

FOTODEGRADASI METILEN BIRU MENGGUNAKAN KATALIS TiO₂-MONTMORILONIT DAN SINAR UV

I Kadek Sumerta, Karna Wijaya, Iqmal Tahir
Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,
Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta

Intisari

Telah dilakukan sintesis TiO₂-montmorilonit dan aplikasinya sebagai katalis untuk mendegradasi metilen biru. Montmorilonit terpillar TiO₂ disintesis dari montmorilonit alam dengan agen pemilar kompleks-Ti. Larutan kompleks-Ti dibuat dengan menambahkan TiCl₄ 9,01 M ke dalam HCl 6 M kemudian diencerkan dengan air bebas ion hingga diperoleh konsentrasi Ti akhir 0,082 M. Selanjutnya melalui proses kalsinasi pada suhu 350 °C selama 12 jam akan terbentuk montmorilonit terpillar TiO₂. TiO₂-montmorilonit yang terbentuk kemudian digunakan untuk mendegradasi senyawa pencemar metilen biru. Degradasi dilakukan dengan menambahkan 25 mg montmorilonit terpillar TiO₂ kedalam 25 mL larutan metilen biru 10⁻⁴ M kemudian disinari dengan sinar ultraviolet pada panjang gelombang 350 nm pada suhu kamar dengan variasi waktu 10, 20, 30, 40, 50 dan 60 menit. Pengurangan metilen biru akibat fotodegradasi dianalisis dengan spektroskopi ultraviolet.

Hasil analisis pada montmorilonit terpillar menunjukkan peningkatan *basal spacing* (d_{001}) sebesar 11,07 Å. Hal ini menunjukkan bahwa telah terjadi pilarisasi pada montmorilonit. Luas permukaan spesifik dari montmorilonit terpillar menunjukkan peningkatan sebesar 143,543 m²/g dari keadaan tidak terpillar. Volume total pori setelah terpillar juga menunjukkan peningkatan sebesar 1,139 x 10⁻¹ mL/g. Penentuan kandungan Ti dalam montmorilonit, tertinggi diperoleh pada montmorilonit terpillar sebesar 18,17% (b/b) yang menunjukkan bahwa pemiliran dengan TiO₂ telah berhasil. Konsentrasi metilen biru berkurang setelah suspensi disinari dengan sinar UV dan dikatalisis dengan TiO₂-montmorilonit, yang menunjukkan bahwa degradasi metilen biru sudah terjadi. Kajian kinetika menunjukkan reaksi degradasi metilen biru mengikuti orde satu dengan konstanta laju reaksi sebesar 0,354 detik⁻¹.

PENDAHULUAN

Dewasa ini pencemaran lingkungan yang disebabkan oleh zat pewarna telah cukup memprihatinkan sehingga diperlukan penanganan yang serius untuk mengatasi masalah tersebut. Upaya penanganan secara konvensional seperti secara adsorpsi menggunakan karbon aktif atau zeolit telah banyak dilakukan, namun hasilnya sering kurang efektif.

Dari sekian banyak bahan pencemar yang ada dan dikenal orang dewasa ini, maka dalam penelitian ini di gunakan zat pewarna metilen biru yang mudah dan murah didapat, senyawa ini juga merupakan zat warna yang cukup berbahaya. Montmorilonit terpillar yang berhasil disintesis selanjutnya diuji cobakan untuk mempelajari kinetika fotodegradasi metilen biru. Jika tingkat reaksi fotodegradasi metilen biru diketahui, maka akan dapat ditentukan waktu yang diperlukan untuk mendestruksi metilen biru dengan bantuan sinar UV.

Kemampuan suatu semikonduktor fotokatalis oksida logam transisi dilaporkan dapat mengalami peningkatan apabila memiliki ukuran partikel dalam kisaran nanometer. Apabila terjadi penurunan dimensi partikel semikonduktor sampai ke daerah nanometer (1-10 nm) ternyata terjadi kenaikan energi *band gap* (E_g), sebagai ukuran kemampuan fotokatalis, seiring dengan semakin turunnya ukuran partikel.

