

**DEGRADASI *METHYLENE BLUE* SECARA FOTOLISIS DAN SONOLISIS
MENGUNAKAN KATALIS TiO_2 -PEG**

SKRIPSI

*Diajukan Kepada Tim Penguji Skripsi Jurusan Kimia Sebagai Salah Satu Persyaratan
Guna Memperoleh Gelar Sarjana Sains*



**Oleh:
YUSRIZAL
NIM: 12857/2009**

PROGRAM STUDI KIMIA

JURUSAN KIMIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

UNIVERSITAS NEGERI PADANG

2014

PERSETUJUAN SKRIPSI

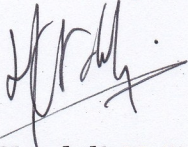
DEGRADASI *METHYLENE BLUE* SECARA FOTOLIS DAN SONOLISIS MENGUNAKAN KATALIS TiO_2 -PEG

Nama : Yusrizal
NIM : 12857
Program Studi : Kimia
Jurusan : Kimia
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Padang, 27 Januari 2014

Disetujui oleh:

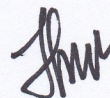
Pembimbing I



Dr. Hardeli, M. Si

NIP. 1964113 199103 1 001

Pembimbing II



Hary Sanjaya, M. Si

NIP. 19830428 200912 1 002

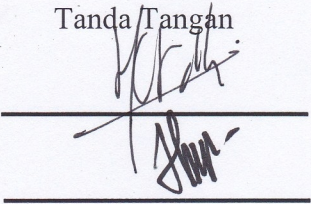
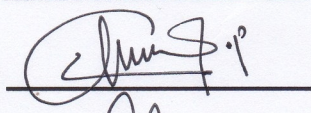
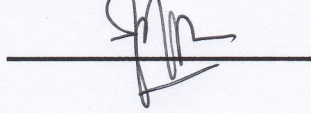
HALAMAN PENGESAHAN

Dinyatakan lulus setelah dipertahankan di depan Tim Penguji Skripsi
Program Studi Kimia Jurusan Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Negeri Padang

Judul : Degradasi *Methylene Blue* secara Fotolisis dan Sonolisis
menggunakan Katalis TiO_2 -PEG
Nama : Yusrizal
NIM/BP : 12857/2009
Program Studi : Kimia
Jurusan : Kimia
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Padang, 27 Januari 2014

Tim Penguji

	Nama	Tanda Tangan
1. Ketua	: Dr. Hardeli, M.Si	
2. Sekretaris	: Hary Sanjaya, S.Si, M.Si	
3. Anggota	: Ananda Putra, M.Si, Ph.D	
4. Anggota	: Sherly Kasuma Warda Ningsih, M.Si	



KEMENTERIAN PENDIDIKAN NASIONAL RI
UNIVERSITAS NEGERI PADANG
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
JURUSAN KIMIA

Jl. Prof. Dr. Hamka, Kampus Air Tawar Padang 25131 Telp. (0751) 7057420

SURAT PERNYATAAN

Saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : YUSRIZAL
NIM/TM : 12857 / 2009
Program Studi : Kimia
Jurusan : Kimia
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Dengan ini menyatakan bahwa skripsi saya yang berjudul **Degradasi *Methylene Blue* secara Fotolisis dan Sonolisis menggunakan Katalis TiO_2 -PEG** adalah benar merupakan hasil karya saya. Sepanjang pengetahuan saya tidak terdapat karya atau pendapat yang ditulis atau diterbitkan orang lain kecuali sebagai acuan atau kutipan dengan mengikuti tata penulisan ilmiah yang lazim. Apabila suatu saat nanti saya terbukti melakukan plagiat maka saya bersedia diproses dan menerima sanksi akademis maupun hukum sesuai dengan hukum negara yang berlaku, baik di Universitas Negeri Padang maupun di masyarakat dan negara.

Demikianlah pernyataan ini saya buat dengan penuh kesadaran dan rasa tanggung jawab sebagai anggota masyarakat ilmiah.

Padang, Februari 2014

Yang menyatakan,

Yusrizal

ABSTRAK

Yusrizal (2014) : Degradasi *Methylene Blue* secara Fotolisis dan Sonolisis menggunakan Katalis TiO_2 -PEG

Telah dilakukan penelitian tentang degradasi *methylene blue* secara fotolisis dan sonolisis dengan katalis TiO_2 -PEG. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan waktu optimum degradasi *methylene blue* secara fotolisis dan sonolisis serta doping optimum *polyethylene glycol* (PEG) dalam degradasi *methylene blue* secara fotolisis dan sonolisis dengan katalis TiO_2 -PEG. Variasi waktu iradiasi sinar UV 254 nm pada fotolisis dilakukan dari 30 menit sampai 180 menit dengan waktu berkala 30 menit. Variasi waktu ultrasonik 45 KHz pada sonolisis juga dilakukan dari 30 menit sampai 180 menit dengan waktu berkala 30 menit. Penambahan doping dilakukan dengan variasi PEG 5%, 10%, 15%, 20% dan 25% dari berat TiO_2 . Hasil degradasi diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis untuk mendapatkan absorbansi mula-mula dan absorbansi setelah didegradasi. Hasil produk degradasi *methylene blue* yang didapatkan dalam kondisi optimum diidentifikasi dengan *Gas Chromatography* (GC). Dari hasil penelitian didapatkan waktu optimum degradasi *methylene blue* secara fotolisis adalah 120 menit, penambahan doping PEG optimum terjadi pada penambahan PEG 20%, dengan persentase degradasi (% D) sebesar 90,61%. Waktu optimum dalam degradasi *methylene blue* secara sonolisis adalah 90 menit dan jumlah optimum penambahan doping PEG dalam aktifitas katalis TiO_2 secara sonolisis adalah 20%, dengan persentase degradasi (% D) sebesar 82,10 %. Dari hasil identifikasi GC diperoleh banyak puncak yang memperlihatkan bahwa telah terjadi degradasi pada molekul *methylene blue*.

Kata kunci : *Methylene blue*, TiO_2 , PEG, degradasi, fotolisis, sonolisis.

KATA PENGANTAR



Puji syukur penulis ucapkan kepada Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat-Nya kepada penulis, sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi yang berjudul **“Degradasi *Methylene Blue* secara Fotolisis dan Sonolisis menggunakan Katalis TiO_2 -PEG”**.

Selama penyusunan skripsi ini penulis banyak mendapat bimbingan dari berbagai pihak, karena itu penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Bapak Dr. Hardeli, M.Si selaku pembimbing I sekaligus Penasehat Akademik
2. Bapak Hary Sanjaya, S.Si, M.Si selaku pembimbing II
3. Bapak Ananda Putra, M.Si., Ph.D, dan Ibu Sherly Kasuma Warda Ningsih, S.Si., M.Si, selaku dosen penguji.
4. Ibu Dra. Andromeda, M.Si selaku ketua Jurusan Kimia Universitas Negeri Padang.
5. Bapak Budhi Oktavia, M.Si., Ph.D selaku ketua Program Studi Kimia Universitas Negeri Padang.
6. Bapak/Ibu Staf pengajar Jurusan Kimia Universitas Negeri Padang.
7. Bapak/Ibu Staf Balai Laboratorium Kesehatan Padang.
8. Mahasiswa Jurusan Kimia angkatan 2009 Universitas Negeri Padang
9. Serta semua pihak yang turut serta membantu dalam penulisan skripsi ini.

