

## FOTODEGRADASI BAHAN PEWARNA ALIZARIN S MENGUNAKAN OKSIDA BESI MONTMORILLONIT DAN SINAR UV

Karna Wijaya, Iqmal Tahir dan Haryatun  
Laboratorium Kimia Fisika FMIPA Universitas Gadjah Mada, Jogjakarta  
Sekip Utara, Jogjakarta

### ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian tentang degradasi bahan pewarna *Alizarin S* menggunakan fotokatalis oksida besi montmorillonit dan sinar ultra violet (UV). Oksida besi montmorillonit dibuat dengan mendispersikan larutan kation besi polihidroksi ke dalam suspensi montmorillonit dengan perbandingan 40 mmol Fe/g lempung. Campuran dididuk selama 5 jam dan dikalsinasi pada temperatur 250 °C selama 5 jam. Hasil sintesis dikarakterisasi dengan metode difraksi sinar-X, spektroskopi inframerah, serapan gas N<sub>2</sub>, fluoresensi sinar-X dan spektroskopi reflektansi difusi UV-Vis. Aktivitas fotokatalisis oksida besi montmorillonit diuji untuk mendegradasi *Alizarin S*. Setiap 25 mL larutan *Alizarin S* 10<sup>-4</sup> M didegradasi menggunakan 50 mg oksida besi montmorillonit pada berbagai waktu penyinaran pada panjang gelombang 365 nm. Filtrat *Alizarin S* hasil degradasi fotokatalitik dianalisis dengan spektrofotometer UV-Vis. Terbentuknya oksida besi montmorillonit ditunjukkan dengan pergeseran sudut 2θ dari puncak utama refleksi spesifik montmorillonit ke kiri, peningkatan luas permukaan spesifik, volume pori total dan kandungan besi bila dibandingkan dengan montmorillonit. Peningkatan sifat semikonduktivitas ditunjukkan dengan kenaikan E<sub>g</sub> dari 3,69 eV pada Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ruah menjadi 3,80 eV pada oksida besi montmorillonit. Aktivitas fotokatalisis oksida besi montmorillonit untuk mendegradasi *Alizarin S* mencapai 96,72 % selama 70 menit penyinaran UV.

Kata Kunci: Oksida Besi-Montmorillonit, Sinar UV dan Fotokatalis

### PENDAHULUAN

Dewasa ini perkembangan industri dihadapkan pada masalah lingkungan yang berkaitan dengan penanganan limbah berbahaya, khususnya limbah organik, yang menyebabkan pencemaran lingkungan perairan. Salah satu zat organik pencemar lingkungan perairan adalah zat warna. Sekitar 15 % total produksi zat warna dunia hilang selama proses pewarnaan dan kehilangan ini sebagian besar berasal dari industri tekstil. Pembuangan air limbah zat warna tersebut ke dalam ekosistem merupakan sumber polusi non estetis dan berbahaya, terutama efek toksik dan karsinogenik.

Berbagai upaya pengembangan sistem teknologi untuk mengatasi pencemaran zat warna telah dilakukan, seperti metode koagulasi, oksidasi elektrokimia, adsorpsi dan beberapa metode tergolong mutakhir seperti metode biodegradasi, klorinasi, ozonisasi, radiasi pengion atau teknologi plasma. Namun, metode-metode konvensional tersebut tidak cukup efektif untuk mengatasi masalah pencemaran zat warna karena metode tersebut pada dasarnya hanya penciptaan fase yang mengandung polutan yang lebih terkonsentrasi. Metode-

metode ini terakhir meskipun cukup efektif, tetapi memerlukan biaya yang tinggi sehingga agak kurang pas diterapkan di Indonesia.

Oksidasi fotokatalitik heterogen merupakan suatu proses di mana polutan dioksidasi dengan menggunakan semikonduktor fotokatalis yang mempunyai sifat tidak beracun serta memiliki fasa tidak sama dengan substrat. Partikel semikonduktor akan menjadi oksidator yang mampu mendegradasi sejumlah polutan organik bila dikenai cahaya dengan panjang gelombang yang sesuai dengan *band gap* semikonduktor tersebut. Degradasi total polutan organik ini akan menghasilkan  $CO_2$ ,  $H_2O$ , dan asam mineral. Reaksi oksidasi polutan diwakili dengan persamaan sebagai berikut.



