

STUDI SIFAT ADSORPSI ZnO DAN TiO₂ DALAM LARUTAN METILEN BIRU

INOVASARI ISLAMI^{1,*}, LUTFI NAUFAL RAMADHIKA¹, ANNISA APRILIA², LUSI SAFRIANI²

¹*Program Studi Sarjana Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Padjadjaran, Jl. Raya Bandung-Sumedang Km 21, Jatinangor 45363*

²*Departemen Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Padjadjaran, Jl. Raya Bandung-Sumedang Km 21, Jatinangor 45363*

Abstrak. ZnO dan TiO₂ merupakan oksida logam semikonduktor tipe-n yang umum digunakan sebagai bahan fotokatalis. ZnO memiliki mobilitas elektron tinggi, nilai energi gap 3,37 eV, namun memiliki luas permukaan lebih rendah dibandingkan TiO₂. TiO₂ memiliki luas permukaan kontak yang tinggi, energi gap sebesar 3,2 eV, namun memiliki mobilitas elektron lebih rendah dibandingkan ZnO. Pada dasarnya kedua bahan ini memiliki sifat adsorpsi sebelum bekerja sebagai bahan fotokatalis. Karakteristik adsorpsi merupakan salah satu sifat yang dapat mempengaruhi proses fotokatalitik. Oleh karena itu, pada penelitian ini dipelajari lebih lanjut sifat adsorpsi senyawa ZnO dan TiO₂. Penelitian dilakukan dengan mencampurkan 25 mg pada 2,9 ppm larutan metilen biru (MB). Pengujian dilakukan pada kondisi gelap selama 3 hari untuk tiap bahan, larutan MB diamati setiap 6 jam hingga 72 jam. Beberapa karakterisasi dilakukan, antara lain XRD (*X-ray Diffraction*) untuk mengetahui informasi struktur bahan, UV-Vis (*Ultraviolet Visible*) untuk mengukur absorbansi metilen biru sebelum dan sesudah adsorpsi. TEM (*Transmission Electron Microscopy*) untuk mengamati morfologi sampel, dan FTIR (*Fourier Transform Infra-Red*) untuk mengidentifikasi gugus fungsi dalam suatu senyawa. Dari hasil penelitian, TiO₂ memiliki sifat adsorpsi yang lebih tinggi pada jam ke 30 dibandingkan dengan ZnO, hal ini karena karakteristik permukaan dan morfologi partikel karena TiO₂ memiliki luas permukaan yang lebih besar, meskipun ZnO juga dapat mengadsorpsi MB terbukti dari karakterisasi FT-IR..

Kata kunci: metal oksida, ZnO, TiO₂, adsorpsi, fotokatalis, metilen biru.

Abstract. ZnO and TiO₂ are n-type semiconductor metal oxides which are commonly used as photocatalysts. ZnO has high electron mobility, energy gap 3.37 eV, but has a lower surface area than TiO₂. TiO₂ has a high surface area, energy gap 3.2 eV, but has lower electron mobility than ZnO. Both of these materials have adsorption properties before working as photocatalysts. Therefore, in this study, the adsorption properties of ZnO and TiO₂ compounds will be studied further. The study was conducted by mixed 25 mg on 2.9 ppm of Methylene Blue (MB) solution. The testing was taken at dark condition for 3 days for each material, the MB solution was observed every 6 and up to 72 hours. Several characterizations were carried out, including XRD (*X-ray Diffraction*) to determine the information on the structure of the material, UV-Vis (*Ultraviolet Visible*) to measure the absorbance of methylene blue before and after adsorption. TEM (*Transmission Electron Microscopy*) to observe sample morphology, and FTIR (*Fourier Transform Infra-Red*) to determine functional groups in a compound. The result, TiO₂ has higher adsorption properties than ZnO, this is due to the surface characteristics and particle morphology because TiO₂ has a larger surface area, although ZnO can adsorb MB as FT-IR characterization result.

