

FOTODEGRADASI ZAT WARNA *METHYL ORANGE* MENGUNAKAN Fe₂O₃-MONTMORILLONIT DAN SINAR ULTRAVIOLET

Yuni Dhamayanti, Karna Wijaya dan Iqmal Tahir

Laboratorium Kimia Fisika, Jurusan Kimia, FMIPA Universitas Gadjah Mada
Sekip Utara Kotak Pos BLS 21 Jogjakarta 55281

INTISARI

Telah dilakukan uji kemampuan Fe₂O₃-montmorillonit untuk reaksi fotodegradasi zat warna *methyl orange* dengan bantuan sinar ultraviolet.

Katalis Fe₂O₃-montmorillonit dibuat dengan cara mendispersikan larutan kation besi polihidroksi ke dalam suspensi montmorillonit dengan perbandingan 40 mmol Fe/g montmorillonit (bentonit). Campuran diaduk selama lima jam dan dikalsinasi pada temperatur 250 °C selama lima jam. Hasil sintesis dikarakterisasi dengan metode difraksi sinar-x, spektroskopi inframerah, serapan gas N₂, fluoresensi sinar-x, dan spektroskopi uv-vis *diffuse reflectance*. Uji aktivitas fotokatalis Fe₂O₃-montmorillonit dilakukan dengan cara mendispersikan 25 mg fotokatalis tersebut ke dalam 25 mL larutan *methyl orange* dengan konsentrasi 10⁻⁴ M pada berbagai variasi waktu penyinaran pada panjang gelombang 365 nm. Filtrat larutan *methyl orange* hasil fotokatalitik kemudian dianalisis menggunakan spektrofotometer uv-vis.

Terbentuknya Fe₂O₃-montmorillonit diindikasikan dari pergeseran ke kiri sudut 2θ dari puncak utama refleksi bidang 001 montmorillonit, peningkatan luas permukaan spesifik, volume pori total dan kandungan besi bila dibandingkan dengan montmorillonit. Peningkatan sifat semikonduktivitas ditunjukkan dengan kenaikan E_g dari 3,69 eV pada Fe₂O₃ ruah menjadi 3,80 eV pada Fe₂O₃-montmorillonit. Aktivitas fotokatalis Fe₂O₃-montmorillonit untuk mendegradasi *methyl orange* mencapai 53,55% selama 70 menit penyinaran uv pada panjang gelombang 365 nm.

Kata Kunci: *montmorillonit, Fe₂O₃-montmorillonit, fotokatalis, methyl orange*

PENDAHULUAN

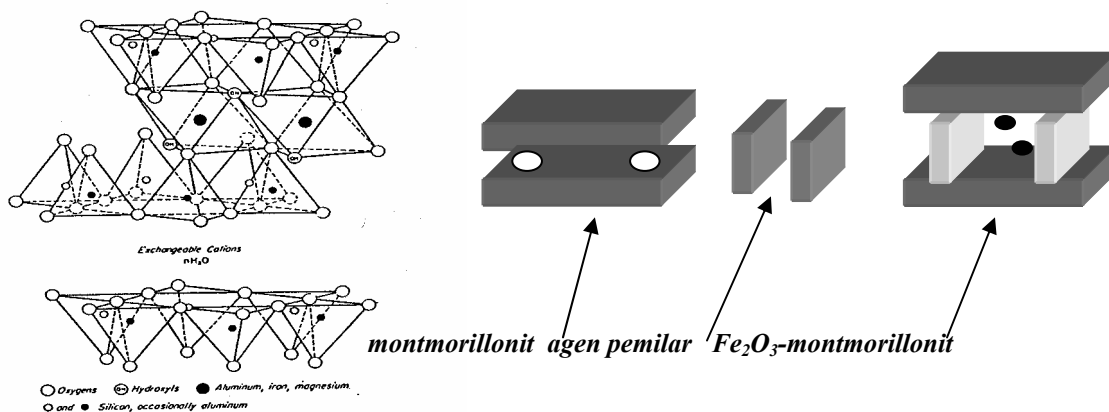
Pesatnya perkembangan sektor industri, selain memberi berbagai kemudahan bagi manusia, misalnya: efisiensi waktu, tenaga, dan biaya; ternyata juga telah memberi dampak negatif bagi kehidupan manusia itu sendiri, misalnya pencemaran air oleh senyawa-senyawa organik berwarna ataupun ion-ion logam berat. Salah satunya adalah pencemaran lingkungan perairan oleh senyawa organik berwarna yang berasal dari limbah industri maupun limbah laboratorium. Penelitian ini menggunakan *methyl orange* yang bersifat toksik serta murah dan mudah didapat sebagai zat warna yang akan diuji aktivitas fotodegradasinya. Dalam dunia industri, *methyl orange* digunakan sebagai zat pewarna tekstil, sementara itu di laboratorium *methyl orange* digunakan sebagai indikator pada titrasi basa lemah dengan asam kuat, di mana trayek pH *methyl orange* berada di antara pH 3,1 (berwarna merah) sampai dengan pH 4,4 (berwarna orange-kuning)

