

SINTESIS TiO₂-N/ZEOLIT UNTUK DEGRADASI METILEN BIRU

Bulan Tahta Alfina, Sri Wardhani*, Rahmat Triandi T.

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

Jl. Veteran Malang 65145

*Alamat korespondensi, Tel : +62-341-575838, Fax : +62-341-575835

Email: wardhani@ub.ac.id

ABSTRAK

Penelitian ini dilakukan untuk sintesis fotokatalis yang dapat mendegradasi metilen biru. TiO₂ dimodifikasi dengan penambahan dopan N dan didukung oleh zeolit sebagai pengemban. Sintesis TiO₂-N/Zeolit dibuat dengan komposisi N dalam TiO₂-N dengan perbandingan mol 20:2 dan 20:3 yang diimpregnasi kedalam zeolit. Fotokatalis hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer IR, spektrometer UV-Vis DR dan instrumen analisis ukuran partikel. Fotokatalis TiO₂-N/zeolit sebanyak 50 mg diuji aktivitasnya menggunakan 25 mL larutan metilen biru 20 mg/L. Radiasi yang digunakan adalah sinar matahari dan sinar UV. Percobaan dalam kondisi gelap dilakukan sebagai kontrol. Filtrat larutan metilen biru setelah penyinaran diukur dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada $\lambda = 664$ nm untuk menentukan konsentrasi metilen biru. Hasil karakterisasi fotokatalis dengan FTIR menunjukkan terbentuknya ikatan Ti-N dalam permukaan zeolit dengan serapan 505,31-680,83 cm⁻¹. Pengukuran energi celah pita menggunakan spektrometer UV-Vis DR menghasilkan energi celah pita TiO₂, TiO₂-N dan TiO₂-N/zeolit secara berturut-turut yaitu 3,35 eV, 3,34 eV dan 3,33 eV. Ukuran diameter fotokatalis meningkat ketika diimbaskan kedalam zeolit.

Kata kunci : fotodegradasi, fotokatalis TiO₂-N/Zeolit, metilen biru.

ABSTRACT

The aimed of this study is to photocatalyst synthesis that can degrade methylene blue. TiO₂ was modified with N dopant addition and supported by zeolite as a adsorbent. TiO₂-N/Zeolit synthesise was made through N composition with mole ratio 20:2 and 20:3 that impregnated into zeolite. Synthesise's result of photocatalyst was characterized using IR spectrophotometer, UV-Vis DR spectrometer and particle size analyzer. TiO₂-N/Zeolit Photocatalysts at 50 mg activity was tested using 25 mL methylene blue 20 mg/L. Irradiation that uses in this reaction is sunlight and UV light. Experiment in dark condition is doing as a control. Filtrate solution of methylene blue after irradiation was measured using spectrophotometer UV-Vis in 664 nm to determine the concentration of methylene blue. The results of photocatalysts characterization with FTIR showed the formed of Ti-N bonding in zeolite surface and the wave number are 505,31-680,83 cm⁻¹. Band gap energy measurement using UV-Vis DR spectrometer was resulting band gap TiO₂, TiO₂-N and TiO₂-N/zeolit are 3,35 eV, 3,34 eV and 3,33 eV. Diameter size of photocatalyst escalated when impregnated into zeolite.

Keywords : photodegradation, photocatalyst of TiO₂-N/Zeolit, methylene blue.

PENDAHULUAN

Pada tahun 2006, jumlah perusahaan tekstil di Indonesia mencapai 2.699 perusahaan [1]. Limbah zat warna yang diproduksi oleh industri tekstil tersebut membuat keseimbangan ekosistem berubah. Salah satu zat warna tersebut yaitu metilen biru (*Methylene Blue*). Metilen biru yang diperbolehkan berada di perairan dengan kadar 5,0-10,0 g/L.

