

PEMBUATAN DAN UJI FOTOAKTIVITAS KOMPOSIT TiO_2 -BENTONIT UNTUK DEGRADASI SENYAWA PEWARNA METILEN BIRU

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

Intisari

Sintesis komposit TiO_2 -bentonit dan pengujian produk sebagai fotokatalis untuk mendegradasi larutan zat warna metilen biru telah dilakukan. Komposit bentonit terpilir TiO_2 disintesis dari bentonit alam dengan agen pemilar kompleks-Ti yang dibuat dengan menambahkan TiCl_4 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 temperatur 350 °C selama 12 jam akan terbentuk bentonit terpilir TiO_2 . Aplikasi fotokatalis untuk degradasi dilakukan dengan menambahkan 25 mg bentonit terpilir TiO_2 kedalam 25 mL larutan metilen biru 10^{-4} M kemudian disinari dengan sinar ultraviolet pada panjang gelombang 350 nm pada temperatur kamar dengan variasi waktu 10, 20, 30, 40, 50 dan 60 menit. Pengurangan metilen biru akibat fotodegradasi dianalisis dengan spektroskopi ultraviolet. Hasil analisis menunjukkan bahwa telah terbentuk komposit bentonit yang terpilir yang ditunjukkan dengan peningkatan basal spacing (d_{001}) sebesar 11,07 Å, peningkatan luas permukaan spesifik sebesar 143,543 m^2/g dan peningkatan volume total pori sebesar $1,139 \times 10^3 \text{ mL/g}$. Penentuan kandungan Ti dalam bentonit, tertinggi diperoleh pada bentonit terpilir sebesar 18,17% (b/b) yang menunjukkan bahwa pemiliran dengan TiO_2 telah berhasil. Konsentrasi metilen biru berkurang setelah suspensi disinari dengan sinar UV dan dikatalisis dengan TiO_2 -bentonit, 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

Industri tekstil dan cat akan menghasilkan limbah cair yang mengandung bahan pewarna. Pengelolaan dan pengolahan limbah tersebut sangat diperlukan dan terutama adalah mencegah aspek kerusakan lingkungan karena pengaruh zat warna. Salah satu contoh zat warna yang banyak dipakai industri tekstil adalah metilen biru. Penanganan dengan model adsorpsi relatif belum dapat mengatasi hal ini dengan baik. Dari berbagai hasil penelitian diketahui bahwa berbagai senyawa zat warna dapat didegradasi melalui serangkaian proses fotokimia dengan menggunakan sinar UV buatan atau sinar UV dari radiasi matahari. Proses tersebut dapat dipercepat dengan menggunakan material yang bersifat sebagai fotokatalis yakni material yang mampu mempercepat laju reaksi fotokimia. Dalam perkembangannya aplikasi material fotokatalis tidak lagi dilakukan sebagai bahan murni melainkan diimbangkan pada suatu padatan pendukung (*support material*) seperti zeolit atau karbon aktif, dan juga dalam bentuk material komposit dengan menggunakan bentonit.

Beberapa bahan oksida logam yang memiliki sifat sebagai fotokatalis antara lain adalah oksida titan dan oksida besi. 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.

Komposit bentonit terpillar dapat disintesis melalui prosedur standar dan selanjutnya diujicobakan 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. 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 antar lapis silikat bentonit menggunakan bahan semikonduktor titanium dioksida (TiO_2), selanjutnya bentonit terpillar yang telah disintesis dicoba aplikasinya untuk mendegradasi suatu polutan organik dengan bantuan sinar UV.

PROSEDUR PENELITIAN

Sintesis komposit TiO_2 -bentonit

Proses dimulai dengan preparasi bentonit alam yakni dengan menggerus 100 gram lempung bentonit alam sampai halus sehingga lolos penyaring 270 *mesh*. Bentonit halus tersebut kemudian dicuci dengan 2 L akuades bebas ion, diaduk selama 24 jam, kemudian disaring dan dikeringkan dalam oven pada temperatur 110-120°C. Setelah kering, bentonit digerus kembali dan diayak menggunakan ayakan 270 *mesh*.

Sebelum bentonit 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 -bentonit maka 18 g bentonit didispersikan ke dalam 1320 mL akuades sambil diaduk dengan pengaduk magnet selama 5 jam. Tahap selanjutnya adalah mencampurkan agen pemilar dengan suspensi bentonit 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 bentonit 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 -bentonit 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 dimasukan 25 mg bentonit terpijar 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 -bentonit dalam metilen biru dibiarkan di tempat gelap sebagai pengontrol untuk menghitung hilangnya adsorpsi metilen biru pada TiO_2 -bentonit.

