

Green Synthesis Nanopartikel TiO₂ dari Ekstrak Daun Juwet (Syzygium cumini) sebagai Material Fotokatalitik : Removing Ion-Pb dalam Air Limbah Industri

Green Synthesis of TiO₂ Nanoparticles from Juwet Leaf Extract (Syzygium cumini) as Photocatalytic Material: Removing Ion-Pb in Industrial Wastewater

Soffin Harjasa Setiawan Okto, Anis As'adah, Ariyanti Rasiana Putri, Mazaya Basmalah, Munasir

Universitas Negeri Surabaya, Surabaya

Corresponding author : soffinharjasa@gmail.com

Abstrak

Pencemaran air menjadi suatu permasalahan lingkungan yang mengkhawatirkan, salah satunya yaitu pencemaran air oleh unsur timbal (Pb) akibat limbah industri. Metode *green synthesis* digunakan untuk sintesis nanopartikel TiO₂ berbahan dasar alami yaitu daun Juwet (*Syzygium cumini*). Fotokatalitik sebagai metode pengujian nanopartikel TiO₂ digunakan untuk mengetahui kapasitas absorbansi dan konsentrasi sisa timbal (Pb) melalui hasil uji spektrofotometer UV-Vis dan AAS (*Atomic Absorption Spectroscopy*). Hasil karakterisasi XRD dari sintesis nanopartikel TiO₂ menunjukkan bahwa sampel merupakan fasa tunggal TiO₂ anatase dengan ukuran rata-rata kristalit sebesar 15,7 nm. Karakterisasi XRF menunjukkan kandungan tinggi unsur Ti dengan persentase senyawa TiO₂ sebesar 98,21%. Karakterisasi spektrofotometer UV-Vis menunjukkan adanya *strong peak* pada panjang gelombang 412,5 nm dengan nilai absorbansi nanopartikel TiO₂ sebesar 0,260, sehingga nilai energi *gap* pada sampel adalah 3,01 eV. Nanopartikel TiO₂ dari ekstrak daun Juwet sebagai material fotokatalitik telah berhasil dibuat dan karakterisasi nanopartikel yang dimiliki telah diuji laboratorium dan memiliki hasil yang sesuai dengan nanopartikel TiO₂, serta kemampuannya dalam aktivitas fotokatalitik untuk *removing* logam Pb pada air limbah mencapai 87%.

Kata Kunci : *Green synthesis*, fotokatalitik, nanopartikel TiO₂, absorbansi.

Abstract

Water pollution is a worrying environmental problem, one of which is water pollution by lead (Pb) due to industrial waste. The green synthesis method is used to synthesize TiO₂ nanoparticles made from natural ingredients, namely Juwet (Syzygium cumini) leaves. Photocatalytic as a test method for TiO₂ used to determine the absorbance capacity and residual concentration of lead (Pb) through the results of the UV-Vis spectrophotometer and AAS (Atomic Absorption Spectroscopy) test results. The XRD characterization results from the synthesis of TiO₂ showed that the sample was single phase TiO₂ anatase with an average crystallite size of 15.7 nm. XRF characterization showed a high content of Ti and TiO₂ with a purity of 98.21%. The UV-Vis spectrophotometer characterization showed a strong peak at 412.5 nm with a wavelength of 200-600 nm and an absorbance value TiO₂ nanoparticles of 0.260, so that the gap energy value is 3.01 eV. TiO₂ nanoparticles from Juwet leaf extract as a photocatalytic material have been successfully made and the nanoparticle characterization has been tested in the laboratory and has results in accordance with TiO₂ nanoparticles, as well as its ability in photocatalytic activity to remove Pb metal in wastewater reaches 87%.

Keywords : *Green synthesis*, photocatalytic, TiO₂ nanoparticles, absorbance.

