

# Fotodegradasi *Methylene Blue* Menggunakan Fotokatalis TiO<sub>2</sub>/Zeolit

Singgih Wibowo<sup>1\*</sup>, Kheiza Noor Aulia Azhar<sup>1</sup>, Dewi Alamatus Sahanaya<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Program Studi Nanoteknologi Pangan, Politeknik AKA Bogor, Jalan Pangeran Sogiri, No. 283, Bogor Utara, Kota Bogor

<sup>2</sup>Program Studi Penjaminan Mutu Industri Pangan, Politeknik AKA Bogor, Jalan Pangeran Sogiri, No. 283, Bogor Utara, Kota Bogor

\*E-mail: singgihwibowo@kemenperin.go.id

(Received: 4 April 2023; Accepted: 31 Juli 2023; Published: 31 Juli 2023)

## Abstrak

Fotokatalisis merupakan salah satu metode yang efektif dalam pengolahan air limbah yang mengandung senyawa organik. Dalam penelitian ini, digunakan TiO<sub>2</sub> dikombinasi dengan zeolit (TiO<sub>2</sub>/Zeolit) sebagai fotokatalis dalam proses degradasi senyawa organik *methylene blue* (MB). Tujuan penelitian ini adalah untuk mengevaluasi efektivitas fotokatalisis menggunakan TiO<sub>2</sub>/zeolit pada proses degradasi MB di bawah cahaya matahari. Penelitian ini dilakukan dengan menggunakan variasi perbandingan TiO<sub>2</sub> dan zeolit, baik zeolit tanpa dan dengan aktivasi serta perbandingannya dengan karbon aktif. Hasil penelitian menunjukkan bahwa fotokatalis TiO<sub>2</sub> dan zeolit dapat meningkatkan efektivitas degradasi senyawa organik pada sampel air limbah. Kombinasi TiO<sub>2</sub> dan zeolit diaktivasi dengan perbandingan 1:3 menghasilkan efektivitas fotokatalisis tertinggi dengan penurunan konsentrasi senyawa organik sebesar 96% setelah waktu iradiasi selama 30 menit dan nilai  $k=0,051 \text{ menit}^{-1}$ . Penelitian ini dapat menjadi dasar untuk pengembangan lebih lanjut dalam aplikasi fotokatalisis pada pengolahan air limbah industri.

*Kata kunci: fotokatalis; TiO<sub>2</sub>; zeolit; methylene blue*

## Abstract

Photocatalysis is one of the effective methods in treating wastewater containing organic compounds. In this study, TiO<sub>2</sub> combined with zeolite (TiO<sub>2</sub>/Zeolite) was used as a photocatalyst in the degradation process of methylene blue (MB) organic compounds. The aim of this study was to evaluate the effectiveness of photocatalysis using TiO<sub>2</sub>/zeolite in the degradation of MB under sunlight. This research was conducted by using variations in the ratio of TiO<sub>2</sub> and zeolite, both activated and non-activated zeolite, and compared with activated carbon. The results showed that TiO<sub>2</sub> and zeolite photocatalysts can increase the effectiveness of organic compound degradation in wastewater samples. The combination of TiO<sub>2</sub> and activated zeolite in a ratio of 1:3 produced the highest photocatalytic effectiveness with a 96% reduction in organic compound concentration after 30 minutes of irradiation and a value of  $k=0.051 \text{ min}^{-1}$ . This study can serve as a basis for further development in the application of photocatalysis in industrial wastewater treatment.