Salah satu fotokatalis yang sudah dikenal adalah semikonduktor oksida logam. Aktivitas fotokatalitik suatu semikonduktor oksida logam dapat mengalami peningkatan apabila memiliki ukuran kuantum partikel dalam kisaran nanometer (1–10 nm) karena akan terjadi kenaikan energi *band gap* ( $E_g$ ) yang akan meningkatkan aktivitas fotokatalitik. Suatu partikel nano dari semikonduktor fotokatalis oksida logam dapat disintesis di dalam suatu matriks, seperti lempung montmorillonit, sebagai *host material* yang berperan untuk membatasi pertumbuhan ukuran partikel oksida tersebut.

Salah satu cara modifikasi terhadap montmorillonit untuk sintesis material nano semikonduktor fotokatalis adalah melalui pilarisasi, yaitu suatu proses penyisipan dari *guest material* (kation logam polihidroksi) ke dalam antarlapis *host material* dengan struktur berlapis tanpa merusak struktur lapisan tersebut dilanjutkan konversi termal untuk membentuk oksida logam. Pilarisasi montmorillonit didasarkan pada fenomena mengembang Jari montmorillonit. Selama terhidrasi jarak antarlapis montmorillonit meningkat, namun setelah dehidrasi lapisan montmorillonit rusak dan permukaan antarlapisnya tidak dapat diakses lagi untuk proses kimia. Spesies pilar yang stabil mampu mempertahankan struktur lapisan montmorillonit dan menjaga porositas yang lebih tinggi selama hidrasi dan dehidrasi sehingga montmorillonit terpilar akan memiliki luas permukaan dan volume pori yang tinggi, distribusi ukuran pori dari makropori hingga mesopori serta pilar oksida logam yang bersifat katalitik aktif.

Dalam penelitian ini akan dipelajari degradasi fotokatalitik dari *alizarin S* menggunakan fotokatalis heterogen oksida besi montmorillonit dengan bantuan sinar lampu UV pada temperatur kamar. Oksida besi dipilih sebagai semikonduktor karena tidak mahal, tidak beracun dan melimpah. Zat warna sebagai model dipilih *alizarin S* karena mudah didapat, murah dan merupakan zat yang cukup berbahaya.

## METODE PENELITIAN

### Preparasi Larutan Besi Polihidroksi

NaOH ditambahkan secara perlahan ke dalam larutan 0,2 M  $FeCl_3$  sambil diaduk dengan cepat. Penambahan basa dibentikan jika pH larutan sudah menunjukkan 2–2,5. Setelah homogen pengadukan dihentikan dan larutan diperam (*aging*) selama 24 jam.

#### Sintesis Oksida Besi Montmorillonit

Dibuat suspensi montmorillonit dengan mendispersikan 20 g montmorillonit ke dalam 1000 mL air bebas ion dan diaduk dengan pengaduk magnet selama 5 jam. Kemudian ke dalam suspensi tersebut dituangkan secara perlahan dan sedikit demi sedikit larutan agen pemilar sampai perbandingannya 40 mmol Fe/grata lempung, sambil diaduk dengan kuat menggunakan pengaduk magnetik selama 24 jam. Hasil interkalasi dipisahkan dengan menggunakan *centrifuge* kemudian dicuci dengan air bebas ion dan disaring dengan penyaring vakum. Pencucian dilakukan berulang kali sampai lempung terbebas dari ion klorida. Pencucian dihentikan sampai filtrat yang diuji dengan larutan  $\text{AgNO}_3$  tidak membentuk endapan putih dari  $\text{AgCl}$ . Montmorillonit yang telah terinterkalasi kompleks besi dikeringkan dalam *oven* pada temperatur 90-100 °C. Setelah kering digerus sampai halus kemudian diayak dengan menggunakan pengayak 100 *mesh*. Selanjutnya dikalsinasi pada temperatur 250 °C selama 5 jam. Hasil dianalisis dengan menggunakan metode difraktometri Sinar-X, FT-IR, *Gas Sorption Analysis*, XRF dan spektrofotometri DR-UV-Vis.

