

Proses Fotokatalitik Kandungan Zat Warna Metilen Biru pada Air Limbah Artifisial menggunakan Bentonit Terimpregnasi N-TiO₂

Vira Fadilah Qur'ani¹, Adhi Setiawan¹, Tarikh Azis Ramadani^{1*}

¹Program Studi Teknik Pengolahan Limbah, Jurusan Teknik Permesinan Kapal, Politeknik Perkapalan Negeri Surabaya, Jl. Teknik Kimia, Kampus ITS-Sukolilo, Surabaya, 60111

*Email : tarikh@ppns.ac.id

Abstrak

Zat warna metilen biru dalam air limbah menyebabkan dampak negatif terhadap lingkungan karena bersifat toksik dan karsinogenik. Metode fotokatalisis merupakan bagian dari *Advanced Oxidation Process* (AOP). Doping nitrogen pada TiO₂ menghasilkan katalis N-TiO₂, sehingga proses fotokatalisis dapat dilakukan pada cahaya tampak. Pengimpregnasian N-TiO₂ dengan bentonit teraktivasi dilakukan untuk meningkatkan kemampuan metode fotokatalisis. Penelitian ini bertujuan untuk menganalisis efektivitas N-TiO₂/bentonit teraktivasi dengan konsentrasi komposit sebesar 0,02 gram/100 mL metilen biru 25 ppm. Proses fotokatalisis-adsorpsi dilakukan secara *batch* pada rasio mol N:Ti (1:1 dan 3:1), waktu iradiasi (15-120 menit) dan sumber foton (dengan iradiasi dan tanpa iradiasi). Penyisihan metilen biru paling optimum didapatkan pada proses fotokatalitik selama 120 menit. N-TiO₂/bentonit teraktivasi rasio N:Ti 1:1 mampu mereduksi kandungan metilen biru dengan efektivitas sebesar 97,977% (dengan iradiasi) dan 77,589% (tanpa iradiasi). N-TiO₂/bentonit teraktivasi rasio N:Ti 3:1 mampu mereduksi kandungan metilen biru dengan efektivitas sebesar 77,74% (dengan iradiasi) dan 81,134% (tanpa iradiasi). Kinetika reaksi dengan iradiasi cenderung berlangsung pada orde nol.

Keywords: Bentonit Teraktivasi, Fotokatalisis, Orde Nol, Metilen Biru, N-TiO₂

1. PENDAHULUAN

Metilen biru salah satu pewarna sintetik yang banyak digunakan pada proses produksi industri tekstil. Penggunaan pewarna sintetik berpotensi menghasilkan limbah cair pewarna yang dapat mencemari lingkungan. Zat warna sintesis bersifat toksik dan karsinogenik, sehingga dapat menyebabkan dampak negatif terhadap lingkungan (Benhouria, 2015). Salah satu dampak negatif yang ditimbulkan oleh tingginya kandungan zat warna metilen biru pada area perairan yaitu terganggunya ekosistem perairan.

Metode fotokatalisis-adsorpsi merupakan gabungan metode fotokatalisis dan adsorpsi. Metode ini merupakan salah satu metode yang digunakan dalam proses reduksi unsur dan/atau senyawa pencemar pada air limbah. Penggunaan metode fotokatalisis-adsorpsi adalah untuk meningkatkan kelebihan yang dimiliki oleh masing-masing metode. Metode fotokatalisis tidak selektif terhadap polutan tertentu, memiliki efisiensi tinggi, harga relatif murah, tidak beracun, dan tidak menghasilkan produk pencemar (Zendehzaban dkk., 2013). Proses fotokatalisis menggunakan TiO₂ memiliki beberapa kelebihan antara lain kelimpahannya tinggi, toksisitas rendah, stabilitas tinggi, dan aktivitas fotokatalitik yang unggul (Zhang dkk., 2015).

