

DEGRADASI METHYLENE BLUE MELALUI METODE FOTOKATALITIK MENGGUNAKAN COVALENT TRIAZINE FRAMEWORK-COPPER (CTF-Cu) SEBAGAI FOTOKATALIS

Ricky Putra Siregar¹⁾, Edy Saputra²⁾, Panca Setia Utama²⁾

¹⁾Mahasiswa Program Studi Teknik Kimia S1, ²⁾ Dosen Teknik Kimia

Laboratorium Pemisahan dan Pemurnian Jurusan Teknik Kimia Universitas Riau

Kampus Binawidya Jl. H.R. Soebrantas Km 12,5 Simpang Baru Panam, Pekanbaru 28293

¹⁾Email: ricky.putra5469@student.unri.ac.id

ABSTRACT

Textile industries in Indonesia have been growing year by year and have an important role in economic system. However, their enhancement raises environmental pollution because of their dye wastes. Either small-scale or large-scale contamination have massively spoiled some rivers in Indonesia, such as Ciliwung, Cisadane, and Bengawan Solo. Therefore, a special method like photocatalytic is highly needed to handle it. Photocatalytic method is able to degrade dyes quickly by producing hydroxyl radical ($\bullet\text{OH}$) as a strong oxidant. One of the best photocatalysts to use is covalent triazine framework (CTF) with copper (Cu) as catalyst doping synthesized by using an ionothermal method. Photocatalytic degradation of methylene blue reached the highest degradation performance 95,02%.

Keywords: textile, photocatalytic, hydroxyl radical, covalent triazine framework, ionothermal

1. Pendahuluan

Industri tekstil Indonesia terus bertumbuh dan dibuktikan dari data ekspor Kementerian Perindustrian (2018) dimana nilai ekspor produk tekstil nasional telah mencapai US\$ 13,22 miliar pada tahun 2018 dan meningkat menjadi US\$ 15,73 miliar hanya untuk semester pertama 2019. Industri tekstil juga berperan mengurangi jumlah pengangguran serta menambah penerimaan pajak dan devisa ekspor produk tekstil (Maryadi, 2007). Namun, yang menjadi perhatian penting pemerintah dewasa ini yakni peningkatan limbah cair tekstil akibat pertumbuhan industri tekstil nasional. Beberapa sungai terbukti telah tercemar limbah cair tekstil, yaitu Citarum, Ciliwung, Cisadane, dan Bengawan Solo (Freischland, 2019).

Industri tekstil pada umumnya menggunakan *methylene blue* sebagai salah satu sumber pewarna. Hal tersebut disebabkan karena harganya yang murah, mudah diperoleh, dan bekerja sangat baik sebagai pewarna. Namun, zat tersebut sangat sulit terdegradasi secara alami di lingkungan apabila sudah menumpuk

dalam waktu lama, sehingga merusak kualitas lingkungan (Christina dkk., 2007).

Diperlukan *treatment* khusus terkait penanggulangan limbah cair tekstil. Salah satunya yaitu fotokatalitik yang menggunakan fotokatalis dan foton ($h\nu$) guna memproduksi hidroksil radikal ($\bullet\text{OH}$) untuk mendegradasi limbah cair (Shahidi dkk., 2015). Selain prosesnya yang sederhana, keunggulan lainnya yaitu peralatan yang sederhana dan sedikitnya penggunaan bahan kimia sehingga fotokatalitik bersifat ramah lingkungan (Ohama dan Van Gemert, 2011).

Fotokatalitik praktiknya selalu menggunakan katalis heterogen guna mempermudah pemisahan katalis dari produk. Teknik pemisahan yang umum digunakan antara lain magnetisasi, filtrasi, dan pengendapan. Pemisahan tersebut membantu menghasilkan produk yang lebih baik (Nasikin dan Susanto, 2010).

