



Modifikasi Zeolit Alam Menggunakan TiO_2 sebagai Fotokatalis Zat Pewarna Indigo Carmine

Sofian Ansori^a, Sriatun^{a*}, Pardoyo^a

^a Inorganic Chemistry Laboratory, Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang

* Corresponding author: sriatun@live.undip.ac.id

Article Info

Keywords:
Zeolite, Zeolite- TiO_2 , indigo carmine degradation

Kata Kunci:
Zeolit, Zeolit- TiO_2 , degradasi indigo carmine

Abstract

Natural zeolite modification using TiO_2 as a photocatalyst of indigo carmine dye has been performed. The purpose of this study was to modify the surface of natural zeolite with TiO_2 and use it as a photocatalyst, determine the optimum pH for degradation of indigo carmine dye compound, and to know the effect of indigo carmine degradation time. Natural zeolite was activated and then made into zeolite-H. Zeolite-H was then reacted with TiCl_4 followed by calcination at 450°C to form zeolite- TiO_2 . These zeolites were further used to degrade indigo carmine with time variation and pH of the solution. The XRD results showed that TiO_2 formed on zeolite indicated by a value of 2θ 17.42° ; 24.99° ; and 29.96° . FTIR results showed a wave number at 316.3 cm^{-1} indicating the presence of TiO_2 on the surface of the zeolite. Indigo carmine degradation results showed that the longer the degradation time of more indigo carmine is degraded by zeolite- TiO_2 and the more acidic pH indigo carmine the greater the degradation.

Abstrak

Modifikasi zeolit alam menggunakan TiO_2 sebagai fotokatalis zat pewarna indigo carmine telah dilakukan. Tujuan penelitian ini untuk memodifikasi permukaan zeolit alam dengan TiO_2 dan menggunakannya sebagai fotokatalis, menentukan pH optimum untuk degradasi senyawa pewarna indigo carmine, dan mengetahui pengaruh waktu degradasi indigo carmine. Zeolit alam diaktifasi dan kemudian dibuat menjadi zeolit-H. Zeolit-H kemudian direaksikan dengan TiCl_4 dilanjutkan dengan kalsinasi pada suhu 450°C sehingga terbentuk zeolit- TiO_2 . Zeolit- TiO_2 ini selanjutnya digunakan untuk mendegradasi indigo carmine dengan variasi waktu dan pH larutan. Hasil XRD menunjukkan bahwa terbentuk TiO_2 pada zeolit yang ditunjukkan dengan nilai 2θ $17,42^\circ$; $24,99^\circ$; dan $29,96^\circ$. Hasil FTIR menunjukkan adanya bilangan gelombang pada $316,3\text{ cm}^{-1}$ yang mengindikasikan adanya TiO_2 pada permukaan zeolit. Hasil degradasi indigo carmine menunjukkan bahwa semakin lama waktu degradasi semakin banyak indigo carmine yang terdegradasi oleh zeolit- TiO_2 dan semakin asam pH indigo carmine semakin besar degradasinya.

1. Pendahuluan

Pemanfaatan Zeolit sangat luas sebagai adsorben, penukar ion, dan katalis. zeolit alam perlu dimodifikasi sedemikian rupa sehingga memiliki sifat yang menguntungkan. Peningkatan kereaktifan dari zeolit alam yaitu dengan cara memodifikasi pada permukaan zeolit alam. Cara untuk memodifikasi permukaan zeolit

alam antara lain menginteraksikannya dengan titanium oksida (TiO_2) [1].

TiO_2 adalah persenyawaan yang dapat digunakan dalam banyak hal, antara lain sebagai bahan semi konduktor untuk degradasi polutan sebagai fotokatalis. Aktivitas fotokatalis TiO_2 dapat ditingkatkan melalui pengembangan pada material pendukung. Salah satu yang

dapat digunakan untuk kepentingan tersebut adalah zeolit alam. Zeolit memiliki fungsi salah satunya yaitu sebagai adsorben dan TiO_2 sebagai fotokatalis. Zeolit- TiO_2 akan digunakan sebagai adsorben zat pewarna *indigo carmine* [2-4].

Indigo carmine adalah zat pewarna yang dapat memberikan warna biru pada celana jeans. Diluar aplikasinya indigo charmine merupakan zat pewarna yang berbahaya apabila mencemari lingkungan [5]. *Indigo carmine* bersifat iritasi kulit dan mata. Masalah ini yang menyebabkan perlunya penanganan terhadap indigo charmin menggunakan adsorben berupa zeolit alam yang telah dimodifikasi menggunakan TiO_2 sebagai katalis fotodegradasi [6].

