

SINTESIS LEMPUNG TERPILAR TiO₂ MENGGUNAKAN SURFAKTAN DODESILAMIN, KARAKTERISASI DAN APLIKASINYA SEBAGAI FOTOKATALIS DEGRADASI ZAT WARNA *Indigo Carmine, Metanil Yellow, dan Rhodamin*

Agus Saefudin*), Adi Darmawan, S.Si., M.Si*), Choiril Azmiyawati, M.Si*)

*)Kimia Anorganik Jurusan Kimia Universitas Diponegoro Semarang

Abstrak

Sintesis lempung terpillar TiO₂ menggunakan surfaktan dodesilamin telah dilakukan. Penggunaan surfaktan dalam sintesis lempung terpillar TiO₂ dilakukan agar interkalasi TiO₂ dalam lapisan lempung dapat maksimal sehingga didapatkan lempung terpillar dengan *basal spacing* yang lebih besar. Hasil sintesis dikarakterisasi *basal spacing*-nya menggunakan metode difraksi sinar-x (*X-Ray Diffraction*). Uji aktivitas fotokatalis dilakukan pada reaksi degradasi fotokatalitik zat warna *indigo carmine, metanil yellow dan rhodamin* yang dibantu dengan sinar UV. Hasil uji aktivitas katalis dianalisis menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Hasil lempung terpillar TiO₂ setelah dikalsinasi pada suhu 600⁰C menunjukkan *basal spacing* sebesar 52,54 Å. Nilai ini mengalami peningkatan yang sangat signifikan dibandingkan dengan lempung alam yang hanya mempunyai *basal spacing* 15,09Å. Hasil fotodegradasi menunjukkan bahwa tingkat persentase degradasi *indigo carmine* sebesar 90,50%, *metanil yellow* sebesar 31,75%. dan *rhodamin* sebesar 95,58%

Kata kunci: Lempung Terpillar TiO₂, dodesilamin, basal spacing, fotokatalis, fotodegradasi

SYNTHESIS TiO₂ PILLARED CLAY USING DODECYLAMINE SURFACTANT, CHARACTERIZED AND THIS APPLICATION FOR PHOTOCATALYTIC DEGRADATION DYE *Indigo Carmine, Metanil Yellow and Rhodamin*

Abstract

Synthesis TiO₂ pillared clay using dodecylamine surfactant has been conducted. Using of surfactant in synthesis of TiO₂ pillared clay used to maximize intercalation of TiO₂ in clay layers and to obtain larger basal spacing. The product of synthesis was characterized by X-ray diffraction. The catalytic activity of catalyst was tested by photocatalytically degradation reaction of indigo carmine, methanyl yellow and rhodamin supported by UV light. The products of photocatalytic degradation were analyzed by UV-Vis spectrophotometer. The TiO₂ pillared clay after calcinated at 600⁰C showed basal spacing at 52.54 Å. This value showed a significant increasing from natural clay basal spacing at 15.09 Å. Photodegradation results showed degradation percentage of indigo carmine was 90.50%, methanyl yellow 31.75% and rhodamin 95.58%.

Keywords: TiO₂ Pillared clay, dodecylamine, basal spacing, photocatalytic, photodegradation

1. Pendahuluan

Sejak pertama kali dipublikasikan pada tahun 1972 oleh Fujishima dan Honda, fenomena fotokatalisis pada permukaan TiO_2 dan aplikasi teknologinya menjadi lahan penelitian yang terus berkembang. Salah satu penelitian adalah usaha inaktivasi mikroorganisme yang diterapkan pada sistem pengolahan air maupun gas (Benedix dkk, 2000). Penelitian lain yang berbasis fenomena fotokatalisis TiO_2 adalah *treatment* sel kanker (Blake dkk, 1999). Salah satu penerapan teknologi fotokatalis TiO_2 yang banyak berkembang adalah usaha untuk meminimalkan zat organik berbahaya disebabkan oleh pencemaran limbah industri maupun limbah rumah tangga (Subramani dkk 2006).

Banyak penelitian yang dilakukan untuk memaksimalkan kerja dari TiO_2 dengan cara mendistribusikannya dalam media pendukung, salah satunya adalah dengan mengimpregnasikannya pada karbon aktif (Subramani dkk, 2006) dan mengimpregnasikannya pada zeolit (Wijaya dkk, 2006). Cara lain yang digunakan untuk memaksimalkan kerja TiO_2 adalah dengan menjadikannya sebagai pemilar dalam lempung terpillar TiO_2 , dimana TiO_2 berperan sebagai pemilar sekaligus sebagai katalis dalam reaksi fotokatalisis (Ding dkk, 1998).

Penelitian mengenai lempung terpillar TiO_2 sangat menarik untuk dilakukan mengingat kegunaan dari TiO_2 yang sangat luas sebagai katalis. Sterte (1986) menyatakan bahwa penggunaan oksida logam TiO_2 sebagai agen pemilar akan meningkatkan *basal spacing* dari lempung, dan oksida logam akan terdistribusi pada *layer* lempung terpillar. Pemakaian oksida logam TiO_2 juga akan meningkatkan keasaman dari lempung (Sugunan, 2006). Hal ini diperkuat dengan penelitian yang dilakukan oleh Purnomo (2005) yang menyatakan bahwa *basal spacing* dan keasaman lempung akan meningkat bila dilakukan pemiliran dengan oksida logam TiO_2 .