Semoga bantuan, bimbingan dan arahan serta dorongan yang telah diberikan kepada penulis mendapatkan pahala dan balasan dari Allah SWT. Penulis menyadari bahwa dalam penulisan skripsi ini masih banyak terdapat kekurangan, untuk itu penulis mengharapkan kritik dan saran yang membangun dari semua pihak demi kesempurnaan skripsi ini. Semoga skripsi ini nantinya bermanfaat bagi kita semua. Akhir kata penulis ucapkan terima kasih.

Padang, 27 Januari 2014

Penulis

DAFTAR ISI

halaman

ABSTRAK	i
KATA PENGANTAR.....	ii
DAFTAR ISI	iv
DAFTAR TABEL	vi
DAFTAR GAMBAR	vii
DAFTAR LAMPIRAN	viii

BAB I PENDAHULUAN

A. Latar Belakang	1
B. Identifikasi Masalah	4
C. Perumusan Masalah.....	5
D. Pembatasan Masalah	5
E. Tujuan Penelitian.....	5
F. Manfaat Penelitian.....	6

BAB II KAJIAN PUSTAKA

A. Titanium Dioksida (TiO ₂)	7
B. Fotokatalitis	7
C. Fotokatalitis TiO ₂	10
D. Fotolisis	12
E. Sonolisis	13
F. <i>Methylene Blue</i>	14
G. <i>Polyethylene Glycol</i> (PEG)	18
H. Kromatografi Gas	18
I. Spektrofotometri UV-Vis	20

J. Penelitian yang Relevan.....	21
K. Kerangka Operasional.....	22

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

A. Jenis Penelitian.....	24
B. Waktu dan Tempat Penelitian	24
C. Objek Penelitian	24
D. Alat dan Bahan	24
E. Prosedur Penelitian.....	25

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Degradasi <i>Methylene Blue</i> Secara Fotolisis dengan Katalis TiO ₂ -PEG.....	29
B. Degradasi <i>Methylene Blue</i> secara Sonolisis dengan Katalis TiO ₂ -PEG	35
C. Identifikasi <i>Methylene Blue</i> dengan GC (<i>Gas Chromatography</i>).....	40

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

A. Kesimpulan	44
B. Saran.....	45

DAFTAR PUSTAKA

LAMPIRAN

DAFTAR TABEL

Tabel	halaman
1. Data absorbansi pengukuran spektrofotometer UV-Vis dan persentase degradasi <i>methylene blue</i> secara fotolisis dengan katalis TiO_2	30
2. Data absorbansi pengukuran spektrofotometer UV-Vis dan persentase degradasi <i>methylene blue</i> secara fotolisis dengan katalis TiO_2 -PEG.....	33
3. Absorbansi pengukuran spektrofotometer UV-Vis dan persentase degradasi <i>methylene blue</i> secara sonolisis dengan katalis TiO_2	36
4. Data absorbansi pengukuran spektrofotometer UV-Vis dan persentase degradasi <i>methylene blue</i> secara fotolisis dengan katalis TiO_2 -PEG.....	38

DAFTAR GAMBAR

Gambar	halaman
1. Posisi energi celah pita beberapa semikonduktor dalam Larutan pada pH1.	9
2. Skema proses fotoeksitasi dan deeksitasi.....	11
3. Struktur zat warna Methylene Blue.....	15
4. Mekanisme reaksi degradasi <i>Methylene blue</i>	17
5. Skema peralatan kromatografi gas	19
6. Bagan kerangka operasional	23
7. Kurva pengaruh waktu penyinaran terhadap degradasi larutan <i>methylene blue</i> secara fotolisis menggunakan katalis TiO ₂	30
8. Kurva pengaruh jumlah penambahan doping PEG terhadap persentase degradasi <i>methylene blue</i> secara fotolisis pada waktu optimum 120 menit..	33
9. Kurva pengaruh waktu irradiasi ultrasonik terhadap degradasi larutan <i>methylene blue</i> secara sonolisis menggunakan katalis TiO ₂	37
10. Kurva hubungan jumlah doping PEG terhadap persentase degradasi <i>methylene blue</i> secara sonolisis pada waktu optimum 90 menit	39
11. Kromatogram <i>methylene blue</i> sebelum didegradasi	41
12. Kromatogram <i>methylene blue</i> setelah didegradasi secara fotolisis selama 120 menit dengan katalis TiO ₂ -PEG	42
13. Kromatogram <i>methylene blue</i> setelah didegradasi secara sonolisis selama 90 menit dengan katalis TiO ₂ -PEG	43

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran	halaman
1. Preparasi katalis TiO_2 -PEG	50
2. Pembuatan larutan model limbah <i>methylene blue</i>	51
3. Penentuan waktu optimum degradasi <i>methylene blue</i> secara fotolisis menggunakan katalis TiO_2	52
4. Penentuan waktu optimum degradasi <i>methylene blue</i> secara sonolisis menggunakan katalis TiO_2	53
5. Degradasi <i>methylene blue</i> secara fotolisis dan sonolisis menggunakan katalis TiO_2 -PEG	54
6. Perhitungan preparasi katalis TiO_2 -PEG	55
7. Hasil degradasi <i>methylene blue</i> secara fotolisis dan sonolisis dengan katalis TiO_2 -PEG	58
8. Absorbansi degradasi <i>methylene blue</i> secara fotolisis dengan katalis TiO_2 -PEG	59
9. Data penentuan waktu optimum degradasi <i>methylene blue</i> secara fotolisis dengan katalis TiO_2	60
10. Data penentuan doping optimum degradasi <i>methylene blue</i> secara fotolisis dengan katalis TiO_2 -PEG	62
11. Absorbansi degradasi <i>methylene blue</i> secara sonolisis dengan katalis TiO_2 -PEG	64
12. Data penentuan doping optimum degradasi <i>methylene blue</i> secara sonolisis dengan katalis TiO_2	65
13. Data penentuan doping optimum degradasi <i>methylene blue</i> secara sonolisis dengan katalis TiO_2 -PEG	67
14. Data hasil analisis GC <i>methylene blue</i> sebelum degradasi	69

15. Data hasil analisis GC *methylene blue* setelah degradasi secara fotolisis pada waktu optimum (120 menit) menggunakan katalis TiO_2 -PEG 70
16. Data hasil analisis GC *methylene blue* setelah degradasi secara sonolisis pada waktu optimum (90 menit) menggunakan katalis TiO_2 -PEG 71

BAB I PENDAHULUAN

A. Latar Belakang

Industri tekstil merupakan salah satu penghasil limbah cair yang berasal dari proses pewarnaan. Selain kandungan zat warnanya tinggi, limbah industri tekstil juga mengandung bahan-bahan sintetik yang sukar larut atau sukar diuraikan. Setelah proses pewarnaan selesai, akan dihasilkan limbah cair yang berwarna keruh dan pekat (Dae-Hee, *et.al.*, 1999 dan Al-kdasi, 2004).

Diantara semua jenis bahan pewarna, yang sebagian besar berasal dari industri tekstil, *methylene blue* merupakan salah satu zat warna berbentuk kristal terhidrat berwarna hijau, yang sangat mudah diserap oleh akar tanaman dibanding dengan zat warna lainnya, sehingga pewarna tersebut telah menjadi sumber polusi organik yang sangat perlu dihilangkan dari perairan (Murat, dkk., 2006).

Penggunaan *methylene blue* dapat menimbulkan beberapa efek pada manusia, seperti iritasi saluran pencernaan jika tertelan, menimbulkan sianosis jika terhirup, dan iritasi pada kulit jika tersentuh oleh kulit (Diantariani, dkk., 2011). Batas konsentrasi *methylene blue* dalam perairan adalah (5,0– 0,0) mg/L (Hidayat, 2008).

