

Degradasi Asam Humat Menggunakan Fotokatalis TiO₂ yang Disintesis dalam Cairan Ion 1-Butil-3-Metil-Imidazolium Tetrafluoroborat

Riri Enriyani^{1*}, Muhammad Ali Zulfikar², Anita Alni²

¹Program Studi Analisis Kimia, Politeknik AKA Bogor Jl. Pangeran Sogiri No.283, Tanah Baru, Bogor Utara, Kota Bogor, Jawa Barat 16154

²Institut Teknologi Bandung, Jalan Ganesha No. 10 Bandung

*Email: enriyani.riri@gmail.com

(Received: 28 Mei 2022; Accepted: 24 Agustus 2022; Published: 27 Agustus 2022)

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui aktivitas fotokatalitik TiO₂ yang disintesis dalam cairan ion 1-buti-3-metil imidazolium tetrafluoroborat terhadap degradasi asam humat. Prekursor TiO₂ yang digunakan dalam penelitian ini adalah TEOT (Tetra Etil Orto Titanat). Sintesis TiO₂ dilakukan dengan metode hidrotermal menggunakan cairan ion 1-buti-3-metil imidazolium tetrafluoroborat sebagai pelarut dengan perbandingan BMIM BF₄ : air (3:7v/v). Berdasarkan hasil XRD diperoleh bahwa TiO₂ yang disintesis dalam cairan ion BMIM BF₄ : air (3:7v/v) dan air memiliki fase brokit dan anatase. Hasil analisis spektrofotometer UV Vis -DRS diperoleh nilai *bandgap* TiO₂ yang disintesis menggunakan pelarut BMIM BF₄ : air (3:7v/v) sebesar 3,06 eV dan dengan pelarut air sebesar 3,12 eV. Degradasi asam humat oleh TiO₂ yang disintesis dengan menggunakan pelarut BMIM BF₄ : air (3:7v/v) sebesar 89,15% dan pelarut air sebesar 67,19%.

Kata Kunci: Asam humat, fotokatalitik, BMIM BF₄, degradasi

Abstract

This study aims to determine the photocatalytic activity of TiO₂ synthesized in 1-buty-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate ion liquid against humic acid degradation. The precursor of TiO₂ used was TEOT (Tetra Ethyl Ortho Titanate). TiO₂ synthesis was carried out by hydrothermal method using 1-buty-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate ionic liquid as a solvent with a ratio of BMIM BF₄ : water (3:7v/v). Based on the XRD results, it was found that the synthesized TiO₂ in the ionic liquid BMIM BF₄ : water (3:7v/v) and water had brookite and anatase phases. The results of the UV Vis-DRS spectrophotometer analysis showed that the bandgap value of TiO₂ synthesized using BMIM BF₄ : water (3:7v/v) was 3.06 eV and with water 3.12 eV. Degradation of humic acid by TiO₂ which was synthesized using BMIM BF₄ : water (3:7v/v) solvent was 89.15% and water solvent was 67.19%.

Keywords: Humic acid, photocatalytic, BMIM BF₄, degradation

PENDAHULUAN

Air gambut merupakan salah satu jenis air yang berpotensi untuk diolah menjadi air bersih. Air gambut banyak terdapat di daerah tanah gambut seperti di Pulau Jawa, Sumatera dan Kalimantan. Air gambut mengandung senyawa humus organik tanah yaitu asam fulvat, asam humat dan humin. Asam humat dapat bereaksi dengan spesi klor (OCI/HOCl) yang banyak terdapat dalam desinfektan dan menghasilkan trihalometana (THMs). Trihalometana dapat menyebabkan kanker dan keracunan apabila digunakan oleh manusia sehingga diperlukan proses

untuk mendegradasi limbah organik tersebut (Dziedzic et al., 2010).

Proses untuk mendegradasi limbah organik dapat dilakukan dengan cara koagulasi-flokuasi yang diikuti dengan dilanjutkan dengan proses biologi lumpur aktif (Said & Utomo, 2007). Metode ini memiliki kekurangan yaitu tidak ekonomis dan membutuhkan proses yang sangat lama. Dalam penelitian ini dilakukan proses fotokatalitik untuk mendegradasi larutan asam humat. Fotokatalitik merupakan kombinasi proses fotokimia dan katalitik dimana cahaya dan katalis diperlukan untuk

mempercepat transformasi kimia dan dapat digunakan untuk mendegradasi limbah organik (Linsebigler *et al.*, 1995).