PENDAHULUAN

Beberapa tahun terakhir, pencemaran air menjadi permasalahan lingkungan yang cukup mengkhawatirkan. Salah satu kasus yang banyak menjadi perbincangan global adalah pencemaran air oleh timbal (Pb) akibat limbah industri. Beberapa wilayah di Indonesia khususnya Jawa Timur mengalami pencemaran air timbal (Pb) akibat limbah industri seperti kasus tercemarnya sungai Wangi di Pasuruan dengan kadar logam timbal berkisar $0,019 \pm 0,002$ ppm - $0,041 \pm 0,004$ ppm (Masum dan Purnomo, 2022), dan kasus tercemarnya perairan di Kabupaten Gresik dengan kadar logam timbal berkisar antara 0 - 0,325 ppm (Ananda et al. 2022). Hal ini menunjukkan bahwa kadar logam timbal pada perairan tersebut melampaui ambang batas standart mutu berdasarkan PP No. 82 Tahun 2001 tentang Pengelolaan Kualitas dan Pengendalian Pencemaran Air yang menyatakan bahwa standart baku mutu kadar logam Pb pada perairan adalah sebesar 0,03 ppm.

Pendekatan konvensional seperti fisik, kimia dan proses biologis dapat dilakukan untuk pengendalian pencemaran air. Fotokatalitik adalah sejenis metode kimia yang diminati karena sederhana, biaya yang dibutuhkan rendah, tidak beracun, efisiensi degradasi tinggi dan stabilitas yang sangat baik. Metode ini mengubah energi cahaya menjadi energi kimia sehingga akan menghasilkan radikal hidroksil yang bertindak sebagai oksidator kuat dan bereaksi redoks dengan senyawa organik (berupa polutan) (Mano et al., 2015). Terjadinya proses ini akan memisahkan antara limbah cair dengan air, sehingga air akan kembali jernih.

Tingkat efisiensi fotokatalitik dalam memisahkan timbal (Pb) dengan air bergantung pada besar *bandgap* material (semikonduktor) dalam fotokatalitik tersebut. Salah satu material dengan energi *bandgap* yang besar adalah TiO₂ (titanium dioksida) dengan energi *bandgap* sebesar 3,0 - 3,2 eV (Mano et al., 2015). Penggunaan material fotokatalitik TiO₂ memiliki beberapa keunggulan dibandingkan dengan material fotokatalitik lainnya, diantaranya memiliki sifat optik yang baik, tidak beracun, harganya murah (Habib et al., 2013), serta memiliki stabilitas mekanik dan termal yang tinggi (Dastan dan Chaure, 2014). Selain itu, ukuran material fotokatalitik yang berukuran nano dapat meningkatkan efisiensi fotokatalitik tersebut.

Bahan alam yang dapat dimanfaatkan sebagai titanium dioksida (material fotokatalitik) dalam *removing* ion Pb untuk mengatasi pencemaran air akibat limbah industri adalah tanaman Juwet (*Syzygium cumini*) yaitu pada bagian daunnya. Umumnya tanaman ini belum dimanfaatkan secara optimal sehingga pembudidayaan terhadap tanaman Juwet ini semakin berkurang. Daun juwet dilaporkan mengandung senyawa kimia antara lain alkaloid, flavonoid, resin, tanin, dan minyak atsiri (Sethy et al., 2020). Adanya senyawa bioaktif tersebut menjadikan daun Juwet memiliki sifat reduktor yang kuat terhadap logam sekaligus menjadi *stabilising agent* secara simultan (Kharat dan Mendhulkar, 2016). Sehingga ekstrak daun Juwet dapat dijadikan sebagai kandidat nanopartikel titanium dioksida (TiO₂).

Adapun tujuan dari penelitian ini adalah menghasilkan nanopartikel TiO₂ dari ekstrak daun Juwet dengan metode *green synthesis* sebagai material fotokatalitik, menganalisis karakteristik nanopartikel TiO₂ dengan metode *green synthesis* menggunakan daun Juwet, dan menganalisis aktivitas fotokatalitik nanopartikel TiO₂ untuk *removing* logam Pb pada air limbah.

METODE

1) Persiapan Alat dan Bahan

Bahan yang dibutuhkan pada penelitian ini diantaranya Titanium-isopropoxide, daun Juwet dan aquades yang digunakan untuk *green synthesis* TiO₂ nanopartikel. Air limbah industri sintesis yang dibuat dengan campuran serbuk PbO dan larutan HCl 0,1M akan digunakan sebagai aktivitas fotokatalitik.