Keywords: Metal oxide, ZnO, TiO₂, adsorption, photocatalyst, methylene blue

1. Pendahuluan

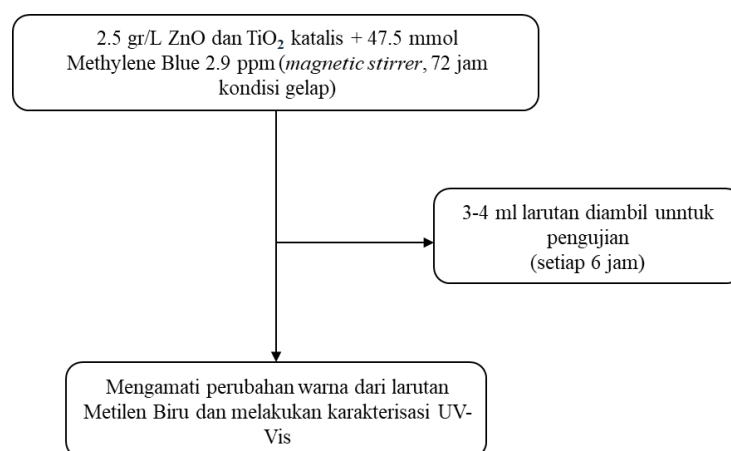
Air merupakan kebutuhan pokok bagi setiap makhluk hidup di bumi, namun seiring berjalannya waktu jumlah penduduk semakin meningkat seiring dengan meningkatnya kebutuhan akan air [1]. Berdasarkan pantauan Kementerian LHRI 2014, sebanyak 75% sungai di Indonesia tercemar [2]. Salah satunya adalah karena pewarna tekstil, 10-15% pewarna yang digunakan hilang namun sebagian besar tidak dapat terurai [3]. Lebih dari 10,000 pewarna yang tersedia secara komersial dengan lebih dari 7×10^5 ton zat warna yang di produksi [4]. Oleh karena itu, diperlukan suatu solusi untuk proses penjernihan air tersebut. Ada beberapa metode yang dapat digunakan, seperti ekstraksi

*Email : inovasari18001@mail.unpad.ac.id

dengan pelarut, filtrasi mikro dan ultra, sedimentasi dan pemisahan gravitasi, oksidasi, penguapan, distilasi, osmosis balik, fotokatalis, adsorpsi, penukar ion, elektrodialisis [5]. Salah satu metode penjernihan air yang cukup mudah dalam pengaplikasiannya adalah reaksi fotokatalis dan adsorpsi. Walaupun keduanya merupakan proses yang berbeda, tetapi jika digabungkan maka dapat meningkatkan efisiensi dalam proses penjernihan air.

Fotokatalis melibatkan foton (energi cahaya) yang kemudian merangsang senyawa katalis untuk menghasilkan pembawa muatan (elektron-hole) yang selanjutnya akan mengoksidasi zat polutan terlarut sehingga zat polutan akan terurai menjadi senyawa yang tidak beracun. Sedangkan proses adsorpsi, adalah penyerapan zat polutan ke permukaan senyawa adsorben, sehingga air tidak lagi mengandung polutan. Adsorpsi adalah proses akumulasi partikel pada permukaan [6]. Ada tiga langkah utama dalam adsorpsi zat warna oleh adsorben termasuk, transfer zat warna dari sejumlah besar larutan ke permukaan adsorben, adsorpsi pada permukaan adsorben, transportasi di dalam partikel adsorben [7]. Adsorben merupakan bahan yang memiliki banyak pori, proses adsorpsi dapat berlangsung pada dinding pori atau dapat terjadi pada area tertentu di dalam partikel [7]. Tetapi proses ini memerlukan pemisahan senyawa adsorben dengan air hasil penjernihan.