Dalam proses fotokatalitik, titanium oksida atau dikenal dengan Titania banyak digunakan sebagai fotokatalis karena sifatnya yang mendekati fotokatalis ideal. Beberapa fotokatalis seperti ZnO, Pbs dan CdS tidak cukup stabil sebagai katalis di dalam air. ZnO tidak stabil karena padatan Zn(OH)₂ mudah larut dalam air yang dapat menghambat aktivasi dari ZnO. Fe₂O₃, SnO₂, dan WO₃ memiliki pita konduksi pada tingkat energi di bawah potensial hidrogen sehingga memerlukan aplikasi listrik eksternal bias untuk menyelesaikan reaksi pemecahan air (Mital & Tripathi, 2011).

Sebelumnya, telah dilakukan penelitian dengan judul Fototransformator Asam Humat dengan Menggunakan Semikonduktor TiO₂ Doping Cu. Pada penelitian tersebut diperoleh persentase degradasi asam humat sebesar 52.21% dengan menggunakan TiO₂ doping Cu yang disintesis dengan metode sol gel (Rahma dan Rahadian, 2019). TiO₂ yang digunakan pada umumnya disintesis dalam pelarut air. Dekade ini, banyak dikembangkan pelarut berupa *Room Temperature Ionic Liquid* (RTIL) atau cairan ion di dalam proses fotokatalitik (Sawmiah *et al.*, 2009). Cairan ion memiliki beberapa kelebihan yaitu memiliki stabilitas termal dan kelarutan yang sangat baik sehingga di dalam penelitian ini digunakan cairan turunan imidazolium untuk mendegradasi asam humat. Dalam penelitian ini dilakukan sintesis cairan ion 1-butil-3-metil imidazolium tetrafluoroborat sebagai media pembuatan fotokatalis TiO₂ yang diaplikasikan terhadap degradasi asam humat dengan tujuan untuk mempertajam kristal anatase dan memperbesar luas permukaan pada fotokatalis TiO₂ sehingga meningkatkan aktivitas fotokatalitik.

BAHAN DAN METODE

Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah gelas kimia 50 mL, pipet tetes, gelas ukur 25 mL, spatula, batang pengaduk. Instrumen yang digunakan adalah *microwave* CEM, neraca analitik, NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*) Spinsolve Magritek, XRD (*X-ray Diffraction*) Shimadzu XRD-7000 Maxima, SEM (*Scanning Electron Microscope*), reaktor fotokatalitik, spektrofotometer UV-Vis dan DRS (*UltraViolet-visible dan Diffuse Reflectance*).

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah etil asetat, NaBF₄ (Merck, Germany), metilen klorida, aseton, plat KLT, metanol, n-heksana, kloroform, Tetra Etil Orto Titanat (Sigma-Aldrich, USA) dan isopropil alkohol .

Sintesis dan Karakterisasi 1-butil-3-metilimidazolium tetrafluoroborate

Sebanyak 0,10 mol NaBF₄ (10,98 g) dilarutkan ke dalam 20 mL aseton. Ke dalam larutan tersebut ditambahkan 17,47 gram (0,1 mol) 1-butil-3-metilimidazolium klorida (Enriyani, 2017) dan diaduk selama 24 jam pada suhu 40°C sehingga larutan heterogen dan endapan NaCl. Fasa organik dari larutan diambil kemudian dievaporasi pada suhu 60°C selama 30 menit dan dikarakterisasi menggunakan spektrometer ¹H-NMR (Tian *et al.*, 2013).

Sintesis dan Karakterisasi TiO₂

Sebanyak 3,0 gr TEOT dilarutkan dalam 20 mL isopropil alkohol (IPA) kemudian diaduk dan ditambahkan tetes demi tetes campuran cairan ion dan air (3:7)v/v sebanyak 60 mL . Campuran reaksi diaduk selama 2 jam pada suhu kamar dan dihasilkan endapan. Campuran dimasukkan ke dalam *autoclave* selama 24 jam pada suhu 100°C kemudian disaring, dicuci dengan aquadest dan dikeringkan pada suhu kamar selama 12 jam. RTIL dan senyawa organik yang terperangkap dihilangkan dengan kalsinasi pada suhu 520°C. TiO₂ dikarakterisasi menggunakan XRD, SEM, spektrofotometer UV Vis dan DRS (Liu *et al.*, 2009)