Pada penelitian yang dilakukan Purnomo (2005) kenaikan *basal spacing* menunjukkan angka yang kurang signifikan, oleh karena itu perlu dilakukan penelitian lanjutan dengan melakukan sintesis lempung terpillar TiO_2 menggunakan surfaktan. Penggunaan surfaktan dimaksudkan agar interkalasi oksida logam TiO_2 dapat maksimal sehingga dihasilkan lempung terpillar dengan *basal spacing* yang lebih besar. Salah satu surfaktan yang lazim digunakan dalam sintesis lempung terpillar adalah dengan menggunakan senyawa organik seperti dodesilamin. Penggunaan senyawa-senyawa organik, seperti dodesilamin sebagai surfaktan yang terinterkalasi di daerah antarlapis lempung H^+ -monmorilonit dapat memperbesar jarak antarlapis (Kwon dkk, 2000). Pada penelitian Kusumawardani (2008), penggunaan dodesilamin berpengaruh terhadap *basal spacing* dan distribusi pori pada lempung terpillar, dimana dengan penambahan surfaktan dodesilamin maka *basal spacing* akan meningkat dan distribusi pori lebih merata.

Dalam penelitian ini dipelajari metode pembuatan lempung terpillar dengan proses interkalasi oksida logam TiO_2 ke dalam daerah antarlapis lempung dengan menggunakan surfaktan dodesilamin. Dengan melakukan penambahan

dodesilamin kemudian melakukan interkalasi menggunakan TiO_2 pada proses pemiliran diharapkan semakin memperbesar jarak daerah antarlapis, meningkatkan kristalinitas, dan luas permukaan serta menghasilkan pori yang terdistribusi merata dan ukurannya lebih seragam.

Dengan melakukan sintesis lempung terpillar TiO_2 menggunakan surfaktan dodesilamin, maka penggunaan katalis TiO_2 dalam mendegradasi senyawa organik yang mencemari lingkungan dapat dilakukan sehingga pencemaran lingkungan dapat diminimalkan. Untuk mengetahui uji fotokatalisisnya dilakukan uji fotodegradasi senyawa *indigo carmine*, *metanil yellow*, dan *rhodamin*

2. Metode Penelitian

Sintesis dilakukan dengan menginterkalasikan larutan tetraetoksi titanium kedalam antarlapis lempung kemudian dikalsinasi pada suhu 600°C selama 2 jam. Lempung terpillar TiO_2 hasil sintesis kemudian digunakan untuk mendegradasi zat warna *indigo carmine*, *metanil yellow*, dan *rhodamin* 10 ppm dalam reaktor fotokatalisis.

1.2 Alat dan Bahan

Alat : peralatan gelas, *magnetic stirrer/hot plate*, oven, ayakan 100 mesh, timbangan listrik (merk KERN), furnace/tungku kalsinasi, lampu Ultra Violet, aerator akuarium, set reaktor fotokatalis, difraktometer XRD-6000 Shimadzu, dan spektrofotometer 390.

Bahan : Lempung alam pontianak, Tetrachloro Titanium (p.a, merck), Ethanol Absolute(p.a, aldrich), Akuades, *Indigo Carmine*, *Rhodamin* dan *Metanil Yellow*.

1.3 Cara Kerja

1.3.1 Pembuatan Larutan Pemilar Tetraetoksi Titanium (TEOT)

Larutan pemilar yang dibuat adalah larutan polikation titanium. Larutan pemilar ini dibuat dengan mencampurkan 11,1 mL TiCl_4 dengan 23,4 mL etanol yang diaduk hingga larutan homogen. Larutan kemudian diaduk selama 2 jam sampai larutan homogen

1.3.2 Pembuatan Lempung Terpillar TiO_2

Lempung alam Pontianak kering dimasukkan kedalam 4 ml dodesilamin. Campuran kemudian diaduk dalam temperatur kamar selama 2 jam. Kemudian ditambahkan larutan pemilar sebanyak 15 ml dan diaduk kembali selama 5 jam. Lempung terinterkalasi yang diperoleh kemudian disaring dan dicuci menggunakan etanol untuk menghilangkan surfaktannya. Lempung terinterkalasi kemudian dikeringkan pada udara terbuka pada temperatur kamar sebelum dikalsinasi pada suhu dan 600°C dengan kecepatan kenaikan temperatur $2^\circ\text{C}/\text{menit}$ selama 2 jam untuk memperoleh Lempung Terpillar TiO_2

1.3.3 Penentuan *Basal Spacing* (d_{001})

Pengukuran dilakukan menggunakan difraktometer sinar-X dengan metode bubuk (*powder*) dengan target Cu. Pengukuran dilakukan pada daerah $2\theta = 1^\circ-9^\circ$ dengan kecepatan pengukuran $2^\circ/\text{menit}$.

1.3.4 Aplikasi dan Uji Aktivitas Katalis

Larutan *Indigo Carmine*, *Rhodamin* dan *Metanil Yellow* 10 ppm dengan sebanyak 25 ml dimasukkan ke dalam gelas beker, kemudian ditambahkan 0,1 gram katalis lempung terpillar TiO_2 . Campuran dimasukkan dalam set reaktor fotokatalis selama 1,5 jam. Setelah proses fotokatalis selesai, larutan kemudian disaring untuk memisahkan produk dari katalis lempung. Produk yang terbentuk kemudian dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer 390 dan diukur nilai absorbansinya. Perlakuan yang sama tanpa menggunakan penyinaran sinar UV dan lempung alam dilakukan sebagai pembandingan.