Upaya penanganan masalah pencemaran lingkungan telah dilakukan dengan berbagai cara. Mulai dari metode konvensional, misalnya adsorpsi menggunakan karbon aktif atau zeolit hingga metode mutakhir, misalnya biodegradasi, klorinasi, ozonisasi, radiasi pengion, ataupun teknologi plasma. Namun kedua metode itu masing-masing memiliki kelemahannya sendiri-sendiri. Metode konvensional tidak cukup efektif mendegradasi zat pencemar lingkungan, sedangkan metode mutakhir tidak cukup efisien karena memerlukan biaya yang relatif tinggi. Pada akhirnya penggunaan semikonduktor fotokatalis diharapkan dapat menjadi alternatif pilihan. Keunggulan penggunaan semikonduktor fotokatalis diantaranya adalah dapat melakukan mineralisasi total terhadap polutan organik, biayanya murah, prosesnya relatif cepat, tidak beracun dan punya kemampuan penggunaan jangka panjang.

Oksida logam transisi, misalnya Fe₂O₃ telah dilaporkan dapat berfungsi sebagai semikonduktor fotokatalis, sehingga dapat mempercepat reaksi oksidasi yang diinduksi oleh cahaya. Kemampuan ini disebabkan karena struktur yang dikarakterisasi oleh adanya pita valensi terisi dan pita konduksi kosong yang membentuk band gap (E_g) di antara kedua pita tersebut (Mondestov, 1997). Jika oksida tersebut dikenai cahaya atau energi foton sebesar hu yang sama atau lebih besar dari energi *band gap* (E_g) semikonduktor fotokatalis itu, maka satu elektron dari pita valensi terisi akan tereksitasi ke dalam pita konduksi kosong dengan meninggalkan *hole*. Elektron yang tereksitasi dan *hole* tersebut akan saling berekombinasi sambil membebaskan energi panas, atau terperangkap di dalam suatu akseptor dan donor elektron (reduktor dan oksidator), sehingga akan merubah energi radiasi menjadi energi kimia yang akan mempercepat reaksi

fotoredoks (Brus, 1984). Kemampuan fotokatalitik oksida logam akan meningkat jika ukuran partikel sangat kecil (Brus, 1984), karena semakin kecil ukuran partikel, maka nilai E_g akan semakin besar. Partikel ini hanya dapat dipreparasi di dalam suatu *host material*, misalnya zeolit atau montmorillonit. *Host material* itu dapat membatasi partikel oksida tersebut.

Montmorillonit terpilap sebagai generasi baru dari material berpori memiliki sifat yang fleksibel karena ukuran porinya dapat di atur dengan cara memvariasi tinggi pilar. Peningkatan kemampuan montmorillonit karena pilarisasi disebabkan karena terjadinya peningkatan jarak dasar d_{001} (*basal spacing*) dan peningkatan sifat-sifat mikropori, serta keberadaan atom-atom baru pada montmorillonit terpilap tersebut yang akan menghasilkan situs aktif untuk reaksi katalitik atau fotokatalitik tertentu (Wijaya, 2000; Widihati, 2002). Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui kemampuan Fe_2O_3 -montmorillonit dalam mendegradasi *methyl orange* dengan bantuan sinar ultraviolet.