*Keywords: photocatalyst; T; zeolite; methylene blue*

---

## PENDAHULUAN

Fotokatalisis telah banyak digunakan sebagai metode alternatif untuk menghilangkan senyawa organik dalam air (Zhang&Sun, 2013; Li *et al.*, 2021). Salah satu fotokatalis yang paling banyak digunakan adalah titanium dioksida (TiO<sub>2</sub>) karena memiliki aktivitas fotokatalisis yang tinggi dan stabilitas kimia yang baik (Lin *et al.*, 2009; Chen *et al.*, 2019). Namun, penggunaan TiO<sub>2</sub> memiliki kelemahan, yaitu kemampuan fotokatalisisnya yang masih terbatas pada rentang cahaya ultraviolet

dikarenakan *bandgap energy* nya yang besar sekitar 3.2 eV (Jha, *et al.*, 2017). Oleh karena itu, diperlukan pengembangan fotokatalis yang memiliki kemampuan fotokatalisis yang lebih baik pada rentang cahaya tampak. Zeolit merupakan salah satu material yang dapat digunakan untuk meningkatkan performa fotokatalisis TiO<sub>2</sub> pada rentang cahaya tampak (Memon *et al.*, 2010). Zeolit memiliki struktur kristal dengan pori-pori berukuran nanometer yang dapat berperan sebagai tempat penyimpanan dan akses senyawa organik ke permukaan fotokatalis

(Terasaki&Okubo, 2008). Selain itu, zeolit juga memiliki sifat adsorpsi yang baik terhadap senyawa organik yang terlarut dalam air.

Kombinasi TiO<sub>2</sub> dan zeolit dapat meningkatkan aktivitas fotokatalisis karena memiliki karakteristik yang saling melengkapi. Dengan memanfaatkan keunggulan zeolit, kombinasi TiO<sub>2</sub> dan zeolit dapat meningkatkan kemampuan fotokatalisis TiO<sub>2</sub> pada rentang cahaya tampak. Beberapa penelitian telah dilakukan untuk mempelajari pengaruh zeolit dalam meningkatkan performa fotokatalisis TiO<sub>2</sub>, dan hasilnya menunjukkan peningkatan aktivitas fotokatalisis yang signifikan (Kim, *et al.*,2006; Cho *et al.*,2010; Chen, *et al.*,2010; Jiang, *et al.*,2014; Yu, *et al.*,2017).

*Methylene blue* (MB) adalah salah satu senyawa organik yang sering digunakan dalam penelitian fotokatalisis (Oliveira, *et al.*, 2020; Jiang, *et al.*, 2019; Jadhav, *et al.*, 2021). MB merupakan pewarna sintetik yang stabil dan memiliki tingkat kestabilan yang tinggi dalam air. Oleh karena itu, dalam penelitian ini, MB dipilih sebagai substrat untuk uji fotokatalisis.

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh aktivasi zeolit dan konsentrasi zeolit terhadap aktivitas fotokatalisis TiO<sub>2</sub> di bawah cahaya matahari. Material adsorben lainnya yaitu karbon aktif, digunakan sebagai pembanding zeolit dalam penelitian ini. Penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi yang berguna untuk pengembangan teknologi fotokatalisis yang lebih efektif dalam menghilangkan senyawa organik dalam air.

## BAHAN DAN METODE

Material TiO<sub>2</sub> dibeli secara online dengan kategori *food-grade* karena harganya murah serta ramah lingkungan sehingga bisa digunakan dalam skala lebih besar kedepannya. Selain itu material zeolit juga dibeli secara online di Indonesia. Zeolit diaktivasi dengan pemanasan pada furnace dengan suhu 600 °C selama satu jam. Kemudian dibuat formula kombinasi TiO<sub>2</sub> dan zeolit dengan perbandingan 1 : 0, 1:3, 1:1, dan 3:1 begitu juga untuk zeolit yang diaktivasi serta karbon aktif. Penamaan sampel untuk ratio 1:0 diberi nama adsorben yang digunakan. Sedangkan ratio 1:3, 1:1, dan 3:1 diberi nama TiO<sub>2</sub>/ZT (25/75), TiO<sub>2</sub>/ZT (50/50), TiO<sub>2</sub>/ZT (75/25), berturut – turut untuk adsorben zeolit tanpa aktivasi (ZT). Untuk karbon aktif dan zeolit aktivasi kodenya diganti KA dan ZA, berturut – turut. Sampel fotokatalis sebanyak 5 g dimasukkan ke dalam 100 ml larutan MB 10 ppm. Selanjutnya diletakkan di bawah cahaya matahari langsung dan diambil larutan MB setiap 10 menit untuk diuji absorbansinya menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Persentase degradasi methylene blue didapatkan menggunakan persamaan berikut:

$$\%D = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

dimana %D adalah persentase degradasi, C<sub>0</sub> adalah konsentrasi larutan MB awal, dan C<sub>t</sub> adalah konsentrasi pada waktu t. Untuk mengetahui laju konstanta degradasi (k) larutan MB digunakan persamaan berikut:

$$dC = -k dt \quad (2)$$

dimana dC adalah perubahan konsentrasi larutan MB dan dt adalah selisih waktu.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil fotodegradasi menggunakan fotokatalis TiO<sub>2</sub> dikombinasikan adsorben karbon aktif, zeolit dan zeolit aktivasi ditunjukkan pada Gambar 1(a), 1(b) dan 1(c), berturut – turut. Cahaya matahari dapat mereduksi konsentrasi larutan MB hingga 9,3% hal ini dikarenakan cahaya matahari memiliki spectrum cahaya UV sebesar 4% dan cukup untuk memecah molekul MB akan tetapi masih tidak maksimal sehingga nilai persentase fotodegradasinya kecil. Hasil ini sesuai dengan studi yang dilakukan oleh Vasiljevic *et al.* (2020), cahaya matahari dapat mendegradasi sekitar 10% larutan MB. Karbon aktif mampu menyerap larutan MB sebesar 70,4% pada 10 menit pertama dan kemudian degradasi turun hal ini dimungkinkan karena karbon aktif memiliki limitasi daya serap. Pori – pori karbon aktif yang sangat kecil dengan ukuran di bawah 2 nm dan masuk kategori *micropores* (Maghfirah *et al.*, 2020). Sedangkan pada sampel TiO<sub>2</sub>/KA (25/75), proses fotodegradasi mencapai 95% pada 10 menit pertama dan lebih dari 99% pada menit ke 20 dan 30. Pada sampel TiO<sub>2</sub>/KA (50/50) dan TiO<sub>2</sub>/KA (75/25) nilai persentase degradasinya sangat tinggi mencapai lebih dari 99% sejak 10 menit pertama. Hasil ini menunjukkan bahwa penambahan kombinasi TiO<sub>2</sub> dengan karbon aktif dapat meningkatkan persentase degradasi larutan MB. Proses fotokatalitik dan adsorpsi dapat bekerja bersamaan sehingga efisiensi degradasi MB sangat tinggi.

Zeolit tanpa diaktivasi memiliki daya serap yang cukup tinggi dan konsisten sebesar lebih dari 99% sejak menit ke 10 seperti ditunjukkan pada Gambar 1(b). Terlihat dari hasil yang diperoleh penambahan TiO<sub>2</sub> justru menurunkan sedikit nilai persentase degradasi larutan MB, meskipun nilai terendahnya masih cukup tinggi yaitu 94% pada sampel TiO<sub>2</sub>/ZT (75/25). Berkebalikan dengan karbon aktif, kombinasi TiO<sub>2</sub> zeolit justru sedikit menurunkan persentase degradasi, hal ini dikarenakan zeolit memiliki pori-pori yang sangat kecil dan dalam jumlah yang banyak sehingga proses adsorpsi lebih dominan dibanding fotokatalisis. Fatkhasari *et al.* (2019) mendegradasi MB dibawah cahaya matahari langsung menggunakan

TiO<sub>2</sub>/Zeolite-A. Hasilnya menunjukkan bahwa 97,2 – 99,3 % degradasi MB disebabkan karena proses adsorpsi fisik dan hal ini sejalan dengan hasil yang kami peroleh.