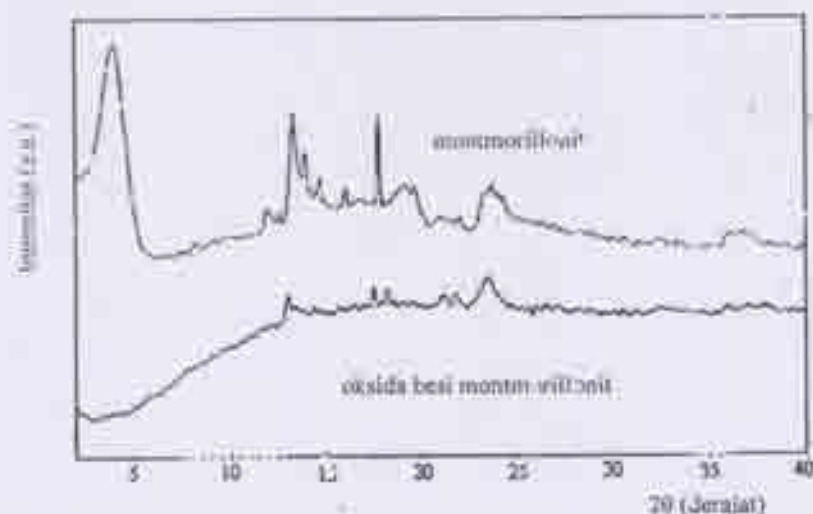
#### Fotodegradasi Alizarin S

Fotokatalisis oksida besi montmorillonit selanjutnya diuji aktivitasnya dalam mendegradasi *Alizarin S*. Sebanyak 25 mL larutan *Alizarin S* didegradasi dengan menggunakan 50 mg oksida besi montmorillonit dengan sistem *batch* sambil diaduk dengan pengaduk magnet dan disinari oleh sinar UV pada panjang gelombang 365 nm. Dibuat variasi waktu penyinaran yaitu 10, 20, 30, 40, 50, 60, dan 70 menit. Filtrat diukur absorbansinya dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis dengan panjang gelombang optimal, yaitu 261 nm. Sebagai perbandingan dilakukan prosedur yang sama dengan menggunakan montmorillonit dengan penyinaran dan oksida besi montmorillonit tanpa penyinaran.

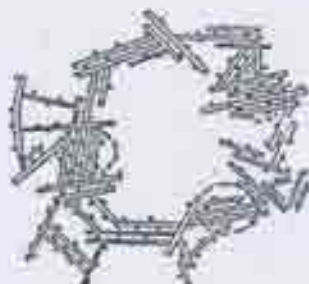
### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### Karakterisasi Oksida Besi Montmorillonit

Hasil analisis difraksi sinar-X dari montmorillonit dan oksida besi montmorillonit ditampilkan pada gambar 1. Montmorillonit memberikan refleksi pada puncak utama  $2\theta = 5,91^\circ$  ( $d = 14,95 \text{ \AA}$ ), yang menunjukkan ciri khas bidang 001 montmorillonit. Pembentukan oksida besi di dalam antarlapis montmorillonit ditandai dengan pelebaran refleksi karena terjadinya delaminasi struktur lapisan oksida besi montmorillonit. Delaminasi ini menyebabkan terbentuknya struktur rimah kartu.