Oksida logam yang terkenal dan telah banyak diteliti sebagai senyawa fotokatalis adalah ZnO dan TiO₂. ZnO memiliki permukaan lebih rendah dari TiO₂, permukaan rendah dari TiO₂, memiliki mobilitas elektron lebih tinggi, energi gap 3,37 eV [8] yang hanya diterapkan pada panjang gelombang <387 nm, tidak beracun, ramah lingkungan, dan dapat digunakan sebagai adsorben dan TiO₂ memiliki mobilitas elektron lebih rendah dibandingkan ZnO, memiliki luas permukaan yang tinggi [9], energi gap 3,2 eV [10] dengan hanya diterapkan pada panjang gelombang <400 nm, tidak beracun, ramah lingkungan, dan dapat digunakan sebagai adsorben. Jika suatu senyawa memiliki sifat fotokatalitik sekaligus sebagai adsorben, maka akan lebih efektif dalam proses penghapusan zat polutan yang mengkontaminasi air. Sifat adsorpsi dari senyawa ZnO dan TiO₂ terhadap zat polutan belum ramai dikaji oleh para peneliti, khususnya yang berkaitan dengan proses fotokatalitik. Oleh sebab itu pada penelitian ini, dilakukan pembahasan sifat adsorpsi dari partikel ZnO dan TiO₂ dalam menyerap molekul MB sebagai zat polutan uji.



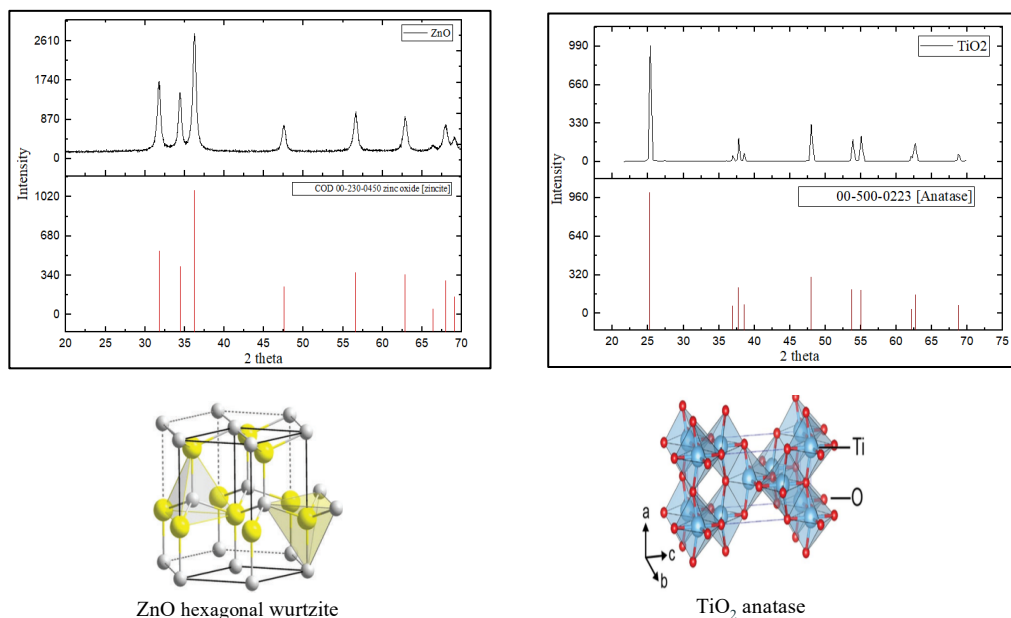
Gambar 1. Proses uji adsorpsi

2. Metoda Penelitian

Metode penelitian dalam penelitian ini adalah Karakterisasi morfologi dari serbuk ZnO dan TiO₂, uji adsorpsi, karakterisasi UV Vis untuk mengetahui kandungan metilen biru dalam air, serta analisis dan penarikan kesimpulan. Gambar 1. Menunjukkan diagram proses uji adsorpsi. Untuk pembuatan uji adsorpsi, 2,5 gr/L ZnO dan katalis TiO₂ + 47,5 mmol Metilen Biru 2,9 ppm (pengaduk magnetik, 72 jam dalam kondisi gelap) dan 3-4 ml larutan diambil untuk pengujian (interval 6 jam) Pemantauan perubahan warna dari larutan Metilen Biru dilakukan melalui karakterisasi UV-Vis. Beberapa karakterisasi dilakukan, antara lain XRD (*X-ray Diffraction*) untuk mengetahui informasi struktur bahan, UV-Vis (*Ultraviolet Visible*) untuk mengukur absorbansi metilen biru sebelum dan sesudah adsorpsi. TEM (*Transmission Electron Microscopy*) dilakukan untuk mengamati morfologi sampel, dan FTIR (*Fourier Transform Infra-Red*) untuk mengidentifikasi gugus fungsi dalam suatu senyawa.