Menurut Sinhamahapatra dkk., (2015), bahwa aktivitas fotokatalitik TiO₂ hanya dapat dilakukan dibawah penyinaran UV. Hal tersebut dikarenakan TiO₂ murni memiliki *band gap* yang besar (sekitar 3,2 eV untuk anatase). Menurut Ejhieh (2010), bahwa sumber radiasi UV yang umum digunakan relatif mahal dan berbahaya bagi manusia. Sumber energi baru memiliki beberapa kriteria penting, yaitu biaya rendah, ketersediaannya cukup, aman, dan bebas polusi. Doping dengan N dapat dijadikan sebagai alternatif untuk mengubah aktivitas katalis TiO₂ (Barkul, 2016). Doping nitrogen bertujuan untuk mengatur beberapa keadaan pada tepi pita valensi, mengatur *band gap* optik dan bertindak sebagai donor superfisial (Asahi dkk., 2014). Unsur nitrogen dapat diperoleh dari urea, karena urea memiliki kandungan nitrogen yang cukup tinggi, harganya relatif terjangkau dan harganya relatif rendah (Fraditsari dkk., 2015). Menurut Chung dkk., (2021), bahwa proses fotokatalitik menggunakan katalis N-TiO₂ dengan radiasi lampu LED selama 120 menit memiliki kemampuan penyisihan mencapai 30% pada metilen biru 50 ppm.

Material fotokatalis umumnya memiliki kemampuan adsorpsi lebih rendah dibandingkan dengan material adsorben, sehingga laju reduksi fotokatalitik cukup rendah. Impregnasi partikel TiO_2 pada lapisan mineral lempung merupakan solusi potensial terhadap permasalahan tersebut. Mineral lempung yang terimpregnasi dengan TiO_2 memiliki stabilitas termal yang tinggi dan ukuran pori lebih besar (Suwanchawalit dan Wongnawa, 2008; Rossetto dkk., 2010). Bentonit merupakan salah satu jenis mineral lempung yang banyak dimanfaatkan menjadi adsorben. Penambahan bentonit dapat dijadikan alternatif untuk meningkatkan aktivitas fotokatalis dari TiO_2 . Menurut Teplitskiy (2005), bahwa bentonit mempunyai sifat mengadsorpsi karena ukuran partikel koloidnya sangat kecil dan memiliki kapasitas permukaan ion yang tinggi.

Pada penelitian ini, dilakukan sintesis N- TiO_2 dan selanjutnya dilakukan impregnasi dengan bentonit teraktivasi sebagai bahan penyangga N- TiO_2 . Efektivitas penyisihan metilen biru menggunakan N- TiO_2 /bentonit teraktivasi dilakukan uji variasi waktu iradiasi, rasio N:Ti dan sumber foton agar dapat diketahui pengaruh dari ketiga aspek tersebut.

2. METODOLOGI

2.1 Alat dan Bahan Penelitian

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah Lampu LED Phillips 8 Watt (4 buah), kotak uji, *Glassware*, *Centrifuge*, *Stopwatch*, Spektrofotometer UV-Vis, *Furnace*, Oven, Neraca Analitik, Desikator, Ayakan 100 mesh. Bahan yang digunakan adalah HCl 37% Merck, NaOH SAP, Ethanol 96%, Metilen Biru Merck, Urea Merck, TiO_2 Merck, dan Bentonit Teknis.

2.2 Aktivasi Bentonit

Proses aktivasi bentonit dilakukan dengan menambahkan larutan HCl 2 M sebanyak 2 mL setiap 1 gram bentonit teknis, selanjutnya dilakukan pencucian menggunakan NaOH hingga didapatkan pH ≤ 5 . Bentonit dikeringkan pada suhu 105°C hingga beratnya konstan.

2.3 Sintesis N- TiO_2

Sintesis N- TiO_2 dilakukan menggunakan metode sonikasi dengan menambahkan massa urea: TiO_2 sebanyak (7,945:20 dan 22,485:20 gram) pada akuademineral dengan perbandingan 1:2. N- TiO_2 dikeringkan menggunakan oven 110°C selama 3 jam dan dilakukan kalsinasi pada suhu 550°C selama 2 jam.

2.4 Sintesis N- TiO_2 /Bentonit Teraktivasi

Proses impregnasi bentonit teraktivasi dengan N- TiO_2 dilakukan dengan menggunakan etanol 96%. Etanol merupakan pelarut yang digunakan untuk mendispersikan kristal N- TiO_2 ke pori-pori bentonit teraktivasi. Campuran N- TiO_2 dan bentonit teraktivasi dihomogenkan selama 5 jam, selanjutnya dikeringkan menggunakan oven dan dilakukan kalsinasi pada suhu 500°C selama 5 jam.