Degradasi Asam Humat

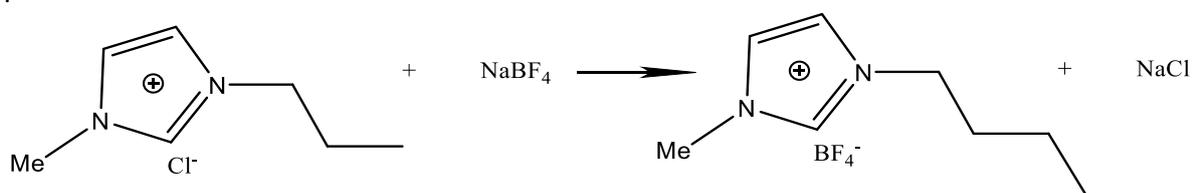
Sejumlah 50 mL larutan asam humat (HA) 20 ppm pada pH 3 dimasukkan ke dalam 4 gelas kimia dan ditambahkan 0,03 gram TiO₂ kemudian diaduk. Untuk memperoleh serapan maksimum, larutan diletakkan selama 20 menit pada kondisi gelap. Larutan diradiasi di bawah lampu UV 40 W pada jarak 20 cm dengan variasi waktu 30, 60, 90 dan 120 menit . Setelah fotodegradasi, partikel fotokatalis dipisahkan melalui sentrifugasi. Konsentrasi HA yang tersisa ditentukan menggunakan spektrofotometer UV- Vis.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis Cairan Ion 1-butil-3-metilimidazolium tetrafluoroborat

Cairan ion adalah senyawa yang memiliki titik lebur rendah dan berfasa *liquid* di bawah suhu 100°C. Cairan ion merupakan alternatif pelarut organik yang ramah lingkungan dan sering disebut sebagai *designer solvents*. Cairan ion banyak digunakan dalam berbagai aplikasi disebabkan sifat fisik dan sifat kimianya yang berbeda dari pelarut yang lain seperti stabilitas termal yang tinggi, reaktif, titik uap yang rendah, stabilitas kimia dan kelarutan yang sangat baik (Ghandi, 2014).

Reaksi sintesis cairan ion 1-butil-3-metilimidazolium tetrafluoroborat pada Gambar 1 menghasilkan cairan berwarna kuning terang seperti pada Gambar 2 yang di bawahnya terdapat endapan .



Gambar 1. Reaksi sintesis cairan ion 1-butil-3-metilimidazolium tetrafluoroborat

Filtrat yang diperoleh dikarakterisasi menggunakan spektrometer ^1H NMR. Sebelum dikarakterisasi, filtrat diuji secara kualitatif menggunakan AgNO_3 untuk menentukan keberadaan ion Cl^- . Berdasarkan hasil uji kualitatif diperoleh bahwa cairan ion BMIM- BF_4 masih mengandung ion Cl^- . Pemurnian cairan ion dilakukan dengan melarutkan BMIM- BF_4 di dalam metilen klorida kemudian diekstrak dengan air es. Fasa metilen klorida dipisahkan kemudian diuapkan pada suhu 37°C .



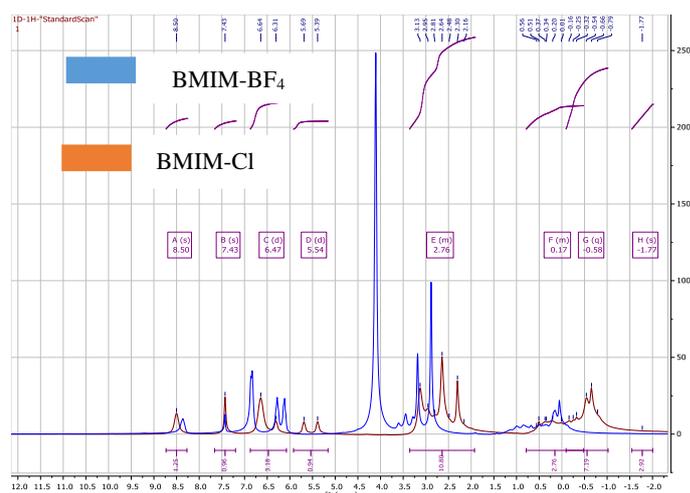
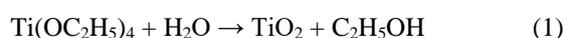
Gambar 2. Cairan ion 1-butil-3-metilimidazolium tetrafluoroborat setelah pengadukan selama 24 jam.