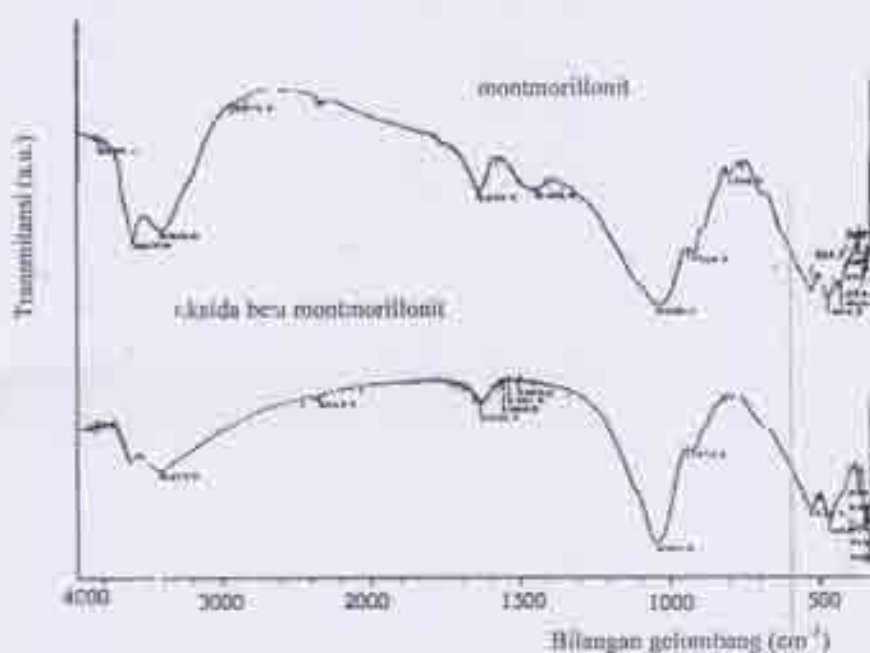
Gambar 1 Difraktogram montmorillonit dan oksida besi montmorillonit



Gambar 2 Struktur rumah kartu lempung terpillar (Cool and Vansant 1998).

Hasil analisis spektroskopi inframerah dari montmorillonit dan oksida besi montmorillonit ditampilkan pada gambar 3. Spektra inframerah memberikan informasi mengenai serapan gugus fungsional. Secara umum, spektra montmorillonit dan oksida besi montmorillonit hampir sama dan karakteristik serapan gugus fungsionalnya (sesuai dengan laporan Madejová 2003) ditampilkan pada tabel 1.

Terjadi penurunan serapan O-H regang pada oksida besi montmorillonit menunjukkan terjadinya dehidrasi (hilangnya sebagian air) selama proses kalsinasi. Serapan C-H regang dan -CH<sub>2</sub> tekuk tidak muncul pada oksida besi montmorillonit menunjukkan hilangnya bahan organik pengotor akibat proses kalsinasi. Serapan vibrasi Al-O dan Si-O yang tetap teramati pada oksida besi montmorillonit menunjukkan bahwa proses kalsinasi tidak merusak ikatan Al-O dan Si-O pada struktur lapisannya. Namun, terjadi pergeseran serapan tersebut ke  $\bar{\nu}$  yang lebih tinggi karena pembentukan oksida besi di dalam antarlapis montmorillonit.



Gambar 3. Spektira IR montmorillonit dan oksida besi montmorillonit.

Tabel 1. Perbandingan serapan gugus fungsional dari montmorillonit dan oksida besi montmorillonit.

$\tilde{\nu}, \text{cm}^{-1}$		Serapan gugus fungsional
Montmorillonit	Oksida besi montmorillonit	
3435,0	3415,7	O-H regang dari OH oktahedra dan atau H <sub>2</sub> O
2927,7	-	C-H regang dari bahan organik
1637,5	1629,7	O-H tekuk dari H <sub>2</sub> O
1436,9	-	-CH <sub>2</sub> tekuk dari bahan organik
1035,7	1043,4	Si-O regang
914,2	923,8	Al-O regang
522,7	528,5	Si-O-Al tekuk
464,8	468,7	Si-O-Si tekuk

Hasil analisis serapan gas N<sub>2</sub> dari montmorillonit dan oksida besi montmorillonit ditampilkan dalam tabel 2. Data dalam tabel 2 menunjukkan terbentuknya oksida besi montmorillonit dengan luas permukaan spesifik dan volume pori total yang lebih besar dibandingkan montmorillonit. Hal ini akan memberikan kontribusi positif terhadap proses adsorpsi Alizarin S yang akan difotodegradasi.