Degradasi senyawa organik sebagian besar mengikuti reaksi tingkat satu seperti yang dilaporkan oleh Modestov dkk. (1997). Laporan ini didukung penelitian yang

dilakukan oleh Nogueira dan Jardim (1993) yang mengamati fotodegradasi metilen biru oleh sinar matahari dengan menggunakan katalis TiO_2 . Aktivitas TiO_2 untuk mendegradasi metilen biru dalam penelitian tersebut cukup baik, dimana sampel metilen biru dapat terdegradasi sampai 99% dalam waktu satu jam. Persentase tersebut termasuk kontribusi dari proses adsorpsi yang terjadi bersamaan dengan proses fotodegradasi oleh TiO_2 .

Penelitian ini bertujuan mengembangkan suatu metode tidak konvensional dengan melakukan pilarisasi ke dalam antarlapis silikat montmorilonit menggunakan bahan semikonduktor titanium dioksida (TiO_2), selanjutnya montmorilonit terpillar yang telah disintesis dicoba aplikasinya untuk mendegradasi suatu polutan organik dengan bantuan sinar UV.

PROSEDUR PENELITIAN

Preparasi montmorilonit alam

Seratus gram lempung montmorilonit alam digerus sampai halus sehingga lolos penyaring 270 *mesh*. Montmorilonit halus tersebut kemudian dicuci dengan 2 L aqua bebas ion, diaduk selama 24 jam, kemudian disaring dan dikeringkan dalam *oven* pada temperatur 110-120°C. Setelah kering, montmorilonit digerus dan diayak menggunakan ayakan 270 *mesh*.

Sintesis TiO_2 -montmorilonit

Sebelum montmorilonit terpillar disintesis, maka terlebih dahulu dibuat larutan oligomer sebagai agen pemilar (*pillaring agent*). Larutan ini dibuat dengan menambahkan 20 mL TiCl_4 9,01 M sedikit demi sedikit kedalam 4 mL HCl 6,0 M. Endapan yang terbentuk kemudian diencerkan sampai volume 220 mL sehingga terbentuk larutan kompleks Ti berwarna bening dengan konsentrasi Ti akhir sekitar 0,82 M. Larutan dibiarkan (*aged*) minimal 8 jam pada temperatur kamar sebelum digunakan.

Untuk membuat TiO_2 -montmorilonit maka 18 g montmorilonit didispersikan ke dalam 1320 mL aquades sambil diaduk dengan pengaduk magnet selama 5 jam. Tahap selanjutnya adalah mencampurkan agen pemilar dengan suspensi montmorilonit dengan perbandingan 10 mmol Ti per gram lempung. Campuran yang terbentuk selanjutnya diaduk dengan kuat selama 18 jam. Hasil yang diperoleh kemudian dipisahkan dengan penyaring dan dicuci beberapa kali dengan air bebas ion sampai terbebas dari ion klorida. Pencucian dihentikan jika filtrat diuji dengan larutan AgNO_3 tidak membentuk endapan putih dari AgCl . Lempung montmorilonit yang telah terinterkalasi kompleks Ti dikeringkan dalam *oven* pada temperatur 110-120 °C. Hasilnya kemudian diayak menggunakan ayakan ukuran 270 *mesh* selanjutnya di kalsinasi pada temperatur 350°C selama 12 jam.

Fotodegradasi metilen biru menggunakan TiO_2 -montmorilonit sebagai fotokatalis

Delapan gelas beker 50 mL masing-masing diisi dengan 25 mL larutan metilen biru dengan konsentrasi 10^{-4} M. Ke dalam tujuh gelas tersebut dimasukkan 25 mg montmorilonit terpillar TiO_2 sehingga membentuk suspensi. Enam dari tujuh gelas tersebut dibungkus dengan plastik hitam sebelum diekspos sinar UV masing-masing selama 10, 20, 30, 40, 50, 60 menit (sampel berturut-turut diberi kode C_{10} , C_{20} , C_{30} , C_{40} , C_{50} , C_{60}) sedangkan suspensi sisanya yaitu TiO_2 -montmorilonit dalam metilen biru dibiarkan di tempat gelap sebagai pengontrol untuk menghitung hilangnya adsorpsi metilen biru pada TiO_2 -montmorilonit.

