

STUDI AKTIFITAS FOTOKATALITIK MCM-41 TEREMBAN ZN PADA ZAT WARNA METILEN BIRU

R L Vifta[✉]Sutarno, Suyanta

Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Gadjah Mada, Indonesia

Info Artikel

Sejarah Artikel:
Diterima Februari 2016
Disetujui Maret 2016
Dipublikasikan April 2016

Keywords:
Aktivitas fotokatalitik,
MCM-41 teremban Zn,
metilen blue

Abstrak

Pengujian aktifitas fotokatalitik material MCM-41 teremban Zn yang dilakukan secara post-synthesis telah berhasil dilakukan. Tujuan penelitian ini adalah mengetahui pengaruh pengembanan Zn secara post-synthesis terhadap material MCM-41 serta mengkaji kemampuan fotokatalitik ZnO/MCM-41 pada zat warna metilen biru. Material MCM-41 yang telah diemban dengan Zn dikarakterisasi menggunakan XRD, isoterm adsorpsi gas N₂, dan DR-UV, kemudian diaplikasikan untuk proses fotokatalitik zat warna metilen biru. Hasil penelitian menunjukkan bahwa adanya Zn pada material MCM-41 menurunkan kristalinitas dan keteraturan pori yang diikuti dengan terbentuknya oksida Zn pada permukaan MCM-41. ZnO/MCM-41 memiliki luas permukaan dan diameter pori lebih kecil dari MCM-41 yakni sebesar 808,4 m²/g dan 26,5 Å sedangkan MCM-41 894,7 m²/g dan 31,42 Å. ZnO/MCM-41 memiliki serapan panjang gelombang pada 325 nm dengan nilai energi gap 3,81 eV. Hasil pengujian aktivitas fotokatalitik pada material ZnO/MCM-41 terhadap zat warna metilen biru memberikan hasil sebesar 72,94% untuk perlakuan dengan UV dan 58,46% tanpa UV.

Abstract

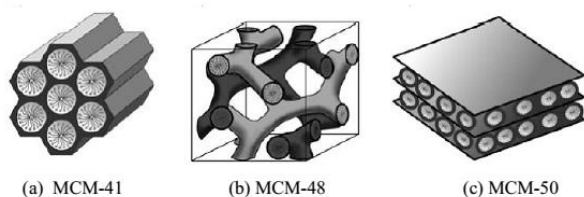
Study of photocatalytic activity on MCM-41 material doped Zn by post-synthesis process has been done. The aim of the research is to see the influence of Zn doping on MCM-41 material and ability of photocatalytic ZnO /MCM-41 on blue dye methylene. MCM-41 doped Zn was characterized by XRD, isotherm adsorption N₂, and DR-UV, then applied for photodegradation of blue dye methylene. The result shows that the presence of Zn in the MCM-41 material decreases the crystallinity and regularity of pore followed by the formation of zinc oxide on the surface of MCM-41. ZnO / MCM-41 has a smaller surface area and pore diameter than MCM-41 which equals to 808.4 m²/g and 26.5 Å, while MCM-41 894.7 m²/g and 31.42 Å. ZnO/MCM-41 has an absorption wavelength at 325 nm with an energy gap of 3.81 eV. The test result of photocatalytic activity on material ZnO/MCM-41 to blue dye methylene is 72.94% for treatment with UV and 58,46% without UV.

© 2016 Universitas Negeri Semarang

[✉] Alamat korespondensi:
Jl. Sekip Utara BLS 21, Bulaksumur, Yogyakarta, 55281

PENDAHULUAN

Material MCM-41 merupakan salah satu bagian dari bahan mesopori M41S yang ditemukan melalui perluasan konsep sintesis zeolit menggunakan surfaktan yang mempunyai rantai hidrofobik lebih panjang (Beck *et al.* 1992). Bahan mesopori M41S terdiri atas tiga jenis, yakni MCM-41 dengan fasa heksagonal, MCM-48 dengan fasa kubik, dan MCM-50 dengan fasa lamelar, seperti yang terlihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Material Mesopori M41S (Beck *et al.* 1992)

MCM-41 adalah salah satu material mesopori yang paling banyak dipelajari dan menjanjikan diantara bahan mesopori lainnya. Salah satu fakta yang menarik mengenai material MCM-41 antara lain strukturnya yang seragam serta tersusun menjadi kisi heksagonal menyerupai sarang lebah (Corma 1997).