Gb.1 Struktur Montmorillonit dan Montmorillonit Terpilap Fe_2O_3

PROSEDUR PENELITIAN

Preparasi montmorillonit

Seratus gram montmorillonit jenis Na-montmorillonit digerus sampai halus hingga lolos pengayak berukuran 250 *mesh*. Montmorillonit yang telah halus itu kemudian dicuci menggunakan dua liter air bebas ion, diaduk selama 24 jam, kemudian disaring dan dikeringkan dalam *oven* pada temperatur 100-120°C. Setelah kering, montmorillonit tersebut digerus lalu diayak menggunakan pengayak 250 *mesh*.

Pembuatan Larutan Besi Polihidroksi

Ke dalam larutan besi (III) klorida ditambahkan larutan natrium hidroksida (NaOH) secara perlahan-lahan sambil larutan diaduk secara cepat. Penambahan basa dihentikan saat pH larutan mencapai 2-2,5. Setelah larutan dianggap homogen, pengadukan dihentikan kemudian larutan diperam (*aged*) selama 24 jam.

Sintesis Fe_2O_3 -Montmorillonit

Dua puluh gram bentonit didispersikan ke dalam 1000 mL air bebas ion, kemudian diaduk dengan menggunakan pengaduk magnet selama lima jam. Setelah itu larutan agen pemilar dituangkan secara perlahan dan sedikit demi sedikit ke dalam suspensi tersebut sampai diperoleh perbandingan 40 mmol Fe/gram montmorillonit (bentonit). Kemudian suspensi tersebut diaduk secara kuat menggunakan pengaduk magnet selama 24 jam. Hasil interkalasi yang diperoleh kemudian dipisahkan dengan menggunakan *centrifuge*, lalu dicuci dengan air bebas ion dan disaring dengan penyaring vakum. Pencucian dilakukan berulang-ulang sampai filtrat yang diperoleh tidak membentuk endapan putih AgCl saat ditetesi larutan $AgNO_3$ yang menunjukkan bahwa lempung telah terbebas dari ion klorida. Montmorillonit yang telah terinterkalasi kompleks oksida besi tersebut kemudian dikeringkan dalam *oven* pada temperatur 90-100°C. Sampel yang telah kering kemudian digerus halus lalu diayak dengan pengayak seratus *mesh*. Kemudian sampel dikalsinasi pada temperatur 250°C selama lima jam. Hasil sintesis tersebut kemudian dianalisis menggunakan XRD, FT-IR, *Gas Sorption Analyzer*, XRF, dan UV-Vis *diffuse reflectance*.

Fotodegradasi *methyl orange*

Pada 25 mL *methyl orange* $10^{-4}M$ ditambahkan 25 mg Fe_2O_3 -montmorillonit, lalu diaduk dengan pengaduk magnet dan disinari dengan sinar ultraviolet pada panjang gelombang 365 nm dengan

melakukan variasi waktu penyinaran, yaitu: 10, 20, 30, 40, 50, 60, dan 70 menit. Filtrat yang diperoleh kemudian diukur absorbansinya dengan menggunakan spektrofotometer uv-vis pada panjang gelombang maksimum 466 nm. Sebagai pembanding dilakukan proses yang sama dengan menggunakan montmorillonit dan penyinaran ultraviolet, serta Fe₂O₃-montmorillonit tanpa penyinaran. Kemudian dihitung prosentase degradasi *methyl orange* setelah penyinaran. Setelah itu berdasarkan data degradasi konsentrasi *methyl orange* dibuat grafik $\ln [C_t/C_0]$ sebagai fungsi waktu. C_t adalah konsentrasi setelah t menit diekspos sinar ultraviolet, dan C₀ adalah konsentrasi awal. Dengan bantuan grafik itu, maka harga konstanta laju reaksi (k) dapat ditentukan sebagai harga *slope* grafik.