Tabel 2. Data analisis serapan gas  $N_2$  dari montmorillonit dan oksida besi montmorillonit.

Sampel	Luas permukaan spesifik, $m^2/g$	Volume pori total, $\times 10^{-3}$ mL/g
Montmorillonit	69,71	50,70
Oksida besi montmorillonit	126,49	107,90

Distribusi ukuran pori pada montmorillonit dan oksida besi montmorillonit disajikan pada gambar 4. Pada gambar 4 tampak bahwa pembentukan oksida besi menyebabkan pergeseran kurva distribusi dari daerah mikropori ke arah mesopori.



Gambar 4. Distribusi ukuran pori montmorillonit dan oksida besi montmorillonit.

Hasil analisis unsur terhadap montmorillonit dan oksida besi montmorillonit ditampilkan pada tabel 3.

Tabel 3. Perbandingan kandungan besi dalam montmorillonit dan oksida besi montmorillonit.

Sampel	Kadar besi (% (b/b))
Montmorillonit	5,21
Oksida besi montmorillonit	25,19

Peningkatan kandungan besi sebesar 19,98 % tersebut menunjukkan bahwa proses sintesis oksida besi montmorillonit relatif berhasil. Kandungan besi tersebut merupakan jumlah total besi di dalam antariapis maupun dipermukaan montmorillonit.

Hasil analisis spektroskopi reflektansi difusi UV-Vis dari  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ruah dan oksida besi montmorillonit ditampilkan pada gambar 5.



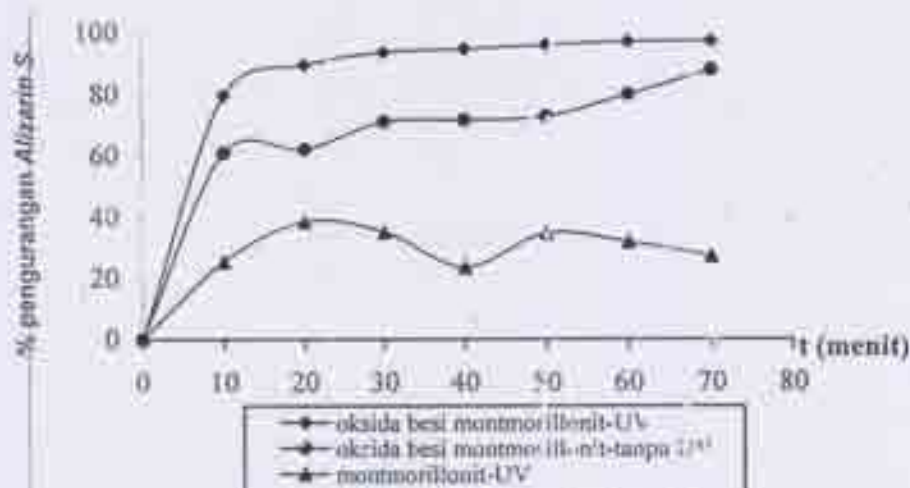
Gambar 5 Spektra hasil analisis DR-UV-Vis  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ruah dan oksida besi montmorillonit.

Logam Fe dalam  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ruah mempunyai  $\lambda_{\text{maks}}$  pada 336 nm, sedangkan logam Fe dalam oksida besi montmorillonit mempunyai  $\lambda_{\text{maks}}$  pada 326 nm. Hal ini berarti bahwa terjadi penurunan  $\lambda_{\text{maks}}$  (terjadi pergeseran biru). Setelah dihitung, diperoleh bahwa  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ruah mempunyai  $E_g$  sebesar 3,69 eV dan oksida besi montmorillonit mempunyai  $E_g$  sebesar 3,80 eV.

Oksida besi montmorillonit mempunyai harga  $E_g$  yang lebih besar dibandingkan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ruah, berarti oksida besi montmorillonit memiliki ukuran yang lebih kecil dibandingkan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ruah. Kenaikan  $E_g$  oksida besi montmorillonit mengindikasikan terjadinya peningkatan kemampuan fotokatalitik  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  yang akan diujikan untuk mendegradasi *Alizarin S*.