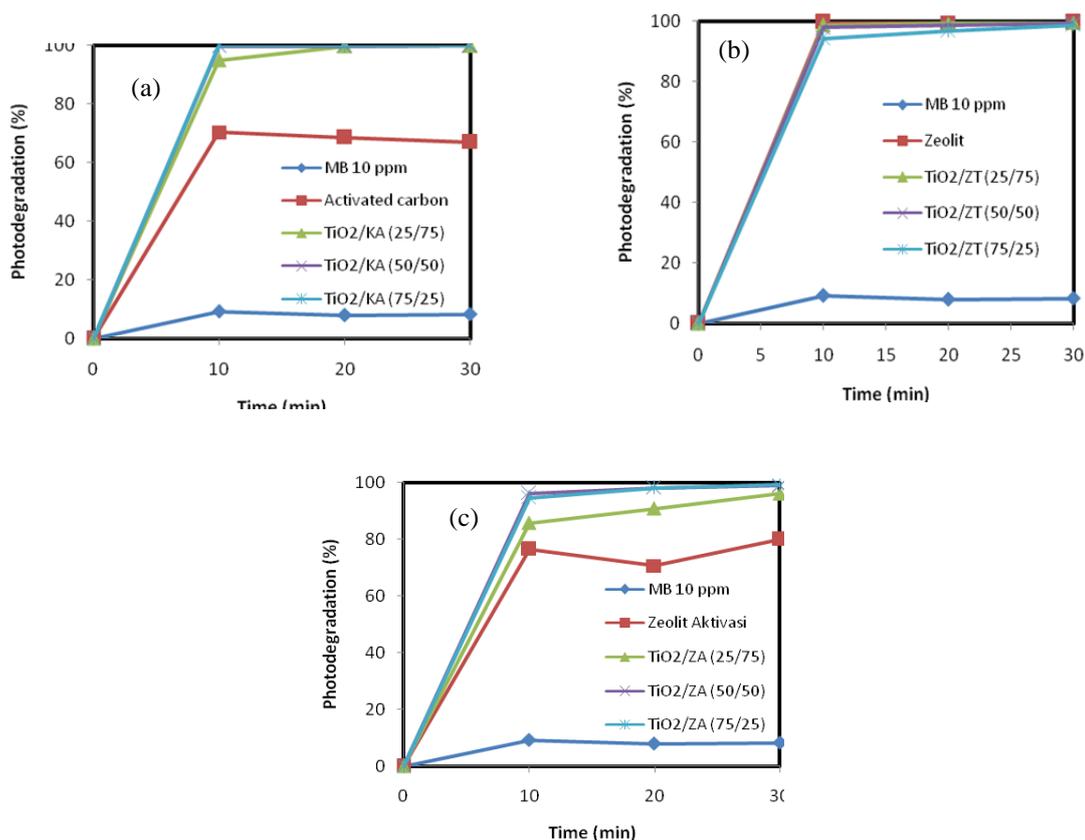
Tabel 1. Nilai laju fotodegradasi (k) larutan MB dengan berbagai sampel katalis

No	Nama Sampel	k (menit <sup>-1</sup> )
1	Activated Carbon	- 0,016
2	TiO <sub>2</sub> /KA (25/75)	0,024
3	TiO <sub>2</sub> /KA (50/50)	0,001
4	TiO <sub>2</sub> /KA (75/25)	Mendekati 0
5	Zeolit	Mendekati 0
6	TiO <sub>2</sub> /ZT (25/75)	0,003
7	TiO <sub>2</sub> /ZT (50/50)	0,007
8	TiO <sub>2</sub> /ZT (75/25)	0,022
9	Zeolit diaktivasi	0,017
10	TiO <sub>2</sub> /ZA (25/75)	0,051
11	TiO <sub>2</sub> /ZA (50/50)	0,013
12	TiO <sub>2</sub> /ZA (75/25)	0,023