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 pembanding maka dibuat juga larutan metilen biru yang ditambahkan dengan bentonit asal 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 TiO_2 -bentonit.

Kondial	C_0 (mM)	C_t (mM)	Kehilangan (%)
Larutan MB	A1	B1	$A1-B1/A1 \times 100\%$
Lar. MB + TiO_2 -bentonit (terang)	A2	B2	$A2-B2/A2 \times 100\%$
Lar. MB + TiO_2 -bentonit (gelap)	A3	B3	$A3-B3/A3 \times 100\%$

C_0 = Konsentrasi awal (mM)

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

Dari data tersebut di atas kemudian dibuat grafik $\ln C_1/C_2$ sebagai fungsi waktu. Dengan bantuan grafik tersebut maka diperoleh nilai konstanta laju reaksi (k) sebagai *slope*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Preparasi bentonit

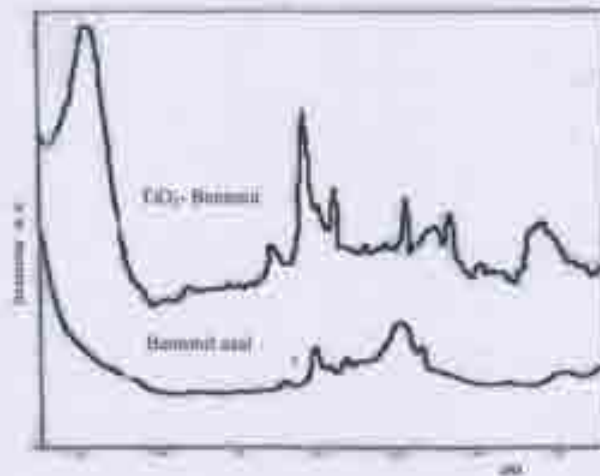
Lempung bentonit tidak sepenuhnya merupakan bahan inang yang homionik, di dalam antar lapisnya terdapat pula ion-ion logam lain misalnya kalsium, magnesium dan lainnya. Hasil analisis XRD menunjukkan bahwa bentonit memiliki refleksi intensitas yang relatif ramping. Hal ini menunjukkan bahwa kristalinitas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

Hasil XRD (Gambar 1) menunjukkan bahwa bentonit terpilir TiO_2 menyebabkan terjadinya pergeseran *basal spacing* (d_{001}) pada $2\theta = 4,2^\circ$ (tidak terdeteksi) sedangkan untuk bentonit tidak terpilir memiliki tebal lapis silika 9,6 Å (Yang dkk., 1992) sehingga terjadi peningkatan jarak antar lapis silikat $> 11,07 \text{ \AA}$ ($\Delta d_{001} = 20,67 \text{ \AA} - 9,6 \text{ \AA}$).

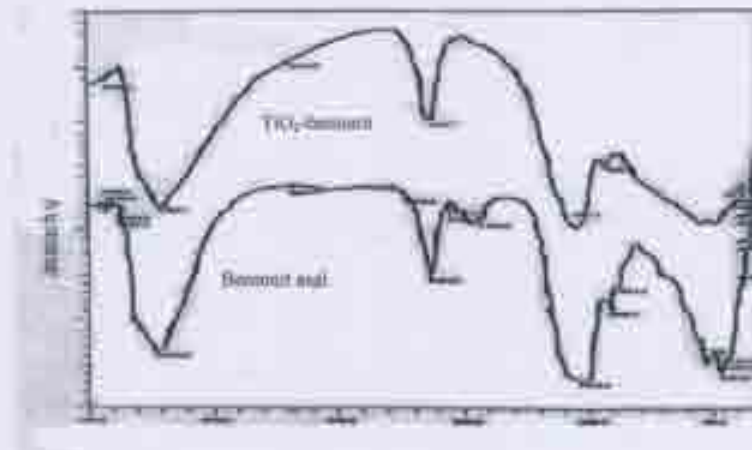
Hasil analisis dengan FTIR seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2 memperlihatkan adanya serapan yang merupakan vibrasi regang dan tekuk H_2O yaitu pada bilangan gelombang $3444,6 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan serapan dari OH oktahedral atau air yang terserap (O-H regang) dan pada $1637,5 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan serapan dari H_2O secara lengkung (O-H tekuk). Serapan gugus O-H yang cukup kuat menunjukkan kuatnya ikatan OH dengan kation-kation yang ada pada antar lapis lempung serta jumlah molekul air yang terserap. Ikatan yang kuat ini diasumsikan merupakan ikatan yang terjadi antara Ca^{2+} dengan molekul air karena kation Ca^{2+} mempunyai kemampuan mengikat molekul air relatif lebih kuat dari kation yang lainnya pada antar lapis lempung. Hasil analisis dengan FTIR seperti yang ditunjukkan pada gambar 4 memperlihatkan bahwa pemiliran montmorilonit dengan TiO_2 menyebabkan munculnya pita serapan pada bilangan gelombang 920 cm^{-1} . Pita serapan dari Si-O-Si (stretching) yang ditunjukkan oleh bilangan gelombang $1039,6 \text{ cm}^{-1}$ pada montmorilonit alam tidak begitu tajam namun memiliki intensitas yang cukup tinggi, pada montmorilonit yang telah terpilir intensitasnya semakin tinggi dan tajam serta muncul pada bilangan gelombang $1051,1 \text{ cm}^{-1}$ hal ini menunjukkan bahwa pembentukan pilar pada antarlapis silikat tidak menyebabkan krusakan struktur Si-O-Si (stretching).