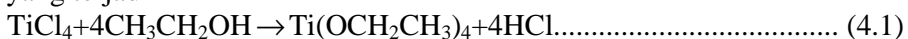
3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Sintesis Lempung Terpillar TiO_2

Proses sintesis lempung terpillar TiO_2 diawali dengan membuat larutan pemilar yaitu larutan tetraetoksitanium (TEOT). Penggunaan larutan ini didasarkan pada sifat dari TEOT yang hampir sama dengan tetraetilorto silikat (TEOS). Dalam penelitian Kusumawardani (2008) yang menggunakan senyawa TEOS sebagai larutan pemilar dihasilkan lempung terpillar SiO_2 yang mempunyai *basal spacing* yang cukup besar pada kisaran 30-40 Å. Dengan dilakukan pemiliran menggunakan senyawa yang besar maka akan diperoleh pilar yang besar pula, sehingga *basal spacing* yang dihasilkan pada proses sintesis lempung terpillar akan mempunyai ukuran yang besar.

Larutan pemilar tetraetoksitanium (TEOT) dibuat dengan mencampurkan larutan tetrakloro titanium (TiCl_4) dengan etanol absolut. Pencampuran kedua reaktan ini dilakukan secara perlahan dan sambil diaduk-aduk hingga homogen sehingga terbentuk suatu Ti-alkoksida.

Reaksi yang terjadi



Pada saat reaksi berlangsung timbul gas dengan bau yang sangat menyengat yang merupakan hasil samping yaitu HCl. Reaksi ini juga merupakan reaksi eksoterm yang ditandai dengan timbulnya rasa panas pada dinding gelas beker. Pada reaksi tersebut dihasilkan senyawa $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ dengan Ti sebagai atom pusatnya dan terdapat 4 molekul $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ yang berikatan dengan atom Ti tersebut. Larutan yang terbentuk diaduk selama 2 jam sampai homogen. Hal ini ditandai dengan habisnya gas HCl yang terbentuk dan didapatkan larutan berwarna kuning, sesuai dengan yang dilaporkan oleh Suzuki Eichiro dkk (1997). Larutan tersebut siap untuk dijadikan larutan pemilar.

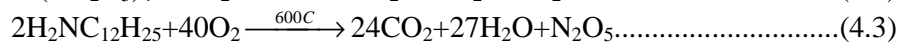
Sebelum dilakukan interkalasi larutan pemilar kedalam lempung, terlebih dahulu lempung alam ditambah dengan surfaktan untuk mempermudah masuknya larutan pemilar pada antarlapis lempung. Menurut Kwon (2001) dodesilamin dapat memberikan sifat organofilik di daerah antar lapis sehingga memperlebar jarak antarlapis lempung dan pada akhirnya akan memudahkan molekul pemilar yang berupa TEOT masuk kedalam daerah antar lapis tersebut.

Dengan semakin besarnya daerah antarlapis lempung, maka akan semakin mudah dan semakin banyak TEOT yang masuk sehingga dihasilkan pilar dengan *basal spacing* yang lebih besar pula. Menurut Kusumawardani (2008) apabila dodesilamin yang digunakan terlalu sedikit maka tidak akan kuat membuka daerah antarlapis lempung menjadi ukuran yang lebih besar sesuai ukuran surfaktan yang digunakan. Akan tetapi apabila jumlah dodesilamin yang digunakan terlalu banyak daripada larutan pemilar maka kekuatan pilar yang digunakan sangat buruk untuk membentuk struktur lapisan.

Lempung alam yang telah ditambah dengan dodesilamin kemudian diaduk-aduk selama kurang lebih 2 jam. Penambahan dodesilamin meningkatkan volume lempung dan terjadi perubahan warna menjadi coklat keabuan. Kemudian dalam suspensi tersebut ditambahkan larutan pemilar berupa larutan tetraetoksititanium (TEOT). Interkalasi TEOT pada daerah antar lapis lempung dapat berlangsung secara spontan pada temperatur kamar, yang ditunjukkan dengan dihasilkannya cairan kental yang berwarna keabuan pada saat penambahan larutan pemilar. Hal serupa dinyatakan oleh Kwon (2001) yang menyatakan terjadi perubahan warna pada saat interkalasi larutan pemilar.

Suspensi kemudian diaduk hingga homogen selama 5 jam. Suspensi yang telah diinterkalasi kemudian dicuci menggunakan etanol untuk menghilangkan sisa surfaktan. Menurut Vansant dan Cool (1997) pencucian lempung terinterkalasi dapat meningkatkan kualitas lempung terpilar yang dihasilkan. Pencucian juga dapat menghasilkan jarak antarlapis yang lebih besar dibandingkan apabila tanpa pencucian dikarenakan distribusi pori-porinya juga akan semakin merata. Setelah dilakukan pencucian, kemudian lempung terinterkalasi TEOT dan dodesilamin tersebut dikeringkan pada suhu kamar yang bertujuan menguapkan etanol yang digunakan sebagai larutan pencuci.