2) *Green synthesis* TiO₂ Nanopartikel

Daun Juwet dikumpulkan dan dicuci secara menyeluruh dengan air untuk menghilangkan kotoran yang menempel di permukaan. Lalu dikeringkan pada suhu 60°C dalam oven selama 60-90 menit. Daun kering digiling dengan *blender* dan bubuk yang diperoleh dikumpulkan dan disimpan. Ekstrak daun digunakan sebagai *capping/stabilizing agent* disiapkan dengan mencampur 20 gram bubuk daun Juwet dengan 150 ml aquades dan memanaskan campuran pada suhu 80°C dan diaduk selama 60 menit. Ekstrak yang diperoleh setelah pemanasan disaring menggunakan kertas saring dan digunakan sebagai penutup/zat penstabil untuk sintesis nanopartikel. TiO₂-NP disiapkan dengan menambahkan 75 ml larutan TTIP ke 75 ml ekstrak Juwet dengan rasio 1:1 (volume/volume) diikuti dengan kontinu diaduk pada suhu kamar selama 8 jam. Ekstrak daun dalam campuran larutan bertindak sebagai agen *capping/stabilizing* untuk mencegah aglomerasi dan mencapai bentuk dan ukuran TiO₂-NP yang diinginkan. Setelah diaduk campuran disentrifugasi pada kecepatan 300 rpm selama 5 menit untuk memisahkan bubuk basah dan filtrat. Diperoleh bubuk basah TiO₂-NP lalu dikeringkan pada 100°C selama 8 jam dan kemudian di kalsinasi pada 570°C dalam *furnace* selama 3 jam.

3) Karakterisasi

TiO₂ nanopartikel di karakterisasi secara fisik, kimia dan evaluasi struktur. Struktural evaluasi nanopartikel dilakukan dengan menggunakan Ultima IV, sinar-X Rigaku (Cu-Kal = 0,154 nm) pada radiasi 40 kV/15 mA dalam kisaran 10°<2θ<80° pada suhu kamar. Untuk menganalisis kandungan unsur suatu bahan menggunakan uji XRF. Selanjutnya energi *gap* dari nanopartikel titanium dioksida dapat diketahui menggunakan UV-Visible spektrofotometer.

4) Sifat Fotokatalitik

Kinerja fotokatalitik dari *Green synthesis* Nanopartikel TiO₂ dari ekstrak daun Juwet adalah pada sumber air limbah industri sintesis yang memiliki kontaminan timbal (Pb). Sampel air limbah sintesis di dapat dari campuran HCl 0,1M dengan serbuk PbO yang dibuat dengan konsentrasi 100 ppm. Kemudian dilakukan aktivitas fotokatalitik menggunakan *green synthesis* pada 10 mg TiO₂-NP yang dicampurkan dengan 20 ml HCl 0,1M. Variasi waktu pengadukan selama 30 menit, 60 menit, dan 90 menit, masing-masing dilakukan dalam dua jenis keadaan yaitu dengan keadaan terang dan gelap. Kemudian konsentrasi timbal dianalisis dengan AAS (Atomic absorption spectroscopy).

HASIL DAN PEMBAHASAN

1) Hasil Sintesis Nanopartikel TiO_2 dari ekstrak daun Juwet

Ekstrak daun juwet merupakan bahan alam utama dalam pembuatan nanopartikel TiO_2 yang berfungsi sebagai *capping agent* untuk menstabilkan struktur nano. Daun juwet dilaporkan mengandung senyawa kimia antara lain alkaloid, flavonoid, resin, tanin, dan minyak atsiri (Sethy *et al.*, 2020). Adanya senyawa bioaktif tersebut menjadikan daun juwet memiliki sifat reduktor yang kuat terhadap logam sekaligus menjadi *stabilising agent* secara simultan (Kharat dan Mendhulkar, 2016). Dengan menggunakan metode *green synthesis* mampu membentuk nanopartikel TiO_2 dari ekstrak daun Juwet serta struktur yang stabil dan homogen sehingga meningkatkan performa dan tingkat efisiensi material fotokatalitik dalam *removing* logam timbal (Pb) dalam pencemaran air akibat limbah industri.