Covalent triazine framework (CTF) merupakan material baru yang dewasa ini gencar dikembangkan untuk berbagai tujuan, salah satunya fotokatalitik. CTF adalah polimer organik berpori dengan

ketahanan fisik kuat serta nilai porositas dan *surface area* tinggi. CTF juga memiliki nilai *band gap* rendah dan *band position* yang sesuai, sehingga sangat baik digunakan sebagai fotokatalis untuk mendegradasi zat warna (Artz, 2018).

Banyak metode yang telah dikembangkan untuk menyintesis CTF, salah satunya *ionothermal* yang dilakukan oleh Kuhn dkk. (2008). Proses tersebut menggunakan monomer berupa 1,4-*dicyanobenzene* (DCB) dan *molten salt* berupa ZnCl_2 yang dipanaskan pada 400°C selama 40 jam. Namun, proses tersebut berlangsung cukup lama. Dalam penelitian ini, CuCl_2 ditambahkan guna membantu ZnCl_2 sehingga transformasi monomer-monomer DCB membentuk susunan *triazine* berlangsung lebih cepat dan juga meningkatkan efisiensi degradasi.

2. Metode dan Bahan

2.1 Alat dan Bahan

Beberapa alat yang digunakan dalam penelitian ini yaitu neraca analitik, *magnetic stirrer*, *magnetic bar*, *oven*, *tube furnace*, kertas saring, *sample hose*, cawan porselein, spatula, termometer, statif, erlenmeyer, gelas kimia (modifikasi), gelas ukur, *medical injector*, *needle injector*, *syringe filter*, 250W *mercury lamp*, *water hose*, spektrofotometer, botol sampel, dan piper tetes. Beberapa bahan yang digunakan yaitu *methylene blue*, aquades, CuCl_2 , gas argon, 1,4-*dicyanobenzene*, HCl 0,1 M, dan ZnCl_2 .

2.2 Prosedur Penelitian

Dimasukkan 100 ml *methylene blue* 10 ppm ke dalam gelas kimia yang dialiri air pendingin. Ditambahkan 1 g/l CTF-Cu ke dalam reaktor dan pengadukan tanpa cahaya dilakukan selama 20 menit. 5 ml *methylene blue* diambil ketika pengadukan dimulai sebagai sampel t_{20} . Proses fotokatalitik dimulai saat *mercury lamp* dihidupkan dan diambil kembali 5 ml *methylene blue* sebagai sampel t_0 . Sampel berikutnya (t_n) diambil setiap 20 menit sampai proses selesai.

Konsentrasi sampel dihitung dari persamaan $C = \frac{y-b}{a}$, C = konsentrasi akhir *methylene blue* t_n , y = absorbansi, a dan b = konstanta nilai regresi linear kurva standar. *Dye removal* (R) sampel dihitung dari persamaan $R = \frac{C}{C_0}$ (Hou dkk., 2018), R = *dye removal* t_n , C_0 = konsentrasi awal *methylene blue* (ppm) t_0 , dan C = konsentrasi akhir *methylene blue* (ppm) t_{120} . Seluruh data *dye removal* diplot ke diagram garis antara waktu vs *dye removal*. Efisiensi degradasi keseluruhan (%) dihitung dari persamaan $\% = \frac{R_0 - R_i}{R_0} \times 100\%$ (Haiqi dkk., 2020), R_0 = *dye removal* t_0 dan R_i = *dye removal* t_{120} . Langkah yang sama dilakukan untuk variasi 20 ppm dan 30 ppm.