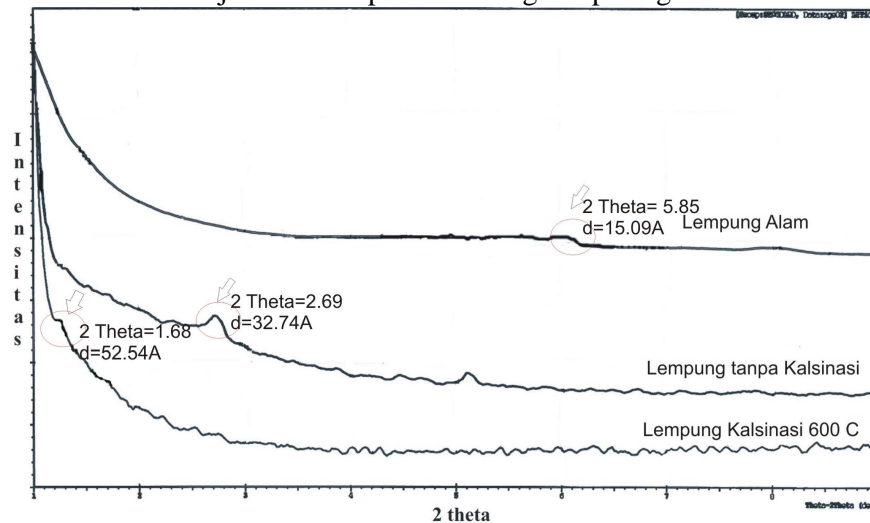
Kalsinasi pada temperatur 600° C bertujuan untuk menghilangkan sisa-sisa surfaktan organik yang digunakan selama proses pemiliran dan menyempurnakan reaksi dehidroksilasi TEOT menjadi pilar titanium oksida (TiO₂) yang stabil dan permanen. Kalsinasi dilakukan pada suhu 600° C dikarenakan pada suhu di bawah suhu tersebut masih terdapat sisa-sisa karbon dari surfaktan yang akan mempengaruhi aktivitas katalis lempung terpilar karena pori yang terbentuk akan terisi oleh senyawa organik sisa surfaktan. Setelah proses kalsinasi, dihasilkan lempung terpilar berwarna putih. Hal ini menunjukkan setelah proses kalsinasi tidak dihasilkan senyawa organik berupa karbon dan terbentuk pilar titanium dioksida. Reaksi yang terjadi diprediksikan sebagai berikut:



Pada reaksi diatas dapat dijelaskan bahwa setelah proses kalsinasi pada temperatur 600° C maka akan terbentuk titanium dioksida diikuti dengan pelepasan gas karbon dioksida dan molekul H₂O. Dengan pelepasan molekul ini maka akan terbentuk pilar titanium dioksida yang stabil pada suhu tinggi sehingga dihasilkan lempung terpilar TiO₂ yang mempunyai *basal spacing* yang lebih besar apabila dibandingkan dengan lempung alam.

3.2 Karakterisasi *Basal Spacing* Lempung Terpillar TiO_2 Menggunakan Difraksi Sinar-x

Proses pemiliran di daerah antar lapis lempung oleh TEOT menghasilkan pilar TiO_2 . Sifat yang dapat diamati meliputi perubahan *basal spacing* dan kristalinitas lempung yang diamati menggunakan difraksi sinar-x (XRD). *Basal spacing* dan kristalinitas lempung terpillar TiO_2 sebelum dan sesudah kalsinasi pada suhu 600°C disajikan dalam pola difraktogram pada gambar 4.1.



Gambar 4.1. Pola difraktogram XRD lempung alam, lempung sebelum kalsinasi dan lempung setelah kalsinasi

Fenomena pilarisasi TiO_2 pada lempung dapat diamati menggunakan difraktometer sinar-x yang diamati dengan adanya pergeseran puncak pada 2θ (*basal spacing*). *Basal spacing* perlu diketahui agar dapat ditentukan peningkatan jarak antar lapis silikat lempung pada saat terbentuknya pilar. Dari hasil difraktogram pada gambar 4.1 dapat dilihat perbedaan *basal spacing* antara lempung alam dan lempung yang telah diinterkalasi. Lempung alam yang merupakan lempung asli tanpa perlakuan menunjukkan nilai *basal spacing* $15,09\text{\AA}$. Hal ini sesuai yang dilaporkan oleh Tan (1991) bahwa kisaran *basal spacing* dari lempung monmorilonit kering pada $12,3\text{\AA}$ - 15\AA . Setelah dilakukan pemiliran dengan larutan tetraetoksititanium yang didahului dengan penambahan surfaktan dodesilamin, maka didapatkan lempung terpillar dengan *basal spacing* yang lebih besar. Pada lempung terinterkalasi yang belum dikalsinasi menunjukkan nilai *basal spacing* sebesar $32,74\text{\AA}$. Hal ini menunjukkan kenaikan 2 kali lipat dari *basal spacing* lempung alam. Kenaikan ini dikarenakan molekul tetraetoksititanium yang berukuran relatif lebih besar telah mampu terinterkalasi dalam daerah antar lapis lempung. Pada penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Purnomo (2005) dilaporkan bahwa kenaikan *basal spacing* pada proses pilarisasi lempung menggunakan TiO_2 menunjukkan *basal spacing* hanya sebesar $16,15\text{\AA}$. Perbedaan yang cukup signifikan ini dikarenakan dalam penelitian ini digunakan surfaktan dodesilamin. Penggunaan dodesilamin ini terbukti efektif memperlebar jarak antar lapis pada lempung.