Metode yang banyak digunakan adalah metode adsorpsi, yaitu penyerapan zat warna sehingga zat warna akan terakumulasi dalam adsorben. Pengembangan metode lain yang dilakukan yaitu degradasi fotokatalitik dengan semikonduktor fotokatalis yang diembankan kedalam adsorben. Degradasi fotokatalitik merupakan reaksi pemecahan senyawa dengan bantuan cahaya dan proses ini memerlukan adanya katalis. Sedangkan proses fotokatalisis yaitu suatu proses kimia yang menggunakan energi cahaya untuk mengaktifkan katalis [2].

Fotokatalis TiO_2 digunakan untuk mendegradasi zat warna seperti metilen biru [3]. Efisiensi dari TiO_2 dapat ditingkatkan dengan menurunkan *band gap* TiO_2 , yaitu menambahkan dopan seperti Cr, Fe, Co, Mo, N dan C [4]. Dopan N cukup banyak digunakan karena N dapat meningkatkan absorpsi sinar tampak oleh semikonduktor [5].

Aktivitas dari fotokatalis dapat ditingkatkan dengan mengembankan fotokatalis dalam suatu pengemban. Pengemban yang banyak digunakan yaitu zeolit karena zeolit merupakan batuan alam yang memiliki pori-pori besar dan permukaan yang relatif luas [6].

METODA PENELITIAN

Bahan dan alat

Bahan-bahan yang dibutuhkan dalam penelitian ini yaitu zeolit alam Blitar, TiO_2 (*pharmacy grade*), akuademineralisasi, AgNO_3 0,05 M, HCl (32%, bj = 1,2 g/mL), akuades, urea p.a, etanol 96%, NaOH 30%, H_2SO_4 32%, zat warna metilen biru (*Unichem*).

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini yaitu peralatan gelas, cawan porselen, *mortar* dan *pestle*, ayakan berukuran 150 dan 200 *mesh*, oven *Fischer scientific Isotemp* 655 F, desikator, *Furnace* 1000, neraca analitik *Mettler* PE 300, *shaker Wiseshake* SHO-2D, *motor rotary Thermo Scientific*, *magnetic stirrer*, kertas saring, sonikator Branson 2210 dengan frekuensi 47 KHz, instrument spektrofotometer UV-Vis *Genesys* 10S, spektrometer UV-Vis *Diffuse Reflectance*, spektrofotometer IR Shimadzu, instrumen analisis ukuran partikel (*particle size analyzer*) Cilas 1090, fotoreaktor 40 cm x 40 cm x 40 cm (lampu UV merk Sankyo 10 watt λ 352 nm).

Prosedur

Sintesis TiO_2 -N/Zeolit

Pemberian dopan kedalam TiO_2 membentuk TiO_2 -N dilakukan dengan cara mencampur TiO_2 dan urea dengan perbandingan mol TiO_2 : urea (20:2) kemudian disuspensikan dalam akua DM sebanyak lima mL. Suspensi diletakkan dalam sonikator selama 30 menit. Setelah

itu suspensi diuapkan diatas *hot plate* hingga setengah kering dan dikeringkan dalam oven dengan temperatur 110°C. Padatan tersebut dimasukkan kedalam cawan porselain 30 mL dan ditanur pada temperatur 500°C selama dua jam.

TiO₂-N hasil sintesis sebanyak 2,4 g dicampur dengan 3 g zeolit yang telah dipreparasi dan ditambah 10 ml etanol 96% dalam gelas beker 250 ml, sambil diaduk selama lima jam. TiO₂-N/zeolit yang terbentuk dikeringkan dalam oven pada temperatur 120°C selama lima jam. Setelah kering digerus sampai halus. TiO₂-N/zeolit dikalsinasi pada temperatur 500°C selama lima jam. Perlakuan yang sama digunakan untuk sintesis TiO₂/zeolit. TiO₂-N dan TiO₂-N/zeolit hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan spektrofotometer IR, UV-Vis *diffuse reflectance* dan instrumen analisis partikel.