Pemasukan logam ke dalam material MCM-41 dapat dilakukan melalui dua cara, yakni *direct synthesis* (secara langsung) dan *post-synthesis* (secara tidak langsung). Kedua cara ini dapat memberikan pengaruh yang berbeda terhadap material yang dihasilkan. Pemasukan logam yang dilakukan secara *post-synthesis* dapat menyebabkan distribusi logam pada permukaan lebih besar daripada kerangka. Keberadaan logam ini dapat mengakibatkan terjadinya *pore blocking* sehingga ukuran porinya menjadi lebih kecil (Mihai *et al.* 2010).

Modifikasi MCM-41 secara *post-synthesis* dapat memberikan pengaruh lain pada permukaan MCM-41, yakni efek fotokimia yang diakibatkan adanya oksida logam pada permukaannya (Tang *et al.* 2004). Efek fotokimia ini yang menjadikan MCM-41 termodifikasi dapat digunakan sebagai fotokatalis untuk degradasi zat warna. Zat warna yang digunakan dalam penelitian ini adalah metilen biru yang merupakan zat warna kationik.

Proses fotokatalitik pada zat warna metilen biru didasarkan pada interaksi yang terjadi antara

material fotokatalis dengan zat warna tersebut (Ali & Siew 2005). Penggunaan fotokatalis pada proses degradasi zat warna metilen biru telah banyak dikaji, salah satunya dilakukan oleh Babu *et al.* (2013) yang menggunakan ZnO/MCM-41 untuk proses degradasinya. Mihai *et al.* (2010) juga menggunakan katalis ZnO/MCM-41 dan ZnO/SBA-15 untuk degradasi zat warna metilen biru yang aktifitasnya ternyata lebih besar daripada ZnO.

Dalam penelitian ini akan dibahas mengenai aktifitas fotokatalis yang dihasilkan oleh material MCM-41 dengan pengemban logam Zn terhadap zat warna metilen biru.

METODE

Sintesis MCM-41 dan Pengemban Logam Zn

Material MCM-41 disintesis sesuai dengan metode yang dilakukan oleh Ortiz *et al.* (2012). Pengemban logam Zn dilakukan secara *post-synthesis* menggunakan metode yang dilakukan oleh Babu *et al.* (2013). Sintesis dilakukan dengan menggunakan $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ sebagai sumber Zn dengan variasi sebesar 12, 24, 36, 40, dan 60%.

Uji Aktifitas Fotokatalitik

Uji fotokatalitik dilakukan sesuai dengan prosedur yang dilakukan oleh Mihai *et al.* (2010), yakni dengan menggunakan variasi waktu pada saat disinari dengan dan tanpa UV.

Karakterisasi Katalis Hasil Sintesis

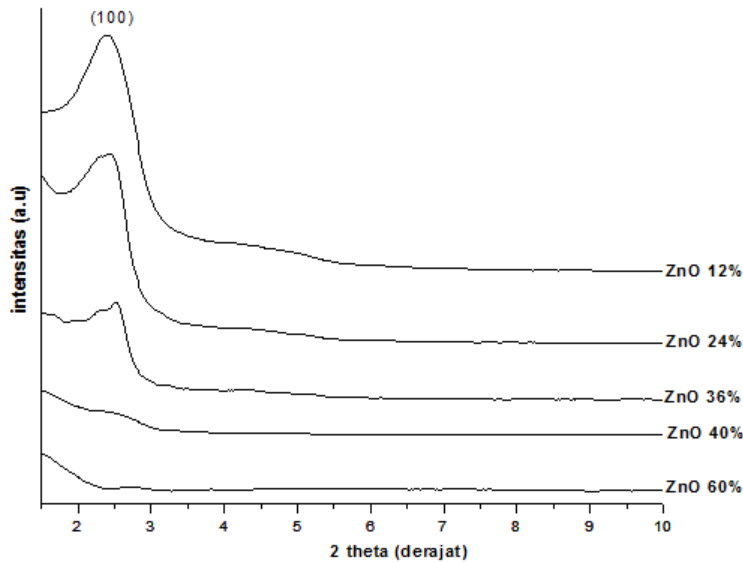
Karakterisasi katalis hasil sintesis dilakukan menggunakan X-Ray Diffraction (XRD, Shimadzu 6000), Surface Area Analyzer (SAA, Quantachrome NovaWin2), dan Diffused Reflittance UV-Vis (DR-UV, UV 1700 Pharmaspec).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil Karakterisasi ZnO/MCM-41 dengan XRD