HASIL DAN PEMBAHASAN

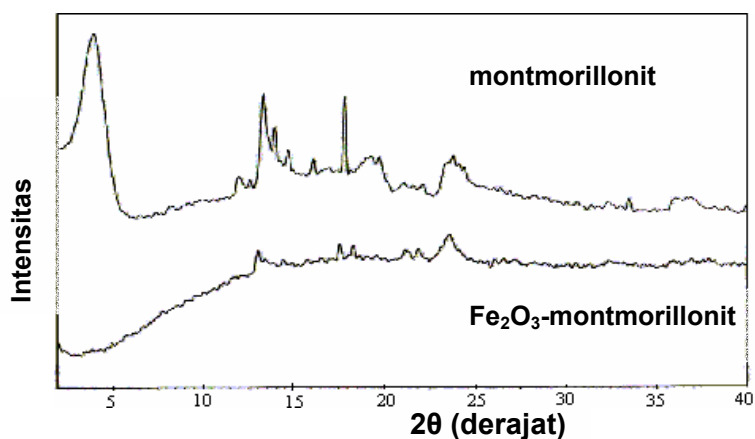
Preparasi montmorillonit

Hasil karakterisasi dengan metode difraksi sinar-x diperlihatkan pada gambar 1. Gambar tersebut memperlihatkan bahwa montmorillonit memberikan refleksi pada puncak utama $2\theta = 5,91^\circ$ ($d_{001} = 14,95\text{\AA}$) yang merupakan karakteristik bidang **001** montmorillonit.

Gambar 2 memperlihatkan hasil analisis menggunakan FT-IR untuk montmorillonit. Spektra hasil analisis di atas memperlihatkan serapan pada bilangan gelombang 3425 cm^{-1} yang merupakan serapan regang dari OH oktahedral dan/atau H₂O, serta serapan pada bilangan gelombang $1637,5\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan serapan dari H₂O (O-H tekuk).

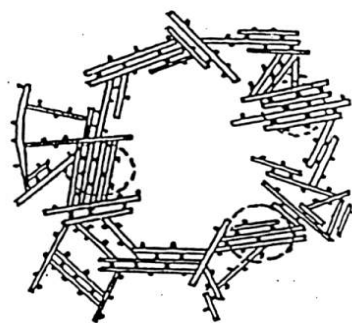
Sintesis Fe₂O₃-montmorillonit

Analisis menggunakan *x-ray diffractometer* untuk montmorillonit dan Fe₂O₃-montmorillonit menunjukkan puncak-puncak pada beberapa sudut difraksi (2θ) tertentu.



Gb.2. Difraktogram sinar-x untuk montmorillonit dan Fe₂O₃-montmorillonit.

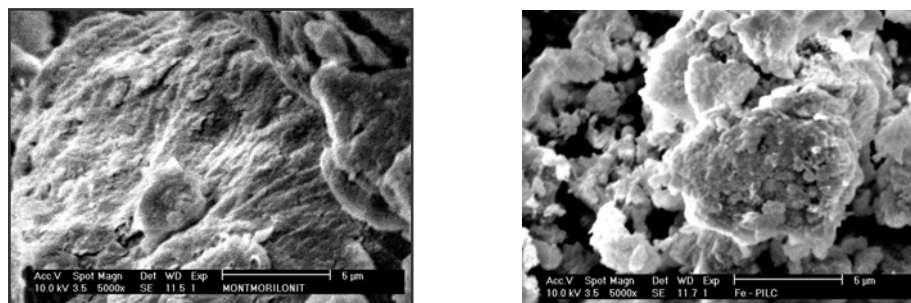
Gambar tersebut juga menunjukkan adanya pergeseran posisi sudut 2θ puncak utama refleksi spesifik ke kiri untuk Fe₂O₃-montmorillonit. Selain itu dapat juga diperhatikan bahwa Fe₂O₃-montmorillonit memberikan refleksi melebar, sehingga tidak terlihat lagi adanya puncak $2\theta = 5,91^\circ$ yang merupakan karakteristik bidang **001**. Hal ini terjadi karena adanya delaminasi struktur lapisan Fe₂O₃-montmorillonit yang mengindikasikan terbentuknya struktur rumah kartu (*house of card structure*), yang menunjukkan bahwa produk interkalasi memiliki struktur mesopori dan mikropori.



Gb.3. Representasi s
(Widihati, 2002)