3. Hasil dan Pembahasan

Gambar 2. menunjukkan struktur dan morfologi ZnO dan TiO₂. Berdasarkan karakterisasi XRD, nanopartikel ZnO memiliki struktur wurtzite heksagonal dan TiO₂ memiliki struktur kristal dalam fase anatase. Gambar 3. menunjukkan karakterisasi TEM dan terlihat bahwa TiO₂ memiliki luas permukaan yang lebih tinggi dibandingkan dengan ZnO. Gambar 3. menunjukkan karakterisasi TEM dan terlihat bahwa TiO₂ memiliki luas permukaan yang lebih tinggi dibandingkan dengan ZnO.



Gambar 2. (a) Hasil karakterisasi XRD ZnO (b) Hasil karakterisasi XRD TiO₂

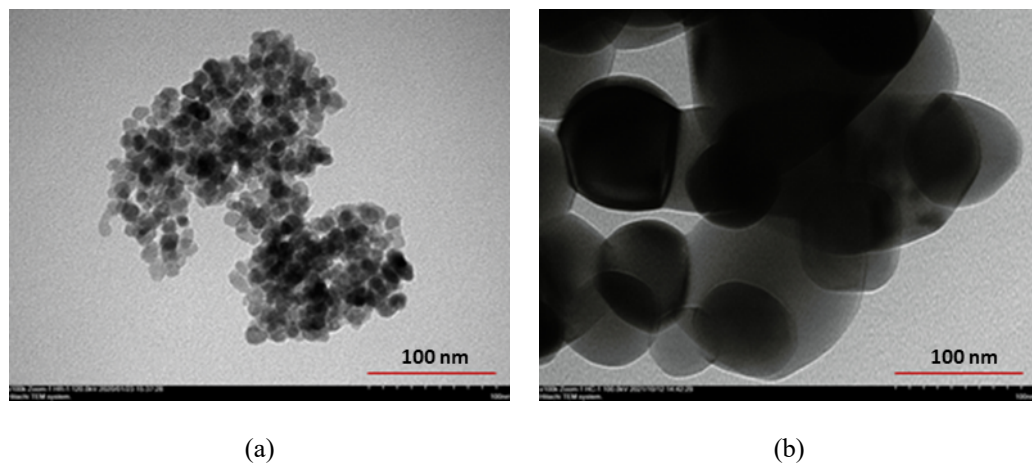
Tabel 1. Tabel Data XRD untuk serbuk ZnO hasil sintesis

ZnO	2 theta (°)	hkl	2 theta (°) COD	FWHM
	31,81	(100)	31,77	0,59632
	34,37	(002)	34,43	0,56682
	36,21	(101)	36,26	0,6024
	47,54	(102)	47,55	0,58446
	56,63	(2-10)	56,60	0,65389
	62,85	(103)	62,87	0,64203
	66,42	(200)	66,39	0,43365
	68,00	(2-12)	67,96	0,46835
	69,04	(201)	69,10	249,906

Tabel 2. Tabel data XRD untuk serbuk dan TiO₂ komersil

TiO ₂	2 theta (°)	hkl	2 theta (°) COD	FWHM
	25,31	(101)	25,27	0,28519
	36,94	(103)	36,88	0,23886
	37,78	(004)	37,70	0,21577
	38,55	(112)	38,51	0,08974
	48,03	(200)	47,98	0,27805
	53,88	(105)	53,76	0,31402
	55,07	(211)	54,99	0,31294
	62,09	(213)	62,01	0,19345
	62,68	(204)	62,57	0,4273
	68,76	(116)	68,59	0,28404