Penambahan logam Zn yang dilakukan secara *post-synthesis* pada berbagai konsentrasi dalam proses pembentukan MCM-41 menyebabkan terjadinya penurunan kristalinitas MCM-41 yang ditandai dengan bergesernya nilai 2θ ke arah yang lebih besar. Turunnya intensitas dan berkurangnya keteraturan pori, yang ditandai dengan hilangnya puncak pada bidang $[110]$ dan $[200]$. Pergeseran nilai 2θ ke arah yang lebih besar

menandakan bahwa partikel yang disintesis memiliki ukuran yang lebih kecil (Gambar 2).



Gambar 2. Difraktogram sinar-X ZnO/MCM-41 pada berbagai variasi konsentrasi Zn

Selain penurunan intensitas, pengaruh lain adanya penambahan Zn terhadap karakter MCM-41 adalah menurunnya keteraturan pori ZnO/MCM-41. Berdasarkan data pada Tabel 1 terlihat bahwa semakin besar konsentrasi yang ditambahkan, ukuran parameter sel (a_0) semakin menurun dan berdasarkan difraktogram pada Gambar 1 dapat terlihat bahwa indeks hkl pada bidang $[110]$ dan $[200]$ mulai menghilang seiring dengan bertambahnya konsentrasi Zn.

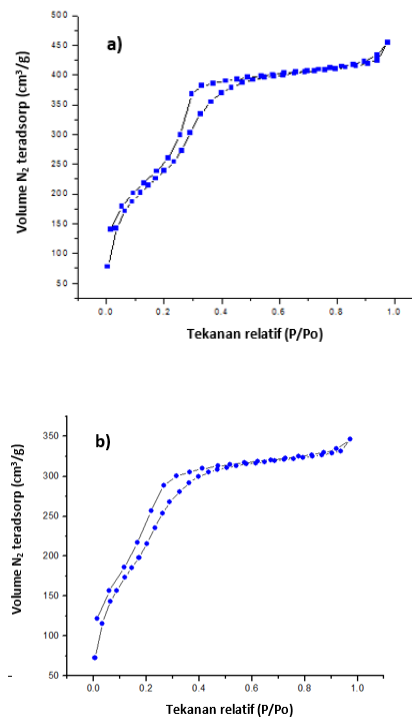
Tabel 1. Ukuran Parameter Sel (a_0)

Sampel	Intensitas relatif (%)	2θ ($^\circ$) d[100]	d[100] (Å)	a_0^a (Å)	D_{XRD}^b (Å)
MCM-41	100,0	2,36	37,43	43,22	33,22
ZnO/MCM-41 (Zn 12%)	48,1	2,38	37,10	42,84	32,84
ZnO/MCM-41 (Zn 24%)	39,4	2,40	36,77	42,46	32,46
ZnO/MCM-41 (Zn 36%)	21,2	2,43	36,29	41,91	31,91
ZnO/MCM-41 (Zn 40%)	-	-	-	-	-
ZnO/MCM-41 (Zn 60%)	-	-	-	-	-

Keterangan: (^a) merupakan harga parameter kisi dengan $a=2d/\sqrt{3}$, dan (^b) merupakan harga perkiraan diameter pori, $D_{XRD}=a_0(\text{Å})-10 \text{ Å}$, dengan asumsi ketebalan dinding pori relatif tetap 10 Å (Sutarno, 2005)

Analisis porositas ZnO/MCM-41

Hasil isoterm adsorpsi dan desorpsi material MCM-41 dan ZnO/MCM-41 termodifikasi menunjukkan klasifikasi tipe IV sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 3 dengan histeresis H1 sesuai dengan IUPAC yang merupakan ciri khas material mesopori dengan pori berbentuk silinder.



Gambar 3. Kurva isoterm adsorpsi-desorpsi N₂: a) MCM-41 dan b) ZnO/MCM-41

Permukaan material ditentukan pada $p/p_0 < 0,3$ yang menunjukkan adanya serapan monolayer gas pada permukaan MCM-41, kemudian saat $0,3 < p/p_0 < 0,4$ mengalami kenaikan volume yang tajam merupakan proses pengisian pori MCM-41 serta $p/p_0 > 0,4$ terjadi penataan serapan multilayer. Kenaikan tajam pada $0,3 < p/p_0 < 0,4$ ini menandakan karakter dari material mesopori.