Pada difraktogram terlihat bahwa *basal spacing* lempung terpillar setelah proses kalsinasi mengalami peningkatan apabila dibandingkan dengan lempung alam. Menurut Choy *et all* (1998) pada proses kalsinasi terjadi reaksi dehidroksilasi TEOT menjadi pilar TiO_2 di daerah antar lapis lempung. Setelah dikalsinasi pada suhu 600°C *basal spacing* berubah lagi menjadi $52,54 \text{ \AA}$. Kalsinasi akan membuat pilar stabil dan diperoleh lempung terpillar dengan *basal spacing* yang lebih besar sehingga oksida logam yang berada didalamnya yang berperan sebagai pilar sekaligus dapat digunakan sebagai katalis dalam fotokatalis degradasi zat warna.

3.3 Aplikasi Lempung Terpillar TiO_2 untuk mendegradasi zat warna

Lempung terpillar TiO_2 yang telah disintesis dapat digunakan sebagai fotokatalis dalam degradasi zat warna. Dalam penelitian ini digunakan zat warna *indigo carmine*, *metanil yellow* dan *rhodamin*. Oksida logam TiO_2 yang merupakan pilar dalam lempung terpillar TiO_2 dapat dijadikan katalis padat dalam reaksi fotokatalisis. Titanium dioksida (TiO_2) dapat digunakan sebagai fotokatalis karena merupakan semikonduktor yang mempunyai celah energi sehingga mampu mengabsorpsi radiasi elektromagnetik pada daerah ultraviolet.

Dalam lempung terpillar TiO_2 , fotokatalis yang teremban dapat berperan dalam reaksi fotokatalisis karena adanya foton yang berasal dari sumber sinar UV. Hal ini dibuktikan dengan reaksi degradasi yang tanpa menggunakan sinar. Perbandingan nilai absorbansi ditunjukkan pada tabel 4.1

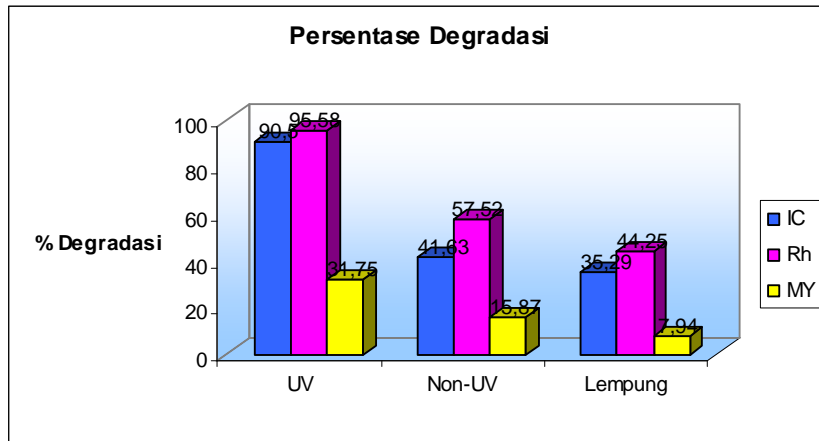
Tabel 4.1: Perbandingan Nilai Absorbansi Pada Berbagai variasi

Zat Warna	Larutan Awal	Fotokatalis yang disinari UV		Fotokatalis tanpa disinari UV		Lempung tanpa disinari UV	
		Abs	% deg	Abs	% deg	Abs	% deg
Indigo Carmine	0,221	0,021	90,50	0,129	41,63	0,143	35,29
Rhodamin	0,113	0,005	95,58	0,048	57,52	0,063	44,25
Metanil Yellow	0,126	0,086	31,75	0,106	15,87	0,116	7,29

Dari tabel diatas terlihat bahwa dengan keberadaan sinar sangat signifikan dalam mengaktivasi semikonduktor TiO_2 . Nilai absorbansi sampel pada masing-masing zat warna menunjukkan nilai yang jauh menurun apabila dibandingkan dengan nilai absorbansi awal. Sebagai data pembanding digunakan fotokatalisis yang tanpa menggunakan cahaya. Dapat diamati bahwa pada reaksi yang tanpa menggunakan bantuan sinar UV maka nilai absorbansi lebih besar atau bisa dikatakan bahwa nilai degradasi semakin kecil. Dengan adanya sinar maka semikonduktor TiO_2 yang ada pada lempung terpillar akan teraktifkan sehingga dapat mendukung dalam reaksi fotodegradasi. Hal ini sesuai dengan pernyataan Gunlazuardi (2001) yang menyatakan bahwa permukaan TiO_2 mempunyai sifat yang unik (amphifilik; superhidrofilisitas), dimana pada awalnya (tanpa kena

cahaya UV) bersifat hidrofob. Sementara permukaannya akan berubah menjadi bersifat hidrofil jika dikenai sinar UV, dan sifat ini bertahan beberapa saat meskipun sinar UV dimatikan sebelum akhirnya kembali bersifat hidrofob.

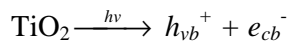
Perhitungan persentase degradasi zat warna ditunjukkan pada tabel 4.2 berikut disajikan grafik persentase degradasi



Gambar 4.2: Grafik Persentase Degradasi

Dari grafik tersebut terlihat bahwa dengan adanya sinar UV maka nilai degradasi akan semakin maksimal. Menurut Gunlazuardi (2001) h^+ pada permukaan TiO_2 merupakan spesi oksidator kuat, karenanya akan mengoksidasi spesi kimia lainnya yang mempunyai potensial redoks lebih kecil, termasuk dalam hal ini molekul air dan/atau gugus hidroksil yang akan menghasilkan radikal hidroksil.