#### Kajian Fotodegradasi *Alizarin S*

Oksidasi fotokatalitik *Alizarin S* dilakukan pada kondisi aerobik untuk meningkatkan efektivitas oksidasi fotokatalitiknya, sedangkan pengadukan selama proses oksidasi fotokatalitik dilakukan agar seluruh bagian fotokatalis dapat terkena sinar UV. Variasi waktu penyinaran dilakukan untuk mempelajari aktivitas fotokatalis oksida besi montmorillonit dan sinar UV pada proses fotodegradasi *Alizarin S*. Sebagai pembanding maka digunakan montmorillonit dengan penyinaran dan oksida besi montmorillonit tanpa penyinaran dengan prosedur yang sama. Pengukuran absorbansi filtrat digunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang serapan maksimal 261 nm. Persentase pengurangan *Alizarin S* pada fotodegradasi dengan menggunakan oksida besi montmorillonit-UV serta adsorpsi dengan menggunakan montmorillonit-UV dan oksida besi montmorillonit-tanpa UV dapat dilihat pada gambar 6.



Gambar 6 Grafik Persentase Pengurangan *Alizarin S* Lewan T Pada Fotodegradasi Dengan Oksida Besi Montmorillonit-Uv Serta Adsorpsi Dengan Montmorillonit-Uv Dan Oksida Besi Montmorillonit-Tanpa Uv

Berkurangnya konsentrasi *Alizarin S* terbesar diperoleh dengan menggunakan oksida besi montmorillonit dengan sinar UV, diikuti oleh oksida besi montmorillonit tanpa sinar UV dan montmorillonit dengan sinar UV. Peristiwa degradasi fotokatalitik hanya terjadi pada oksida besi montmorillonit dengan sinar UV. Pada oksida besi montmorillonit dan montmorillonit tidak terjadi proses degradasi fotokatalitik, tetapi *Alizarin S* hanya teradsorpsi ke dalam antar lapisnya. Hal ini ditunjukkan dari warna filtrat, di mana filtrat dari montmorillonit dengan sinar UV dan oksida besi montmorillonit tanpa sinar UV masih berwarna, sedangkan dari oksida besi montmorillonit dengan sinar UV tidak berwarna. Fenomena tersebut menunjukkan terjadinya kehilangan warna akibat degradasi fotokatalitik dengan menggunakan oksida besi montmorillonit. Jumlah *Alizarin S* yang teradsorpsi pada oksida besi montmorillonit lebih besar bila dibandingkan pada montmorillonit karena oksida besi montmorillonit memiliki *basal spacing*, luas permukaan spesifik dan volume pori total yang lebih besar dibandingkan dengan montmorillonit.

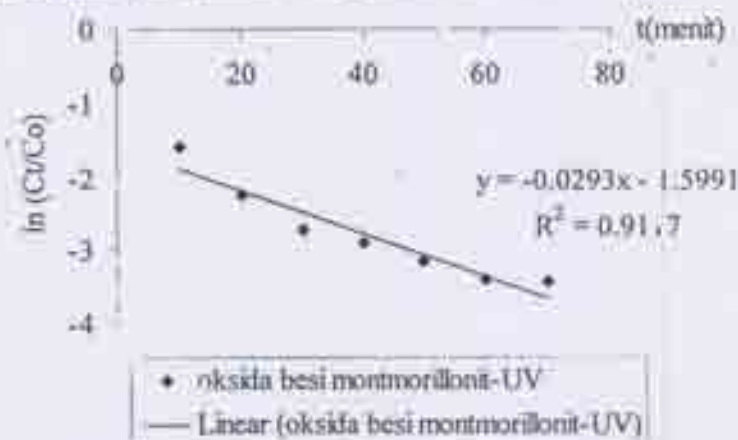
Aktivitas fotokatalitik 50 mg oksida besi montmorillonit untuk mendegradasi 25 mL *Alizarin S*  $10^{-4}$  M mencapai 96,72 % selama 70 menit waktu penyinaran dengan lampu UV pada panjang gelombang 365 nm. Sedangkan adsorpsi *Alizarin S* dengan menggunakan montmorillonit tersinari UV dan oksida besi montmorillonit tanpa sinar UV masing-masing mencapai 26,95 % dan 87,49 % dalam waktu yang sama.