Tabel 2. Data hasil karakterisasi struktur pori dengan isoterm adsorpsi nitrogen

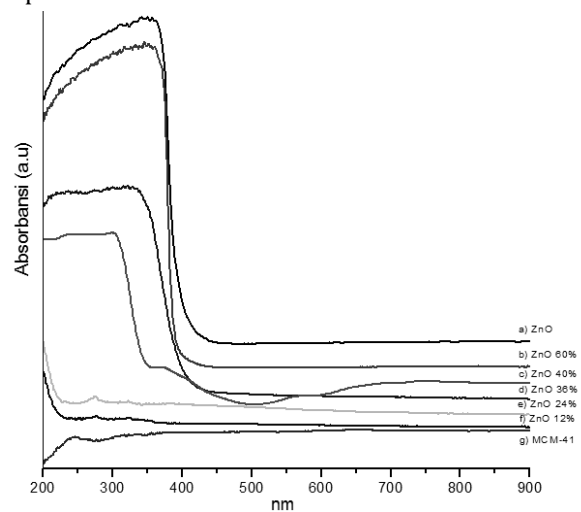
Material	a0 (Å)	ABET (m ² /g)	Dp (Å)	Vp (cm ³ /g)	Wdp (Å)
MCM-41	42,61	894,70	31,42	0,70	11,19
ZnO/MCM-41	41,39	808,40	26,50	0,54	14,89

Berdasarkan data hasil karakterisasi tersebut dapat diketahui bahwa luas permukaan ZnO/MCM-41 lebih rendah dibandingkan MCM-41, demikian pula dengan ukuran porinya. Berdasarkan data pada Tabel 2 dapat diketahui bahwa luas permukaan pada material MCM-41 yang telah dimodifikasi dengan Zn mengalami penurunan dari 894,7 m²/g menjadi 808,4 m²/g.

Pengaruh pengembunan Zn secara *post-synthesis* terhadap sifat fotokatalitik MCM-41

Keberadaan Zn sebagai oksida pada permukaan MCM-41 selain dapat diketahui dengan analisis difraksi sinar-X, dapat pula diketahui dari hasil karakterisasi menggunakan *Diffused Reflectance UV-Vis*. *Diffused Reflectance UV-Vis* digunakan untuk menentukan energi *gap* semikonduktor. Harga energi *gap* semikonduktor dapat mempengaruhi kinerja semikonduktor dalam mengeksitasi elektron. Tingkat transisi elektronik dari bagian atas pita valensi ke bagian bawah pita konduksi yang kemudian akan mengalami deeksitasi, bergantung pada besar kecilnya energi *gap*. Energi *gap* yang terlalu kecil akan menyebabkan loncatan elektron dari pita valensi ke pita konduksi dan sebaliknya kurang bebas, sedangkan energi *gap* yang terlalu besar akan menghambat loncatan elektron sehingga aliran elektron akan terhambat.

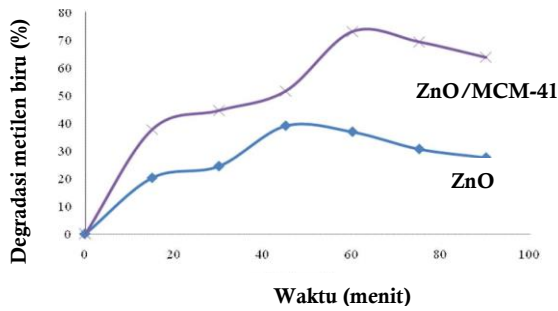
Penambahan konsentrasi Zn yang dilakukan secara *post-synthesis* terbukti memberikan pengaruh pada material yang dihasilkan (Gambar 4) yakni terlihat pada pergeseran dari panjang gelombang pendek ke panjang gelombang yang lebih tinggi. Pergeseran panjang gelombang ini menentukan sifat optik atau sifat fotokatalitik dari material ZnO/MCM-41. ZnO/MCM-41 (Zn 36%) memiliki nilai energi *gap* yang berada pada rentang semikonduktor, yakni sebesar 3,81 eV. Material ini diharapkan menghasilkan kemampuan degradasi terhadap metilen biru yang cukup besar karena karakter MCM-41 masih dapat dipertahankan dan bersifat fotokatalis.