2. Metode Penelitian

Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan adalah peralatan gelas, timbangan digital, Ayakan -60/+100 mesh, stirer, oven, Furnace, Kertas saring Watchmen 42, FTIR, X-Ray Difrraction, dan Spektrofotometer UV-Vis. Zeolit alam Bayat, HF 1% , NH_4Cl 2M (p.a, Merck), TiCl_4 (p.a, Merck), Indigo carmine (p.a, Merck), Akuabides, Asam Klorida (p.a, Merck), NaOH (p.a, Merck), dan Akuades.

Prosedur Penelitian

Aktifasi Zeolit: Zeolit alam yang berasal dari Bayat berukuran 100 mesh dibersihkan menggunakan akuades, didekantasi dan disaring. Kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 120°C selama 6 jam. 20 gram Zeolit direaksikan dengan HF 1% dengan pengocokan selama 30 menit. Zeolit dicuci dengan akuades hingga pH filtrat netral. Zeolit kemudian dipanaskan dalam oven pada suhu 120°C selama 4 jam. Zeolit yang telah kering, direndam dalam NH_4Cl 2M selama 4 jam, dilanjutkan pencucian dengan akuades sampai pH filtrat netral. Kemudian dikeringkan pada suhu 300°C selama 4 jam.

Modifikasi Zeolit dengan TiO_2 : zeolit alam dalam bentuk H (Z-H) dicampur dengan 30 mL air dengan proses pengadukan, setelah itu 5 mL TiCl_4 ditambahkan tetes demi tetes. Setelah beberapa menit pengadukan, 30 mL air s ditambahkan tetes pertetes. Dilakukan pencucian dan dikeringkan pada suhu 60°C selama 2 jam. Kemudian dilakukan kalsinasi pada suhu 450°C Selama 5 jam. Dikarakterisasi menggunakan X-RD dan FTIR.

Uji Adsorpsi dan Degradasi Indigo Carmine: Larutan indigo charmine sebelumnya dibuat dengan konsentrasi 25 ppm. Kemudian diatur pH-nya sampai 5,7,9,10,11, dan 12. 0,5 gram Zeolite- TiO_2 kemudian dilarutkan dalam 50 mL larutan pewarna dengan variasi pH. Kemudian dilakukan penyinaran oleh sinar uv dengan variasi waktu (15, 30, 45, dan 60 menit) dan diukur perubahan yang terjadi menggunakan spektrofotometer uv-vis.

3. Hasil dan Pembahasan

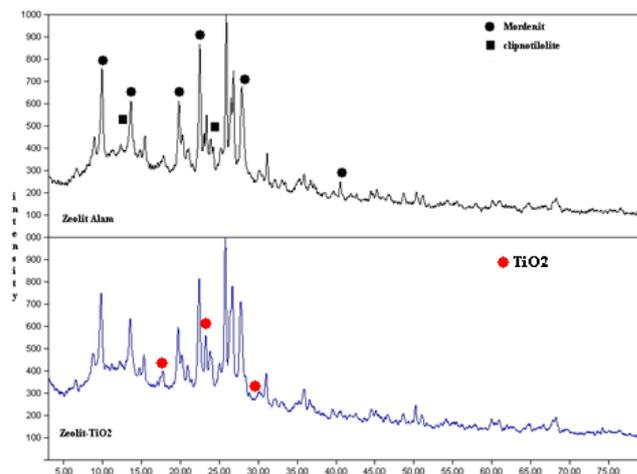
Modifikasi zeolit dengan TiO_2 sebagai fotokatalis zat warna indigo carmine dimulai dengan proses aktivasi. Aktivasi ini bertujuan agar zeolit alam yang berasal dari bayat bebas dari pengotor dan menjadi lebih aktif dengan

cara merubahnya menjadi zeolit-H dengan menggunakan NH_4Cl .

Zeolit yang telah diaktifasi dan dibentuk menjadi zeolit-H kemudian direaksikan dengan TiCl_4 . TiCl_4 digunakan sebagai bahan pembentuk TiO_2 . Dengan proses kalsinasi pada suhu 450°C untuk menghasilkan zeolit- TiO_2 .

Karakterisasi XRD

Tahap analisis Zeolit- TiO_2 menggunakan XRD. Analisis XRD digunakan untuk menentukan struktur kristal dan kristalinitas.