Karakterisasi TEM dilakukan untuk mengetahui morfologi dari material ZnO dan TiO₂. Gambar 3 menunjukkan hasil karakterisasi TEM untuk ZnO dan TiO₂ dengan skala perbesaran 100.000 kali. Berdasarkan hasil karakterisasi ini, terlihat bahwa partikel ZnO memiliki morfologi berbentuk bundar yang terlihat dari bentuknya yang menyerupai *honeycomb* atau berbentuk heksagonal. Pada TiO₂ yang berada pada fasa anatase memiliki bentuk morfologi yaitu tetragonal. Selain itu, ukuran partikel ZnO terlihat jauh lebih kecil dibandingkan dengan TiO₂ karena ZnO yang digunakan adalah hasil sintesis dan TiO₂ yang digunakan merupakan TiO₂ komersil. Tentunya dengan ukuran partikel yang lebih kecil akan memiliki luas permukaan spesifik yang lebih besar. Namun, jika dibandingkan antara keduanya TiO₂ yang memiliki ukuran partikel yang sama dengan ZnO memiliki luas permukaan spesifik yang lebih besar dibandingkan dengan ZnO karena berbentuk tetragonal. Ukuran partikel ZnO berkisar dibawah 100 nm sehingga dapat dikatakan bahwa material ini merupakan nanomaterial. Sedangkan, ukuran partikel TiO₂ relatif tidak homogen dengan ukuran yang teramati berada pada rentang 50 – 150 nm.



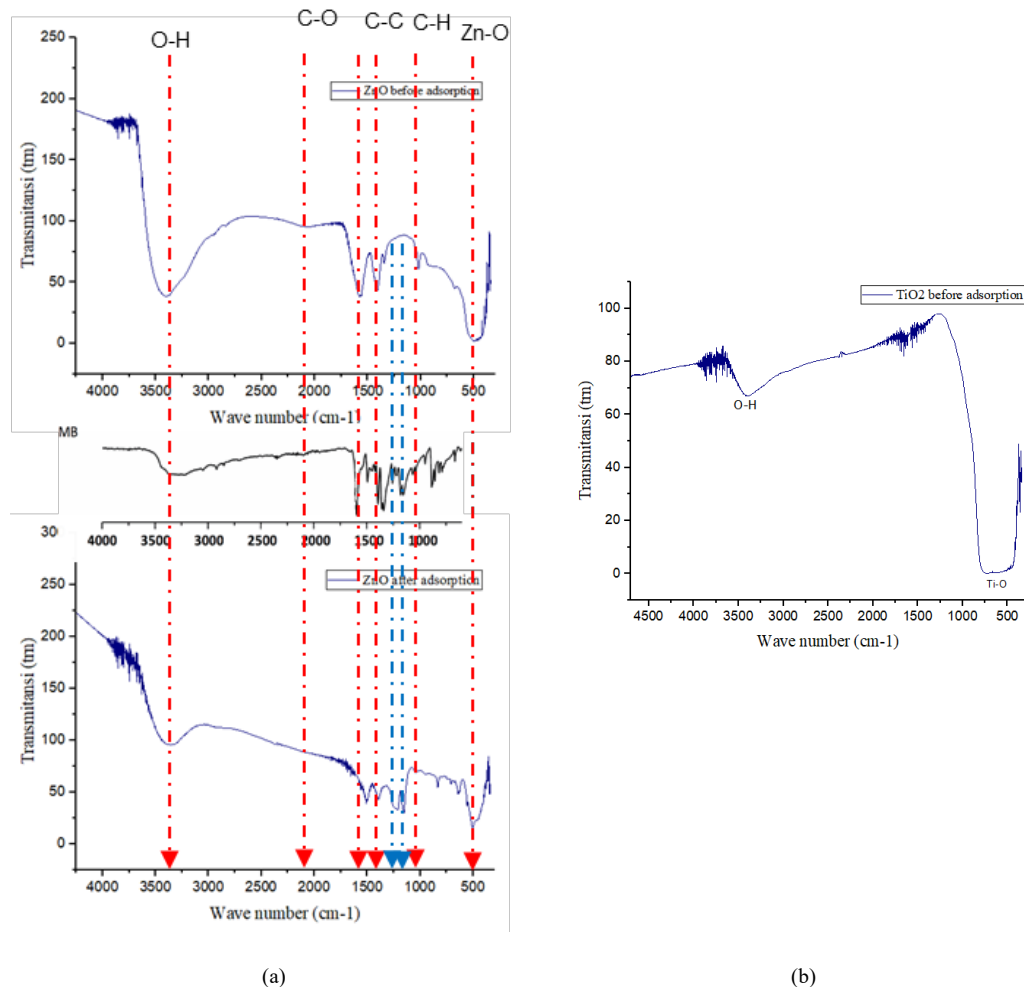
Gambar 3. Hasil karakterisasi TEM (a) ZnO (b) TiO₂ dengan perbesaran 100.000 kali