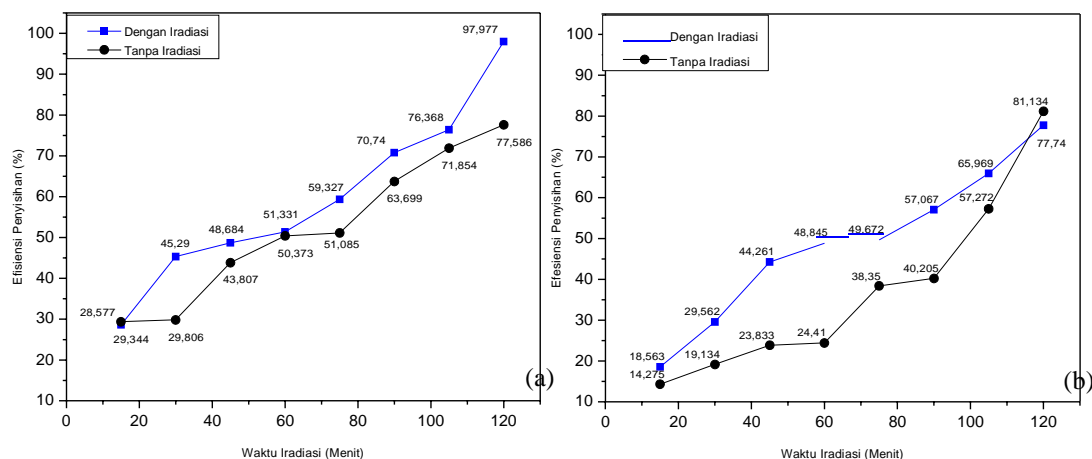
2.5 Pengujian Efektivitas N- TiO_2 /Bentonit Teraktivasi

Efektivitas N- TiO_2 /bentonit teraktivasi dilakukan dengan menguji kemampuan N- TiO_2 /bentonit teraktivasi dalam mereduksi kandungan metilen biru. Metilen biru 25 ppm dilakukan proses fotokatalisis pada variasi waktu 15, 30, 45, 60, 75, 90, dan 120 menit. Proses fotokatalisis dilakukan dengan menggunakan N- TiO_2 /bentonit teraktivasi dibawah iradiasi lampu LED dan kondisi gelap. Hasil pengujian dilakukan sentrifugasi dengan kecepatan 2500 rpm selama 10 menit, selanjutnya filtrat dilakukan pembacaan menggunakan spektrofotometer UV-Vis dengan panjang gelombang 665 nm.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil pengujian efektivitas N- TiO_2 /bentonit teraktivasi terhadap penyisihan metilen biru menggunakan metode adsorpsi-fotokatalisis dipengaruhi waktu iradiasi dan sumber foton disajikan pada **Gambar 1**.

Berdasarkan **Gambar 1** diketahui bahwa kemampuan penyisihan metilen biru mengalami peningkatan dengan bertambahnya waktu iradiasi. Pengujian terhadap kemampuan penyisihan metilen biru dilakukan dengan variasi waktu 15, 30, 45, 60, 75, 90, dan 120 menit pada konsentrasi metilen biru 25 ppm. Penyisihan optimum metilen biru menggunakan N- TiO_2 /bentonit teraktivasi terjadi pada waktu iradiasi 120 menit. Pengujian menggunakan komposit A dengan iradiasi didapatkan efektivitas penyisihan sebesar 97,977 % dan tanpa iradiasi sebesar 77,589 %. Pengujian menggunakan komposit B dengan iradiasi didapatkan efektivitas penyisihan sebesar 77,74 % dan tanpa iradiasi sebesar 81,134 %.



