

## FOTODEGRADASI ZAT WARNA METHYLENE BLUE DENGAN SINAR UV DAN FOTOKATALIS NANOPARTIKEL PERAK

I. E. Suprihatin\*, R. M. Suat, dan I. M. S. Negara

*Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Udayana  
Jalan Kampus Unud-Jimbaran, Jimbaran, Bali, Indonesia*

*\*Email: [eka\\_suprihatin@unud.ac.id](mailto:eka_suprihatin@unud.ac.id)*

---

### ABSTRAK

Industri tekstil merupakan salah satu penghasil limbah cair yang banyak mengandung berbagai zat warna sintetik yang sulit untuk terurai seperti metilen biru (MB). Sekitar 15-20% produk zat warna MB yang tidak dapat terpakai kembali akan masuk ke dalam air buangan pabrik yang pada akhirnya mengalir ke lingkungan perairan. Hal tersebut menimbulkan berbagai macam dampak buruk terhadap lingkungan, khususnya di lingkungan perairan. Untuk menanggulangi masalah tersebut dapat dilakukan dengan upaya mendekomposisi zat warna tersebut menggunakan sinar UV dan mempercepat proses dekomposisi dengan bantuan fotokatalis, yaitu nanopartikel perak. Tujuan dari penelitian ini untuk mengetahui kondisi optimum dan keefektifan kondisi tersebut dalam mendegradasi zat warna MB. Kondisi optimum yang diukur meliputi volume fotokatalis/NPAg, waktu iradiasi, dan pH. Kondisi optimum tersebut digunakan untuk menentukan efektivitas dari metode yang digunakan. Hasil menunjukkan kondisi optimum proses fotodegradasi MB yaitu volume fotokatalis/NPAg sebanyak 10 mL, waktu iradiasi 60 menit dengan pH-4 yang efektif mendegradasi zat warna MB 100 ppm sebanyak 98,21%. Metode yang digunakan juga efektif pada konsentrasi MB hingga sebesar 150 ppm karena mampu mendegradasi hampir 100%.

**Kata kunci:** fotodegradasi, fotokatalis, NPAg, metilen biru, *plumeria rubra*.

### ABSTRACT

The textile industry is one of the producers of liquid waste that contains many synthetic dyes and difficult to decompose such as methylene blue (MB). Approximately 15-20% of the MB products that cannot be reused will go into the wastewater which eventually be drained into the catchment waters. This causes a variety of negative impacts, especially in the water environment. One way to prevent this problem is by decomposing the dye using UV light and accelerating the decomposition process with the photocatalysts, namely silver nanoparticles. The purpose of this study is to determine the optimal conditions for the photodegradation process of MB dyes, and the effectiveness of the degradation of MB dye under optimal conditions. The search was conducted by firstly finding the optimal conditions of the photocatalyst / NPAg volume, irradiation time, and pH. The optimal condition was then applied to photodegrade various concentrations of MB to determine the effectiveness of the process. The results showed the optimal condition of MB photodegradation was 10 mL of photocatalyst / NPAg, 60 minute irradiation time at pH 4. Under such condition, the method effectively degraded 98.21% of 100 ppm MB. The method used is also effective for MB up to 150 ppm because it is able to degrade almost 100%.

**Keywords:** photocatalyst, photodegradation, NPAg, methylene blue, *plumeria rubra*.

### PENDAHULUAN

Industri tekstil merupakan salah satu penghasil limbah cair yang banyak mengandung berbagai zat warna sintetik yang sulit untuk terurai. Pada dasarnya limbah zat warna tersebut dapat didekomposisi secara alami oleh cahaya matahari, namun karena

minimnya intensitas cahaya UV yang sampai ke perairan, mengakibatkan proses fotodegradasi menjadi lebih lambat dibandingkan dengan akumulasi zat warna ke dasar perairan atau tanah yang lebih cepat (Dae-Hee *et al*, 1999 dan Alkadasi, 2004). Salah satu zat warna yang sulit terdekomposisi

atau terdegradasi secara alamiah adalah zat warna metilen biru (MB).

Menurut Chatterjee *et al.* (2008) sekitar 15-20% produk zat warna sisa yang tidak dapat terpakai kembali akan teralirkan ke dalam lingkungan perairan sekitar. Hal tersebut menimbulkan berbagai macam dampak buruk terhadap lingkungan. Mempercepat fotodegradasi alamiah menggunakan bantuan fotokatalis merupakan upaya yang dapat dilakukan dalam mengatasi kerusakan lingkungan tersebut.