Seperti ditunjukkan pada Gambar 3 diperoleh bahwa cairan ion 1-butil-3-metilimidazolium tetrafluoroborat telah terbentuk dengan adanya pergeseran antara spektrum ^1H NMR 1-butil-3-metilimidazolium klorida dengan spektrum ^1H NMR 1-butil-3-metilimidazolium tetrafluoroborat pada daerah alkil dan aromatik.

Sintesis dan Karakterisasi TiO_2

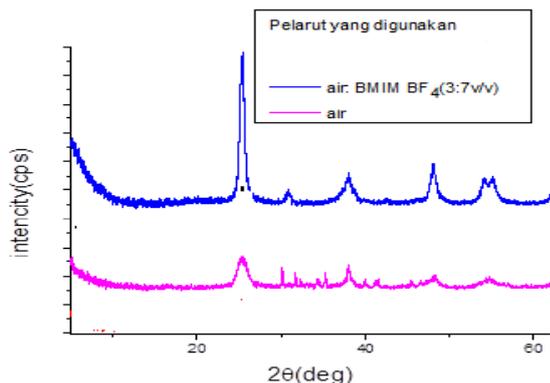
Metode yang digunakan dalam sintesis TiO_2 adalah metode hidrotermal yang dilakukan pada suhu 100°C . Sintesis TiO_2 dengan metode hidrotermal

menghasilkan endapan putih dalam bentuk serbuk (Candal *et al.*, 1999). Reaksi yang terjadi pada proses sintesis TiO_2 dengan metode hidrotermal dapat dilihat pada persamaan 1.



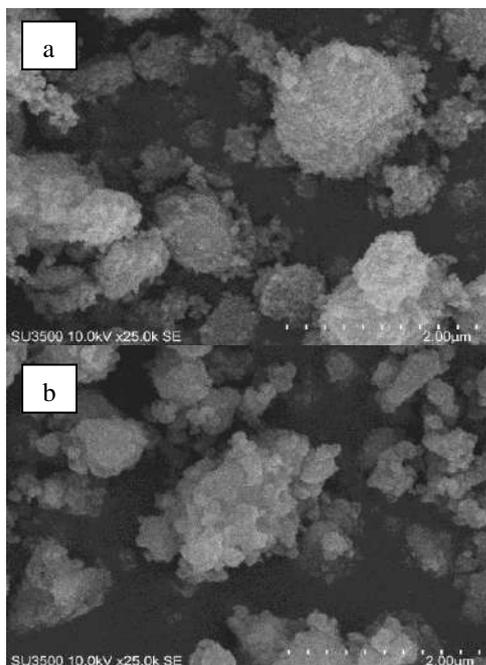
Gambar 3. Spektrum ^1H NMR 1-butil-3-metilimidazolium klorida dengan 1-butil-3-metilimidazolium tetrafluorobora

Prekursor yang digunakan dalam sintesis TiO_2 adalah TEOT (Tetra Etil Orto Titanat). Sintesis hidrotermal dilakukan pada suhu 100°C di dalam *autoclave* selama 24 jam dan dikalsinasi dengan tujuan untuk menghilangkan cairan ion yang masih terperangkap di dalam TiO_2 . Kalsinasi TiO_2 dilakukan pada suhu di bawah 600°C untuk mencegah munculnya fasa rutil pada TiO_2 dan dikarakterisasi menggunakan XRD, UV-Vis DRS, SEM, TEM dan BE.



Gambar 4. Difraktogram TiO₂

Berdasarkan data difraktogram TiO₂ Gambar 4 diperoleh bahwa di dalam TiO₂ yang disintesis dengan cairan ion 1 butil-3-metil imidazolium tetrafluoroborat menghasilkan kristal anatase dan brokit. Kristal anatase berada pada 2θ: 25,48; 36,98; 37,79; 38,90 dan 48,08. TiO₂ tipe anatase umumnya memperlihatkan fotoaktivitas yang lebih tinggi dibandingkan dengan TiO₂ tipe lainnya. Hal ini dikarenakan sifat fisik dari tipe anatase yang mempunyai luas permukaan yang lebih besar dibandingkan dengan tipe lainnya (Ibhadon & Paul, 2013).



Gambar 5. Hasil morfologi SEM TiO₂ yang disintesis menggunakan pelarut (a) BMIM-BF₄:air (3:7v/v) (b) air.