Suspensi disaring dengan penyaring vakum menggunakan kertas saring Whatman 42. Larutan metilen biru yang dibuat kemudian di *scanning* panjang gelombang untuk mengetahui panjang gelombang maksimum. Filtrat kemudian dianalisis absorbansinya

dengan Spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum. Hasil pembacaan absorbansi dikonversi ke konsentrasi dengan bantuan larutan standar metilen biru.

Sebagai pembandingan maka dibuat juga larutan metilen biru yang ditambahkan dengan montmorilonit alam dan diberi perlakuan yang sama. Perhitungan persentase kehilangan metilen biru setelah penyinaran diringkas dalam tabel 1.

Tabel 1. Persentase kehilangan metilen biru (MB) setelah penyinaran dan menggunakan katalis TiO₂-montmorilonit.

Kondisi	C ₀ (mM)	C _t (mM)	Kehilangan (%)
Larutan MB	A1	B1	A1-B1/A1 x 100%
Lart. MB + TiO ₂ -montmorilonit (terang)	A2	B2	A2-B2/A2 x 100%
Lrt. MB + TiO ₂ -montmorilonit (gelap)	A3	B3	A3-B3/A3 x 100%

C₀ = Konsentrasi awal (mM)

C_t = Konsentrasi setelah t menit diekspos sinar matahari (mM)

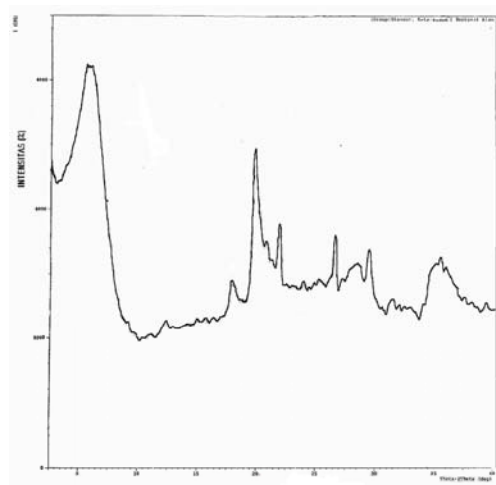
Dari data tersebut di atas kemudian dibuat grafik ln C_t/C₀ sebagai fungsi waktu. Dengan bantuan grafik tersebut maka diperoleh nilai konstanta laju reaksi (k) sebagai *slope*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

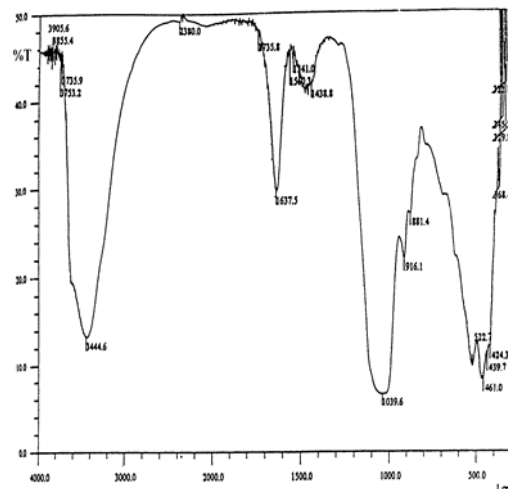
Preparasi montmorilonit

Lempung montmorilonit tidak sepenuhnya merupakan bahan inang yang homoionik, di dalam antarlapisnya terdapat pula ion-ion logam lain misalnya kalsium, magnesium dan lainnya. Hasil analisis XRD menunjukkan bahwa montmorilonit memiliki refleksi intensitas yang relatif ramping. Hal ini menunjukkan bahwa kristalinitas montmorilonit cukup homogen. Susunan atom tersebut kemungkinan terjadi akibat proses kalsinasi yang menyebabkan molekul air bebas pada ruang antarlapis mengalami penguapan sehingga kation terhidrat bisa tersusun lebih teratur.

Dari difraktogram terlihat bahwa sampel mempunyai puncak pada $2\theta = 5,9275^{\circ}$ ($d = 14,898 \text{ \AA}$) dan $2\theta = 19,915^{\circ}$ ($d = 4,454 \text{ \AA}$) yang merupakan daerah karakteristik mineral montmorilonit. Hasil XRD montmorilonit alam ditunjukkan pada gambar 1.