Fotodegradasi merupakan proses degradasi suatu materi yang berprinsip pada pemanfaatan energi foton pada suatu cahaya. Fotokatalis merupakan suatu substansi yang membantu agar proses fotodegradasi menjadi lebih cepat dengan bantuan induksi foton dari cahaya. Karena fotokatalis sangat berperan dalam fotodegradasi, maka perlu dikembangkan material yang dapat dijadikan suatu fotokatalis. Material yang biasa digunakan adalah bahan semikonduktor seperti logam oksida. Namun material berbahan konduktor juga dapat dijadikan sebagai fotokatalis seperti contohnya logam perak, semakin kecilnya ukuran partikel fotokatalis akan mempengaruhi proses kerja dari katalis tersebut, karena dengan kecilnya ukuran partikel akan memperbesar luas permukaan sehingga pendistribusian katalis ke spesi limbah yang akan didegradasi akan lebih merata (Hermann, 1999).

Kumar dan Yadav, (2009) memperkenalkan salah satu metode sintesis nanopartikel yang ramah lingkungan yang dinamakan green sintesis. Pembuatan NPAg secara green sintesis berprinsip pada reduksi Ag<sup>+</sup> menjadi Ago dalam reaksi autokatalitik oleh senyawa metabolit sekunder yang terkandung dalam suatu biomassa seperti terpenoid, flavonoid, dan lain-lain. Salah satu tanaman yang mengandung banyak metabolit sekunder yaitu tanaman bunga kamboja.

Nanopartikel perak (NPAg) adalah fotokatalis logam perak yang berukuran 1- 100 nm. NPAg sangat berpotensi diaplikasikan sebagai fotokatalis (Haryono *et al.*, 2008). NPAg sebagai fotokatalis pada fotodegradasi zat warna telah dibuktikan dalam beberapa penelitian. Vanaja *et al.* (2014) melaporkan bahwa 95% zat warna metilen biru dapat terdegradasi dalam waktu 72 jam pemaparan,

kemudian Lestari *et al.* (2019) juga membuktikan bahwa nanopartikel perak sebagai fotokatalis mampu mendegradasi 300 ppm *indigosol blue* sebesar 94,75%.

Penelitian ini dilakukan bertujuan untuk mengetahui bagaimana efektifitas fotokatalis NPAg yang disintesis dengan memanfaatkan kekayaan alam seperti bunga kamboja sebagai upaya pengolahan limbah zat warna secara efisien menggunakan metode yang tidak berbahaya atau merugikan lingkungan sekitar.

## MATERI DAN METODE

### Bahan

Bahan-bahan yang diperlukan pada penelitian ini adalah bubuk bunga kamboja (*Plumeria rubra*), Aqua DM, AgNO<sub>3</sub>, zat warna metilen biru, HCl, NaOH.

### Alat

Beberapa alat yang digunakan meliputi erlenmeyer, gelas ukur, timbangan analitik, magnetic stirrer, pipet tetes, oven, pipet tetes, plastik hitam, lampu Philips TUV 15 W/G15 T8, kotak radiasi. Alat uji berupa: spektrofotometer UV-Vis 2600 Shimadzu dan Particle size analyzer (PSA). Reaktor yang digunakan dalam penelitian ini merupakan kotak radiasi yang tertutup sehingga tidak kontak langsung dengan sinar dari luar. Kotak ini dilengkapi magnetic stirrer dan lampu ultra violet 253,47nm.

### Cara Kerja

#### Pembuatan Nanopartikel Perak (NPAg)

Pembuatan nanopartikel perak dilakukan dengan mencampur larutan AgNO<sub>3</sub> 0,01 M dengan ekstrak air bunga kamboja pada perbandingan 1:10 (v/v). Campuran larutan tersebut dipanaskan pada suhu 60<sup>o</sup> C selama 20 menit. Nanopartikel perak dapat digunakan sebagai fotokatalis apabila memiliki ukuran 10-100 nm (Abdullah, *et al.*, 2008). Ukuran nanopartikel pada penelitian ini diteliti dengan PSA yang dilakukan di Laboratorium AIA Central Jakarta Selatan