Gambar 4. Spektra DR-UV ZnO/MCM-41 pada berbagai konsentrasi Zn

Hasil Uji Aktifitas Fotokatalitik ZnO/MCM-41 Pada Zat Warna Metilen Biru

Pengujian aktifitas fotokatalitik ZnO/MCM-41 dilakukan pada dua kondisi yang berbeda yakni dengan dan tanpa penyinaran UV dengan variasi waktu 0, 15, 30, 45, 60, dan 90 menit. Variasi waktu dilakukan untuk mengetahui pengaruh lama penyinaran terhadap kinerja fotokatalis yang digunakan. Pengujian juga dilakukan menggunakan fotokatalis ZnO sebagai pembanding. Hasil uji aktifitas fotokatalitik ZnO/MCM-41 dan ZnO disajikan pada Gambar 5 dan 6.

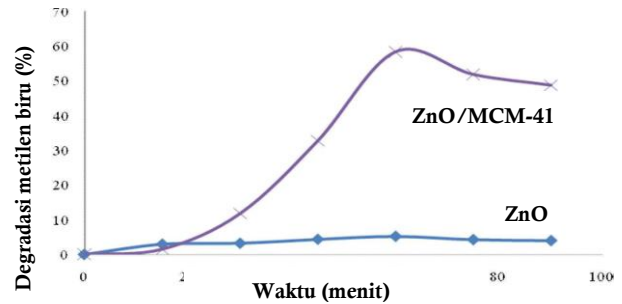


Gambar 5. Uji efektivitas fotodegradasi ZnO/MCM-41 dan ZnO terhadap zat warna metilen biru dengan penyinaran UV

Gambar 4 menunjukkan bahwa waktu degradasi optimum ZnO/MCM-41 adalah 60 menit, sedangkan ZnO sebesar 45 menit. Waktu degradasi yang melebihi kedua waktu optimum tersebut menyebabkan penurunan hasil degradasi. Waktu penyinaran yang terlalu lama dalam sistem reaksi akan menghasilkan produk teradsorpsi yang cukup banyak dan dapat menghalangi kontak antara fotokatalis dengan sinar UV serta antara fotokatalis dengan zat warna metilen biru yang belum terdegradasi. Akibatnya, reaksi fotodegradasi menjadi kurang efektif. Selain itu, diperkirakan bahwa semakin lama waktu penyinaran menjadikan fotokatalis jenuh, sehingga aktifitasnya berkurang. Oleh karena itu, diperoleh waktu fotodegradasi optimum dengan penyinaran UV adalah 60 menit untuk ZnO/MCM-41 dan 45 menit untuk ZnO. Perbedaan waktu optimum disebabkan karena efektivitas ZnO untuk degradasi zat warna metilen biru lebih besar daripada ZnO/MCM-41 saat fotokatalis tersebut sudah teraktifkan oleh sinar UV.

Gambar 5 juga menunjukkan bahwa semakin lama waktu penyinaran diperoleh persen degradasi yang semakin besar. Fotokatalis ZnO/MCM-41 menghasilkan degradasi sebesar 72,94% dan ZnO sebesar 39,01% (Tabel 3). Hal ini disebabkan karena pada perlakuan dengan penyinaran UV, semakin lama waktu penyinaran interaksi antara fotokatalis dengan sinar semakin efektif sehingga menghasilkan radikal OH• yang semakin banyak. Selain itu, semakin lama waktu penyinaran maka kontak antara zat warna metilen

biru dengan sinar UV dan radikal OH• semakin efektif (Widihati, *et al.* 2011).



Gambar 6. Uji efektivitas fotodegradasi ZnO/MCM-41 dan ZnO terhadap zat warna metilen biru tanpa penyinaran UV

Pada proses degradasi tanpa penyinaran UV yang ditunjukkan Gambar 6, semakin lama waktu kontak antara fotokatalis dengan zat warna metilen biru menghasilkan adsorpsi yang semakin tinggi. Hal ini disebabkan karena semakin lama waktu kontak antara metilen biru dengan permukaan aktif semakin efektif. Akan tetapi, baik fotokatalis ZnO maupun ZnO/MCM-41 setelah 60 menit proses adsorpsi mengalami penurunan. Penurunan ini diakibatkan karena adsorben telah jenuh sehingga proses penyerapan menurun. Oleh karena itu, pada proses tanpa penyinaran baik fotokatalis ZnO/MCM-41 maupun ZnO memiliki waktu optimum sebesar 60 menit.