Pengukuran zeta potensial dilakukan untuk melihat perilaku stabilitas koloid dari material ZnO dan TiO₂. Berdasarkan hasil pengukuran zeta potensial menunjukkan bahwa ZnO memiliki nilai zeta potensial +6,9 mV yang memiliki perilaku stabilitas koloid rendah dan TiO₂ memiliki nilai -36,1 yang memiliki perilaku stabilitas koloid sedang. TiO₂ memiliki stabilitas sedang yang lebih stabil dibandingkan ZnO seperti tertera pada Tabel 3. Karakteristik stabilitas koloid yang rendah, pada dasarnya dapat menguntungkan pada aplikasi fotokatalis dan proses adsorpsi karena dapat dengan mudah dipisahkan dari larutan hasil penjernihan. Ketika suatu partikel memiliki stabilitas yang lebih tinggi maka pada dasarnya partikel tersebut relatif mudah diterdispersi di dalam larutan. TiO₂ memiliki stabilitas yang lebih tinggi dibandingkan dengan ZnO, yang artinya memiliki kontak yang lebih baik antara zat cair dengan permukaan partikel.

Tabel 3. Hasil Zeta Potensial

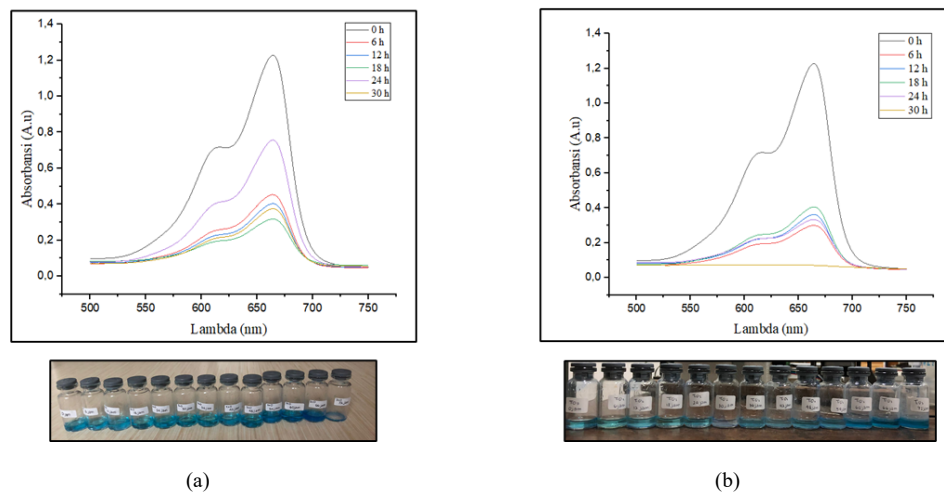
Material	Nilai Zeta Potensial (mV)	Perilaku Stabilitas Koloid
ZnO	6,9	Stabilitas rendah
TiO₂	-36,1	Stabilitas sedang