Beberapa teknologi telah dilakukan untuk pengolahan limbah cair ini diantaranya dengan metode fisika yaitu adsorpsi, filtrasi, dan *reverse* osmosis. Metode kimia yaitu *ion exchange* dan ekstraksi, juga metode biologi yaitu proses

aerob dan anerob (Mozia, 2005). Akan tetapi metode tersebut memerlukan beberapa tahapan, bahan kimia, serta menghasilkan residu yang berbahaya bagi kesehatan (Khalil, 1998 dan Lin, 2003).

Metode lain yang dapat digunakan untuk menangani zat warna *methylene blue* adalah penggunaan semikonduktor TiO_2 . Semikonduktor TiO_2 digunakan secara luas sebagai fotokatalis karena bersifat *inert* secara kimia dan biologi, nontoksik dan murah (Kamat, 1993), selain itu TiO_2 lebih sering digunakan dalam aplikasi fotokatalisis khususnya pengolahan limbah, karena mempunyai celah pita (*bandgap*) yang besar (3.2 eV), mempunyai sifat stabil terhadap cahaya, tidak beracun, kemampuan untuk mengoksidasi yang tinggi dan tidak larut dalam kondisi eksperimen (Liensebigler, *et.al.*, 1995).

Metode fotokatalisis adalah proses yang memerlukan bantuan cahaya dan katalis (semikonduktor) untuk melangsungkan atau mempercepat transformasi kimia, sumber cahaya yang digunakan bisa berasal dari matahari atau lampu UV. Pada proses ini digunakan katalis yang menyerap foton, dan umumnya dimiliki oleh bahan semikonduktor (Liensebigler, *et.al.*, 1995).

Penggunaan TiO_2 sebagai fotokatalis telah banyak dikembangkan dalam permasalahan pencemaran lingkungan dan metoda yang dipakai sangat beragam seperti menggunakan fotokatalisis TiO_2 film dalam kolom gelas, fotokatalisis TiO_2 lapis tipis pada reaktor, fotokatalisis TiO_2 serbuk dengan fotolisis dan sonolisis. Sonolisis merupakan salah satu metoda yang digunakan untuk mendegradasi zat

warna organik dalam media air dengan menggunakan getaran ultrasonik. Dalam proses ini akan dihasilkan radikal hidroksil dan efek kavitasi (Safni, dkk., 2007).

Penggunaan Katalis TiO_2 *anatase* secara fotolisis dan sonolisis telah dilakukan pada degradasi senyawa *indigo carmin*, yang menghasilkan persentase degradasi sebesar 95,39 % setelah diiradiasi selama 180 menit (Safni, dkk., 2008). Senyawa *naphthol blue black* yang menghasilkan persentase degradasi sebesar 92,51 % setelah diiradiasi selama 60 menit (Safni, dkk., 2007). Senyawa *sudan I* yang menghasilkan persentase degradasi sebesar 94,04% setelah diiradiasi selama 180 menit (Safni, dkk., 2008). Senyawa *paraquat* yang menghasilkan persentase degradasi sebesar 99,54 % setelah diiradiasi selama 240 menit (Safni, dkk., 2008).

Beberapa usaha dilakukan untuk meningkatkan efisiensi fotokatalis, antara lain sintesis nanokristal TiO_2 , penyisipan dopan, dan penambahan *sensitizer* (Gunlazuardi, dkk., 2001). Penambahan doping ion dopan akan mempengaruhi karakter dari titanium dioksida, dimana akan mempengaruhi efektifitas sistem fotokatalisnya. Doping dengan penambahan ion dopan transisi dapat merangsang dalam pembentukan radikal hidroksil ($\text{OH}^\bullet$) (Rilda, 2010). Dari hasil penelitian Chen dan Zhang (2008), penambahan PEG dalam jumlah yang tepat dapat memperkecil ukuran partikel TiO_2 dan memperbesar luas permukaan spesifik sehingga meningkatkan aktivitas fotokatalis.

Degradasi *methylene blue* pada proses fotokatalitik TiO_2 dipengaruhi oleh lama penyinaran, semakin lama penyinaran maka waktu kontak antara foton

dengan dengan fotokatalis TiO_2 semakin lama sehingga radikal hidroksil ($\cdot\text{OH}$) yang terbentuk pada permukaan katalis TiO_2 semakin banyak. Semakin lama penyinaran waktu kontak antara radikal hidroksil ($\cdot\text{OH}$) dengan *methylene blue* akan semakin lama, hal ini akan meningkatkan efektivitas proses fotodegradasi dari *methylene blue* (Fujishima, 1999).

Penggunaan katalis TiO_2 -PEG juga telah dilakukan pada degradasi senyawa *methylene blue* dengan menggunakan kolom gelas dilapisi dengan film TiO_2 -PEG yang telah diimobilisasi dan dialiri sampel secara terus menerus pada reaktor fotokatalitik yang menghasilkan persentase degradasi sebanyak 79,49% dengan laju alir 95 mL/s dan lama penyinaran 6 jam (Rezky, 2012).

Berdasarkan uraian di atas maka akan dilakukan penelitian dengan judul **“Degradasi *Methylene Blue* secara Fotolisis dan Sonolisis menggunakan Katalis TiO_2 -PEG”**.

B. Identifikasi Masalah

Berdasarkan latar belakang masalah di atas, dapat diidentifikasi beberapa masalah sebagai berikut:

1. *Methylene blue* merupakan jenis zat warna *thiazine* yang banyak digunakan dalam berbagai aplikasi industri dan bersifat toksik.
2. Beberapa metoda telah dilakukan dalam meminimalisir toksisitas *methylene blue*, namun masih banyak ditemukan kekurangan sehingga pada proses tidak efektif.

3. Salah satu metoda yang potensial dalam mendegrasi zat warna *methylene blue* adalah fotolisis dan sonolisis yaitu metoda yang menghasilkan radikal hidroksil dalam menyerang senyawa organik.
4. Pada aplikasi fotolisis dipengaruhi oleh waktu irradiasi dan pengaruh penambahan doping katalis.
5. Pada aplikasi sonolisis dipengaruhi oleh waktu irradiasi ultrasonik dan pengaruh penambahan doping katalis.

C. Perumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang masalah di atas, maka perumusan masalah dalam penelitian ini adalah “Bagaimana proses degradasi senyawa *methylene blue* secara fotolisis dan sonolisis menggunakan katalis TiO_2 -PEG?”.

D. Pembatasan Masalah

Pada penelitian ini masalah yang diangkat dibatasi pada aspek-aspek yaitu:

1. Jenis TiO_2 yang digunakan yaitu TiO_2 Degussa P-25.
2. PEG yang digunakan adalah PEG dengan berat molekul 2000.
3. Degradasi *methylene blue* dengan fotolisis dan sonolisis dilakukan pada variasi penambahan PEG dan variasi waktu pada proses fotolisis dan proses sonolisis.

E. Tujuan Penelitian

Berdasarkan rumusan masalah di atas, maka tujuan dari penelitian ini adalah:

1. Menentukan kondisi optimum banyaknya penggunaan PEG sebagai doping pada proses degradasi *methylene blue* dengan cara fotolisis dan sonolisis memakai TiO_2 -PEG.
2. Menentukan kondisi optimum lama waktu degradasi *methylene blue* dengan cara fotolisis dan sonolisis memakai TiO_2 -PEG.
3. Membandingkan degradasi senyawa *methylene blue* dengan fotolisis dan sonolisis memakai TiO_2 -PEG.

F. Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan sumbangan bagi ilmu pengetahuan, terutama dalam bidang fotokatalis dalam upaya mendegradasi zat warna *methylene blue* yang digunakan dalam industri menggunakan alternatif yang ramah lingkungan dan dapat dijadikan sebagai sumber referensi untuk penelitian selanjutnya.