Gambar 1. Difraktogram sinar-X montmorilonit alam



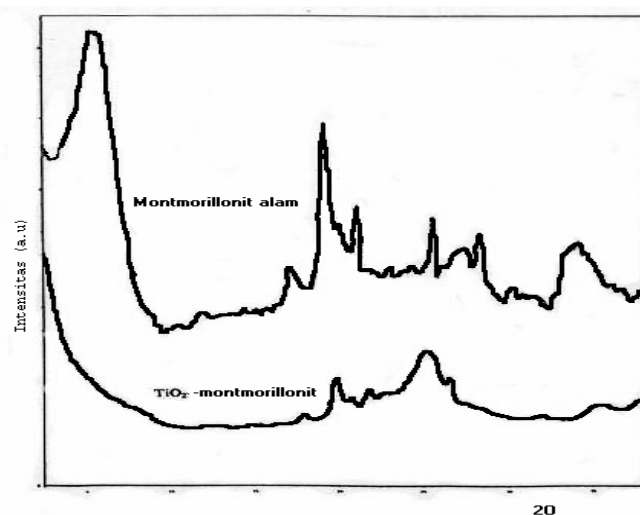
Gambar 2. Spektra FTIR montmorilonit alam

Hasil analisis dengan FTIR seperti yang ditunjukkan pada gambar 2 memperlihatkan adanya serapan yang merupakan vibrasi regang dan tekuk H₂O yaitu pada bilangan gelombang 3444,6 cm⁻¹ yang merupakan serapan dari OH oktahedral atau air yang terserap (O-H regang) dan pada 1637,5 cm⁻¹ yang merupakan serapan dari H₂O secara lengkung (O-H tekuk). Serapan gugus O-H yang cukup kuat menunjukkan kuatnya ikatan OH dengan kation-kation yang ada pada antarlapis lempung serta jumlah molekul air yang terserap. Ikatan yang kuat ini diasumsikan merupakan ikatan yang terjadi antara Ca²⁺ dengan molekul air karena kation Ca²⁺ mempunyai kemampuan mengikat molekul air relatif lebih kuat dari kation yang lainnya pada antarlapis lempung.

Sintesis montmorilonit terpillar TiO₂

Montmorilonit terpillar titanium dioksida (*TiO₂-pillared clay*) diperoleh dengan reaksi pertukaran kation Na⁺ pada antarlapis lempung dengan Ti ion Keggin. Reaksi pertukaran kation Na⁺ dengan Ti ion Keggin di dalam mineral montmorilonit dapat terjadi karena kation Na⁺ yang berada diantara lapisan silikat lempung tidak terikat kuat sehingga mudah digeser atau ditukar oleh Ti Keggin ion.

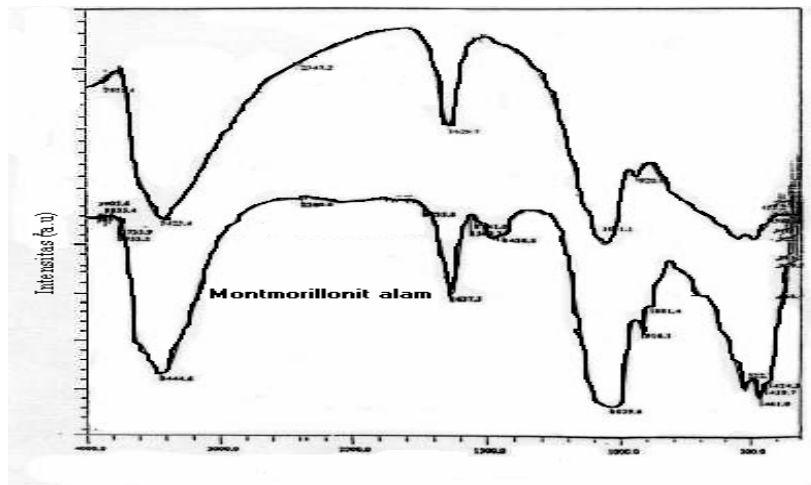
Hasil XRD (gambar 3) menunjukkan bahwa montmorilonit terpillar TiO₂ menyebabkan terjadinya pergeseran *basal spacing* (*d*₀₀₁) pada $2\theta = 4,2^{\circ}$ (tidak terdeteksi) sedangkan untuk montmorilonit tidak terpillar memiliki tebal lapis silika 9,6 Å (Yang dkk., 1992) sehingga terjadi peningkatan jarak antarlapis silikat $\geq 11,07$ Å ($\Delta d_{001} = 20,67$ Å – 9,6 Å).