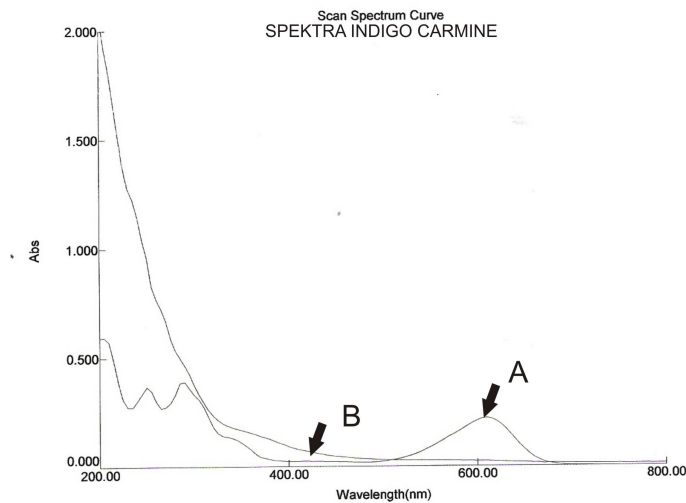
Mekanisme fotokatalis semikonduktor TiO_2 dengan adanya bantuan sinar UV dapat dijelaskan sebagai berikut. Apabila TiO_2 dikenai cahaya dengan energi foton ($h\nu$) yang sama atau lebih besar daripada energi celah pita maka sebuah elektron akan dipromosikan dari pita valensi ke pita konduksi yang mengakibatkan lubang (*hole*) pada pita valensi. Karena kehilangan elektron maka pita ini memiliki muatan positif (h_{vb}^+) dan pita konduksi bermuatan negatif karena mendapatkan tambahan elektron (e_{cb}^-). Reaksinya menurut El-amin (2007) sebagai berikut



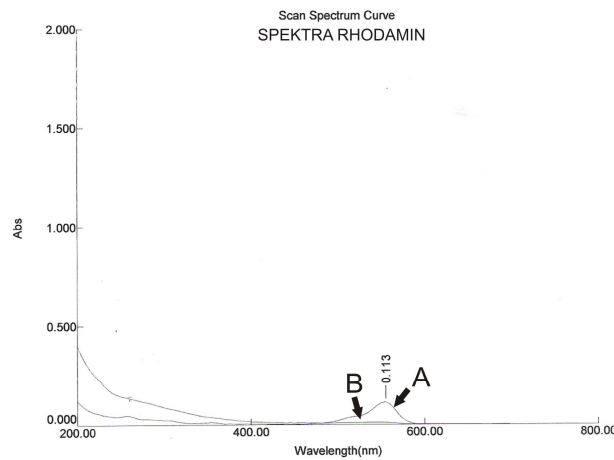
Lubang bermuatan positif pada pita valensi h_{vb}^+ dan elektron pada pita konduksi e_{cb}^- akan dapat berekombinasi. Jika h_{vb}^+ bereaksi dengan suatu donor elektron maka akan terjadi reaksi oksidasi sedangkan apabila e_{cb}^- bereaksi dengan suatu akseptor elektron maka akan terjadi reaksi reduksi. Selanjutnya hole (h_{vb}^+) akan bereaksi dengan hidroksida logam yaitu titanium dioksida membentuk radikal hidroksida logam yang merupakan oksidator kuat yang akan mengoksidasi zat warna. Untuk elektron yang berada pada permukaan semikonduktor akan terjebak dalam hidroksida logam dan dapat bereaksi dengan penangkapan elektron yang ada dalam larutan misalnya H_2O atau O_2 , membentuk radikal hidroksil ($\cdot OH$) maupun superoksida ($\cdot O_2$) yang akan mengoksidasi zat warna dalam larutan. Radikal-radikal ini akan terus menerus terbentuk selama TiO_2 yang

terdapat dalam lempung terpillar TiO_2 disinari oleh sinar UV dan akan menyerang zat warna sehingga zat warna tersebut akan terdegradasi. Menurut Wijaya dkk (2006) dengan bertambahnya radiasi sinar UV maka foton yang mengenai TiO_2 akan semakin banyak sehingga zat warna yang terdegradasi akan semakin banyak pula.

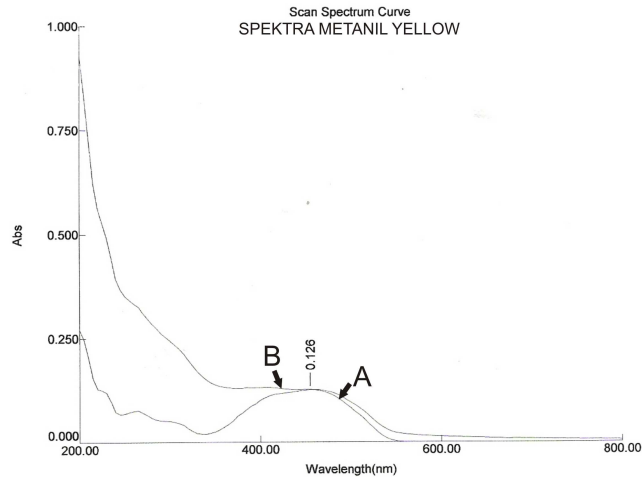
Dalam penelitian ini katalis lempung terpillar TiO_2 dengan bantuan sinar UV dari lampu juga akan menghasilkan radikal hidroksil yang akan bertindak sebagai agen pengoksidasi kuat, yang mampu mendegradasi zat warna. Bukti degradasi zat warna dapat dilihat dari spektra Spektrofotometer UV-Vis pada gambar 4.3 ,4.4 dan 4.5