Terbentuknya pilar TiO_2 pada antar lapis bentonit dapat diketahui dari hasil analisis APN yang dilakukan pada bentonit asal dan bentonit terpilir yang ditunjukkan Tabel 2. Dari hasil analisis yang ditunjukkan pada Tabel 2, terjadi peningkatan jumlah Ti dalam bentuk TiO_2 pada bentonit yang sudah terpilir. Hal ini juga menunjukkan efektivitas proses pemiliran yang

dilakukan. Kadar Ti yang diperoleh pada penelitian ini sesuai dengan penelitian yang sudah dilakukan oleh Simpan (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 .



Gambar 1. Difraktogram sinar-X bentonit asal dan bentonit terpilark TiO_2 .



Gambar 2. Spektra FTIR bentonit asal dan TiO_2 -bentonit.

Tabel 2. Hasil pengukuran kandungan Ti dengan metode APN dari bentonit dan bentonit terpilark TiO_2 .

No	Nama sampel	Kandungan Ti (% , b/b)
1	Bentonit asal	0,39
2	Bentonit terpilark TiO_2	18,17

Tabel 3. Data luas permukaan dengan metode BET

Parameter	Bentonit asal	TiO ₂ -bentonit
Luas permukaan spesifik	74,701 m ² /g	218,235 m ² /g
Volume total pori	50,878 · 10 ⁻² mL/g	164,867 · 10 ⁻² mL/g

Data Tabel 3 menunjukkan bahwa pilarisasi bentonit dengan TiO₂ telah berhasil yang dibuktikan dengan adanya peningkatan luas permukaan spesifik dan volume total pori.

Fotodegradasi metilen biru menggunakan TiO₂-bentonit sebagai katalis

Fotodegradasi metilen biru dengan menggunakan bentonit terpilari TiO₂ 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 bentonit terpilari TiO₂ 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 bentonit asal dan bentonit terpilari TiO₂ disajikan pada Tabel 4.

Tabel 4. Hasil pengukuran konsentrasi metilen biru setelah penyinaran UV dengan katalis bentonit asal serta bentonit terpilari TiO₂

Waktu (min.)	C _{mont} (mM)	C _{Ti-mont} (mM)
0	1,316 x 10 ⁻²	1,2086 x 10 ⁻²
10	1,350 x 10 ⁻²	1,1208 x 10 ⁻²
20	1,327 x 10 ⁻²	1,0104 x 10 ⁻²
30	1,129 x 10 ⁻²	9,934 x 10 ⁻³
40	1,44 x 10 ⁻²	5,094 x 10 ⁻³
50	1,316 x 10 ⁻²	8,94 x 10 ⁻³

Keterangan :