Gambar 3. Difraktogram sinar-X montmorilonit alam dan montmorilonit terpillar TiO₂

Peningkatan jarak antarlapis tersebut disebabkan oleh terbentuknya penyangga oksida TiO₂. Adanya TiO₂ yang terikat pada lempung terpillar ditunjukkan pada $2\theta = 25,3$ Å. Pilar TiO₂ pada antarlapis silikat montmorilonit berfungsi sebagai penghalang sekaligus pengikat antarlapis silikat montmorilonit.

Hasil analisis dengan FTIR seperti yang ditunjukkan pada gambar 4 memperlihatkan bahwa pemiliran montmorilonit dengan TiO₂ menyebabkan munculnya pita serapan pada bilangan gelombang 920 cm⁻¹. Pita serapan dari Si-O-Si (*stretching*) yang ditunjukkan oleh bilangan gelombang 1039,6 cm⁻¹ pada montmorilonit alam tidak begitu tajam namun memiliki intensitas yang cukup tinggi, pada montmorilonit yang telah terpillar intensitasnya semakin tinggi dan tajam serta muncul pada bilangan gelombang 1051,1 cm⁻¹ hal ini menunjukkan bahwa pembentukan pilar pada antarlapis silikat tidak menyebabkan kerusakan struktur Si-O-Si (*stretching*).



Gambar 4. Spektra FTIR montmorilonit alam dan TiO_2 -montmorilonit.

Terbentuknya pilar TiO_2 pada antarlapis montmorilonit dapat diketahui dari hasil analisis APN yang dilakukan pada montmorilonit alam dan montmorilonit terpillar yang ditunjukkan tabel 2.

Tabel 2. Hasil pengukuran kandungan Ti dengan metode APN dari montmorilonit dan montmorilonit terpillar TiO_2 .

No	Nama sampel	Kandungan Ti (% , b/b)
1	Montmorilonit alam	0,39
2	Montmorilonit terpillar TiO_2	18,17

Dari hasil analisis yang ditunjukkan pada tabel 5.2 di atas, terjadi peningkatan jumlah Ti dalam bentuk TiO_2 pada montmorilonit yang sudah terpillar. Hal ini juga menunjukkan efektivitas proses pemiliran yang dilakukan. Kadar Ti yang diperoleh pada penelitian ini sesuai dengan penelitian yang sudah dilakukan oleh Simpen (2001), kandungan Ti yang diperoleh sebelumnya adalah 16,43 %, b/b sedang pada penelitian ini diperoleh 18,17 %, b/b. Hasil ini didukung oleh data pengukuran terhadap luas permukaan pori dimana terjadi peningkatan yang sangat signifikan pada luas permukaan spesifik lempung yang telah dipilarkan TiO_2 .

Tabel 3. Data luas permukaan dengan metode BET

Parameter	Montmorilonit alam	TiO_2 - montmorilonit
Luas permukaan spesifik	74,701 m^2/g	218,235 m^2/g
Volume total pori	50,876 . 10^{-3} mL/g	164,867 . 10^{-3} mL/g

Data diatas menunjukkan bahwa pilarisasi montmorilonit dengan TiO_2 telah berhasil.

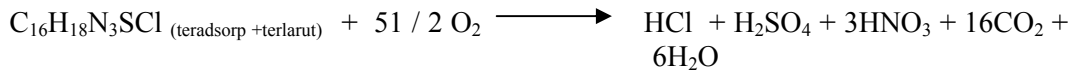
Fotodegradasi metilen biru menggunakan TiO_2 -montmorilonit sebagai katalis

Fotodegradasi metilen biru dengan menggunakan montmorilonit terpillar TiO_2 sebagai katalis dilakukan dengan bantuan sinar UV dengan panjang gelombang 350 nm. Reaksi yang terjadi pada degradasi metilen biru adalah reaksi redoks dimana terjadi pelepasan dan penangkapan elektron yang diakibatkan oleh energi foton $h\nu$.