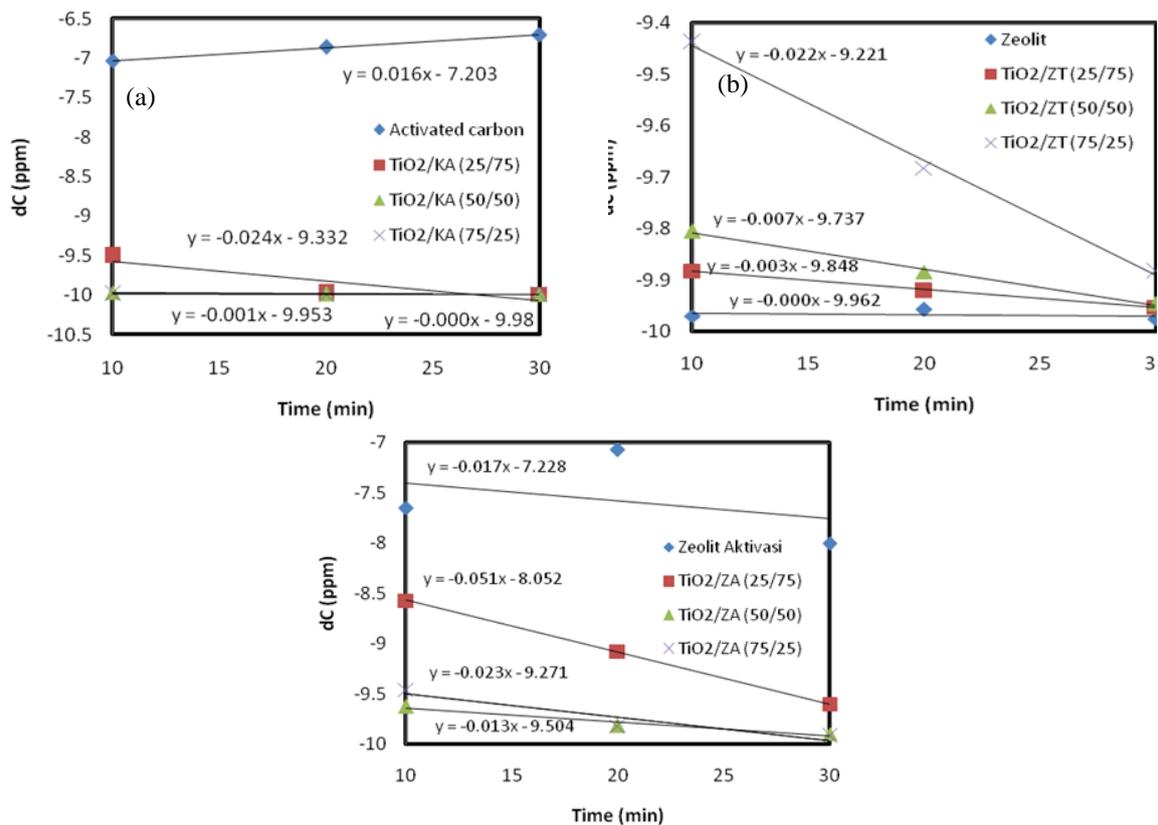
Zeolit yang diaktivasi secara fisika dengan pemanasan pada suhu 600 °C selama 1 jam justru memiliki daya adsorpsi larutan MB yang lebih rendah dibanding zeolit tanpa aktivasi. Nilai persentase degradasinya sebesar maksimal 80% pada menit ke 30. Hal ini dimungkinkan karena zeolit yang

memiliki pori – pori kecil akan semakin kecil bahkan bias tertutup dikarenakan pertumbuhan kristal di dalam zeolit. Salah satu kemungkinan lainnya yaitu proses aktivasi tidak sempurna karena tidak terdapat gas *inert* selama proses pemanasan untuk menghambat adanya reaksi dengan udara atau oksidasi. Data menariknya adalah jika dikombinasikan dengan TiO<sub>2</sub>, proses fotokatalisis terjadi dibuktikan dengan meningkatnya persentase degradasi larutan MB hingga maksimal 99% pada menit ke 30 untuk sampel TiO<sub>2</sub>/ZA (75/25). Hal ini menunjukkan fotokatalisis dengan jumlah TiO<sub>2</sub> yang lebih besar dibanding zeolit yang diaktivasi mempunyai performa lebih baik. Akan tetapi sampel TiO<sub>2</sub>/ZA (25/75) meskipun persentase degradasi larutan MB sedikit lebih rendah, perbedaan tiap 10 menitnya terlihat signifikan dan menunjukkan performa yang baik juga.