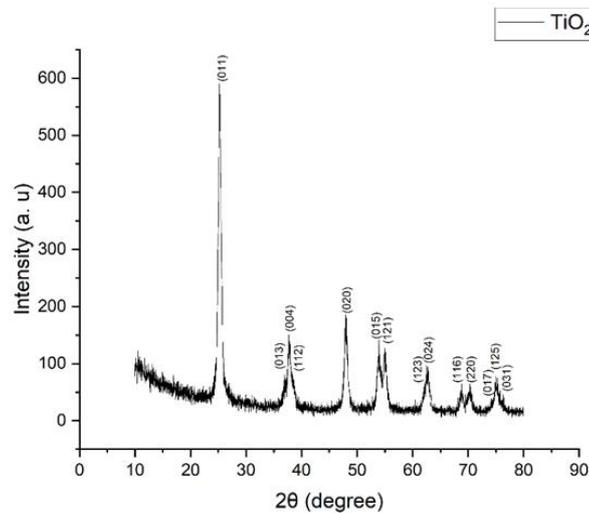
Gambar 1. Sintesis nanopartikel TiO_2
(a) Ekstrak daun juwet (b) Serbuk nanopartikel TiO_2



(a) (b)
Sumber : Dokumentasi pribadi

2) Hasil karakterisasi X-Ray Diffraction (XRD)

Gambar 2: Hasil karakterisasi XRD dari sintesis TiO₂ nanopartikel (NP) dari ekstrak daun juwet (*Syzygium cumini*)



Sumber : Dokumen pribadi

Karakterisasi XRD menunjukkan bahwa sampel merupakan fasa tunggal dari TiO₂ yang disintesis melalui kalsinasi pada suhu 570°C selama 3 jam. Berdasarkan pola XRD pada gambar 1 menunjukkan adanya puncak-puncak difraksi pada rentang sudut $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ yaitu $25,30^\circ$; $36,94^\circ$; $37,79^\circ$; $38,60^\circ$; $48,03^\circ$; $53,88^\circ$; $55,02^\circ$; $62,13^\circ$; $62,68^\circ$; $68,82^\circ$; $70,32^\circ$; $74,02^\circ$; $74,99^\circ$; $76,02^\circ$ dan masing-masing memiliki nilai *indeks miller* (hkl): (0 1 1), (0 1 3), (0 0 4), (1 1 2), (0 2 0), (0 1 5), (1 2 1), (1 2 3), (0 2 4), (1 1 6), (2 2 0), (0 1 7), (1 2 5), (0 3 1). Hasil ini identik dengan puncak-puncak yang dimiliki oleh fasa TiO₂ anatase berdasarkan referensi database JCPDS (*Joint Commite on Powder Diffraction Standards*) No. card 21-1272 dan sesuai dengan hasil penelitian yang dilakukan oleh Stefani *et al.* (2016). Sifat kristalin yang tinggi dari nanopartikel ditunjukkan dengan adanya puncak yang tajam (*sharp peak*), sehingga mendukung aktivitas fotokatalitik. Lebar puncak difraksi sinar-X dapat diukur berdasarkan lebar pada tinggi setengah peak atau *Full Width at Maximum High* (FWHM), dimana puncak yang lebar akan cenderung menghasilkan ukuran kristal yang lebih kecil (Yan *et al.*, 2013). Artinya lebar puncak difraksi sinar-X dipengaruhi oleh ukuran kristal sebagaimana dinyatakan dengan persamaan Scherrer.

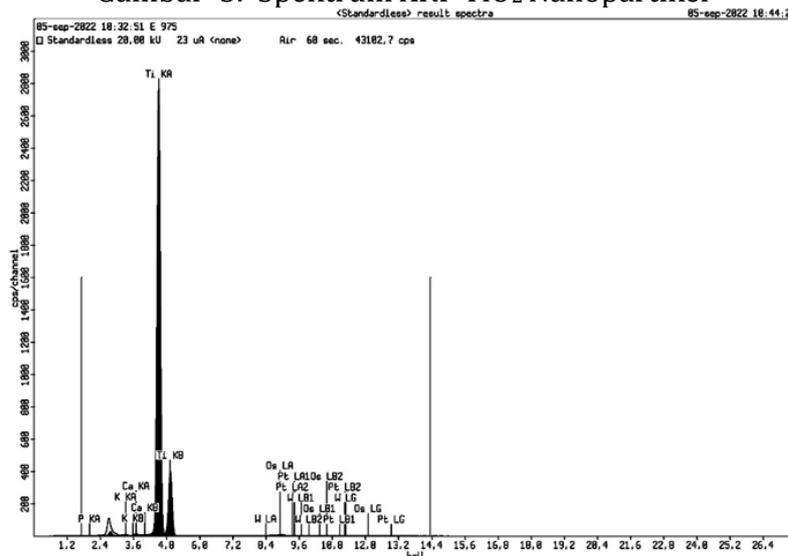
$$d = \frac{(0,89 \lambda)}{(\beta \cos \theta)} \quad \dots(1)$$