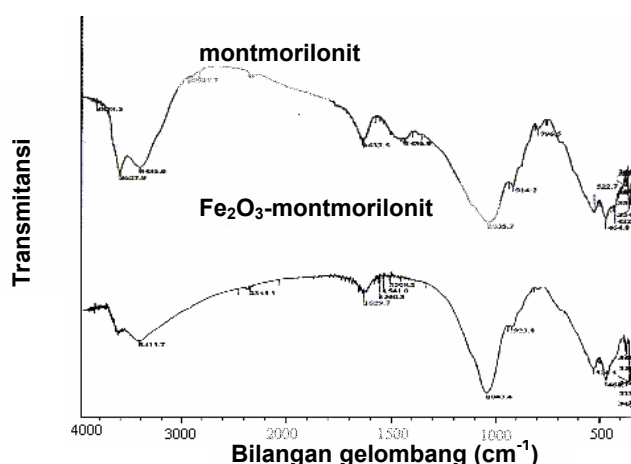
lempung terpillar

Analisis terhadap morfologi montmorillonit maupun Fe₂O₃-montmorillonit menggunakan SEM memperlihatkan adanya perubahan morfologi secara cukup signifikan. SEM image montmorillonit memperlihatkan adanya struktur berlapis, sementara Fe₂O₃-montmorillonit memperlihatkan adanya bongkahan-bongkahan putih yang diduga adalah oksida-oksida besi yang menempel di lapisan luar montmorillonit.



Gb. 4. SEM Image montmorillonit dan Fe₂O₃-montmorillonit

Pembentukan oksida juga mengakibatkan pembengkakan lapisan montmorillonit yang mengindikasikan terbentuknya pilar di antar lapis montmorillonit.



Gb. 5. Spektra serapan inframerah untuk montmorillonit dan Fe₂O₃-montmorillonit.

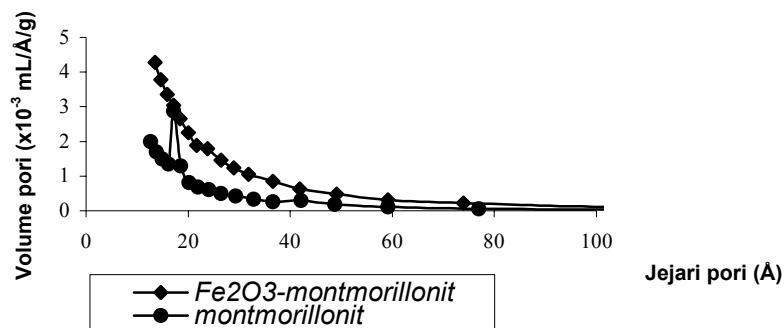
Hasil analisis spektrofotometri inframerah memperlihatkan bahwa pembentukan oksida besi di dalam antarlapis montmorillonit mengakibatkan terjadinya pergeseran bilangan gelombang dari vibrasi OH, Si-O, dan Al-O. Pembentukan pilar juga mengakibatkan turunnya intensitas OH (yang mungkin berasal dari air) akibat proses kalsinasi dan meningkatnya sifat hidrofobisitas bahan. Selain itu serapan C-H regang (pada bilangan bilangan gelombang 2927,7cm⁻¹) dan -CH₂ tekuk (pada bilangan gelombang 1436,9 cm⁻¹) pada montmorillonit tidak terlihat lagi pada spektra Fe₂O₃-montmorillonit. Hal ini memperlihatkan bahwa bahan organik pengotor telah hilang karena adanya pengaruh proses kalsinasi. Sementara itu, serapan vibrasi Al-O dan Si-O yang teramati pada spektra montmorillonit, tetap teramati pada spektra Fe₂O₃-montmorillonit. Hal ini menunjukkan bahwa proses kalsinasi tidak merusak ikatan Al-O dan Si-O pada struktur lapisannya.

Hasil analisis serapan gas N₂ dari montmorillonit dan Fe₂O₃-montmorillonit ditunjukkan pada tabel 1 berikut:

Tabel 1. Data analisis serapan gas N₂ dari montmorillonit dan Fe₂O₃-montmorillonit

Sampel	Luas permukaan spesifik, m ² /g	Volume pori total, x10 ⁻³ mL/g
Montmorillonit	69,71	50,70
Fe ₂ O ₃ -montmorillonit	126,49	107,90

Tabel di atas menunjukkan adanya peningkatan luas permukaan spesifik dan volume total pori yang cukup signifikan dari montmorillonit akibat terbentuknya pilar di dalam antarlapis montmorillonit. Dengan peningkatan ini diharapkan Fe_2O_3 -montmorillonit dapat lebih mudah mengadsorb *methyl orange* sehingga dapat meningkatkan kemampuannya sebagai fotokatalis.