BAB II

KAJIAN PUSTAKA

A. Titanium Dioksida (TiO₂)

TiO₂ merupakan kristal berwarna putih dengan titik lebur 1668°C. Kristal ini bersifat asam, tidak larut dalam air, HCl, H₂SO₄ encer dan alkohol. TiO₂ mempunyai tiga bentuk kristal yaitu anatase, rutil dan brokit. Anatase diamati terjadi pada pemanasan TiO₂ bubuk mulai dari suhu 120°C dan mencapai sempurna pada 500°C. Pada suhu 700°C mulai terbentuk rutil dan terjadi penurunan luas permukaan (Ollis & Elkabi, 1993; Thahjanto & Gunlazuardi, 2001). TiO₂ Degussa P-25 merupakan jenis TiO₂ komersial dengan ukuran diameter partikel 21 nm, luas permukaan spesifik $50 \pm 15 \text{ m}^2/\text{g}$, dan distribusi Kristal terdiri dari campuran 80% anatase dan 20% rutil (Ghanbarian, *et.al.*, 2011).

B. Fotokatalitik

1. Pengertian Fotokatalik

Fotokatalis merupakan gabungan dari fotokimia dan katalis. Dalam hal ini diperlukan unsur cahaya dan katalis untuk mempercepat suatu transformasi kimia. Katalis pada proses ini lebih khas disebut fotokatalis dan memiliki kemampuan untuk menyerap foton, dan umumnya dimiliki oleh bahan semikonduktor (Linsebigler, *et.al.*, 1995). Dengan demikian fotokatalis dapat juga didefinisikan sebagai suatu proses yang terjadi dengan mendasarkan

kemampuan ganda dari suatu fotokatalis untuk mengadsorpsi foton secara bersamaan.

Fotokatalis dibagi menjadi dua macam, yaitu fotokatalis homogen dan fotokatalis heterogen. Fotokatalis homogen adalah suatu fotokatalis dengan bantuan zat pengoksidasi seperti ozon dan hidrogen peroksida, sedangkan fotokatalis heterogen merupakan suatu teknologi yang didasarkan pada irradiasi fotokatalis semikonduktor dengan sinar UV seperti titanium dioksida (TiO_2), seng oksida (ZnO), dan kadmium sulfida (CdS) (Linsebigler. *et.al.*, 1995).

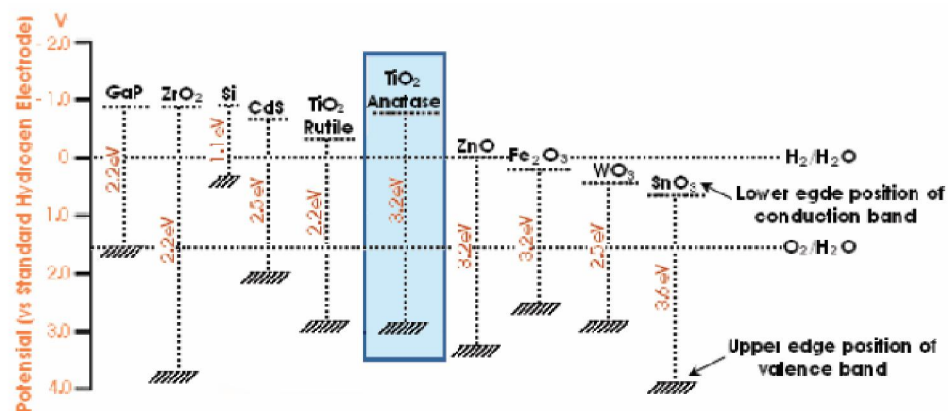
2. Prinsip Dasar Fotokatalitik

Proses fotokatalis heterogen secara umum dapat didefinisikan sebagai proses reaksi kimia yang dibantu oleh cahaya dan katalis padat. Satu atau lebih langkah reaksi melibatkan pasangan *electron-hole* (e^- dan h^+ , lubang positif dan elektron) pada permukaan bahan semikonduktor. Definisi umum tersebut mempunyai implikasi bahwa beberapa langkah-langkah fotokatalisis adalah merupakan reaksi redoks yang melibatkan pasangan e^- dan h^+ .

Sistem fotokatalis heterogen terdiri dari partikel semikonduktor (fotokatalis) yang kontak dengan medium gas dan cair. Penyinaran katalis dengan cahaya UV akan menimbulkan keadaan tereksitasi yang di mulai dengan proses lanjutan seperti reaksi redoks dan transformasi molekuler (Hardeli, 2009).

Bahan semikonduktor memiliki daerah energi kosong (*vold energy region*). Dalam daerah tersebut tidak tersedia tingkat-tingkat energi untuk rekombinasi *hole*. Daerah kosong tersebut memanjang dari pita valensi terisi (*filled valency bond*) hingga dasar pita konduksi kosong (*vacant conduction band*) yang disebut celah pita (*band gap*). Celah pita tersebut menentukan sensifitas panjang gelombang dari semikonduktor yang bersangkutan terhadap radiasi (Linsebigler, 1995).

Banyak semikonduktor logam oksida dan sulfida yang memiliki energi celah yang cukup untuk mengkatalisis reaksi kimia, seperti TiO_2 ($E_g = 3,2 \text{ eV}$), CdS ($E_g = 2,5 \text{ eV}$), SrTiO_3 ($E_g = 2,0 \text{ eV}$) dan lain-lain. Besarnya energi celah, posisi pita valensi, pita konduksi dan perbandingan dengan besarnya potensial redoks relatif terhadap hidrogen (potensial hidrogen Nerst) Posisi energi celah pita beberapa semikonduktor dalam larutan pada pH 1 dari beberapa semikonduktor dapat dilihat pada Gambar 1.

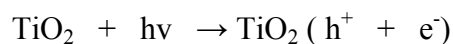


Gambar 1. Posisi energi celah pita beberapa semikonduktor dalam Larutan pada pH 1 (Linsebigler, *et.al.*, 1995)

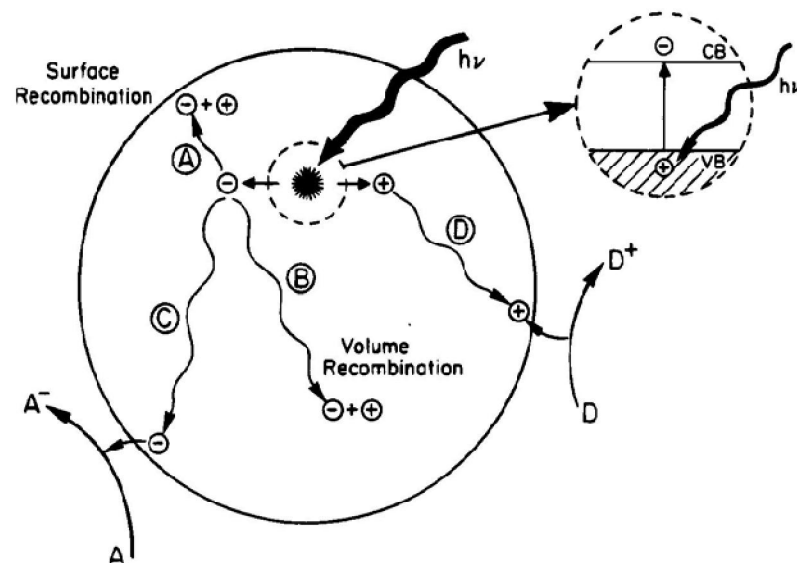
Hampir semua material yang terdapat pada Gambar 1 dapat digunakan dalam reaksi fotokatalis. Namun beberapa semikonduktor tersebut kurang cocok digunakan sebagai katalis karena sifatnya yang kurang menguntungkan. Semikonduktor logam sulfida bersifat tidak stabil dan mudah mengalami korosi fotoanoda. Besi oksida memiliki energi celah yang terlalu besar dan dapat mengalami korosi fotoanoda. Seng oksida tidak stabil secara kimia karena mudah larut dalam air membentuk Zn(OH)_2 pada permukaan partikel, sehingga pemakaian dalam waktu lama menyebabkan inaktivasi katalis. Semikonduktor TiO_2 merupakan katalis yang paling sesuai untuk proses fotokatalis karena TiO_2 bersifat inert secara biologi, stabil terhadap fotokorosi dan korosi kimia dan harganya relatif murah (Linsebigler, *et.al.*, 1995).