Dimana *d* adalah ukuran kristalit, λ adalah panjang gelombang sumber radiasi sinar-X untuk Cu K α (0,15405 nm), 0.89 adalah konstanta Scherrer, θ merupakan sudut Bragg, dan β menunjukkan nilai FWHM dari puncak XRD yaitu pada sudut difraksi 2θ . Ukuran kristalit rata-rata dari TiO₂-NP adalah 15,7 nm, dimana kristalit berukuran 1-100 nanometer disebut dengan nanokristalit (Tussa'adah dan Astuti, 2015).

3) Hasil karakterisasi X-Ray Fluorescence (XRF)

Analisis kandungan senyawa dalam nanopartikel TiO_2 meliputi analisis kandungan unsur dan oksida menggunakan uji XRF. Uji XRF dapat menganalisis unsur dan oksida yang membentuk suatu material dengan prinsip adanya interaksi sinar-X dengan material analit. Unsur dapat ditentukan keberadaannya secara langsung tanpa adanya standar. Hasil analisis kandungan unsur dan oksida dalam nanopartikel TiO_2 ditunjukkan pada Gambar 3 dan Tabel 1.

Gambar 3. Spektrum XRF TiO_2 Nanopartikel



Sumber : Dokumen pribadi

Hasil analisis kandungan oksida berdasarkan Tabel 1 dapat dilihat bahwa kandungan senyawa terbesar dalam sampel adalah Titanium Dioksida (TiO_2) sebesar 98,21 %. Terdapat beberapa senyawa lain yang terkandung dalam sampel diantaranya P_2O_3 , K_2O , CaO , TiO_2 , WO_3 , OsO_4 , PtO_2 , dengan persentase kandungan sangat rendah yaitu kurang dari 1%. Dengan demikian, nanopartikel TiO_2 dari ekstrak daun Juwet berpotensi dijadikan sebagai kandidat material nanopartikel yang baik dengan kemurnian sebesar 98,21%.

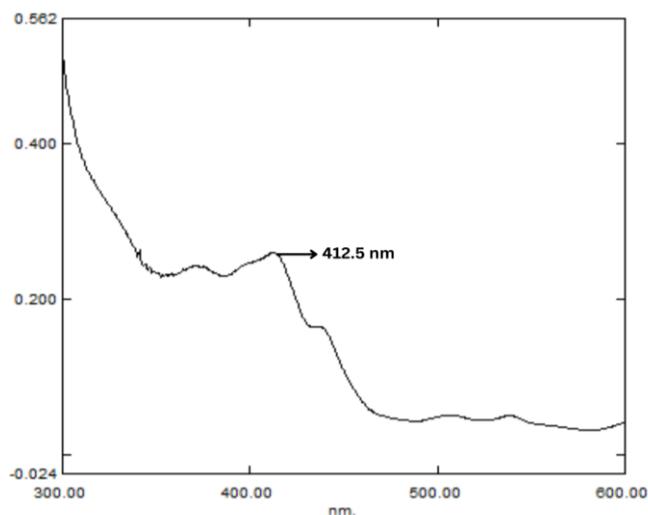
Tabel 1. Hasil Analisis Kandungan Oksida pada TiO_2 Menggunakan XRF

Senyawa (Oksida)	Persentase (%)
P_2O_5	0,21
K_2O	0,20
CaO	0,26
TiO_2	98,21
WO_3	0,27

OsO ₄	0,67
PtO ₂	0,17

4) Hasil karakterisasi Spektrofotometer UV-Vis

Gambar 4: Spektroskopi UV-Vis TiO₂-NP



Sumber : Dokumen pribadi

Spektrofotometer UV-Visible digunakan untuk mengetahui energi *gap* dari TiO₂-NP. Hasil yang diperoleh seperti yang ditunjukkan pada gambar 2 memperlihatkan adanya *strong peak* pada panjang gelombang 412,5 nm dengan absorbansi 0,260. Hasil ini sesuai dengan penelitian sebelumnya Vijayalakshmi (2012) bahwa *strong peak* pada kisaran panjang gelombang 200 nm hingga 600 nm mengidentifikasi adanya TiO₂.