### Aktivitas Fotokatalis

#### Optimasi volume fotokatalis/NPAg

25 mL metilen biru (MB) 50 ppm dimasukkan ke dalam 5 buah gelas erlenmeyer

250 mL, lalu secara terpisah ditambah 5; 10; 15; 20; dan 25 mL NPAG, dimasukkan ke dalam kotak radiasi lalu dengan lampu uv larutan diirradiasi sambil diaduk dengan magnetic stirrer selama 1 jam. Setelah itu, disaring menggunakan kertas saring dan dilakukan sentrifugasi dalam waktu 30 menit. Diambil supernatant untuk diukur absorbansinya dengan instrumen spektrofotometer UV-Vis di panjang gelombang 664,5 nm (panjang gelombang maksimum dari *methylene blue*). Absorbansi tersebut dipakai menghitung konsentrasi sisa MB ( $C_t$ ), Nilai konsentrasi dari metilen biru disubstitusi ke dalam persamaan berikut untuk mendapatkan persentase degradasi (%D) :  
Persentase degradasi:

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

$C_0$  = konsentrasi metilen biru awal

$C_t$  = konsentrasi metilen biru akhir

### Optimasi waktu irradiasi

Penentuan waktu irradiasi dilakukan dengan cara 25 mL metilen biru 50 ppm ditambahkan kedalam masing-masing 5 buah gelas erlenmeyer, kemudian ditambahkan volume fotokatalis/NPAG pada kondisi optimum, lalu diirradiasi selama 30, 60, 90, 120, dan 150 menit. Lalu disaring dan disentrifugasi dalam waktu 30 menit. Supernatant diambil untuk diukur absorbansinya menggunakan spektrofotometer UV-Vis di panjang gelombang 664,5nm untuk menentukan konsentrasi MB yang tak terdegradasi. Nilai konsentrasi dari metilen biru disubstitusi ke dalam persamaan 1.

### Optimasi pH

Ke dalam 5 buah gelas erlenmeyer dimasukkan metilen biru 50 ppm sebanyak 25 mL, kemudian ditambah fotokatalis/NPAG pada kondisi optimum, pH masing-masing larutan diatur pada pH- 2, 4, 6, 8, dan 10, lalu diirradiasi pada kondisi waktu yang optimum.. Supernatant diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 664,5 nm, diperoleh konsentrasinya. Nilai konsentrasi dari metilen biru dimasukkan ke dalam rumus persentase degradasi (%D) pada persamaan 1.

### Penentuan Efektivitas Proses Fotodegradasi

Penentuan efektivitas dilakukan dengan cara mendegradasi 25 mL metilen biru 25, 50, 75, 100, dan 150 ppm pada kondisi optimum. Setelah diirradiasi, lalu disaring dan disentrifugasi selama 30 menit. Supernatant diambil untuk diukur absorbansinya menggunakan spektrofotometer UV-Vis di panjang gelombang 664,5nm untuk menentukan konsentrasi MB yang tak terdegradasi. Nilai konsentrasi dari metilen biru disubstitusi ke dalam persamaan 1.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

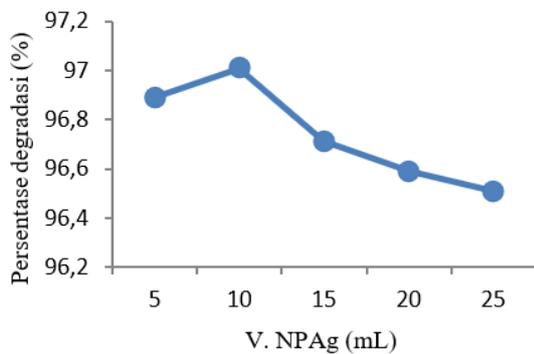
### Fotodegradasi Zat Warna metilen biru dengan Fotokatalis NPAG

Pada saat sinar UV mengenai NPAG, dimana energi foton pada UV memiliki energi yang sama atau lebih besar dari energi band gap ( $E_g$ ) dari NPAG, maka satu elektron ( $e^-_{cb}$ ) dari pita valensi akan tereksitasi dan meninggalkan hole ( $h^+_{vb}$ ). Hole ( $h^+_{vb}$ ) akan berinteraksi dengan molekul  $H_2O$  membentuk spesi yang reaktif yaitu radikal  $OH^\bullet$  yang selanjutnya mengoksidasi molekul zat warna *methylene blue* menjadi senyawa yang lebih sederhana. Sementara  $e^-_{cb}$  yang tereksitasi akan berinteraksi dengan oksigen terlarut membentuk radikal anion superoksida ( $O_2^{\bullet-}$ ) yang akan bereaksi dengan molekul  $H_2O$  membentuk  $HO_2^\bullet$ . Lalu disatu sisi. *hole* ( $h^+_{vb}$ ) dapat berinteraksi dengan  $HO_2^\bullet$  dan  $OH^-$  membentuk radikal  $OH^\bullet$ . Radikal-radikal  $OH^\bullet$  yang terbentuk tersebut akan mengoksidasi zat warna *methylene blue* (MB) menjadi senyawa yang lebih sederhana. Berikut adalah perkiraan mekanisme reaksi dari pendegradasian senyawa organik:

1. Nanopartikel menyerap foton dari cahaya UV:  $Ag\ NPs + h\nu \rightarrow h^+_{vb} + e^-_{cb}$
2. Radikal  $OH^\bullet$  yang diproduksi oleh nanopartikel:  
 $(H_2O \rightarrow H^+ + OH^-) + h^+_{vb} \rightarrow OH^\bullet + H^+$   
 $O_2 + e^-_{cb} \rightarrow O_2^{\bullet-} + (H^+ + OH^-) \rightarrow HO_2^\bullet + OH^-$   
 $HO_2^\bullet + OH^- + h^+_{vb} \rightarrow OH^\bullet$
3.  $OH^\bullet$  radikal mengoksidasi polutan organik :  
 $MB + OH^\bullet \rightarrow SO_4^{2-}, NH_4^+, CO_2, H_2O$   
 (Elemike *et al.*, 2017; Mahmoud *et al.*, 2009).

### Volume Fotokatalis/NPAg Optimum

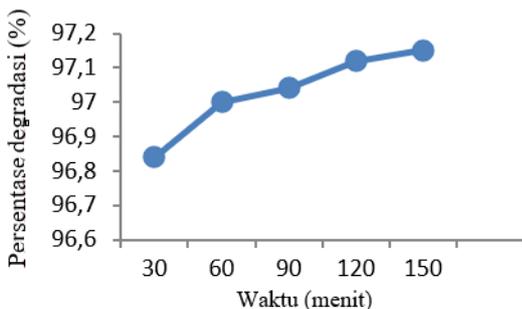
Hasil fotodegradasi metilen biru dengan berbagai volume NPAg dapat dilihat pada Gambar 1. Pada volume 10 mL didapat persentase degradasi metilen biru terbesar yaitu 97,01%. Setelah volume dinaikkan diatas 10 mL persentase degradasi menurun. Hal ini dikarenakan penambahan volume NPAg yang terlalu banyak membuat larutan metilen biru menjadi keruh, mengakibatkan sinar UV yang dipancarkan tidak dapat terserap secara maksimal oleh permukaan NPAg sehingga menghalangi terjadinya proses fotodegradasi.



**Gambar 1.** Pengaruh volume NPAg pada fotodegradasi *methylene blue* 50 ppm

### Waktu Optimum Irradiasi

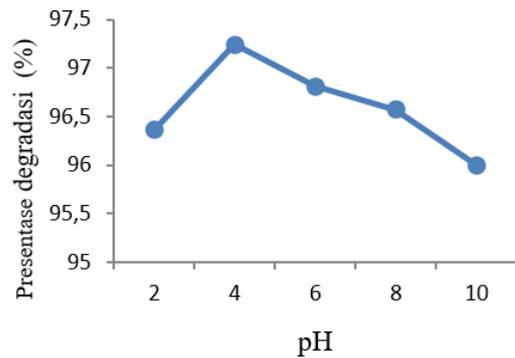
Pada waktu ke-150 didapat persentase degradasi metilen biru terbesar yaitu 97,15%. Karena semakin lamanya durasi degradasi, maka kontak antara katalis dengan zat warna semakin banyak, sehingga proses fotodegradasinya meningkatkan. Pada 60 menit memiliki persentase degradasi sebesar 97,00% , angka tersebut hanya berbeda 0,15% dari persentase degradasi tertinggi pada 150 menit. maka dapat dikatakan bahwa waktu optimum berada pada 60 menit, karena waktu yang diperlukan jauh lebih singkat dengan persentase degradasi yang relatif sama.