Dari hasil analisis dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 665 nm menunjukkan terjadinya penurunan konsentrasi metilen biru setelah ditambah montmorilonit terpillar TiO_2 disertai penyinaran dengan sinar UV. Hasil pengamatan

menunjukkan bahwa secara umum semakin lama waktu penyinaran, maka pengurangan jumlah metilen biru semakin besar.

Telah banyak dilaporkan bahwa sebagian besar degradasi senyawa organik mengikuti reaksi tingkat satu (Modestov dkk., 1997). Reaksi fotodegradasi metilen biru dapat dituliskan sebagai berikut (Nogueira & Jardim, 1993):



Data konsentrasi sisa metilen biru setelah penyinaran serta dengan penambahan montmorilonit alam dan montmorilonit terpillar TiO_2 disajikan pada tabel 4.

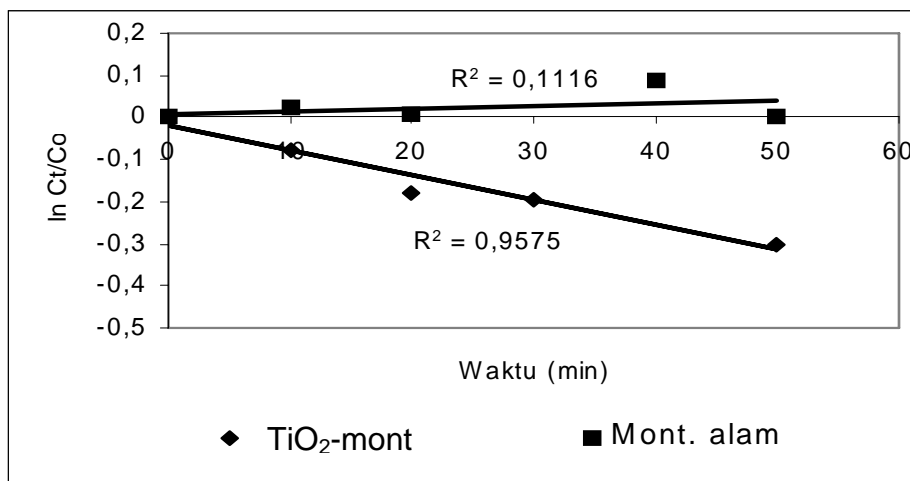
Tabel 4. Hasil pengukuran konsentrasi metilen biru setelah penyinaran UV dengan katalis montmorilonit alam serta montmorilonit terpillar TiO_2 .

Waktu (min.)	$C_{mont.}$ (mM)	$C_{Ti-mont.}$ (mM)
0	$1,316 \times 10^{-2}$	$1,2086 \times 10^{-2}$
10	$1,350 \times 10^{-2}$	$1,1208 \times 10^{-2}$
20	$1,327 \times 10^{-2}$	$1,0104 \times 10^{-2}$
30	$1,129 \times 10^{-2}$	$9,934 \times 10^{-3}$
40	$1,44 \times 10^{-2}$	$5,094 \times 10^{-3}$
50	$1,316 \times 10^{-2}$	$8,94 \times 10^{-3}$

Keterangan : $C_{mont.}$ = Konsentrasi metilen biru setelah ditambahkan montmorilonit.
 $C_{Ti-mont.}$ = Konsentrasi metilen biru setelah ditambahkan montmorilonit terpillar TiO_2 .
 $t = 0$, menunjukkan ketika fotodegradasi dimulai

Pada montmorilonit yang tidak terpillar terlihat bahwa variasi waktu tidak begitu memberikan pengaruh yang signifikan terhadap penurunan konsentrasi metilen biru bahkan cenderung konstan. Namun pada montmorilonit yang terpillar TiO_2 terjadi penurunan konsentrasi secara teratur kecuali pada penyinaran selama 50 menit ($t = 40$) menunjukkan penurunan yang cukup tajam, hal ini kemungkinan disebabkan oleh tidak homogenya pemiliran pada lempung.