Degradasi *Alizarin S* menggunakan fotokatalis oksida besi montmorillonit terjadi melalui proses adsorpsi *Alizarin S* ke permukaan partikel fotokatalis yang secara simultan disertai dengan proses oksidasi fotokatalitik terhadap *Alizarin S*. Mineralisasi total terhadap *Alizarin S* dapat dituliskan sebagai persamaan reaksi berikut (Lachheb *et al.*, 2002):





Pengaruh variasi waktu pada proses fotodegradasi *alizarin s* menggunakan oksida besi montmorillonit dengan sinar uv menunjukkan bahwa semakin lama waktu penyinaran maka proses oksidasi fotokatalitik semakin efektif karena foton yang diserap semakin banyak dan waktu kontak antara *alizarin s* dengan fotokatalis juga semakin lama. Untuk mengetahui konstanta laju reaksi fotodegradasi *alizarin s* menggunakan oksida besi montmorillonit dapat dibuat grafik  $\ln C_t/C_0$  sebagai fungsi waktu penyinaran uv seperti terlihat pada gambar 7. Konstanta laju reaksi (k) diperoleh dari perhitungan slope grafik tersebut, yaitu sebesar  $0,0293 \text{ menit}^{-1}$  dengan koefisien korelasi (r) 0,9548.



Gambar 7 Grafik  $\ln C_t/C_0$  Lawan T Pada Fotodegradasi *Alizarin S* Dengan Oksida Besi Montmorillonit-Uv

Berdasarkan uraian di atas dapat disimpulkan bahwa partikel nano semikonduktor oksida besi montmorillonit cukup efektif digunakan sebagai fotokatalis pendegradasi zat warna model *Alizarin S*.

## KESIMPULAN DAN SARAN

### Kesimpulan

1. Pembentukan oksida besi ke dalam antarlapis montmorillonit meningkatkan luas permukaan spesifik, volume pori total, kandungan besi serta sifat semikonduktivitas dari oksida besi montmorillonit yang berguna untuk keserlitan fotodegradasi.
2. Oksida besi montmorillonit cukup efektif digunakan sebagai fotokatalis pendegradasi *Alizarin S* dengan pengurangan konsentrasi *Alizarin S* mencapai 96,72 % selama 70 menit penyinaran UV pada panjang gelombang 365 nm dengan menggunakan 50 mg oksida besi montmorillonit untuk setiap 25 mL *Alizarin S*  $10^{-4}$  M.

### Saran

1. Perlu dipelajari lebih lanjut tentang faktor-faktor yang dapat meningkatkan aktivitas fotokatalis oksida besi montmorillonit, misalnya rasio Fe terhadap lempung, temperatur, pH dan lain-lain.

2. Semikonduktor fotokatalis oksida besi montmorillonit cukup efektif untuk mendegradasi zat warna model *alizarin S*, sehingga perlu diaplikasikan untuk proses degradasi limbah zat warna yang sebenarnya.

#### DAFTAR PUSTAKA

- Cool, P., and Vansant, E.F., 1998, Pillared Clays: Preparation, Characterization and Applications, *Catal. Rev., Sci. Eng.*, 3, 265-285.
- Lacihheb, H., Puzenat, E., Houas, A., Ksibi, M., Flaloui, E., Guillard, C., and Hermann, J.M., 2002, Photocatalytic Degradation of Various Types of Dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in Water by UV-Irradiated Titania, *Appl. Catal. B: Environ.*, 39, 75-90.
- Madejová, J., 2003, FTIR Techniques in Clay Mineral Studies, *Vibrational Spectroscopy*, 31, 1-10.
- Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., and Bahnemann, D.W., 1995, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.*, 75, 1, 69-96.
- Kamat, P.V., 1993, Photochemistry on Nonreactive and Reactive (Semiconductor) Surfaces, *Chem. Rev.*, 93, 1, 267-300.