C. Fotokatalitik TiO_2

Fotokatalis TiO_2 telah banyak dipakai untuk mengatasi masalah-masalah lingkungan seperti detoksifikasi udara dan air. Sebagai semikonduktor, TiO_2 mempunyai celah pita (*band gap*) sebesar 3,2 eV yang bila disinari sinar UV berenergi $> 3,2$ eV atau panjang gelombang < 388 nm akan menghasilkan pasangan elektron (e^-) dan *hole* (h^+), seperti pada persamaan berikut.

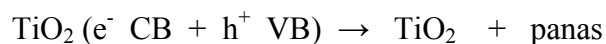


Mekanisme terbentuknya pasangan elektron-*hole* pada partikel semikonduktor TiO_2 dapat diilustrasikan seperti Gambar 2 berikut ini:



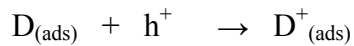
Gambar 2. Skema proses fotoeksitasi dan deeksitasi (Linsebigler, *et.al.*, 1995)

Bila partikel TiO_2 disinari dengan sinar UV, maka elektron pada pita valensi (*valence band*, *VB*) akan mengadsorpsi sinar tersebut dengan energi $\geq$ *band gap* TiO_2 . Energi tersebut digunakan untuk berpindah ke pita konduksi (*conduction band*, *CB*) dan meninggalkan hole positif pada VB. Pasangan *elektron-hole* yang terbentuk sebagian berkombinasi di dalam partikel (jalur B), sebagian lagi berkombinasi di permukaan partikel (jalur A), dan sebagian lagi sampai ke permukaan partikel tanpa mengalami rekombinasi. Reaksi rekombinasi pasangan e^-/h^+ dapat dilihat pada persamaan berikut ini (Linsebigler, *et.al.*, 1995).

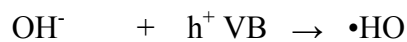


Elektron yang sampai ke permukaan partikel (jalur C) akan mendominasi dirinya kepada molekul teradsorpsi di permukaan (molekul yang teradsorpsi), sedangkan *hole* yang sampai ke permukaan (jalur D) akan menarik elektron dari

molekul yang ada di permukaan partikel (mengoksidasi molekul tersebut). (Linsebigler, *et.al.*, 1995).



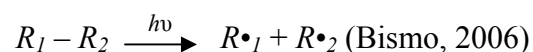
Air terabsorpsi di permukaan TiO₂ dioksidasi oleh *hole* sehingga terbentuk radikal hidroksil. Radikal hidroksil bereaksi dengan molekul-molekul organik dan mendegradasi menjadi CO₂ dan H₂O dan ion-ion halida jika molekul organik mengandung atom-atom halogen. Sedangkan elektron akan bereaksi dengan oksigen dengan membentuk ion superoksida.



(Linsebigler, *et.al.*, 1995).

D. Fotolisis

Fotolisis merupakan proses transformasi kimia (fotokimia) yang berlangsung dengan bantuan radiasi sinar UV. Secara khusus, yang dimaksudkan dengan fotolisis disini adalah proses pemutusan ikatan dari suatu senyawa organik dengan bantuan energi foton sinar UV yang sesuai. Sebagai contoh, reaksi fotolisis langsung (*direct photolysis*) yang terlibat disini dapat dituliskan secara skematis sebagai berikut:



Fotolisis merupakan suatu interaksi atau reaksi intensif antara energi cahaya (yang disebut sebagai energi foton) dengan molekul-molekul di sekitarnya, yang menghasilkan degradasi molekul-molekul tersebut menjadi senyawa-senyawa lain yang lebih kecil. (Bismo, 2006)

Dalam peristiwa fotolisis ini, jika absorpsi energi foton oleh suatu molekul atau spesi (radikal) digunakan untuk mendegradasi atau mendisosiasi molekul tersebut, maka energi foton yang diadsorpsi harus lebih besar dari pada energi ikatan yang akan diputuskan. Hal ini berarti bahwa panjang gelombang dari energi foton yang paling sesuai untuk reaksi-reaksi fotolisis, adalah bila sinar yang digunakan sebagai sinar UV (antara 10– 380 nm) (Bismo, 2006).

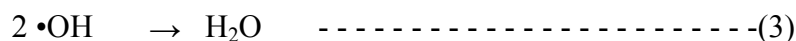
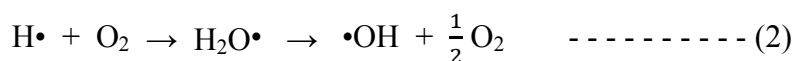
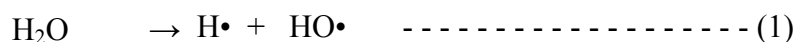
E. Sonolisis

Metoda sonolisis menggunakan getaran ultrasonik terhadap zat yang akan didegradasi yang beroperasi pada frekuensi antara 20 kHz - 1 MHz. Gelombang *ultrasonic* dalam air limbah memiliki kemampuan untuk mendegradasi senyawa yang sukar terurai karena dalam prosesnya akan menghasilkan $\bullet\text{HO}$ dan efek kavitasi (N.L.Stock, *at.al.*, 2000).

Proses sonolisis menghasilkan spesies-spesies reaktif seperti $\bullet\text{HO}$, $\bullet\text{H}$ dan $\text{HO}_2\bullet$ dalam larutan berair teroksigenasi. Efek dari sonolisis pada larutan air adalah memecah air menjadi $\bullet\text{H}$ dan $\bullet\text{HO}$ yang dapat merusak senyawa organik dalam larutan. Rusaknya senyawa organik tersebut akan menghasilkan senyawa-senyawa organik intermediet dan jika sonolisis terus berlangsung pada akhirnya akan terjadi

mineralisasi senyawa tersebut menjadi CO_2 , H_2O , HNO_3 dan sebagainya (Safni, dkk., 2007 dan Safni, dkk., 2008).

Reaksi homolisis air yang terjadi dalam proses sonolis yaitu:



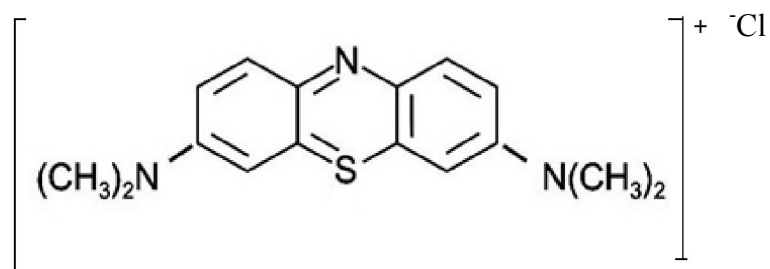
Molekul zat terlarut yang berdifusi ke dalam gelembung mampu untuk mendegradasi senyawa berbahaya karena bersifat sangat reaktif. Radikal $\cdot\text{OH}$ adalah radikal bebas utama yang berperan dalam reaksi degradasi, akan tetapi radikal $\cdot\text{OH}$ yang dihasilkan tersebut juga dapat bergabung satu sama lain membentuk H_2O_2 dalam air. Terbentunya senyawa H_2O_2 ini akan mengurangi efisiensi sonolisis. Untuk meningkatkan efisiensi degradasi sonolisis ditambahkan katalis yang dapat meningkatkan produksi $\cdot\text{OH}$ sehingga mempercepat proses degradasi senyawa organik (J. Peller dan P.V.Kamat, 2001).