Dari data diatas dapat dibuat kurva $\ln C/C_0$ sebagai fungsi waktu penyinaran ultraviolet untuk mengetahui konstanta laju reaksi. Dari gambar 5 dapat ditentukan konstanta laju reaksi (k) untuk reaksi yang dikatalisis oleh TiO_2 -montmorilonit yang diperoleh dari perhitungan *slope* grafik tersebut. Data diatas memberikan hasil *slope* = $0,0059 \text{ menit}^{-1}$, bila dikonversi menjadi detik berarti bahwa konstanta laju reaksinya (k) = $0,354 \text{ dt}^{-1}$ dengan koefisien korelasi (r) = $0,978$. Hasil tersebut berbeda dengan hasil penelitian yang pernah dilakukan Nogueira dan Jardim (1993) yang memperoleh $k = 0,078 \text{ menit}^{-1}$ untuk fotodegradasi menggunakan semikonduktor TiO_2 . Penelitian yang dilakukan Matthews (1989) (Nogueira dan Jardim, 1993) memperoleh $k = 0,070 \text{ menit}^{-1}$ dengan menggunakan sinar UV buatan. Perbedaan hasil ini kemungkinan disebabkan perbedaan jumlah katalis yang digunakan.



Gambar 5. Kurva $\ln C_t/C_0$ versus waktu penyinaran untuk fotodegradasi metilen biru dengan katalis TiO_2 -montmorilonit dan montmorilonit alam.

Pada penelitian ini jumlah lempung terpillar Ti yang berupa TiO_2 seperti hasil analisis APN sebanyak 18,17 % b/b artinya jika menggunakan 25 mg TiO_2 -montmorilonit berarti jika distribusi Ti cukup merata maka yang digunakan untuk mendegradasi 25 mL 10^{-4} M metilen biru adalah 4,542 mg yaitu 18,17% dari yang digunakan oleh Nogueira dan Jardim serta Matthews. Faktor lain yang menyebabkan perbedaan hasil penelitian adalah kondisi lingkungan ketika melakukan penelitian serta luas permukaan katalis yang digunakan, hal ini menyebabkan perbedaan laju reaksi degradasi metilen biru.

KESIMPULAN

Pemiliran antarlapis silikat montmorilonit menggunakan titanium oksida, TiO_2 , telah meningkatkan luas permukaan spesifik sebesar 143,54 m^2/g , volume total pori sebesar $1,139 \times 10^{-1}$ mL/g. Pemiliran dengan TiO_2 juga menyebabkan peningkatan *basal spacing* (d_{001}) montmorilonit sebesar $\geq 11,07$ Å dengan kandungan titan terukur adalah 18,17 % (b/b). Dalam aplikasinya, montmorilonit terpillar TiO_2 memiliki kemampuan sebagai katalis reaksi fotodegradasi lebih baik daripada montmorilonit alam. Tinjauan kinetika reaksi menunjukkan degradasi metilen biru mengikuti order satu dengan konstanta laju reaksi 0,0059 menit^{-1} .

DAFTAR PUSTAKA

- Modestov, A., Glezer, V., Marjasin, I., and Lev, O. (1997). "Photocatalytic Degradation of Chlorinated Phenoxyacetic Acids by A New Buoyant Titania-Exfoliated Graphite Composite Photocatalyst". *J. Phys. Chem. B*, 101, 4623-4629.
- Nogueira, R.F.P. dan Jardim, W.F., (1993). "Photodegradation of Methylene Blue Using Solar Light and Semiconductor (TiO_2)", *J. Chem. Ed.*, 70, 10, 861-862.
- Simpen, I N..(2001). *Preparasi dan Karakterisasi Lempung Montmorillonit Teraktivasi Asam Terpillar TiO_2* . Thesis S-2. UGM. Yogyakarta.
- Yang, R. T., Chem, J.P., Kikkinides, E. S. dan Cheng, L. S.. (1992). "Pillared Clay as Superior Catalyst for Selective Catalytic reduction of NO with NH_3 ". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31. 1440-1445.