Berdasarkan data morfologi SEM seperti pada Gambar 5 diperoleh bahwa TiO₂ yang disintesis dengan cairan ion 1 butil-3-metil imidazolium tetrafluoroborat memiliki sebaran ukuran yang kurang homogen dibandingkan dengan pelarut air tetapi memiliki pori dimana ukuran pori dan volume pori mempengaruhi aktivitas fotokatalitik TiO₂ terhadap degradasi asam humat (Ramya *et al.*, 2015).

Anion pada cairan ion mempengaruhi morfologi TiO₂ dimana cairan ion dapat berfungsi sebagai *soft template*, pembentuk struktur nano dan mikro dengan distribusi yang homogen pada TiO₂ dan mencegah terjadinya aglomerasi pada TiO₂ (Xiaoja *et al.*, 2017). Molekul air akan berinteraksi sangat kuat dengan anion cairan ion melalui ikatan hidrogen. Sedangkan, kation dari cairan ion tidak berinteraksi dengan air sehingga kation berlawanan arah dengan anion dan menimbulkan *stack* antara ikatan π-π atau interaksi non kovalen antar cincin imidazol. Hal ini menyebabkan cairan ion berperan sebagai agen pembentukan template (Shuanfeng *et al.*, 2008). Berdasarkan data analisis Spektrofotometer UV-Vis DRS dan BET, diperoleh data seperti pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil karakterisasi TiO₂ menggunakan UV-Vis DRS dan BET

Pelarut TiO ₂	Band Gap (eV)	S _{BET} (m ² /g)	BJH (nm)	V _{pori} (cc/g)
BMIM BF ₄ : air (3:7v/v)	3,06	66,57	7,13	0,23
Air	3,12	46,83	5,24	0,11

Aktivitas Fotokatalitik Senyawa TiO₂

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan menggunakan kondisi optimum fotokatalitik, TiO₂ yang disintesis dengan campuran BMIM-BF₄:air(3:7v/v) memiliki persentase degradasi sekitar 89,15 % sedangkan TiO₂ yang disintesis dengan air memiliki persen degradasi sebesar sekitar 67,19% Tabel 2.

Tabel 2. Aktivitas fotokatalitik senyawa TiO₂ terhadap degradasi asam humat

Pelarut Sintesis TiO ₂	[Asam humat sisa] (ppm)	% Degradasi
BMIM BF ₄ : air (3:7, v/v)	2,71	89,15%
Air	8,20	67,19%

*(daya = 40 W, pH = 3, [TiO₂] = 0,6 gr/L, waktu = 60 menit dan jarak lampu = 20 cm).

TiO₂ yang disintesis menggunakan pelarut campuran air dan cairan ion BMIM BF₄ memiliki persentase degradasi asam humat yang lebih tinggi dibandingkan menggunakan pelarut air saja. Hal ini disebabkan TiO₂ yang disintesis dengan campuran air dan cairan ion BMIM BF₄ memiliki band gap yang lebih kecil dan ukuran pori yang lebih besar dibandingkan dengan TiO₂ yang disintesis dengan pelarut air saja. Semakin kecil *band gap* maka aktivitas fotokatalitik semakin tinggi karena cahaya yang mengenai fotokatalis memiliki energi yang lebih besar dari pada *band gap*, sehingga pembentukan OH radikal (\cdot OH) akan semakin cepat. Sedangkan semakin besar luas permukaan dan ukuran pori maka aktivitas fotokatalitiknya semakin tinggi karena semakin besar luas permukaan akan meningkatkan sisi aktif dari fotokatalis TiO₂ (Pelaez *et al.*, 2012; Huang *et al.*, 2008).

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa TiO₂ yang disintesis dengan menggunakan pelarut BMIM BF₄ : air (3:7v/v) memiliki aktivitas fotokatalitik yang lebih besar dalam mendegradasi asam humat dibandingkan dengan pelarut air. Hasil XRD diperoleh bahwa TiO₂ yang dibuat menggunakan BMIM BF₄ : air (3:7v/v) dan air memiliki fase anatase dan brokit. Hasil analisis spektrofotometer UV Vis -DRS diperoleh nilai *bandgap* TiO₂ yang disintesis dengan menggunakan pelarut BMIM BF₄ : air (3:7v/v) sebesar 3,06 eV dan dengan pelarut air sebesar 3,12 eV. Fotodegradasi asam humat oleh TiO₂ yang disintesis dengan menggunakan pelarut BMIM BF₄ : air (3:7v/v) sebesar 89,15% dan pelarut air sebesar 67,19%.