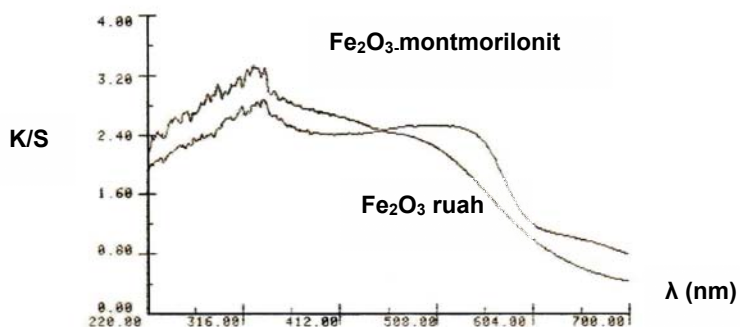
Gb. 6. Distribusi ukuran pori montmorillonit dan Fe_2O_3 -montmorillonit

Gambar 6 di atas memperlihatkan bahwa pembentukan Fe_2O_3 di dalam antarlapis montmorillonit menyebabkan terjadinya pergeseran distribusi ke arah mesopori.

Tabel 2. Perbandingan kandungan besi dalam montmorillonit dan Fe_2O_3 montmorillonit

Sampel	Kadar Besi (% (b/b))
Montmorillonit	5,21
Fe_2O_3 -montmorillonit	25,19

Berdasarkan hasil analisis unsur tersebut dapat dikatakan bahwa proses pilarisasi mengakibatkan peningkatan konsentrasi besi didalam antarlapis dan juga permukaan montmorillonit



Gb. 7. Spektra hasil analisis uv-vis *diffuse reflectance* Fe_2O_3 ruah dan Fe_2O_3 -montmorillonit.

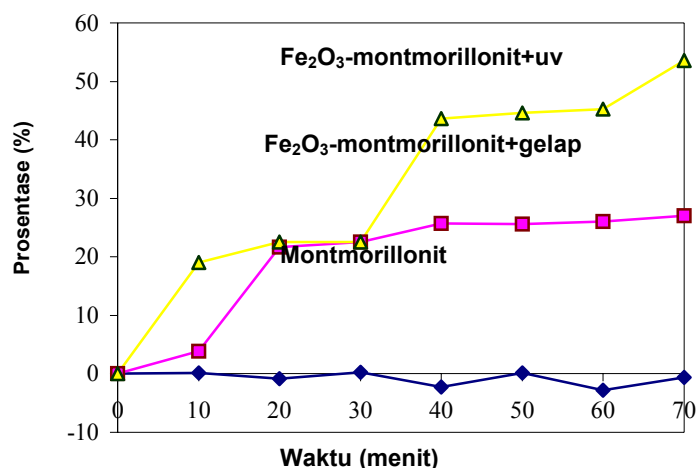
Gambar 7 memperlihatkan bahwa logam Fe dalam Fe_2O_3 -montmorillonit memiliki harga λ_g sebesar 326 nm. Sedangkan harga λ_g untuk Fe_2O_3 ruah adalah 336 nm. Di sini terlihat bahwa telah terjadi penurunan λ_g (pergeseran biru). Pergeseran ini yang walaupun tidak terlalu jauh telah menjelaskan bahwa oksida besi lebih banyak terdistribusi di permukaan montmorillonit yang disebabkan karena mudahnya besi teroksidasi. Fakta ini juga dapat digunakan untuk menjelaskan terbentuknya struktur rumah kartu, sehingga Fe_2O_3 -montmorillonit memiliki struktur mesopori. Berdasarkan perhitungan dari data panjang gelombang maksimum (λ_g) maka dapat diketahui bahwa Fe_2O_3 ruah memiliki harga E_g sebesar 3,69 eV dan Fe_2O_3 -montmorillonit memiliki harga E_g sebesar 3,8 eV. Harga E_g Fe_2O_3 -montmorillonit yang lebih besar daripada harga E_g Fe_2O_3 ini menunjukkan bahwa Fe_2O_3 -montmorillonit akan mengalami peningkatan kemampuan fotokatalitik yang lebih besar jika diujikan untuk mendegradasi zat warna, termasuk *methyl orange*.