Gambar 1. Pengaruh Sumber Foton pada (a) Komposit A (N:Ti 1:1) dan (b) Komposit B (N:Ti 3:1)

Peningkatan rasio N:Ti berbanding terbalik dengan efektivitas penyisihan metilen biru baik dengan iradiasi atau tanpa iradiasi. Berdasarkan Gambar 1 diketahui bahwa meningkatnya rasio N:Ti menunjukkan terjadi penurunan penyisihan metilen biru dengan iradiasi atau tanpa iradiasi. Menurut Irie dkk., (2003) bahwa tingginya doping nitrogen dapat menyebabkan sejumlah besar kekosongan oksigen pada TiO₂. Adanya cacat kristal TiO₂ menyebabkan terjadinya rekombinasi elektron terfotoeksitasi dan lubang positif yang berdampak pada aktivitas fotokatalisis. Peningkatan jumlah dopan dapat menurunkan laju fotodegradasi. Hal tersebut dapat dikarenakan banyaknya atom N yang menggantikan atom O, sehingga menyebabkan kekosongan oksigen dan Ti³⁺. Beberapa kekosongan oksigen dan Ti³⁺ menjadi pusat rekombinasi lubang fotoinduksi dan elektron (h⁺/e⁻), sehingga mengakibatkan penurunan aktivitas fotokatalitik (Pawar dkk.,2020). Menurut Hsing (2018) bahwa kandungan TiO₂ berpengaruh terhadap laju penyisihan, sehingga semakin tinggi rasio N:Ti maka kandungan dari TiO₂ murni mengalami penurunan.

Tabel 1. Kinetika Reaksi dengan Iradiasi

Jenis Katalis	Jenis Iradiasi	Kinetika Reaksi					
		Orde Nol		Orde Satu		Orde Dua	
		k (mol.menit ⁻¹)	R ²	k (mol.menit ⁻¹)	R ²	k (mol.menit ⁻¹)	R ²
Rasio 1:1	LED	0,0004	0,9423	0,0226	0,6322	3,584	0,3834
Rasio 3:1	LED	0,0004	0,9593	0,0107	0,9246	0,326	0,364

Tabel 1 berisikan perhitungan kinetika reaksi proses fotokatalisis metilen biru dengan iradiasi dengan memiliki kecenderungan kinetika reaksi pada orde nol. Hal yang sama juga terjadi pada penelitian yang dilakukan oleh Jafari dkk., (2015) dan Nawaz (2020). Menurut Ola dkk., (2013), bahwa konsentrasi tidak mempengaruhi laju reaksi pada model kinetika reaksi orde nol. Kemampuan larutan dalam menyerap energi foton berbanding lurus dengan kenaikan konsentrasi larutan, sehingga kemampuan katalis dalam menyerap energi foton akan menurun (Liu, 2013).

4. KESIMPULAN

N-TiO₂/bentonit teraktivasi memiliki efektivitas dalam mereduksi metilen biru pada air limbah. Proses penyisihan dipengaruhi oleh waktu iradiasi, sumber foton dan rasio N:Ti. Efektivitas mengalami peningkatan seiring dengan lamanya waktu iradiasi dan mengalami penurunan seiring dengan bertambahnya rasio N:Ti. Penyisihan metilen biru paling optimum didapatkan pada proses fotokatalitik selama 120 menit. Efektivitas penyisihan metilen biru menggunakan N-TiO₂/bentonit teraktivasi dengan rasio N:Ti (1:1) mencapai 97,977% (dengan iradiasi) dan 77,589% (tanpa iradiasi). Efektivitas penyisihan metilen biru menggunakan N-TiO₂/bentonit teraktivasi dengan rasio N:Ti (3:1) mencapai 77,74% (dengan iradiasi) dan 81,134% (tanpa iradiasi). Proses fotokatalitik dengan adanya iradiasi memiliki kecenderungan kinetika reaksi pada orde nol.

5. UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih oleh penulis disampaikan kepada pihak-pihak terkait yang telah memberikan dukungan dalam penelitian ini.