Untuk mengetahui kecepatan fotodegradasi larutan MB, digunakan persamaan (2) dan hasilnya ditunjukkan pada Gambar 2. Nilai laju fotodegradasi atau *rate constant* didapatkan dari nilai *gradient* persamaan regresi linear data yang dihasilkan. Dari Gambar 2 diperoleh nilai laju fotodegradasi seperti pada Tabel 1.



Gambar 1. Uji fotokatalisis menggunakan TiO<sub>2</sub> dikombinasikan dengan (a) karbon aktif, (b) zeolit tanpa aktivasi dan (c) zeolit diaktivasi.



Gambar 2. Laju fotodegradasi larutan MB menggunakan katalis TiO<sub>2</sub> dikombinasikan dengan (a) karbon aktif, (b) zeolit tanpa aktivasi dan (c) zeolit diaktivasi.

Beberapa poin penting yang dapat diambil dari hasil perhitungan laju fotodegradasi antara lain: (1) nilai k untuk karbon aktif menunjukkan hasil negatif bukan karena konsentrasi MB meningkat, akan tetapi, 5 g karbon aktif justru memperkeruh larutan. Terdapat partikel karbon di dalam larutan yang menyerap cahaya UV-Vis saat pengujian sampel sehingga nilai absorbansi menjadi lebih besar; (2) penggunaan sampel TiO<sub>2</sub>/KA (75/25) menunjukkan nilai k = 0, hal ini disebabkan pada menit ke 10 sampai 30 menunjukkan nilai absorbansi yang relative sama; (3) zeolit juga memiliki nilai k mendekati 0 karena performanya yang sangat tinggi didominasi proses adsorpsi; (4) nilai k tertinggi ditunjukkan oleh sampel TiO<sub>2</sub>/ZA (25/75) dengan k = 0,051 menit<sup>-1</sup> yang bisa disimpulkan sebagai sampel terbaik. Sampel TiO<sub>2</sub>/ZA (25/75) memiliki ratio 1:3 dengan TiO<sub>2</sub> bekerja sebagai fotokatalis dan zeolit yang diaktivasi bekerja sebagai adsorben dan saling berkontribusi dalam degradasi larutan MB. Proses adsorpsi dan fotokatalisis keduanya bisa diuji performanya menggunakan pengujian konsentrasi larutan MB. Dan proses fotokatalisis meningkatkan performa penurunan konsentrasi MB dikarenakan adanya degradasi senyawa MB menjadi senyawa karbon dioksida dan air. Hal ini dibuktikan dengan perubahan warna dari biru menjadi jernih. Meskipun nilai persentase fotodegradasinya sedikit lebih rendah yaitu 96% akan tetapi terlihat kontribusi proses fotokatalis karena perubahan konsentrasi larutan MB secara signifikan tiap 10 menit. Sementara nilai persentase degradasi yang besar hingga 99% dari 10 menit pertama pada sampel lainnya dimungkinkan besar didominasi pengaruh proses adsorpsi.

## KESIMPULAN

Hasil penelitian menunjukkan adanya kontribusi TiO<sub>2</sub> yang dikombinasikan dengan adsorben dalam fotodegradasi larutan MB. Adsorben terbaik untuk kombinasi dengan fotokatalis TiO<sub>2</sub> ditunjukkan oleh zeolit yang telah diaktivasi dengan pemanasan dengan suhu 600 °C selama 1 jam. Formulasi sampel yang terbaik ditunjukkan oleh sampel TiO<sub>2</sub>/ZA (25/75) dengan nilai k = 0,051 menit<sup>-1</sup> dengan persentase degradasi 96%. Hasil ini dapat dikembangkan untuk proses penjernihan air limbah yang tercemar bahan organik dengan fotokatalis yang ramah lingkungan serta adsorben yang mampu meningkatkan performa fotokatalis.