F. Methylene Blue

Methylene blue memiliki rumus kimia $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$, merupakan salah satu zat warna *thiazine* yang sering digunakan, karena harganya ekonomis dan mudah diperoleh. Zat warna *methylene blue* merupakan zat warna dasar yang penting dalam proses pewarnaan kulit, kain mori, dan kain katun. 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 (Diantariani, dkk., 2011).

Senyawa ini berupa kristal berwarna hijau gelap. Ketika dilarutkan dalam air atau alkohol akan menghasilkan larutan berwarna biru. Memiliki berat molekul 319,86 g/mol, dengan titik lebur di 105⁰C dan daya larut sebesar 4,36 x 10⁴ mg/L (Palupi, 2006). Batas Konsentrasi *methylene blue* dalam perairan adalah 5,0 – 10,0 mg/L (Titis, 2008).

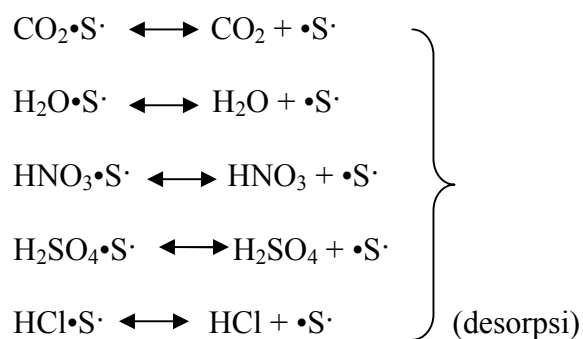
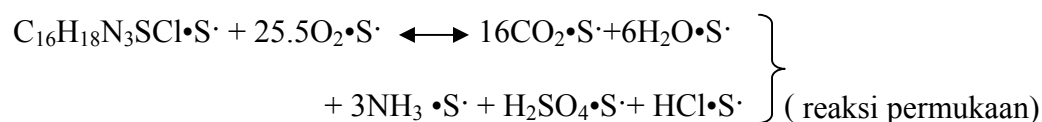
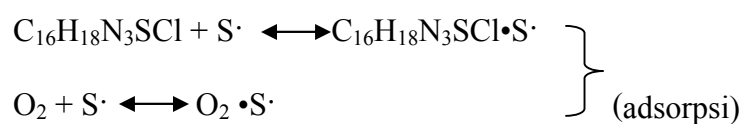


Gambar 3. Struktur zat warna *methylene blue*
(Anthony, 2009)

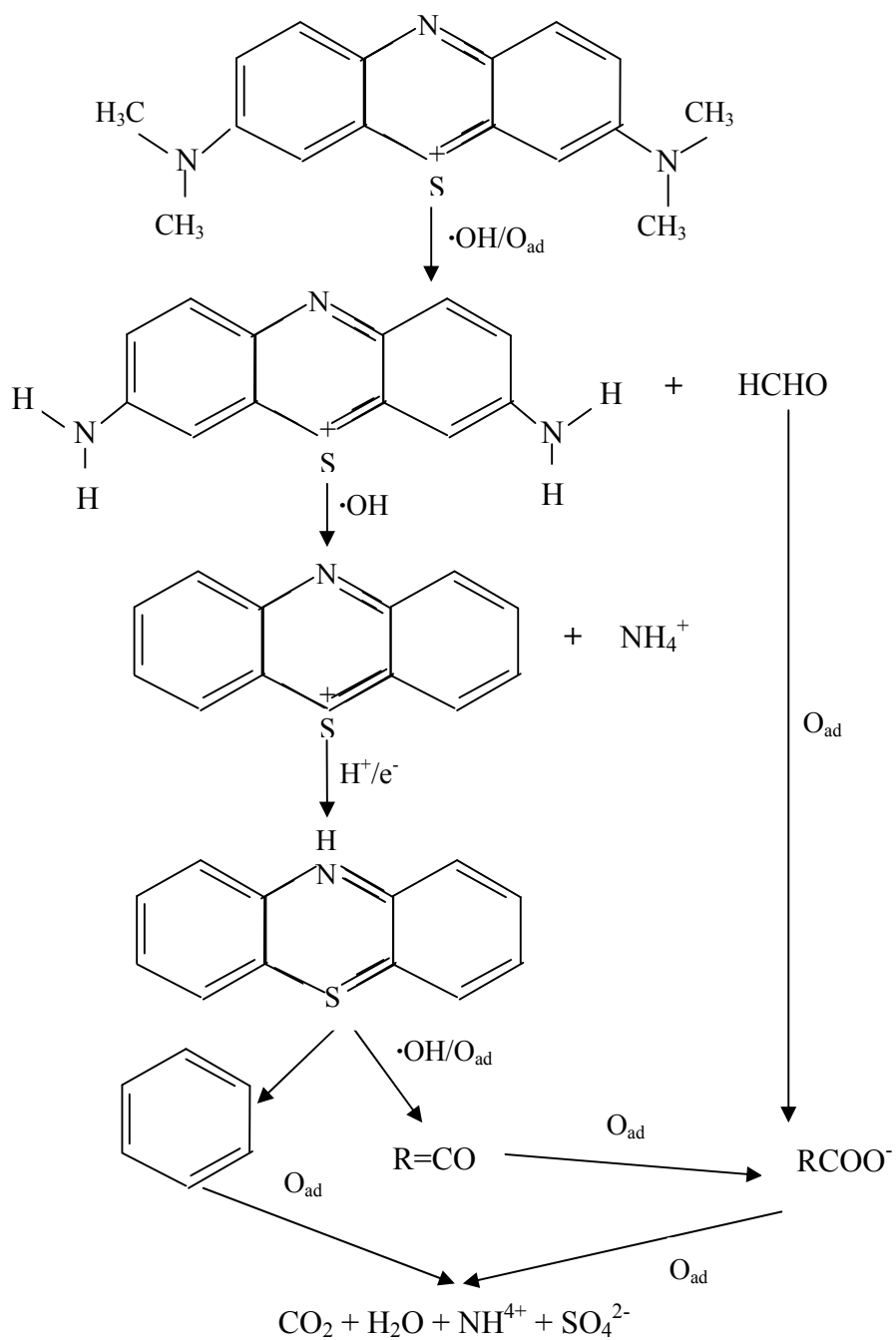
Pengukuran *methylene blue* secara kualitatif dapat dilihat dari intensitas warna yang dimilikinya dan secara kuantitatif umumnya dilakukan dengan spektroskopi sinar tampak pada kisaran panjang gelombang 609-668 nm (Nisaa, 2011).

Degradasi adalah suatu reaksi perubahan kimia atau penguraian suatu senyawa menjadi komponen yang lebih sederhana secara bertahap. Mula-mula elektron pada pita konduksi berikatan dengan *methylene blue* membentuk radikal anion *methylene blue* yang kemudian berlanjut ke proses degradasi.