**Gambar 2.** Pengaruh waktu radiasi pada degradasi *methylene blue* 50 ppm.

### pH Optimum

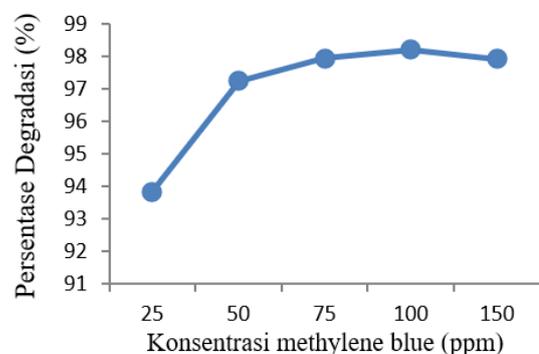
Grafik persentase degradasi pada pH optimum dapat dilihat pada Gambar 3, dimana pH optimum diperoleh pada pH 4 yaitu sebesar 97,24%. Pada pH terlalu asam yaitu pH 2 persentase degradasi metilen biru rendah, karena pada pH tersebut membuat permukaan fotokatalis bermuatan positif karena kelebihan ion  $H^+$ , sementara metilen biru bermuatan positif, sehingga mengakibatkan adsorpsi metilen biru pada permukaan NPAg menjadi sulit karena adanya gaya tolak menolak yang kuat antara metilen biru dan fotokatalis. Sementara pada pH yang lebih tinggi dari 4 mengalami penurunan karena semakin basa permukaan nanopartikel, dimana metilen biru bermuatan positif akan diserap kuat oleh NPAg. Hal tersebut membuat permukaan fotokatalis tertutup oleh molekul metilen biru, sehingga penyerapan radiasi pada permukaan katalis kurang maksimal.



**Gambar 3.** Pengaruh pH pada degradasi *methylene blue* 50 ppm

### Efektivitas Proses Fotodegradasi

Effektivitas proses fotodegradasi dapat dilihat pada Gambar 4 berikut ini.



**Gambar 4.** Persentase degradasi *methylene blue* berbagai konsentrasi

Seperti yang terlihat pada Gambar 4, persentase degradasi metilen biru meningkat sampai konsentrasi 100 ppm (98,21%), kemudian turun. Ini berarti pada kondisi optimum, NPAG mampu mendegradasi molekul metilen biru pada konsentrasi tersebut secara maksimum. Pada 150 ppm persentase degradasi turun. Hal tersebut disebabkan karena kinerja NPAG menurun dalam menghasilkan radikal, karena banyaknya molekul metilen biru membuat permukaan NPAG menjadi terhalang untuk menyerap foton dari UV. Akibatnya penyerapan foton oleh NPAG tidak optimal, dan radikal yang dihasilkan pun tidak banyak, sementara

molekul metilen biru yang harus didegradasi semakin banyak. Namun meskipun persentase degradasinya turun, masih diatas 90 %, sehingga dapat dikatakan NPAG ini efektif mendegradasi MB sampai dengan 150 ppm.

Dari hasil penelitian ini terlihat bahwa fotokatalis NPAG dalam keadaan optimum dikatakan efektif untuk degradasi *methylene blue* pada konsentrasi 25 ppm – 150 ppm, karena persentase degradasi menunjukkan nilai yang tinggi mendekati 100%. Tabel 1 menunjukkan data hasil degradasi *methylene blue* pada berbagai konsentrasi.

**Tabel 1.** Hasil degradasi *methylene blue* berbagai konsentrasi

Konsentrasi <i>methylene blue</i> awal (ppm)	<i>Methylene blue</i> yang terdegradasi (ppm)	<i>Methylene blue</i> sisa hasil degradasi (ppm)	Persentase degradasi (%)
25	23,4614	1,5386	93,84 ± 0,0002
50	48,6197	1,3803	97,24 ± 0,0001
75	73,4612	1,5388	97,94 ± 0,0001
100	98,2125	1,7875	98,21 ± 0,0007
150	146,8873	3,1127	97,92 ± 0,0012

Dari Tabel 1 terlihat bahwa konsentrasi sisa *methylene blue* hasil degradasi sangat kecil (dibawah 5 ppm), yang aman bila dibuang ke lingkungan karena sudah memenuhi baku mutu limbah cair sesuai keputusan menteri lingkungan hidup yaitu Kep51/MENLH/10/1995 yang memperbolehkan konsentrasi maksimum metilen biru 5-10 mg/L (ppm). Jadi berdasarkan tingginya persentase degradasi maupun konsentrasi MB yang tak terdegradasi, metode ini terbukti efektif untuk mendegradasi MB sampai dengan 150 ppm

### SIMPULAN

Kesimpulan dari penelitian ini adalah nanopartikel perak efektif sebagai fotokatalis pada fotodegradasi zat warna metilen biru pada kondisi optimumnya. Kondisi optimum terjadi pada pH 4, dengan volume NPAG 10 mL, dan waktu irradiasi 60 menit. Untuk pengembangan penelitian berikutnya diharapkan melakukan variasi perbandingan AgNO<sub>3</sub> dengan ekstrak bunga kamboja yang lebih variatif agar

mendapatkan hasil yang lebih baik dengan tingkat aglomerasi yang sangat minimum.