Uji Pendahuluan dan Pengaruh Sinar

Lima gelas kimia diisi larutan metilen biru 20 mg/L masing-masing sebanyak 25 mL. Satu gelas kimia berisi larutan metilen biru, dalam gelas kimia kedua ditambah 50 mg zeolit, gelas kimia ketiga ditambah 50 mg TiO₂-N, gelas kimia keempat ditambah 50 mg TiO₂-N/zeolit, gelas kimia kelima ditambah 50 mg TiO₂/zeolit. Lima gelas kimia tersebut direaksikan dalam keadaan gelap dan terang (sinar UV) selama 50 menit. Setiap perlakuan dilakukan triplo. Perlakuan yang sama dilakukan pada uji pengaruh sinar dengan kondisi gelap dan terang (sinar UV dan sinar matahari). Konsentrasi larutan metilen biru setelah penyinaran diukur dengan spektrofotometer UV-Vis.

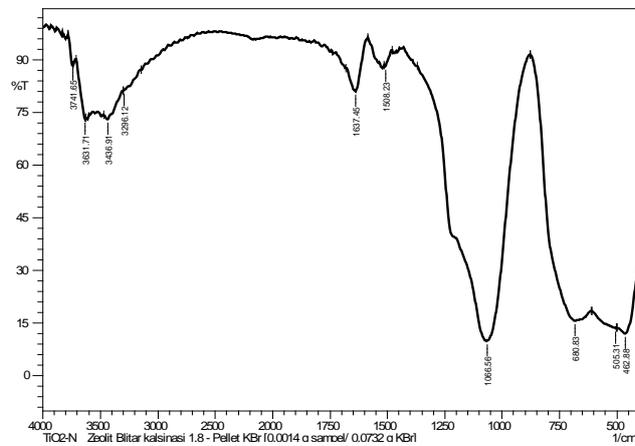
HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi dengan Spektrometer IR

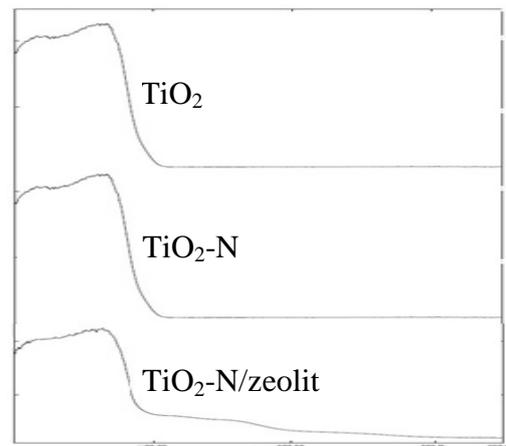
Spektrum TiO₂-N/zeolit pada Gambar 1 menunjukkan bilangan gelombang 3436,91 cm⁻¹–3631,71 cm⁻¹ merupakan vibrasi regangan OH dan vibrasi pada bilangan gelombang 1637,45 cm⁻¹ adalah serapan O-H tekuk sedangkan menurut Utubira dkk[7] bilangan gelombang 3436 cm⁻¹ merupakan vibrasi regangan OH dan bilangan gelombang 1639 cm⁻¹ merupakan vibrasi tekuk OH.

Bilangan gelombang 505,31-680,83 cm⁻¹ merupakan karakteristik dari vibrasi ikatan Ti-N sedangkan menurut Li, dkk[8] bilangan gelombang 532 cm⁻¹–565cm⁻¹ merupakan serapan Ti-N. Serapan pada bilangan gelombang 1066,56 cm⁻¹ adalah vibrasi regangan asimetris dari O-Si-O dan O-Al-O sedangkan menurut Utubira, dkk[7] bilangan gelombang 1056,9

merupakan vibrasi O-Si-O. Bilangan gelombang $680,83 \text{ cm}^{-1}$ merupakan serapan dari vibrasi ulur Ti-O sedangkan $462,88 \text{ cm}^{-1}$ karakteristik untuk vibrasi bonding Si-O.