Proses fotokatalitik *methylene blue* dengan adanya sinar UV berlangsung pada permukaan titania. Mekanisme reaksi degradasi *methylene blue* berdasarkan pada mekanisme Langmuir-Hinshelwood Houge-Watson (LHWW) terdiri atas tiga tahap, yaitu: adsorpsi, reaksi permukaan dan desorpsi seperti reaksi berikut ($S^\cdot$ merupakan sisi aktif pada permukaan katalis):



mekanisme yang diharapkan terjadi pada degradasi *methylene blue* dapat dilihat dari persamaan reaksi berikut:



Gambar 4. Mekanisme reaksi degradasi *methylene blue*
 (Ling, C.M., Mohamed, A.R., dan Bathia, A., 2005 dalam Kusumo, 2011)

G. Polyethylene Glycol (PEG)

Polyetilen glycol merupakan polimer dari etilen oksida dan air. Pemberian nomor menunjukan berat molekul rata-rata dari masing-masing polimer. *Polyetilen glycol* yang memiliki berat rata-rata 200, 400, dan 600 berupa cairan bening tidak berwarna dan yang memiliki berat molekul rata-rata lebih dari 1000 berupa lilin putih, padat, dan kepadatannya bertambah dengan bertambahnya berat molekul (Mery, 2008).

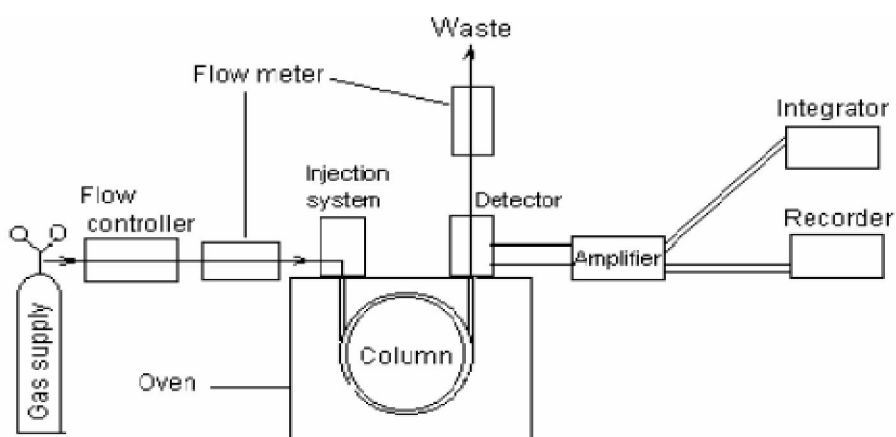
PEG merupakan polimer dengan rumus umum $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$. Dalam peran ini PEG dapat berfungsi sebagai *template*, yang membungkus partikel sehingga tidak terbentuk agregat lebih lanjut. Hal ini dikarenakan PEG menempel pada permukaan partikel dan menutupi ion positif yang bersangkutan untuk bergabung dan membesar, sehingga pada akhirnya akan diperoleh partikel dengan bentuk bulatan yang seragam. Beberapa usaha dilakukan untuk meningkatkan efisiensi fotokatalis. Dari hasil penelitian Chen dan Zhang (2008), penambahan PEG dalam jumlah yang tepat dapat memperkecil ukuran partikel TiO_2 dan memperbesar luas permukaan spesifik sehingga meningkatkan aktivitas fotokatalis.

H. Kromatografi Gas

Kromatografi gas disebut demikian karena fasa mobilnya berupa gas. Jenis kromatografi ini meliputi kromatografi gas-cair (KGC) dan kromatografi gas-padat (KGP). Untuk KGC fasa diamnya berupa suatu cairan bertitik didih tinggi dan

proses serapannya lebih banyak berupa partisi. Sedangkan untuk KGP fasa diamnya berupa padatan dan adsorpsi memainkan peran utama. Sampel harus mudah menguap dan memiliki kestabilan termal pada suhu pengoperasian. Sampel dimasukan ke dalam aliran gas melalui lubang injeksi yang terletak pada bagian atas kolom. Suatu aliran gas yang mengelusi komponen-komponen dari kolom dan kemudian mencapai detektor yang dihubungkan dengan suatu pencatat (Soebagio, dkk., 2005).

Diagram skematik suatu peralatan kromatografi gas ditunjukkan oleh gambar berikut:



Gambar 5. Skema peralatan kromatografi gas
(Widada, 2000)

Prinsip kerja kromatografi gas adalah proses pemisahan senyawa-senyawa kimia secara fisika. Dalam suatu kolom dengan menggunakan sistem dua fasa, dimana salah satu fasa bergerak mengalir atau merembes melalui fasa yang lain

(fasa diam). Fasa yang mengalir berfungsi untuk mengangkut komponen yang diikuti, sedangkan fasa diam berfungsi untuk menghambat gerak laju komponen mengalir dimana besarnya hambatan laju komponen tergantung pada sifat afinitas komponen yang bersangkutan. (Novriliza, 2008)

I. Spektrofotometri UV-Vis

Spektrofotometri UV-Vis adalah sebuah teknik analisis spektroskopi yang memanfaatkan radiasi elektromagnetik ultraviolet dekat (190-380 nm) dan sinar tampak (380-780 nm) dengan memakai instrumen spektrofotometer. Spektrofotometer UV-Vis melibatkan energi elektronik yang cukup besar pada molekul yang dianalisis, Sehingga spektrofotometer UV-Vis lebih banyak dipakai untuk analisis kuantitatif dibandingkan kualitatif. Spektrofotometer digunakan untuk mengukur energi secara relatif jika energi tersebut ditransmisikan, direfleksikan atau diemisikan sebagai fungsi panjang gelombang (Sibilia, 1988).

Semua molekul dapat mengadsorpsi radiasi dalam daerah UV-Vis karena mengandung elektron yang dapat dieksitasi ke tingkat energi lebih tinggi. Panjang gelombang di mana absorpsi terjadi, tergantung pada seberapa kuat elektron terikat dalam molekul. Kebanyakan penerapan spektrofotometri UV-Vis didasarkan pada transisi $n-\pi^*$ ataupun $\pi-\pi^*$ dan memerlukan hadirnya gugus kromoforat dalam molekul. Transisi ini terjadi dalam daerah spektrum 200–700 nm yang praktis digunakan dalam eksperimen (Underwood, *et.al.*, 2002). Tujuan penggunaan spektroskopi UV-Vis dalam degradasi *methylene blue* adalah untuk melihat

jalannya proses degradasi yang ditandai dengan adanya penurunan absorbansi. Semakin rendah absorbansi berarti *methylene blue* yang didegradasi semakin banyak.