6. DAFTAR PUSTAKA

- Ajmal, A., Imran, M., Riffat, N. M., Hicham, I., Muhammad, A. N. 2014. *Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO₂ based photocatalysts: a comparative overview*. The Royal Society of Chemistry. DOI: 10.1039/c4ra06658h
- Asahi, R., Morikawa, T., Irie, H., Ohwaki, T. 2004. *Nitrogen-Doped Titanium Dioxide as Visible-Light-Sensitive Photocatalyst: Designs, Developments, and Prospects*. Chem. Rev. DOI: 10.1021/cr5000738.
- Barkul, R.P., Koli, V.B., Shewale, V.B., Patil, M.K., Delekar, S.D. 2016. *Visible Active Nanocrystalline N-Doped Anatase TiO₂ Particles for Photocatalytic Mineralization Studies*. Materials Chemistry and Physics. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2016.01.035.
- Benhouria, Assia, Islam, Md. Azharul., Zaghouane-Boudiaf, H., Boutahala, M., Hameed, B.H. 2015. *Calcium Alginate–Bentonite–Activated Carbon Composite Beads as Highly Effective Adsorbent for Methylene Blue*. Chemical Engineering Journal. DOI: 10.1016/j.cej.2015.02.030.
- Ejhiéh, Alireza Nezamzadeh, Hushmandrad, Shohreh. 2010. *Solar Photodecolorization of Methylene Blue By CuO/X Zeolite as A Heterogeneous Catalyst*. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.08.042.
- Hsing, J. 2018. *Study on Preparation and Photocatalytic Activity of Carbon Modified N-TiO₂/montmorillonite Composite*. Graduate School of Environmental and Life Science (Doctor's Course). Okayama University.
- Irie, H., Watanabe, Y., Hashimoto, K. 2003. *Nitrogen-concentration dependence on photocatalytic activity of TiO_{2-x}N_x Powders*. J. Phys. Chem. B. DOI: 10.1021/jp030133h.
- Jafari, Shila., Zhao, Feiping., Zhao, Dongbo., Lahtinen, Manu., Bhatnagar, Amit., Sillanpää, Mika. 2015. *A comparative study for the removal of methylene blue dye by N and S modified TiO₂ adsorbents*. Journal of Molecular Liquids volume 207. DOI: 10.1016/j.molliq.2015.03.026.
- Liu Hong-juna, Fan Zhou-gong and Li Yamin. 2013. *Research on reaction kinetics of photocatalytic degradation of methylene blue in water solution with SrTiO₃ nano film*. *Advanced Materials Research Vol 662 (2013) pp 158-162*. DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.662.158.
- Nawaz, Ahmad. 2020. *Composite of natural bamboo (Dendrocalamus strictus) and TiO₂: Its photocatalytic potential in the degradation of methylene blue under the direct irradiation of solar light*. Research on Chemical Intermediates. DOI: 10.1007/s11164-020-04116-9.
- Ola, Pius Dore., Ardinal G. Djami, and Hermania Em Wogo. 2013. *The Use of Activated Natural Zeolite as an Adsorbent on Removing of Rhodamine B from Aqueous Solution*. Journal of Applied Chemical Science 2013, Vol. 2 Issue 2: 252-258.
- Pawar, M.J., Nimbalkar, V.B., Gaonar, M.D., Khajone, A.D., Taywade, R.K. 2020. *Effect of Nitrogen Doping on Photocatalytic Activity of TiO₂*. *Journal of Nanoscience and Technology*. DOI: 10.30799/jnst.312.20060401.
- Rossetto, Enéderson; Diego I. Petkowicz; João H.Z. dos Santos; Sibebe B.C. Pergher; Fábio G. Penha. 2010. *Bentonites impregnated with TiO₂ for photodegradation of methylene blue*. Applied Clay Science volume 48, issue 4. DOI: 10.1016/j.clay.2010.03.010.
- Sinhamahapatra, A., Jong-Pil, J., dan Jong-Sung, Y. 2015. *A new approach to prepare highly active and stable black titania for visible light-assisted hydrogen production*. Royal Society of Chemistry. DOI: 10.1039/c5ee02443a.
- Teplitskiy, A., Richard, G., dan Roustem, K. 2005. *Application of Physical-Chemical Properties of Utilized In Construction, as viewed Through the TRIZ Prism*, TRIZ Journal USA.
- Zendehzaban, M., Sharifnia, S., Hosseini, S.N., 2013. *Photocatalytic Degradation Of Ammonia By Light Expanded Clay Aggregate (LECA)-Coating Of TiO₂ Nanoparticles*. Korean J. Chem. Eng. 30, 574–579. <https://doi.org/10.1007/s11814-012-0212-z>
- Zhang, J.; Xu, L.J.; Zhu, Z.Q.; Liu, Q.J. 2015. *Synthesis and properties of (Yb, N)-TiO₂ photocatalyst for degradation of methylene blue (MB) under visible light irradiation*. Materials Research Bulletin volume 70. DOI: 10.1016/j.materresbull.2015.04.060.