Energi *gap* TiO₂-NP dapat diketahui menggunakan persamaan (2)

$$Eg = \frac{hc}{\lambda} \quad \dots (2)$$

dengan menunjukkan energi *gap* (eV), h adalah konstanta Planck ($6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}$), c adalah kecepatan cahaya ($3,0 \times 10^8 \text{ m/s}$), dan λ panjang gelombang absorbansi maksimum (nm).

Nilai energi *gap* merupakan salah satu faktor penting yang mempengaruhi efektifitas pembentukan bahan katalis, semakin kecil energi *gap* maka semakin efektif bahan katalis tersebut. Hal ini terjadi karena dengan semakin kecilnya energi *gap* maka semakin kecil energi yang diperlukan untuk eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi. Berdasarkan persamaan (2), diperoleh besarnya energi *gap* TiO₂-NP adalah 3,01 eV. Hasil ini menunjukkan bahwa TiO₂-NP yang disintesis dari ekstrak daun juwet (*Syzygium cumini*) dapat bertindak baik sebagai fotokatalis dan bereaksi secara intensif dalam adanya sinar UV karena pembentukan radikal OH yang berfungsi untuk menghilangkan ion Pb (Tussa'adah dan Astuti, 2015).

5) Aktivitas Fotokatalitik

Kinerja nanopartikel yang disintesis untuk fotokatalitik dari timbal yang terkontaminasi air limbah industri. Degradasi air limbah dianalisis dengan mengukur konsentrasi Pb sebagai fungsi waktu pada saat yang sama dan juga untuk melaksanakan pengujian tanpa TiO₂-NP untuk memastikan degradasi itu terutama disebabkan oleh reaksi fotokatalitik TiO₂-NP. Setelah percobaan penambahan TiO₂-NP, efektivitas dihitung menggunakan efisiensi penyisihan menggunakan Persamaan

$$R(\%) = \frac{Pb_0 - Pbt}{Pb_0} \times 100\%$$

dimana :

R(%) : Persentase timbal (Pb) yang hilang

Pb₀ : Konsentrasi Pb awal

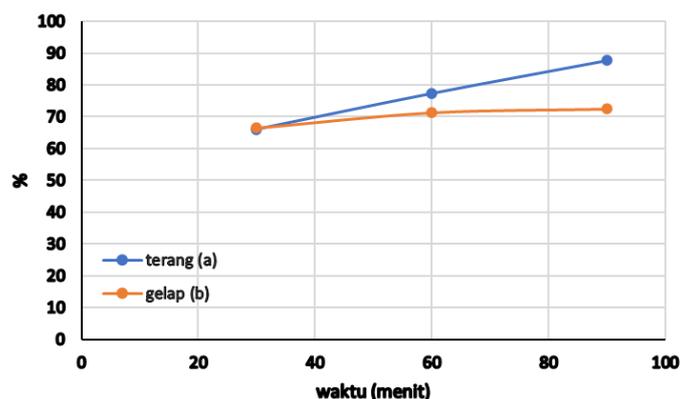
Pbt : Konsentrasi Pb akhir

Pada percobaan ini dilakukan dalam dua keadaan yaitu terang dan gelap, juga diberikan 3 variasi waktu selama 30 menit, 60 menit dan 90 menit. Percobaan ini dilakukan menggunakan konsentrasi Pb awal sebesar 100 ppm, dan di hasilkan konsentrasi Pb setelah percobaan yang dapat ditunjukkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Data hasil pengujian AAS

Terang (a)		Gelap (b)	
% Pb yang hilang	Waktu (menit)	% Pb yang hilang	Waktu (menit)
65,95652	30	66,46957	30
77,29565	60	71,32174	60
87,68696	90	72,47826	90

Grafik 1. Hubungan persentase Pb yang hilang terhadap lama waktu fotokatalitik



Sumber : Dokumen pribadi

Berdasarkan data yang diperoleh didapatkan grafik 1, terlihat bahwa konsentrasi yang terserap oleh TiO₂-NP terbanyak pada keadaan terang dengan lama waktu 90 menit, persentase Pb yang terserap hingga mencapai 87%. Dengan begitu TiO₂-NP dapat dijadikan sebagai material fotokatalitik yang baik.