Gambar 1. Spektrum % T vibrasi pada $\text{TiO}_2\text{-N/zeolit}$, Pellet KBr [0,0014 g sampel/0,0732 g KBr]



Gambar 2. Spektra absorptansi TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-N}$ dan $\text{TiO}_2\text{-N/zeolit}$

Karakterisasi dengan Spektrometer UV-Vis DR

Dopan N dapat mengubah energi celah pita yang diketahui melalui karakterisasi menggunakan UV-Vis DRS. Gambar 2 menunjukkan serapan dari TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-N}$ dan $\text{TiO}_2\text{-N/zeolit}$ yang ketiganya hampir sama. Dari hasil perhitungan menunjukkan energi celah pita TiO_2 murni adalah 3,35 eV. TiO_2 yang diberi dopan N memiliki energi celah pita sebesar 3,34 eV yang menunjukkan penurunan energi yang tanpa dopan. Penurunan lebih jauh terjadi pada komposit $\text{TiO}_2\text{-N/zeolit}$ yaitu 3,33 eV. Hasil-hasil ini sangat berbeda dengan penelitian yang telah dilaporkan oleh Blanco [5], energi celah pita $\text{TiO}_2\text{-N}$ sebesar 2,64 eV sedangkan energi celah pita TiO_2 sebesar 3,2 eV.

Karakterisasi dengan Instrumen Analisis Ukuran Partikel

Pada Tabel 1 terlihat bahwa diameter $\text{TiO}_2\text{-N}$ setelah diembankan menjadi lebih besar. Diameter 10% artinya ukuran partikel yang mencapai $0,68 \mu\text{m}$ jumlahnya mencapai 10%. Sedangkan rata-rata ukuran diameter fotokatalis diambil dari rentang diameter pada 10% hingga diameter pada 90%.

Tabel 1. Ukuran fotokatalis sebelum dan setelah diembankan

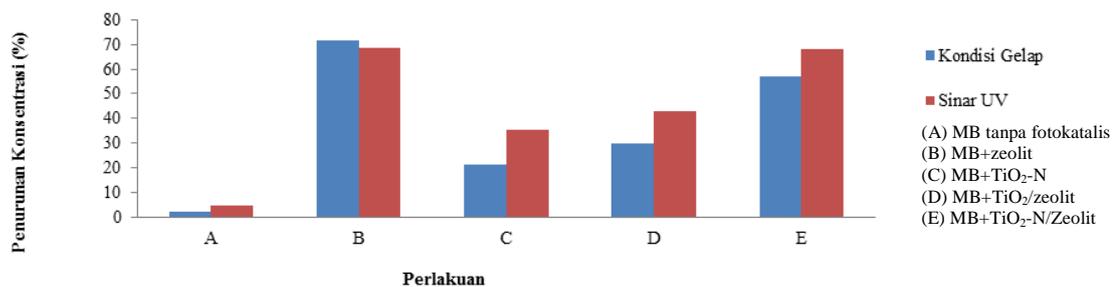
Sampel	Diameter pada 10% (μm)	Diameter pada 50% (μm)	Diameter pada 90% (μm)
$\text{TiO}_2\text{-N}(20:2)$	0,68	3,34	30,22
$\text{TiO}_2\text{-N}(20:2)/\text{Zeolit}$	1,02	4,96	33,20

Uji Pendahuluan

Berdasarkan Gambar 3. terlihat bahwa metilen biru tanpa fotokatalis yang disinari dengan sinar UV sedikit mengalami penurunan konsentrasi dibandingkan dengan kondisi gelap. Sedangkan penurunan konsentrasi TiO₂-N lebih rendah daripada penurunan konsentrasi TiO₂/zeolit. Hal tersebut dikarenakan zeolit memiliki kemampuan adsorpsi yang baik sehingga metilen biru dapat teradsorpsi ke dalam zeolit lebih banyak daripada TiO₂-N.