Fotodegradasi methyl orange menggunakan fotokatalis Fe₂O₃-montmorillonit

Fotodegradasi *methyl orange* dengan menggunakan Fe₂O₃-montmorillonit sebagai fotokatalis dilakukan pada temperatur kamar dengan bantuan sinar ultraviolet pada panjang gelombang 365 nm. Reaksi yang terjadi adalah reaksi redoks, yaitu reaksi pelepasan dan penangkapan elektron yang diakibatkan oleh energi foton $h\nu$ (berasal dari lampu uv).

Reaksi fotodegradasi dapat terjadi karena Fe₂O₃-montmorillonit mengandung oksida besi yang merupakan suatu semikonduktor dengan struktur elektronik yang memiliki pita valensi terisi dan pita konduksi kosong. Pada saat Fe₂O₃-montmorillonit dikenai sinar ultraviolet dengan energi foton $h\nu$ yang sama atau lebih besar dari energi band gap (E_g) dari Fe₂O₃-montmorillonit itu, maka satu elektron (e^-_{cb}) dari pita valensi akan tereksitasi sambil meninggalkan *hole* (h^+_{vb}). Elektron yang tereksitasi dan *hole* akan saling berekombinasi sambil membebaskan energi panas, atau terperangkap di dalam akseptor dan donor elektron (reduktor dan oksidator), sehingga akan mengubah energi radiasi menjadi energi kimia yang mempercepat terjadinya reaksi fotoredoks (Bruss., 1984).

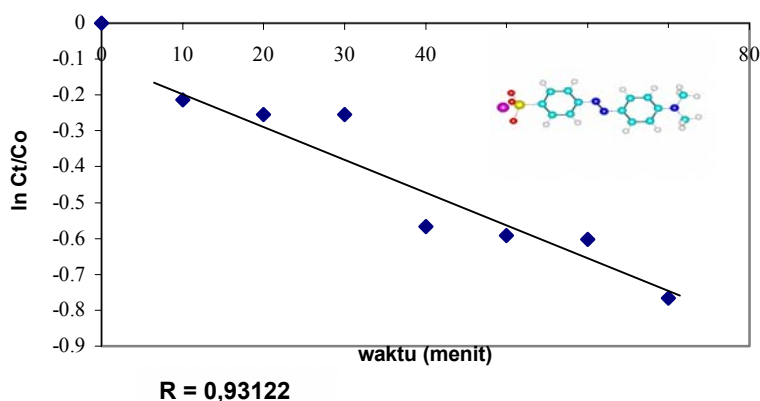
h^+_{vb} yang bereaksi dengan hidroksida logam (oksida besi) akan membentuk radikal hidroksida logam yang merupakan oksidator kuat untuk mengoksidasi *methyl orange*. e^-_{cb} pada permukaan semikonduktor dapat terjebak dalam hidroksida logam dan bereaksi dengan penangkap elektron (misalnya H₂O dan O₂) yang ada dalam larutan. Jika bereaksi dengan H₂O akan dihasilkan radikal hidroksil ($\bullet OH$), dan jika bereaksi dengan O₂ akan dihasilkan superoksida ($\bullet O_2$), yang keduanya akan mengoksidasi *methyl orange* di dalam larutan. Radikal-radikal ini akan terus-menerus terbentuk selama *methyl orange* masih dikenai sinar ultraviolet dan selama itu pula radikal-radikal tersebut akan menyerang *methyl orange* di permukaan katalis (Nogueira, dkk, 1993).



Gb.8. Grafik prosentase pengurangan *methyl orange* sebagai fungsi waktu pada fotodegradasi *methyl orange* dan struktur *methyl orange*.

Analisis menggunakan spektrofotometer uv-vis pada panjang gelombang serapan maksimum 466 nm menunjukkan bahwa konsentrasi *methyl orange* mengalami penurunan setelah dilakukan penambahan Fe₂O₃-montmorillonit dan disinari ultraviolet. Berdasarkan data yang disajikan pada gambar 8, secara umum terlihat bahwa semakin lama waktu penyinaran maka prosentase pengurangan *methyl orange* juga semakin besar. Hal ini disebabkan jumlah foton yang mengenai system bertambah banyak. Gambar 8 memperlihatkan bahwa penggunaan montmorillonit tidak terpilek memberikan grafik yang cenderung mendatar. Pada beberapa perlakuan waktu terlihat adanya penurunan dan peningkatan konsentrasi *methyl orange*. Hal ini kemungkinan terjadi karena pengaruh absorpsi oleh montmorillonit dan karena komponen organik *methyl orange* adalah bagian negatif sehingga penyerapannya kurang efektif.