DAFTAR PUSTAKA

- Candal, R., Zeltner, W.A., & Anderson. (1999). Titanium Supported Titania Photoelectrodes made by Sol-Gel Processes, *Journal of Environmental Engineering*, 3; 906 - 912.
- Dziedzic, J., Wodka, D., Pawel N., Warszynski, P., Simon, C., & Kumakiri, I. (2010). Photocatalytic Degradation of Humic Species as A Method of Their Removal from Water – Comparizon of UV and Artificial Sunlight Radiation, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 45; 15 - 28.
- Enriyani, R. (2017). Optimasi Sintesis Cairan Ion 1-Butil-3-Metil Imidazolium Klorida dengan Menggunakan Gelombang Mikro, *Prosiding Seminar Nasional Kimia UNY*, 253-257
- Ghandi, K. (2014). A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications, *Green and Sustainable Chemistry*, 4; 44-53.
- Huang, G.L., Zhang, S.C., Xu, T.G., & Zhu, Y.F. (2008). Fluorination of ZnWO₄ Photocatalyst and Influence on the Degradation Mechanism for 4-chlorophenol, *Environ. Sci. Technol*, 42; 8516–8521
- Ibhadon, A. O., & Paul, F. (2013). Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances, *Catalysis*, 3; 189-218.
- Linsebigler, A. L. L., & Guangquan, J. T. (1995). Photocatalysis on TiO₂ Surface: Principles, Mechanism and Selected Results. *Chemical Review*, 95, 735-758.
- Liu, H., Liang H., Hu, H., & Wang, M. (2009). Hydrothermal Synthesis for Mesostuctured Nanocrystalline TiO₂ in an Ionic Liquid – Water Mixtures and its Photocatalytic Performance, *Solid State Science*, 11(9); 1655 -1160
- Mital, G. S. & Tripathi, M. (2011). A Review of TiO₂ Nanoparticles, *Physical Chemistry*, 56; 1639-1657.
- Pelaez, M., Nolan, N. T., Pillai, S. C., Seeryc, M. K., Falaras, P., Kontos, A. G., Dunlop, P. S. M., Hamilton, J. W. J., Byrne, J. A., O'Sheaf, K., Entezari, M. H., & Dionysiou, D. D. (2012). A Review on the Visible Light Active Titanium Dioxide Photocatalysts for Environmental Applications, *Enviromental*, 125; 341-349.
- Rahma, Z., & Rahadian, Z. (2019). Fototransformator Asam Humat dengan Menggunakan Semikonduktor TiO₂ Doping Cu, *Periodic*, 8(1); 37-40.
- Ramya, K.R., Praveen. K., & Arun, V. (2015). Molecular Simulations of Anion and Temperature Dependence on Structure and Dynamics of 1-Hexyl-3-Methylimidazolium Ionic Liquids, *Journal of Physical Chemistry*, 119; 14800-14806.
- Said, N. I., & Utomo, K. (2007). Pengolahan Air Limbah Domestik dengan Proses Lumpur Aktif yang Diisi Dengan Media Bioball, *Jurnal Akuakultur Indonesia*, 3(2); 160-174
- Sawmiah, S., Srinivasadesikan, V., Tseng, M. C., & Ho-Chu, Y. (2009). On the Chemical Stabilities of Ionic Liquids, *Molecules*, 14; 3780 - 3813.
- Shuanfeng, H., Haiyan, W. J. C., Jinsong, L., Baoqing, F., Mingbo, Z., Guangbin, J., Fang, Z., & Zhenjiang, Y. (2008). Synthesis of Mesostucture Anatase TiO₂ Particles in Room-Temperature Ionic Liquids, *Material Letters*, 62; 2954-2956.
- Tian, P., Zen, J., Zhao, Z., Meng, B., Qin, T., & Sun, L. (2013). The Synthesis and Characterization of 1-Methyl-3-Butyl Imidazole Tetrafluorobotare, *Applied Mechanics and Materials*, 303-306; 2640 - 2643

Xiaojia, Li., Mingming, Z., & Yang, W. (2017) . Soft-
Template Synthesis of Mesoporous Anatase

TiO₂ Nanospheres and Its Enhanced
Photoactivity, *Molecules*, 22; 1943.