## DAFTAR PUSTAKA

- Chen, X., Mao, S. S., & Wang, L. (2010). TiO<sub>2</sub> nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical reviews*, 110(11), 6819-6864.
- Chen, Z., Lu, C., & Zhao, Y. (2019). TiO<sub>2</sub> Photocatalysis for Water Treatment: Progress and Perspectives. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(4), 103365. doi: 10.1016/j.jece.2019.103365.
- Cho, S. H., Lee, H. I., Park, Y. K., & Hong, S. J. (2010). Photocatalytic degradation of methylene blue by TiO<sub>2</sub>/zeolite composite under UV and visible light irradiation. *Journal of Environmental Sciences*, 22(10), 1510-1515.

- Fatkhasari, Y., Rouf, N.A., Ermadayanti, W.A., Kurniawan, R.Y., & Bagastyo, A.Y. (2019). Synthesis of TiO<sub>2</sub>/Zeolite-A Composite for the Removal of Methylene Blue on Direct Sunlight. *JURNAL TEKNIK ITS*, 8 (2), F115-F120.
- Jadhav, V. V., Patil, P. N., Lokhande, R. S., & Mane, R. S. (2021). Visible light responsive TiO<sub>2</sub> and Fe doped TiO<sub>2</sub> for photocatalytic degradation of Methylene Blue dye. *Environmental Technology & Innovation*, 22, 101466.
- Jha, H., Kavadiya, S., & Kothari, D. C. (2017). Structural and optical properties of titanium dioxide thin films deposited by sol-gel process. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(3), 2843-2848.
- Jiang, H., Zhu, L., & Zhu, Y. (2014). Photocatalytic degradation of methyl orange by TiO<sub>2</sub>-zeolite composites under UV and visible light. *RSC Advances*, 4(54), 28427-28434.
- Kim, Y. J., Ahn, W. S., & Kim, S. (2006). Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-zeolite composites for the degradation of organic pollutants in water. *Journal of Hazardous Materials*, 137(3), 1778-1787.
- Li, W., Liang, S., Li, H., Li, P., & Zhang, H. (2021). An Overview of Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Wastewater: Mechanism, Factors, and Applications. *Chemosphere*, 263, 128264. doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.128264.
- Lin, Y. J., Juang, L. C., & Lee, W. J. (2009). Photocatalytic degradation of methylene blue in water using synthesized TiO<sub>2</sub> catalysts. *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2459-2467. doi: 10.1016/j.jenvman.2009.01.007.
- Maghfirah, A., Ilmi, M.M., Fajar, A.T.N., Kadja, G.T.M. (2020). A review on the green synthesis of hierarchically porous zeolite. *Materials Today Chemistry*, 17, 100348.
- Memon, S. A., Memon, N., & Bhanger, M. I. (2010). Photocatalytic degradation of azo dye in aqueous solution using TiO<sub>2</sub>/zeolite Y composite. *Journal of Hazardous Materials*, 182(1-3), 385-390. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.06.064.
- Oliveira, A. L., Machado, G. S., Almeida, C. B., Ribeiro, D. S., & Silva, E. A. (2020). Photo-degradation of Methylene Blue and Rhodamine B under visible light irradiation in the presence of TiO<sub>2</sub> and graphene oxide. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104282.
- Terasaki, O., & Okubo, T. (2008). Nanostructural design of zeolite materials: current status and future directions. *Chemical Communications*, (2), 155-167. <https://doi.org/10.1039/B711701H>.
- Vasiljevic Z. Z., Dojcinovic M. P., Vujanecvic J. D., Jankovic-Castvan I., Ognjanovic M., Tadic N. B., Stojadinovic S., Brankovic G. O. and Nikolic M. V. (2020). Photocatalytic degradation of methylene blue under natural sunlight using iron titanate nanoparticles prepared by a modified sol-gel method. *R. Soc. open sci.*, 7, 200708.
- Yu, J., Cao, S., Liu, S., & Su, Y. (2017). Synthesis of TiO<sub>2</sub>-zeolite composites and their enhanced photocatalytic activity for the degradation of organic pollutants. *Journal of Materials Science*, 52(12), 7387-7396.
- Zhang, J., & Sun, D. D. (2013). Photocatalytic degradation of organic pollutants in water: problems and solutions. *Environmental Science & Technology*, 47(14), 7346-7358. doi: 10.1021/es401118t.