemudian, hasil MS puncak-puncak *Methylene Blue* hasil degradasi yang terelusi pada waktu retensi (RT) 9.255 teridentifikasi merupakan senyawa dengan m/z sebesar 256 seperti ditunjukkan pada Gambar 11.

Spektrum pada Gambar 4.17 memperlihatkan ion molekul dengan m/z = 256 terpecah menjadi ion fragmen dengan m/z = 239. Kehilangan massa molekul sebesar 17 diduga karena lepasnya radikal [NH<sub>3</sub>]<sup>•</sup>. Sementara itu, ion fragmen dengan m/z = 239 yang pecah menjadi ion fragmen dengan m/z = 227 kehilangan massa molekul sebesar 12 yang diduga karena lepasnya radikal [C]<sup>•</sup>. Kemudian menjadi fragmen-fragmen lain dengan m/z yang lebih kecil berturut-turut 213, 199, 185, 171, 157, 143, 129 dan 115. Setiap ion fragmen kehilangan massa molekul sebesar 14 yang diperkirakan akibat lepasnya [CH<sub>2</sub>]<sup>•</sup>. Ion kemudian terpecah dengan m/z = 98 kehilangan massa molekul sebesar 17 yang diduga karena lepasnya radikal [NH<sub>3</sub>]<sup>•</sup>. Kemudian terpecah menjadi fragmen lain dengan m/z = 85 kehilangan massa molekul sebesar 13 yang diperkirakan akibat lepasnya radikal [CH]<sup>•</sup>.



Gambar 10. Spektrum Massa *Methylene Blue* RT = 11,720 menit

## REFERENSI



Gambar 11. Spektrum Massa Produk Degradasi dengan RT = 9.255 menit

## IV. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan maka dapat diambil kesimpulan yaitu:

- Jumlah kolom gelas yang optimum untuk mendegradasi *Methylene Blue* adalah pada jumlah kolom gelas 10 buah.
- Semakin lama penyinaran maka hasil degradasi semakin baik. Akan tetapi, setelah mencapai waktu tertentu hasil degradasi cenderung konstan. Lama penyinaran yang optimum untuk mendegradasi zat warna *Methylene Blue* adalah selama 6 jam.

- [1] Chen, R.F., dan Zhang, C.X., 2008, *Preparation and Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Films on Silica Glass Substrate by Assembly Technique*. Journal of the Chinese Chemical Society, Vol.55, No.5, pp 1055-1061
- [2] Fujishima, A.Hashimoto, and T.Watanabe.*TiO<sub>2</sub> Photocatalysis Fundamentals and Applications*, BKC, Inc. Japan.1999.
- [3] Ida Ayu Gede Widihati, Ni Putu Diantariani, dan Yuliana Farhatun Nikmah. 2011.  *fotodegradasi Methylene Blue dengan sinar uv dan katalis Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Universitas udayana, Indonesia.
- [4] Kamat, P.V., *Photochemistry on Nonreactive and Reactive (Semiconductor) Surface Chem. Rev.*, 93. (1993). 267-300.
- [5] Linsebigler, A. L., Lu Guanguan and Yates Jr, J. T., *Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surface: Principles, Mechanisms, ang Selection Result*, Chem.Rev., 95, 735-758,1995,
- [6] Palupi, Endang. 2006. *Degradasi Methylene Blue dengan Metode Fotokatalisis dan Fotoelektrokatalisis Menggunakan Film TiO<sub>2</sub>*. FMIPA ITB: Bogor.
- [7] Raj, Lourdu A.,Pai Vasantha Kumar., Madhu. 2009. *Titanium Oxide (TiO<sub>2</sub>) assisted photocatalytic degradation of mrthylene blue*. Departement of Chemical Engineering, Kuvempu University, Shankaragatta-577 451, India
- [8] Rilda, Yetria, dkk.,2010. *Efek doping Ni (II) pada aktifitas fotokatalitik TiO<sub>2</sub> dari untuk inhibisi bakteri patogenik*. Makara Sains, Jurnal Penelitian Universitas Andalas, Vol.14, No.1, Hlm 7-14
- [9] Slamet., Syakur, R., Danumulyo, W., 2003. *Pengolahan Limbah Logam BeratChromium (VI) dengan Fotokatalis TiO<sub>2</sub>*. Makara Sains, Vol.7, No.1, Hlm27-32
- [10] Widiastuti, Nurul dan Sari, Intan Permata. 2010.  *adsorpsi methylen blue dengan abu dasar pt.ipmomi probolinggo jawa timur dan zeolit berkarbon*. Institut teknologi sepuluh november. Indonesia.