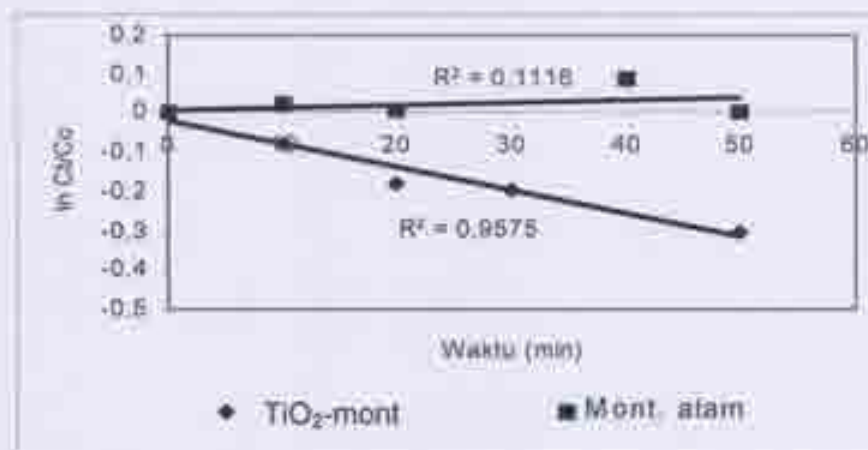
C_{mont} = Konsentrasi metilen biru setelah ditambahkan bentonit.

C_{Ti-mont} = Konsentrasi metilen biru setelah ditambahkan bentonit terpilari TiO₂.

t = 0, menunjukkan ketika fotodegradasi dimulai

Pada bentonit yang tidak terpilir terlihat bahwa variasi waktu tidak begitu memberikan pengaruh yang signifikan terhadap penurunan konsentrasi metilen biru bahkan cenderung konstan. Namun pada bentonit yang terpilir TiO_2 terjadi penurunan konsentrasi secara leratur 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 dapat dibuat kurva $\ln C/C_0$ sebagai fungsi waktu penyinaran ultraviolet untuk mengetahui konstanta laju reaksi. Dari Gambar 3 dapat ditentukan konstanta laju reaksi (k) untuk reaksi yang dikatalisis oleh TiO_2 -bentonit yang diperoleh dari perhitungan *slope* grafik tersebut. Data diatas memberikan hasil *slope* = 0,0059 menit⁻¹, bila dikonversi menjadi detik berarti bahwa konstanta laju reaksinya (k) = 0,354 dt⁻¹ dengan koefisien korelasi (r) = 0,978. Hasil tersebut berbeda dengan hasil penelitian yang pernah dilakukan Nogueira dan Jardim (1993) yang memperoleh $k = 0,078$ menit⁻¹ untuk fotodegradasi menggunakan semikonduktor TiO_2 . Penelitian yang dilakukan Matthews memperoleh $k = 0,070$ menit⁻¹ dengan menggunakan sinar UV buatan (Nogueira dan Jardim, 1993). Perbedaan hasil ini kemungkinan disebabkan perbedaan jumlah katalis yang digunakan.



Gambar 3. Kurva $\ln C/C_0$ versus waktu penyinaran untuk fotodegradasi metilen biru dengan katalis TiO_2 -bentonit dan bentonit asal.

Pada penelitian ini jumlah lempung terpilir Ti yang berupa TiO_2 seperti hasil analisis APN sebanyak 18,17 % b/b artinya jika menggunakan 25 mg TiO_2 -bentonit 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 antar lapis silikat bentonit menggunakan titanium oksida, TiO_2 , telah meningkatkan luas permukaan spesifik sebesar $143,54 \text{ m}^2/\text{g}$, volume total pori sebesar $1,139 \times 10^{-1} \text{ mL/g}$. Pemiliran dengan TiO_2 juga menyebabkan peningkatan *basal spacing* (d_{001}) bentonit sebesar $\geq 11,07 \text{ \AA}$ dengan kandungan titan terukur adalah $18,17 \%$ (b/b). Dalam aplikasinya, bentonit terpilir TiO_2 memiliki kemampuan sebagai katalis reaksi fotodegradasi yang relatif cukup baik. Tinjauan kinetika reaksi menunjukkan degradasi metilen biru mengikuti order satu dengan konstanta laju reaksi $0,0059 \text{ menit}^{-1}$.

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., and Jardim, W.F., 1993, Photodegradation of Methylene Blue Using Solar Light and Semiconductor (TiO_2), *J. Chem. Educ.*, 70, 10, 861-862.
- Simpem, I. N., 2001, *Preparasi dan Karakterisasi Lempung Montmorillonit Teraktivasi Asam Terpilir TiO_2* , Thesis S-2, UGM, Yogyakarta.
- Yang, R. T., Chem, J.P., Kikkinides, E. S. and 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.