Gambar 4.3: Spektra (A) *Indigo Carmine* awal dan (B) Produk fotokatalisis *Indigo Carmine*



Gambar 4.4: Spektra (A) *Rhodamin* awal dan (B) Produk fotokatalisis *Rhodamin*



Gambar 4.4: Spektra (A) *Metanil Yellow* awal dan (B) Produk fotokatalisis *Metanil Yellow*

Setiap zat warna mempunyai serapan warna pada daerah panjang gelombang yang berbeda-beda. Pada *scan UV* seperti ditunjukkan pada spektra diatas terlihat bahwa *indigo carmine* mempunyai serapan warna yang paling besar yaitu pada panjang gelombang 610 nm. Sedangkan *Rhodamin* dan *Metanil Yellow* masing-masing mempunyai panjang gelombang 555 nm dan 455 nm. Dari perbandingan grafik terlihat bahwa spektra sebelum dan setelah proses fotodegradasi mengalami perubahan yang sangat signifikan. *Indigo carmine* yang mempunyai serapan awal pada kisaran panjang gelombang 610 nm setelah didegradasi tidak mempunyai serapan yang spesifik dan mempunyai nilai absorbansi yang semakin menurun. Hal ini diperkuat oleh serapan pada panjang gelombang pada daerah dibawah serapan warna tersebut dimana serapan senyawa tersebut juga menjadi tidak ada. Pada pengukuran persentase degradasi didapatkan persentase degradasi senyawa *indigo carmine* sebesar 90,50%. Pada spektra zat warna *Rhodamin* perubahan spektra juga sangat signifikan yang menunjukkan bahwa zat warna tersebut telah terdegradasi. Perhitungan persentase degradasi menunjukkan nilai yang lebih besar yaitu sebesar 95,58%. Hal yang berkebalikan dapat dilihat dari spektra *metanil yellow* dimana pada spektra ini tidak mengalami perubahan yang signifikan. Hal ini sebenarnya dapat dilihat dari pengamatan visual dimana perubahan warna yang terjadi tidak signifikan (Foto disajikan dalam lampiran D). Persentase degradasi *metanil yellow* menunjukkan nilai yang paling kecil yaitu sebesar 31,75%. Hal ini sesuai dengan penelitian Pambudi (2008) yang menyatakan katalis TiO_2 kurang signifikan dalam mendegradasi *Metanil Yellow*.

Kemampuan degradasi zat warna dipengaruhi oleh beberapa hal. Salah satu diantaranya disebabkan oleh struktur yang menyusun dari zat warna tersebut. Adanya warna disebabkan karena adanya gugus kromofor dan auksorom sebagai

pengikat warna warna dengan serat. Zat warna *Indigo carmine* dan *metanil yellow* mempunyai struktur memanjang sedangkan zat warna *rhodamin* cenderung merapat. Hal ini dimungkinkan akan mempengaruhi mudah tidaknya zat warna ini masuk dalam pori lempung terpillar TiO_2 dan kemudian akan bereaksi dengan radikal $\cdot\text{OH}$ dan menyebabkan warna terdegradasi. Molekul zat warna yang merapat cenderung mempunyai ukuran yang lebih kecil sehingga akan mudah masuk kedalam pori-pori dari lempung terpillar TiO_2 dan akhirnya akan lebih banyak yang terdegradasi. Sedangkan *Indigo carmine* dan *metanil yellow* mempunyai ikatan yang memanjang dan mempunyai molekul yang besar pula sehingga lebih sukar masuk kedalam pori lempung terpillar TiO_2 sehingga tingkat degradasinya lebih kecil. Zat warna *metanil yellow* mempunyai tingkat degradasi yang paling kecil. Gugus azo ($\text{N}=\text{N}$) pada zat warna *metanil yellow* akan mudah putus dikarenakan gugus benzen yang mengapitnya merupakan gugus penarik elektron yang baik. Gugus N mempunyai pasangan elektron bebas sehingga akan mampu menarik molekul air. Zat warna *metanil yellow* mempunyai gugus yang kemungkinan dapat mengikat molekul air yang paling banyak, yaitu pada gugus azo pada bagian tengah dan pada gugus N-H. Karena mengikat banyak molekul air ini maka zat warna *metanil yellow* akan lebih sulit masuk kedalam pori-pori lempung dan akan lebih sulit terdegradasi semua. Disamping itu zat warna *metanil yellow* dan *indigo carmine* mempunyai gugus aoksokrom berupa SO_3^- yang bermuatan negatif cenderung mempunyai ukuran yang lebih besar sehingga molekul zat warna akan lebih sukar masuk dalam pori-pori lempung yang kemudian akan mempersulit degradasi.

Pada penelitian ini digunakan zat warna dengan panjang gelombang yang berbeda-beda untuk mengetahui panjang gelombang yang paling maksimal sehingga dapat diketahui panjang gelombang yang paling efektif. Dari hasil diatas didapatkan bahwa dengan panjang gelombang *metanil yellow* (455 nm) memberikan persentase degradasi yang kecil dan disimpulkan bahwa kerja fotokatalis TiO_2 kurang maksimal pada panjang gelombang tersebut. Semakin besar panjang gelombang maka nilai persentase semakin meningkat ditunjukkan dengan nilai degradasi *Rhodamin* (555 nm) kemudian sedikit berkurang lagi seiring dengan meningkatnya panjang gelombang yang ditunjukkan pada panjang gelombang *Indigo Carmine* (610 nm). Pada penelitian ini didapatkan nilai degradasi yang paling optimal pada zat warna *Rhodamin*.