3. Hasil dan Pembahasan

Variabel tetap penelitian ini yaitu konsentrasi CTF-Cu 1 g/l, volume *methylene blue* 100 ml, temperatur proses 30°C , kecepatan aduk 450 rpm, dan waktu reaksi 120 menit. Variasi konsentrasi *methylene blue* adalah 10 ppm, 20 ppm, dan 30 ppm. Hasil penelitian dapat dilihat pada Tabel 1 berikut:

Tabel 1. Pengaruh Variasi Konsentrasi *Methylene Blue* terhadap Degradasi *Methylene Blue*

Variasi (ppm)	Waktu (menit)	Efisiensi Degradasi (%)
10	120	95,02
20	120	88,23
30	120	80,59

Proses adsorpsi berlangsung pada 20 menit awal sebelum lampu 250W *mercury lamp* dinyalakan guna mencapai kondisi adsorpsi-desorpsi *equilibrium* sehingga degradasi *methylene blue*, adsorpsi foton (hv), adsorpsi molekul-molekul *methylene blue*, dan desorpsi *hole* (h_{vb}^+) dapat berlangsung dengan baik saat pencahayaan dimulai (Alshabanat dan Al-Anazy, 2018). Setiap variasi konsentrasi *methylene blue*

memiliki efisiensi adsorpsi berbeda dimana 10 ppm memiliki efisiensi terbaik. Hal itu disebabkan jumlah molekul *methylene blue* 10 ppm merupakan yang paling sedikit sehingga penyerapan molekul berlangsung cepat.

Proses selanjutnya yaitu fotokatalitik yang berlangsung selama 120 menit. Setiap variasi konsentrasi *methylene blue* memiliki efisiensi fotokatalitik berbeda dimana konsentrasi 10 ppm memiliki efisiensi terbaik. Hal tersebut ditunjukkan oleh Tabel 1 dimana semakin besar konsentrasi zat warna maka semakin kecil efisiensi degradasi yang diperoleh. Hasil tersebut dipengaruhi oleh beberapa hal. Salah satunya berkaitan dengan konsentrasi awal *methylene blue* dimana jika konsentrasi limbah yang dimasukkan berlebih, maka saat proses adsorpsi-desorpsi *equilibrium* berlangsung, molekul-molekul zat tersebut dapat menghambat sebagian besar pori katalis dan semakin menutup sebagian besar *active site* katalis. Efeknya, kemampuan katalis untuk memproduksi $\bullet\text{OH}$ menjadi terganggu (Mai dkk., 2008). Gangguan tersebut menghalangi proses degradasi *methylene blue* dimana hanya sedikit $\bullet\text{OH}$ yang tersedia mengingat bahwa jumlah katalis yang diberikan untuk seluruh proses adalah tetap, sehingga tidak mampu mengimbangi jumlah molekul yang harus didegradasi (Azad dan Gajanan, 2017).

Konsentrasi zat warna berlebih juga dapat menghambat jalur penetrasi foton ($h\nu$). Sebagian besar foton terhalang oleh tingginya kepadatan molekul-molekul *methylene blue* sehingga pergerakan foton mencapai *active site* katalis menjadi sulit dan mengganggu eksitasi elektron (e_{cb}^-) dari *valence band* menuju *conduction band*. Efeknya, produksi $\bullet\text{OH}$ menjadi berkurang dan degradasi *methylene blue* menjadi tidak optimal (Sobana dkk., 2008).

Terakhir berkaitan dengan *screening effect* dari sinar yang terus meningkat seiring meningkatnya konsentrasi zat warna. *Effect* tersebut dihasilkan dari penyerapan sebagian besar fraksi-fraksi

sinar oleh kromofor-kromofor zat warna. Akibatnya, hanya sedikit foton yang mampu mencapai *active site* katalis, sehingga membatasi produksi $\bullet\text{OH}$ (Joshi dan Shrivastava, 2012).

4. Kesimpulan

Katalis CTF-Cu terbukti mampu mendegradasi *methylene blue* pada skala laboratorium dengan efisiensi tertinggi mencapai 95,02% dan degradasi *methylene blue* 30 ppm oleh CTF-Cu masih memberikan nilai efisiensi yang baik senilai 80,59%.