### DAFTAR PUSTAKA

- Abdullah, M., Nirmin, Virgus, Y., Khairurrijal. 2008. Review: Sintesis Nanomaterial. *Jurnal Nanosains dan Teknologi*. 1(2): 33-55.
- Bakir. 2011. Pengembangan Biosintesis Nanopartikel Perak Menggunakan Air Rebusan Daun Bisbul (*Diospyros Blancoi*) Untuk Deteksi Ion Tembaga (II) dengan Metode Kolorimetri. *Skripsi*. FMIPA UI. Jakarta.
- Chatterjee, D., Patnama, V., Sikdar, A., Joshi, P., Misra, R., Rao, N. 2008. Kinetics of The Decoloration of Reactive Dyes Over Visible Light Irradiated TiO<sub>2</sub> Semiconductor Photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials*. 156: 435–441.
- Dae-Hee A., Won-Seok C., & Tai-II Y. 1999. Dyestuff Wastewater Treatment Using Chemical Oxidation, Physical Adsorption and Fixed Bed Biofilm

- Process, *Process Biochemistry*. 34: 429–439.
- Elemike, E.E., Onwudiwe, D.C., Ekennia, A.C., Ehiri, R.C., Nnaji, N.J. 2017. Phytosynthesis of silver nanoparticles using aqueous leaf extracts of *Lippia citriodora*: Antimicrobial, larvicidal and photocatalytic evaluations. *Materials Science and Engineering*. 75: 980-989.
- Haryono, A., Dewi, S., Harmami, S. B., dan Randy, M. 2008. Sintesa Nanopartikel Perak dan Potensi Aplikasinya. *Jurnal Riset Industri*. 2 (3): 156-163.
- Hermann, J.M. 1999. Water Treatment by Heterogeneous Photocatalysis, In *F.A. Jassen. Environmental Catalysis*. Singapore: Imperial College Press.
- Kepmen LH No. KEP-51/MENLH/10/1995. Tanggal 23 Oktober 1995. Tentang Baku Mutu Limbah Cair Bagi Kegiatan Industri.
- Khosi'atun. 2016. Biosintesis Nanopartikel Perak dengan Reduktor Ekstrak Kulit Pisang Kepok (*Musa paradisiaca* Linn.) dan Laju Pembentukannya. *Skripsi Teknik Kimia*. Universitas Negeri Semarang, Semarang.
- Kumar, V., & Yadav, S. K. 2009. Plant-mediated synthesis of perak and gold nanoparticles and their applications. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 84: 15-157.
- Lestari, G. A. D., Suprihatin, E. I., Sibarani, J., 2019, Sintesis Nanopartikel Perak (NPAg) Menggunakan Ekstrak Air Buah Andaliman (*Zanthoxylum acanthopodium* DC.) dan Aplikasinya pada Fotodegradasi Indigosol Blue. *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*. 22(5): 200-205.
- Mahmoud, M. A., Poncheri, A., Badr, Y., Abd El Wahed, M.G. 2009. Photocatalytic Degradation of Methyl Red Dye. *South African J. Sci*. 105: 299–303.
- Tanjung, N. K., Sudarno, dan Laksmi, S. 2008. Efektifitas Ekstrak Kulit Jeruk Lemon (*Citrus limonum*) Terhadap Daya Hambat Pertumbuhan *Aeromonas hydrophila* secara In Vitro, *Jurnal Berkala Ilmiah Perikanan*. 3(1): 89-93.
- Vanaja, M., Paulkumar, K., Baburaja, M., Rajeshkumar, S., Gnanajobitha, G., Malarkodi, C., Sivakavinesan, M., and Annadurai, G. 2014. Degradation of Metilen biru using Biologically Synthesized Silver Nanoparticles. *Bioinorganic Chemistry and Applications*. 2014: 1-8.
- Wahyudi, T., Sugiyana, D., Helmy, Q. 2011. Sintesis Nanopartikel Perak dan Uji Aktivitasnya terhadap Bakteri *E. coli* dan *S. aureus*. *Arena Tekstil*. 26(1): 1-60.