Penurunan konsentrasi metilen biru pada perlakuan TiO₂/zeolit lebih rendah daripada metilen biru yang ditambah dengan zeolit. Penambahan zeolit pada TiO₂-N cukup efektif dalam mendegradasi metilen biru. Pengembangan akan menyerap metilen biru melalui pori-porinya sehingga fotokatalis TiO₂-N yang berada dipermukaan zeolit secara tidak langsung mendegradasi metilen biru. Sebagian besar dari zeolit merupakan kanal dan pori, sehingga zeolit memiliki luas permukaan yang besar. Masing-masing pori dan kanal dalam maupun antar kristal dianggap berbentuk silinder, maka luas permukaan total zeolit merupakan akumulasi dari luas permukaan (dinding) pori dan kanal-kanal penyusun zeolit [9].

Larutan metilen biru yang ditambah zeolit saja mengalami penurunan konsentrasi yang lebih tinggi daripada larutan metilen biru yang ditambah dengan TiO₂-N maupun TiO₂-N/Zeolit. Hal tersebut ditunjukkan bahwa penurunan konsentrasi pada kondisi berbeda tidak menunjukkan perbedaan yang berarti. Zeolit memiliki kemampuan sebagai adsorben karena memiliki pori dan permukaan yang luas sehingga metilen biru hanya terserap ke dalam pori-pori zeolit terdegradasi.

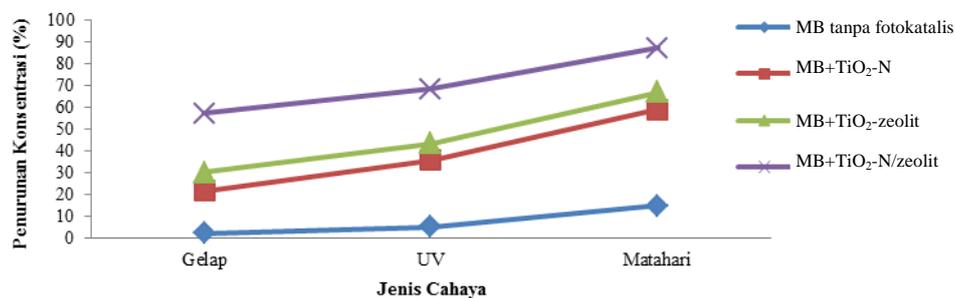


Gambar 3. Penurunan konsentrasi metilen biru pada berbagai percobaan. Larutan metilen biru yang digunakan adalah 25 mL dengan konsentrasi 20 mg/L. Lama penyinaran yaitu 50 menit dengan katalis sebanyak 50 mg

Uji Pengaruh Sinar

Kualitas cahaya mempengaruhi proses degradasi metilen biru oleh fotokatalis. Penyinaran dengan sinar matahari pada sistem fotokatalis dan larutan metilen biru

menghasilkan penurunan konsentrasi yang lebih tinggi daripada perlakuan dengan sinar UV maupun perlakuan dalam kondisi gelap. Hal tersebut dikarenakan sinar matahari memiliki intensitas dan panjang gelombang yang kontinyu mulai dari UV hingga tampak. Penyinaran dengan sinar UV juga dapat menurunkan konsentrasi larutan metilen biru melalui mekanisme reduksi gugus kromofor seperti ikatan rangkap dalam struktur heterosiklik yang menggeser daerah tampak ke daerah UV atau IR sehingga penurunan konsentrasi larutan metilen biru dapat teramati [10]. Dalam kondisi gelap, penurunan konsentrasi hanya akibat dari tidak adanya energi atau foton yang dapat memicu efek fotokatalis.



Gambar 4. Diagram hubungan pengaruh cahaya terhadap penurunan konsentrasi 25 ml metilen biru 20 mg/L; 50 menit; 50 mg fotokatalis.