Daftar Pustaka

- Alshabanat, M.N., & Al-Anazy, M.M. (2018). An Experimental Study of Photocatalytic Degradation of Congo Red Using Polymer Nanocomposite Films. *Journal of Chemistry*, 2018, 1-8.
- Artz, J. (2018). Covalent Triazine-based Frameworks Tailor-made Catalysts and Catalyst Supports for Molecular and Nanoparticulate Species. *ChemCatChem*, 10, 1753-1771.
- Azad, K., & Gajanan, P. (2017). Photodegradation of Methyl Orange in Aqueous Solution by the Visible Light Active Co:La:TiO₂ Nanocomposite. *Journal of Chemical Sciences*, 8(3), 1-9.
- Christina, M.P., Mu'nisatun, S., Saptaaji, R., & Marjanto, D. (2007). Studi Pendahuluan Mengenai Degradasi Zat Warna Azo dalam Pelarut Air Menggunakan Mesin Berkas Elektron 340 keV/10 mA. *Jurnal Forum Nuklir*, 1(1), 31-44.
- Freischland, N. (2019). In Indonesia, *Cleaning Up The Citarum*, "The World's Dirtiest River", is Now a Military Operation. <https://www.scmp.com/magazines/post-magazine/longreads/article/2180655/indonesia-cleaning-citarum-worlds-dirtiest-river>.

- Diakses pada 20 Juni 2019, pukul 16.30 WIB.
- Haiqi, O.A., Nour, A.H., Bargaa, R., & Ayodele, B.V. (2020). Effect of Process Parameters on the Photocatalytic Degradation of Phenol in Oilfield Produced Wastewater using ZnO/Fe₂O₃ Nanocomposite. *Bulletin of Chemical Engineering & Catalysis*, 15(1), 128-136.
- Hou, C., Hu, B., & Zhu, J. (2018). Photocatalytic Degradation of Methylene Blue over TiO₂ Pretreated with Varying Concentrations of NaOH. *Catalysts*, 8(575), 1-13.
- Joshi, K.M., & Shrivastava, V.S. (2012). Removal of Methylene Blue Dye Aqueous Solution using Photocatalysis. *International Journal of Nano Dimension*, 2(4), 241-252.
- Kementerian Perindustrian Republik Indonesia. (2018). *Analisis Perkembangan Industri, Edisi II 2018*. Jakarta: Pusat Data dan Informasi Kementerian Perindustrian.
- Kuhn, P., Antonietti, M., & Thomas, A. (2008). Porous, Covalent Triazine-Based Frameworks Prepared by Ionothermal Synthesis. *Microporous Polymer*, 47, 3450-3453.
- Mai, F.D., Lu, C.S., Wu, C.W., Huang, C.H., Chen, J.Y., & Chen, C.C. (2008). Mechanisms of Photocatalytic Degradation of Victoria Blue R using Nano-TiO₂. *Separation and Purification Technology*, 62(2), 423-436.
- Maryadi, M. (2007). Analisis Pertumbuhan Investasi Sektor Industri Tekstil dan Produk Tekstil (TPT) Terhadap Perekonomian Indonesia: Analisis Input-Output. *Skripsi*. Jurusan Ilmu Ekonomi. Bogor: Institut Pertanian Bogor.
- Nasikin, M., & Susanto, B.H. (2010). *Katalisis Heterogen*. Depok: Universitas Indonesia Press.
- Ohama, Y., & Van Gemert, D. (2011). *Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials: State-of-the-art Report of the RILEM Technical Committee 194-TDP* (Vol 5). Dordrecht: Springer Science & Business Media.
- Shahidi, D., Roy, R., & Azzouz, A. (2015). Advance in Catalytic Oxidation of Organic Pollutants-Prospects for through Mineralization by Natural Clay Catalyst. *Applied Catalyst B: Environmental*, 174-174, 277-292.
- Sobana, N., Selvam, K., & Swaminathan, M. (2008). Optimization of Photocatalytic Degradation Conditions of Direct Red 23 using Nano-Ag Doped TiO₂. *Separation and Purification Technology*, 62(3), 648-653.