Karakterisasi FTIR dilakukan untuk ZnO sebelum dan setelah adsorpsi serta TiO₂ sebelum adsorpsi. Sedangkan untuk sampel TiO₂ setelah proses adsorpsi tidak dapat dilakukan pengukuran disebabkan partikel TiO₂ memiliki stabilitas yang sedang, sehingga sulit dipisahkan dengan larutan. Gambar 4 menunjukkan hasil karakterisasi FTIR. Diketahui bahwa gugus OH, dan ikatan karbon lain terdapat pada sampel metal oksida dalam hal ini adalah ZnO dan TiO₂. Adanya gugus OH dan ikatan karbon lainnya (C = O, C = C, C-C) dapat menyebabkan senyawa metal oksida memiliki sifat sebagai adsorben, dan memiliki dispersibilitas yang baik (hidrofilik). Dari hasil FTIR ini menunjukkan bahwa terdapat gugus fungsi yang berasal dari senyawa metilen biru (MB) pada ZnO setelah adsorpsi. Keberadaan gugus fungsi MB pada senyawa ZnO setelah proses adsorpsi berlangsung mengindikasikan bahwa ZnO memiliki karakteristik sebagai adsorben.

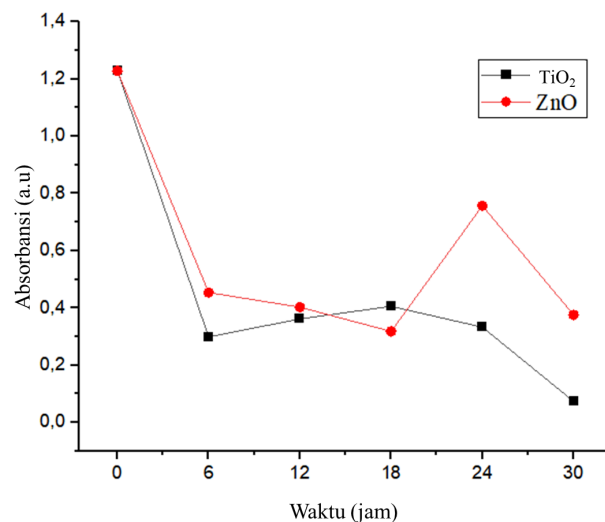


Gambar 4. (a) ZnO sebelum adsorpsi dan (b) setelah adsorpsi

Karakterisasi UV-Vis dilakukan pada sampel larutan MB yang telah diadsorpsi pada setiap interval 6 jam. Gambar 5 adalah hasil karakterisasi UV-Vis larutan metilen biru yang telah diadsorpsi menggunakan ZnO dan TiO₂ dimana terlihat penurunan nilai absorbansi yang menunjukkan berkurangnya konsentrasi MB yang ada pada larutan. Gambar 6 menunjukkan absorbansi ZnO dan TiO₂ setiap 6 jam. Terlihat bahwa pada jam ke-30 kandungan MB pada larutan yang mengandung TiO₂ lebih rendah dibandingkan dengan ZnO. Hal ini dapat dikaitkan dengan karakteristik permukaan dan morfologi partikel TiO₂. Partikel TiO₂ memiliki tingkat stabilitas yang lebih tinggi dibandingkan ZnO. Tingkat stabilitas tersebut berkaitan dengan karakteristik dispersitas bahan tersebut di dalam cairan. Ketika suatu partikel memiliki dispersitas yang lebih tinggi maka partikel tersebut akan lebih sulit untuk mengalami aglomerasi yang akhirnya kontak antara permukaan dengan larutan akan semakin baik. Selain itu, setelah waktu perendaman melewati 30 jam teramati perubahan warna pada larutan yang menjadi lebih biru, hal ini terjadi karena adanya peristiwa desorpsi (pelepasan molekul MB dari permukaan partikel adsorban) yang terjadi dalam larutan. Peristiwa desorpsi dapat terjadi disebabkan ikatan yang terbentuk antara molekul MB dengan permukaan metal oksida merupakan ikatan lemah (van der Waals) yang disebabkan oleh gaya kolombik.