Gambar 4. menunjukkan penurunan konsentrasi metilen biru pada perlakuan TiO₂-N/zeolit lebih besar dibandingkan perlakuan TiO₂/zeolit pada sinar matahari daripada sinar UV. Namun, berdasarkan hasil karakterisasi menunjukkan bahwa energi gap dari TiO₂-N/zeolit (E_g=3,33 eV) mengalami sedikit penurunan dari energi gap TiO₂(E_g=3,35 eV) yang mengakibatkan selisih penurunan konsentrasi metilen biru pada kondisi sinar matahari terhadap sinar UV hanya ± 20%.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan maka dapat ditarik kesimpulan bahwa :

1. Sintesis TiO₂-N dapat dilakukan dengan metode sonikasi. Terbentuknya TiO₂-N ditunjukkan pada spektra IR dengan bilangan gelombang 505,31-680,83 cm⁻¹. Energi celah pita TiO₂, TiO₂-N dan TiO₂-N/zeolit secara berturut-turut adalah 3,35eV, 3,34eV dan 3,33eV. Pengembangan dapat memperbesar ukuran diameter fotokatalis.
2. Kondisi penyinaran (sinar UV, sinar matahari dan gelap) berpengaruh terhadap penurunan konsentrasi larutan metilen biru. Persentase penurunan konsentrasi larutan metilen biru optimum saat penyinaran dengan sinar matahari sebesar 87,12% dengan fotokatalis TiO₂-N/zeolit.

DAFTAR PUSTAKA

1. Miranti, E., 2007, **Mencermati Kinerja Tekstil Indonesia: Antara Potensi dan peluang**, *Analisis Ekonomi dan bisnis pada bank BUMN di Jakarta*, Jakarta.
2. Mukti, K. H., Hastiawan, I., Rakhmawaty, D., Noviyanti, A.R., **Preparasi Fotokatalis Barium Bismut Titanat Terprotonasi (HBBT) Untuk Fotodegradasi Metilen Biru, 2013**, *Prosiding Seminar Nasional Sains dan Teknologi Nuklir PTNBR-BATAN*, 128-134.
3. Widihati, I.A.G., Diantarini, N.P., Nikmah, Y.F., 2011, **Fotodegradasi Metilen Biru Dengan Sinar dan Katalis Al_2O_3** , *FMIPA Universitas Udayana*.
4. Yin, W.J., Chen, S., Yang, J.H., Gong, X.G., Yan, Y., Wei, S.H., 2010, **Effective Band Gap narrowing of Anatase TiO_2 by Strain Along a Soft Crystal Direction**, *Applied Physics Letter*, 96.
5. Viswanathan, B., Krishanmurthy, K.R., 2012, **Nitrogen Incorporation in TiO_2 : Does It Make a Visible Light Photo-Active Material?**, *International Journal of Photoenergy*, 1-10.
6. Damayanti, C. A., Wardhani, S., Purwonugroho, D., 2014, **Pengaruh Konsentrasi TiO_2 dalam Zeolit terhadap Degradasi Methylene Blue Secara Fotokatalitik**, *Kimia Student Journal*, Vol 1(1), pp. 8-14.
7. Utubira, Y., Karna, W., Triyono, dan Eko S., 2006, **Preparation and Characterization of TiO_2 -Zeolite and Its Application to Degrade Textile Wastewater by Photocatalytic Method**, *Indo. J. Chem.*, Vol. 6, 231-237.
8. Li, X., Yunyi, L., Pengfei, Y., dan Yongchao, S., 2013, **Visible Light-Driven Photocatalysis of W, N co-doped TiO_2** , *Particuology*, Vol. 11, 732-736.
9. Lestari, D.Y., 2010, **Kajian Modifikasi Dan Karakterisasi Zeolit Alam Dari Berbagai Negara**, *Jurdik Kimia UNY*.
10. Banat, F., Al-Asheh, S., Al-Rawashdeh, M., Nusair, M., 2005, **Photodegradation of Methylene Blue Dye By The UV/H_2O_2 And $UV/Acetone$ Oxidation Processes**, *Elsivier*, 225-232.