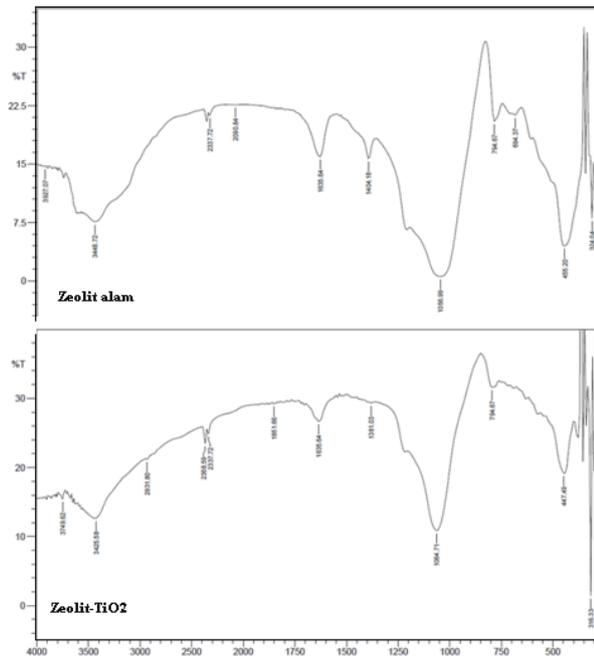


Gambar 1. Difraktogram XRD Zeolit Alam dan Zeolit- TiO_2

Hasil difraktogram dari zeolit aktif dan zeolit- TiO_2 , dilihat dari nilai 2θ tidak terdapat perbedaan yang signifikan, hal tersebut menunjukkan bahwa zeolit alam memiliki kestabilan yang tinggi setelah diaktivasi maupun dimodifikasi dengan TiO_2 . Hasil difraktogram kemudian dicocokkan dengan data yang ada pada *Joint Committee on Powder Diffraction Standar* (JCPDS). Keberadaan TiO_2 pada zeolit telah sesuai dengan data TiO_2 pada JCPDS. Dimana setiap puncak pada 2θ telah memberikan hasil yang sama atau berdekatan yaitu pada nilai 2θ 17,42; 24,99; dan 29,96.

Karakterisasi FTIR

Metode yang cukup penting untuk mengkarakterisasi struktur kerangka zeolit dan mengetahui pengaruh keberadaan TiO_2 adalah dengan analisis spektra inframerah khususnya tipe *Fourier Transformation-Infra Red* (FTIR).



Gambar 2. Spektra Infra Merah Zeolit aktivasi dan Zeolit-TiO₂

Spektra yang dihasilkan oleh zeolit-TiO₂ memiliki kesamaan pola dengan zeolit alam teraktivasi. Hal ini menunjukkan bahwa TiO₂ yang direaksikan pada zeolit tidak mengubah struktur asli dari zeolitnya. Data serapan IR ditunjukkan oleh

Tabel 1: Data Interpretasi Bilangan Gelombang Infra Merah

Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)			Intepretasi
ZA	ZA-TiO ₂	Referensi	
-	316,33	300-340	TiO ₂
324,04	-	420 - 300	Pore opening
455,20	447,49	500 - 420	Vibrasi tekuk T-O SiO ₄ /AlO
694,37	794,67	820 - 650	Vibrasi ulur simetri
794,67	-	-	OSi-O-AlO
1056,99	1064,71	1250 - 950	Vibrasi ulur asimetri ←OSi→←O ←OAl→←O
1635,64	1635,64	1645 - 1650	Vibrasi tekuk Si-OH
3448,72	3425,58	3200 - 3600	Ikatan ulur O-H

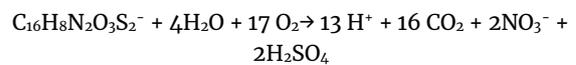
Pada ZA-TiO₂ berada pada 316,3 cm⁻¹ ini menunjukkan adanya sejumlah TiO₂ pada permukaan zeolit. Peak yang dihasilkan oleh TiO₂ ini memiliki intensitas yang sangat besar dan kurva yang dihasilkan sangat runcing.

Fotodegradasi Indigo Carmine Menggunakan Zeolit-TiO₂

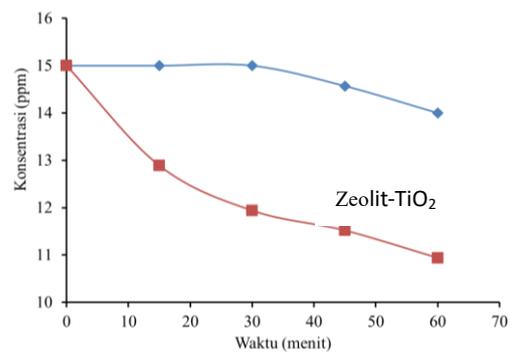
Komponen utama dalam fotodegradasi suatu reaksi berupa sumber cahaya (foton), senyawa target, oksigen, dan fotokatalis. Pada penelitian yang dilakukan sumber cahaya yang digunakan berasal dari lampu sinar UV. Lampu sinar UV yang digunakan berada pada kisaran 200-280 nm. Panjang gelombang yang digunakan untuk mengetahui besarnya serapan (absorban) indigo carmine yaitu pada 615 nm. Panjang gelombang tersebut

merupakan panjang gelombang maksimum, pada panjang gelombang tersebut indigo carmine memberikan serapan yang paling besar.