Proses adsorpsi dan proses fotodegradasi akan berjalan bersamaan (*sequential*). Karena perubahan sifat fisikokimia Fe₂O₃-montmorillonit, maka *methyl orange* akan teradsorb lebih dulu ke dalam antarlapis montmorillonit, kemudian mengadakan kontak dengan fotokatalis yang ada dalam struktur montmorillonit sehingga reaksi fotodegradasi dapat berlangsung. Dari kajian kinetika reaksi terlihat bahwa sebagian besar reaksi degradasi senyawa organik mengikuti reaksi tingkat satu (Mandestov *et al.*, 1997). Reaksi fotodegradasi *methyl orange* dapat dituliskan sebagai berikut:



Gb.9. Grafik ln [Ct/Co] sebagai fungsi waktu penyinaran untuk reaksi fotodegradasi *methyl orange* menggunakan katalis Fe₂O₃-montmorillonit.

Untuk mengetahui konstanta laju reaksi degradasi *methyl orange* yang dikatalis Fe₂O₃-montmorillonit dibuat grafik ln [Ct/Co] sebagai fungsi waktu. Harga **k** diperoleh dari perhitungan **slope**, yaitu sebesar 0,6158 detik⁻¹, dengan koefisien korelasi (r) = 0,93122. Berdasarkan hasil tersebut dapat dikatakan bahwa Fe₂O₃-montmorillonit cukup efektif digunakan sebagai fotokatalis untuk mendegradasi *methyl orange*.

KESIMPULAN

Pemiliran Fe₂O₃ dalam antarlapis montmorillonit dapat meningkatkan luas permukaan spesifik, volume pori total, kandungan besi serta sedikit peningkatan energi *band gap* dari Fe₂O₃-montmorillonit sebagai semikonduktor fotokatalis pendegradasi *methyl orange*

Fe₂O₃-montmorillonit dapat digunakan sebagai fotokatalis untuk degradasi *methyl orange* dengan pengurangan konsentrasi *methyl orange* mencapai 53,55% selama 70 menit penyinaran ultraviolet pada panjang gelombang 365 nm dengan menggunakan 25 mg Fe₂O₃-montmorillonit untuk setiap 25 mL *methyl orange* 10⁻⁴ M.

Proses degradasi *methyl orange* dapat dibantu dengan menggunakan katalis Fe₂O₃-montmorillonit dan sinar ultraviolet walaupun Fe₂O₃-montmorillonit tidak cukup bagus untuk mendegradasi *methyl orange*.

Ucapan Terimakasih

Penelitian ini mendapat bantuan dana dari Direktorat Pendidikan Tinggi (DIKTI) Departemen Pendidikan Nasional, melalui proyek **Hibah Bersaing XII/2** tahun 2005.

DAFTAR PUSTAKA

- Brus, L., 1984, Electron-Electron and Electron Hole Interaction in Small Semiconductors Crystallinities: The Size dependence of The Lowest Exited Electronic State, *J. Phys. Chem.*, 80(9),4403-4409
- Cool, P., and Vansant, E.F., 1998, Pillared Clays: Preparation, Characterization and Applications, *Catal. Rev., Sci. Eng.*, 3, 265-285.
- Nogueira, R.F.P, and Jardim, W.F, 1993, Photodegradation of methylene Blue Using Solar Light and Semiconductor (TiO₂), *Journal of Chemical Education*, Vol. 70, Nr. 10, 861-862.

- Mondestov, A., Blezer, V., Marjasin, I., and Lev, O., 1997, Photocatalytic degradation of Chlorinated Phenoxyacetic Acids by A New Bouyant Titania-Exfoliated Graphite Composite Photocatalysist, *J. Phys. Chem B.*,101, 4623-4629
- Widihati, I.A.G., 2002, Sintesis Lempung Montmorillonit Terpillar Fe_2O_3 dan Kajian Sifat-sifat Kimia-Fisikanya, Tesis Program Pasca Sarjana, UGM, Yogyakarta.
- Wijaya, K., 2000, Lempung Terpillar (*Pillared Clay*) Sebagai Material Multiguna, *Eksata*, 1, 2