KESIMPULAN

Ekstrak daun Juwet berhasil digunakan sebagai bahan untuk sintesis nanopartikel TiO₂ dengan menggunakan metode *Green Synthesis* yang dapat digunakan sebagai aktivitas fotokatalitik. Nanopartikel TiO₂ yang telah di sintesis di dapatkan nilai ukuran kristalit rata-rata sebesar 15,7 nm sehingga bisa dikatakan sebagai nanokristalit, memiliki kemurnian senyawa TiO₂ sebesar 98,21% dan juga memiliki nilai *bandgap* sebesar 3,01 eV yang menunjukkan bahwa TiO₂-NP yang disintesis dari ekstrak daun juwet (*Syzygium cumini*) dapat bertindak baik sebagai fotokatalis dan bereaksi secara intensif dalam adanya sinar UV karena pembentukan radikal OH yang berfungsi untuk menghilangkan ion Pb. Nanopartikel yang di hasilkan juga berhasil digunakan sebagai fotokatalitik penghilang ion Pb hingga 87%.

DAFTAR PUSTAKA

- Ananda, S.F., Redjeki, S. and Widowati, I. 2022. "Kandungan Logam Berat Timbal (Pb) Pada Air, Sedimen, dan Jaringan Lunak Kerang Bambu (*Solen sp.*) Di Perairan Rembang Jawa Tengah Dan Gresik Jawa Timur" dalam *Journal of Marine Research* Vol.11 No. 2, (Hal. 176–182).
- Dastan, D. and Chaure, N. 2014. "Influence of Surfactants on TiO₂ Nanoparticles Grown by Sol-Gel Technique" dalam *International Journal of Materials, Mechanics and Manufacturing* (Hal. 21–24).
- Habib, M.A. *et al.* 2013. "Synthesis and characterization of ZnO-TiO₂ nanocomposites and their application as photocatalysts" dalam *International Nano Letters* Vol.3 No.1 (Hal. 5).
- Kharat, S.N. and Mendhulkar, V.D. 2016. "Synthesis, characterization and studies on antioxidant activity of silver nanoparticles using *Elephantopus scaber* leaf extract" dalam *Materials science & engineering. C, Materials for biological applications* No.62 (Hal. 719–724).

- Mano, T. *et al.* 2015. "Water treatment efficacy of various metal oxide semiconductors for photocatalytic ozonation under UV and visible light irradiation" dalam *Chemical Engineering Journal* No.264 (Hal. 221–229).
- Masum, M. and Purnomo, T. 2022. "Analisis Kandungan Logam Berat Timbal (Pb) pada Tumbuhan Papyrus (Cyperus papyrus L .) di Sungai Wangi Pasuruan Analysis of the Heavy Metal Content of Lead (Pb) in Papyrus (Cyperus papyrus L .) in Wangi River Pasuruan" dalam *Lentera Bio* Vol. 11 No. 2 (Hal. 273–283).
- Pataya, S.A., Gareso, P.L. and Juarlin, E. 2016. "Karakterisasi lapisan tipis titanium dioksida (TiO₂) yang ditumbuhkan dengan metode spin coating diatas substrat kaca" dalam *Ophthalmology* Vol. 104 No. 11 (Hal. 1785–1793).
- Sethy, N.K. *et al.* 2020. "Green synthesis of TiO₂ nanoparticles from Syzygium cumini extract for photo-catalytic removal of lead (Pb) in explosive industrial wastewater" Vol. 9 No. 1 (Hal. 171–181).
- Tussa'adah, R. and Astuti. 2015. "Sintesis Material Fotokatalis TiO₂ untuk Penjernihan Limbah Tekstil" dalam *Jurnal Fisika Unand* Vol. 4 No. 1 (Hal. 91–96).
- Vijayalakshmi, R. and Rajendran, V. 2012. "Synthesis and characterization of nano-TiO₂ via different methods" Vol. 4 No. 2 (Hal. 1183–1190).
- Yan, H. *et al.* 2013. "Band structure design of semiconductors for enhanced photocatalytic activity: The case of TiO₂" dalam *Progress in Natural Science: Materials International* Vol. 23 No. 4 (Hal. 402–407).