J. Penelitian yang Relevan

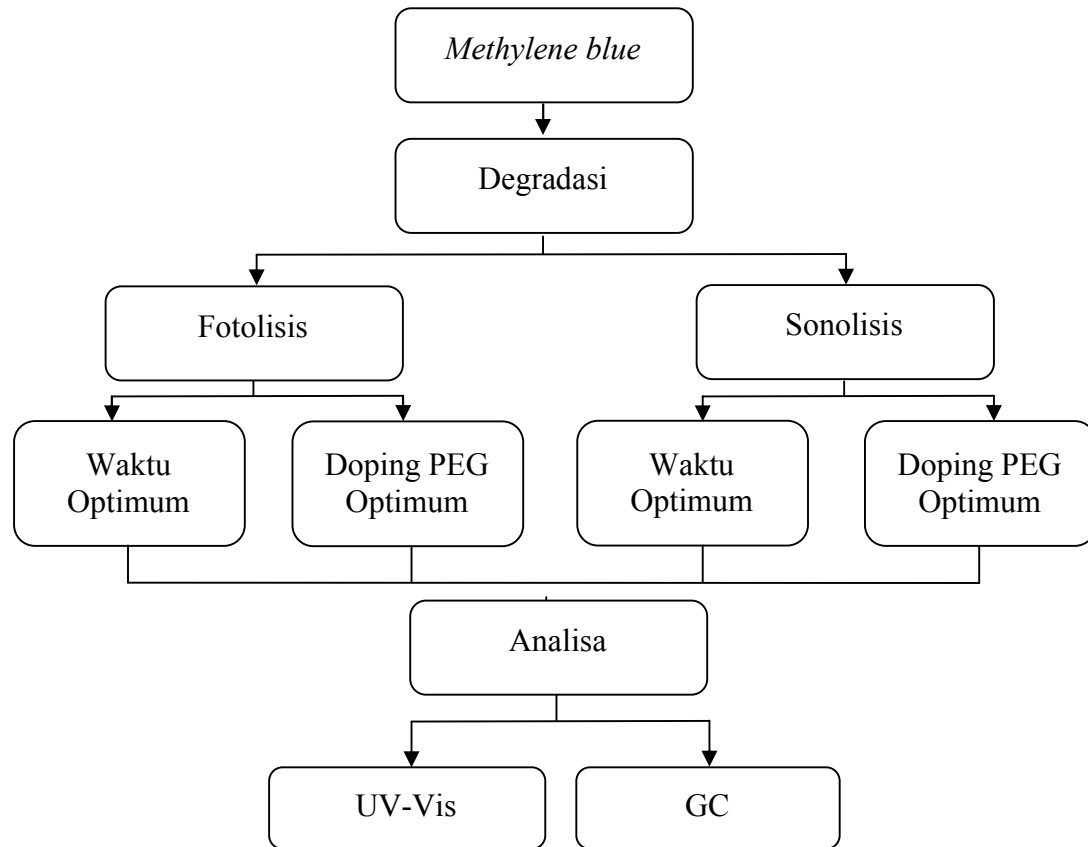
1. Safni, dkk (2007), melakukan studi degradasi senyawa *naphthol blue black* secara fotolisis yang menghasilkan persentase degradasi sebesar 92,51% setelah diirradiasi selama 60 menit. Safni, dkk (2008), melakukan studi degradasi senyawa *indigo carmin* secara fotolisis yang menghasilkan persentase degradasi sebesar 95,39% setelah diirradiasi selama 180 menit. Serta senyawa *paraquat* yang menghasilkan persentase degradasi sebesar 99,54% setelah diirradiasi selama 240 menit.
2. Safni, dkk (2008), melakukan studi degradasi zat warna *sudan I* secara sonolisis dan Fotolisis. Dalam penelitian tersebut dilakukan variasi pengaruh waktu irradiasi, pH, dan suhu. Hasil Persentase degradasi dalam waktu 180 menit sonolisis menghasilkan persentase degradasi 68,08%, untuk fotolisis setelah 180 menit menghasilkan persentase degradasi 100%, dan setelah 180 menit kombinasi sonolisis dan fotolisis secara simultan menghasilkan persentase degradasi 94,04%.
3. Hasil laporan penelitian Hardeli dan Iswendi (2010) tentang Pembuatan Keramik Anti Noda, Anti Jamur dan Anti Bakteri dengan Bantuan Fotokatalis

Titanium Dioksida. Dalam penelitian tersebut TiO_2 didoping dengan SiO_2 dan PEG untuk meningkatkan efisiensi katalis.

K. Kerangka Operasional

Methylene blue merupakan salah satu zat warna *thiazine* yang sering digunakan sebagai zat warna dasar yang penting dalam proses pewarnaan kulit, kain mori, dan kain katun. 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.

Dalam degradasi *methylene blue* dipengaruhi oleh kondisi optimum waktu iradiasi dan jumlah doping PEG yang digunakan. Metoda sonolisis juga dipengaruhi oleh kondisi optimum waktu irradiasi ultrasonik dan jumlah doping PEG yang digunakan. Hasil degradasi dilihat dari absorbansi *methylene blue* pada spektrofotometer UV-Vis, dan analisa kualitatif menggunakan GC.



Gambar 6. Bagan kerangka operasional

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

A. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan didapatkan beberapa kesimpulan:

1. Waktu optimum yang diperoleh dari hasil degradasi *methylene blue* secara fotolisis adalah 120 menit dengan jumlah doping optimum penambahan PEG dalam aktifitas katalis TiO_2 secara fotolisis adalah pada penambahan PEG 20%, dengan persentase degradasi (% D) sebesar 90,61%
2. Waktu optimum yang diperoleh dari dari hasil degradasi *methylene blue* secara sonolisis adalah 90 menit dengan jumlah doping optimum penambahan doping PEG dalam aktifitas katalis TiO_2 secara sonolisis adalah pada penambahan PEG 20%, dengan persentase degradasi (%D) sebesar 82,10%.
3. Proses degradasi senyawa *methylene blue* secara fotolisis menunjukan hasil yang lebih baik dibandingkan dengan degradasi *methylene blue* secara sonolisis.

B. Saran

Disarankan dalam penelitian ini untuk menguji kadar toksik di dalam sampel yang telah didegradasi agar dapat dipertimbangkan dalam aplikasi industri. Selain itu, disarankan pada penelitian selanjutnya untuk mengidentifikasi produk-produk senyawa yang terbentuk dari proses degradasi *methylene blue* secara fotolisis dan sonolisis, serta pengujian metoda sonolisis agar menggunakan frekuensi yang lebih tinggi, agar hasil degradasi lebih maksimum.

DAFTAR PUSTAKA

- Al-Kdasi, A., Idris, A., Saed, K. dan Guan, C.T., 2004. *Treatment of Textile Wastewater by Advanced Oxidation Processes. Global Nest the Int. J.* 6: 222-230.
- Andami, Arseli Tanti. 2006. *Pengaruh Penambahan Polyethylene Glycol (PEG) pada Fotokatalis Film TiO₂ untuk Aplikasi Anti Kabut*. Skripsi. Depok: Universitas Indonesia.
- AH Mahvi, 2009. *Application of Ultrasonic Technology for Water and Wastewater Treatment*. School of Public Health and Center for Environmental Research, Tehran University of Medical Sciences. Iranian J Publ Health, Vol. 38, No.2, pp.1-17.
- Chen, R.F., dan Zhang, C.X., 2008. *Preparation and Photocatalytic Activity of TiO₂ Films on Silica Glass Substrate by Assembly Technique*. Journal of the Chinese Chemical Society, Vol.55, No.5, pp 1055-1061
- Dae-Hee A., Won-Seok C. dan Tai-II Y. 1999. *Dyestuff wastewater treatment using chemical oxidation, physical adsorption and fixed bed biofilm process, Process Biochemistry* 34: 429–439.
- Fujishima, A.Hashimoto, and T.Watanabe. *TiO₂ Photocatalysis Fundamentals and Applications*, BKC, Inc. Japan.1999.
- Guan, K., 2005, *Relationship Between Photocatalytic Aktivity, Hydrophilicity and Self-Cleaning Effect of TiO₂/SiO₂ Films*, Survey and Coatings technology, Volume 191, 155-160.
- Gunlazuardi, J. 2001. *Fotokatalisis pada Permukaan TiO₂: Aspek Fundamental dan Aplikasinya*. Seminar Nasional Kimia Fisika II. Kimia, FMIPA: Universitas Indonesia.
- Hardeli dan Iswendi. 2010. *Pembuatan Keramik Anti Noda, Anti Jamur dan Anti Bakteri dengan Bantuan Fotokatalis Titanium Dioksida*. Laporan Penelitian Hibah Bersaing. Padang: Universitas Negeri Padang.
- Hidayat, W. 2008. *Teknologi Pengolahan Air Limbah*, Majari magazine. Jakarta.
- Hoffmann, M.R, *et.al.* 1995. *Environtmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*. CHEM.REV.Vol-95:69-96