Pada Gambar 6 dapat terlihat pula bahwa semakin lama waktu kontak antara fotokatalis dengan metilen biru diperoleh persen degradasi yang semakin besar meskipun nilainya tidak sebesar pada proses degradasi dengan penyinaran UV. Fotokatalis ZnO/MCM-41 menghasilkan degradasi sebesar 58,46% dan ZnO sebesar 5,23% (Tabel 3). Hal ini disebabkan karena pada degradasi tanpa penyinaran UV hanya dibantu oleh energi dalam sistem bukan energi foton dan oksigen yang ada selama proses pengadukan. Oleh karena itu, tidak terjadi pembentukan radikal hidroksi dan ion superoksida yang efektif untuk proses degradasi.

Tabel 3. Data aktivitas fotokatalitik ZnO/MCM-41 dan ZnO terhadap zat warna metilen biru dengan dan tanpa penyinaran UV

Material Fotokatalis	Waktu	Persen Degradasi (%D)	
		Tanpa UV	Dengan UV
ZnO	0	0	0
	15	2,98	20,25
	30	3,26	24,45
	45	4,38	39,01
	60	5,23	36,84
	75	4,29	30,61
	90	4,01	27,53
	0	0	0
ZnO/MCM-41	15	1,56	37,64
	30	11,82	44,48
	45	32,81	51,48
	60	58,46	72,94
	75	51,93	69,21
	90	48,83	63,61

SIMPULAN

Berdasarkan hasil dan pembahasan yang telah dijelaskan, dapat disimpulkan bahwa material MCM-41 yang diimban dengan logam Zn secara *post-synthesis* dapat memberikan efek fotokatalitik. Hasil pengujian fotokatalitik material ZnO/MCM-41 terhadap zat warna metilen biru memberikan hasil sebesar 72,94% untuk perlakuan dengan UV dan 58,46% tanpa UV.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi yang telah memberikan bantuan dana penelitian demi tercapainya penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Ali R, & Siew OB. 2005. Photodegradation of new methylene blue in aqueous solution using zinc oxide and titanium dioxide as catalyst, journal of chemistry. Chemistry Department, Faculty of Science. University Teknologi Malaysia. Johor Bahru. Malaysia.
- Babu KS, Ramachandra RA, Sujatha CH, & Venugopal RK. 2013. Effect of precursor, temperature, surface area, and excitation wavelength on photoluminescence of ZnO/mesoporous silica nanocomposite. *Ceram Int* 39:3055-3064.
- Beck JS, Vartuli JC, Schmitt KD, Kresge CT, Roth WJ, Leonowicz ME, Mccullen SB, Hellring, SD, Schlenker JL, Olson DH & Sheppard EW. 1992. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J Am Chem Soc* 114:10834-10843.
- Corma A. 1997. From microporous to mesoporous molecular sieve material and their use in catalysis. *Chem Rev* 97: 2373-2419
- Mihai GD, Meynen V & Mertens M. 2010. ZnO nanoparticles supported on mesoporous MCM-41 and SBA-15: a comparative physiochemical and photocatalytic study. *J Mater Sci* 45:5786-5794.
- Ortiz HIM, Gracia CY & Olivares M. 2012. Preparation of spherical MCM-41 molecular sieve at room temperature : influence of the synthesis condition in the structural properties. *Ceram Int* 38: 6353-6358.
- Sutarno. 2005. Synthesis of faujasite and MCM-41 from Fly Ash and Their Application as Hydrocracking Nickel Based Catalyst of Heavy Petroleum Distillates. *Ph.D Thesis*. Jurusan Kimia FMIPA UGM. Yogyakarta.
- Tang GQ, Xiong Y, Zhang LZ & Zhang GL. 2004. Novel long-time photoluminescence of nanosized ZnO included in the mesoporous MCM-41. *Chem Phys Lett* 395: 97-102
- Widihati IAG, Diantariani NP & Nikmah YF. 2011. fotodegradasi metilen biru dengan sinar uv dan katalis Al₂O₃. *Jurnal Kimia* 5(1): 31- 42.