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa:

1. Lempung terpillar TiO_2 dapat disintesis melalui interkalasi TEOT-dodesilamin di daerah antarlapis lempung alam Pontianak dan kalsinasi pada temperatur 600°C
2. Lempung terpillar TiO_2 yang dihasilkan memiliki *basal spacing* sebesar $52,54 \text{ \AA}$.
3. Penggunaan surfaktan dodesilamin memperbesar *basal spacing* yang dihasilkan.
4. Kemampuan fotokatalisis degradasi zat warna *indigo carmine* sebesar 90,50% , *metanil yellow* sebesar 31,75%. dan *rhodamin* sebesar 95,58%

5. Daftar Pustaka

- Benedix, R., Dehn, F., Quass, J., and Orgass, M., 2000, *Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Create Self Cleaning Building Material*, HTWK Leipzig, p. 157-168
- Bowles, J.E., and Halnim, J. K., 1991, *Sifat-sifat Fisis dan Geoteknis Tanah*, edisi kedua, Erlangga, Jakarta, p. 25-237.
- Blake, D., Ching, M., Huang, Z., Wolfrum, E. J., and Huang, J., 1999, Application of The Photocatalytic Chemistry of Titanium Dioxide to Disinfection and The Killing of The Cancer Cells, *Separation of Purification Methods*, Volume 28(1), p. 1-50
- Choy, J. H., Park, J. H., and Yoon, J. B., 1998, Highly porous pillared clay with Multistacked SiO₂/TiO₂ Nanosols, *Bull Korean Chem Sci*, Vol 19, No.11, p 1185-1188
- Ding, Z., Zhu, H. Y., Lu, G. Q., and Greenfield, 1999, Photocatalytic Properties of Titania Pillared Clays by Different Drying Methods, *J. Colloid and Interface Sci.*, 209, p. 193-199.
- El-Amin, A. A., Rashed, M. N., 2007, Photocatalytic Degradation of Methyl Orange in Aqueous Under Different Solar Irradiation Sources, *Journal of Physical Sciences* Vol. 2 (3), p. 073-081
- Fujisima, A., Hishimoto, K., and Watanabe T, 1999. *TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications*, BKC. Inc., Tokyo, Japan, p. 66-74
- Gunlazuardi, J., 2001, *Fotokatalisis pada Permukaan TiO₂: Aspek Fundamental dan Aplikasinya*, Seminar Nasional Kimia Fisika II, Kimia, F.MIPA, Universitas Indonesia.
- Isminingsih, L. D., dan Rashid., 1973, *Pengantar Kimia Zat Warna*, Institut Teknologi Tekstil, Bandung. Hal. 76-79
- Kusumawardani, R., 2008, *Pengaruh Surfaktan Dodesilamin pada Sintesis Lempung Terpillar SiO₂/TiO₂ serta Aplikasinya sebagai Fotokatalis Degradasi Rhodamin*, Skripsi, Jurusan Kimia FMIPA Undip, Semarang
- Kwon, O. Y. S., Hak-Sik, C., and Sang, W., 2000, Preparation of Porous Silica Pillared Layered Phase: Simultaneous Intercalation of amine-Tetraethylorthosilicate into the H⁺-Magadiite and Intragallery Amine-Catalyzed Hydrolysis of Tetraethylorthosilicate, *Chem Matter*, 12, p. 1273-1278.
- Purnomo, S., 2005, *Sintesis dan Karakterisasi Lempung Terpillar TiO₂*, Skripsi, Jurusan Kimia, FMIPA Undip,
- Suzuki, E., Kusano, S., Hatayama, H., Okamoto, M., and Ono, Y., 1997, Synthesis of Titanium Tetraalkoxides from hydrous Titanium Dioxide and Dialkyl Carbonates, *Chem Matter*, 7(10), p. 2049-2051
- Sterte, J., 1986, Synthesis and Propertipes of Titanium Oxide Cross-Linked Montmorillonit, *Clays and Clay Miner.*, 34, 6, p. 658-664
- Subramani, A.K., Byrappa, K., Ananda, S., Ray, K.M.L., Ranganathaiah, C., and Yoshimura, M., 2007, Photocatalytic Degradation of Indigo Carmine Dye Using TiO₂ Impregnated Activated Carbon, *Bull.Mater.Sci*, vol.31, Indian Academy of Sciences, p 37-41.

- Sugunan, S., and Binitha, N.N., 2006. Preparation, Characterization and catalytic activity of Titania pillared Monmorillonite clays, *Microporous and mesoporous materials* 93 (2006), p. 82-89
- Tan, K.H., 1991, *Dasar-Dasar Kimia Tanah*, a.b. Goenadi, D.H., Gadjah Mada University Press, Yogyakarta, 45 – 165.
- Vansant, E.F., and Cool, P., 1997, Pillared Clay: Preparation, Characterization and Application, *Chem Matter*, p. 265-286.
- Wijaya, K., Sugiharto, E., Fatimah, I., Sudiono, S., dan Kurniaysih, D., 2006, *Utilisasi TiO₂-Zeolit dan Sinar UV untuk Fotodegradasi Zat Warna Congo red*, Berkala MIPA 16(3), p. 27-35