Gambar 5. Hasil UV-Vis metilen biru (a) ZnO dan (b) TiO₂



Gambar 6. Absorbansi dari ZnO dan TiO₂ setiap interval 6 jam

4. Kesimpulan

Adsorpsi MB ke permukaan TiO₂ dan ZnO telah diselidiki. TiO₂ memiliki sifat adsorpsi yang lebih tinggi pada jam ke-30 dibandingkan dengan ZnO, hal ini dapat dikaitkan dengan karakteristik permukaan dan morfologi partikel TiO₂. Senyawa titanium dioksida memiliki morfologi tetragonal dengan polaritas tertentu yang mendukung serapan MB di permukaannya. Selain itu, berdasarkan pengukuran zeta potensial partikel TiO₂ memiliki tingkat stabilitas sedang (36,1 mV) yang lebih tinggi dibandingkan ZnO (6,9 mV). Nilai stabilitas yang lebih tinggi ini mengindikasikan bahwa partikel TiO₂ lebih stabil dan tidak mudah mengalami aglomerasi sehingga interaksi dengan molekul MB terjadi lebih cepat dan mudah. Namun, ZnO juga terbukti dapat mengadsorpsi MB pada 30 jam perendaman. Berdasarkan hasil karakterisasi FT-IR terdapat ikatan yang teridentifikasi sebagai senyawa metilen biru pada ZnO setelah direndam pada larutan MB.

Daftar Pustaka

- [1] Amalia, B. I., & Sugiri, A. (2014). *Ketersediaan Air Bersih Dan Perubahan Iklim: Studi Krisis Air Di Kedungkarang Kabupaten Demak*. Jurnal Teknik PWK, 3(2). Dikutip dari <http://ejournal-s1.undip.ac.id/index.php/pwk>
- [2] Dawud, M., dkk. (2016). *Analisis Sistem Pengendalian Pencemaran Air Sungai Cisadane Kota Tangerang Berbasis Masyarakat*. Seminar Nasional Sains dan Teknologi 2016, Fakultas Teknik Universitas Muhammadiyah Jakarta.
- [3] M. O. Chijioke-Okere et al. (2019), *Photocatalytic Degradation of a Basic Dye Using Zinc Oxide Nanocatalyst*, International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy, Vol. 81, pp. 18-26, 2019
- [4] Nadia Chekir, Ouassila Benhabiles, Djilali Tassalit, Nadia Aicha Laoufi & Fatiha Bentahar (2015). *Photocatalytic degradation of methylene blue in aqueous suspensions using TiO₂ and ZnO*, *Desalination and Water Treatment*, DOI: 10.1080/19443994.2015.1060533
- [5] Fajar, G. I. (2017). *Peran Nanomaterial di Dalam Pengolahan Air (Version 1)*. Zenodo. <http://doi.org/10.5281/zenodo.1134225>.
- [6] Falahiyah, Falahiyah (2015) *Adsorpsi methylene blue menggunakan abu sabut dan tempurung kelapa teraktivasi H₂SO₄*. Undergraduate thesis, Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim.
- [7] Selvaraju, N. (2019) [*Sequestration of Dye From Textile Industry Wastewater Using Agricultural Waste Products as Adsorbents*](#). Journal of Environmental Chemical Engineering 1 (4), 629-641
- [8] Zhang, Y., et al. (2012). *Synthesis, Characterization, and Applications of ZnO Nanowires*. Journal of Nanomaterials, vol. 2012, Article ID 624520, 22 pages, 2012. <https://doi.org/10.1155/2012/624520>
- [9] M. A. Habib, M. T. Shahadat, N. M. Bahadur, I. M. I. Ismail, and A. J. Mahmood. (2013). *Synthesis and Characterization of ZnO-TiO₂ Nanocomposites and Their Application as Photocatalysts*, "Int. Nano Lett.", Vol. 3, no. 1..
- [10] S. P. Pitre, T. P. Yoon, and J. C. Scaiano. (2017). *Titanium Dioxide Visible Light Photocatalysis: Surface Association Enables Photocatalysis with Visible Light Irradiation*, "Chem. Commun.", Vol. 53, no. 31, pp. 4335–4338.