Proses oksidasi ini dipengaruhi oleh cahaya UV. Oksidasi tersebut diawali dengan pembentukan hole pada permukaan TiO₂. Hole terbentuk karena eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi. Adanya eksitasi elektron ini menyebabkan timbulnya hole yang dapat berinteraksi dengan pelarut (air) membentuk radikal •OH. Radikal bersifat aktif dan dapat berlanjut untuk menguraikan senyawa organik zat warna contohnya indigo carmin. Radikal •OH mempunyai potensial sebesar 2,8 V, dan kebanyakan zat organik mempunyai potensial redoks yang lebih kecil dari potensial tersebut, sehingga dapat terdegradasi oleh radikal •OH [7]. Dari penguraian tersebut indigo carmine kemudian diuraikan menjadi senyawa yang lebih sederhana. Adapun reaksi yang terjadi sebagai berikut :

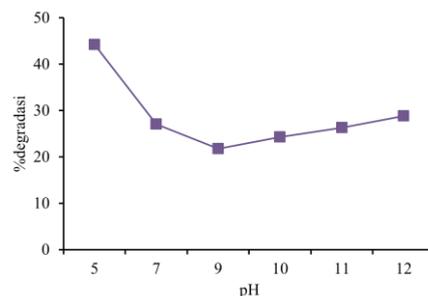


Hasil Pengaruh indigo carmine oleh zeolit-TiO₂ pada variasi waktu dengan dapat dilihat pada gambar 3.



Gambar 3. Pengaruh Variasi waktu terhadap degradasi indigo carmine oleh Zeolit-TiO₂

Pada indigo carmine yang dijerap oleh zeolit saja, hanya memberikan penurunan sebesar 1 ppm selama 60 menit. Sedangkan pada zeolit-TiO₂ mampu mendegradasi sebesar 4,1 ppm. Proses degradasi ini dikarenakan semakin bertambahnya waktu yang sebanding dengan bertambah pula radiasi sinar UV maka foton akan mengenai zeolit-TiO₂ akan semakin banyak sehingga indigo carmine yang terdegradasi akan semakin banyak. Hasil Pengaruh indigo carmine oleh zeolit-TiO₂ pada variasi pH dengan dapat dilihat pada gambar 4.



Gambar 4. Pengaruh pH pada degradasi indigo carmine oleh zeolit-TiO₂

Senyawa akhir dari degradasi yang dilakukan pada zat warna *indigo carmine* ini diharapkan berupa H₂O dan CO₂. Semakin meningkatnya pH mengindikasikan bahwa berkurangnya oksidasi senyawa-senyawa bersifat asam hasil penguraian zat warna *indigo carmine*. Pada kondisi asam keberadaan –OH, relatif sedikit dibandingkan pada kondisi basa. Keberadaan gugus SO₃⁻ pada *indigo carmine* menyebabkan senyawa ini lebih menyukai pada kondisi asam. Gugus –OH pada kondisi basa akan menurunkan keberadaan •OH (radikal) yang didapatkan dari hasil degradasi zat warna oleh fotokatalis TiO₂, sehingga pada kondisi asam penurunan konsentrasi lebih besar dibandingkan pada pH basa (9,10,11, dan 12).

4. Kesimpulan

Zeolit alam jenis mordenit yang berasal dari Bayat dapat dimodifikasi sebagai adsorben untuk fotokatalis TiO₂. Semakin lama waktu degradasi semakin banyak *indigo carmine* yang terdegradasi zeolit yang dimodifikasi TiO₂, dibandingkan dengan zeolit alam. Kemampuan zeolit-TiO₂ untuk mendegradasi zat warna *indigo carmine* berada pada kondisi asam yaitu pada pH 5 sebesar 44,24%.

5. Daftar Pustaka

- [1] Chun Hu, Xuexiang Hu, Liusuo Wang, Jiuhui Qu, Aimin Wang, Visible-light-induced photocatalytic degradation of azodyes in aqueous AgI/TiO₂ dispersion, *Environmental science & technology*, 40, 24, (2006) 7903-7907 <http://dx.doi.org/10.1021/es061599r>
- [2] M Zendehtdel, Z Kalateh, H Alikhani, Efficiency evaluation of NaY zeolite and TiO₂/NaY zeolite in removal of methylene blue dye from aqueous solutions, *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 8, 3, (2011) 265
- [3] C Ratiu, C Orha, P Sfirloaga, C Lazau, F Manea, A Pacala, I Vlaicu, G Burtica, I Grozescu, Enhancement of Natural Organic Matter Removal from Surface Water Using TiO₂-Modified Zeolite, *Chem. Bull. "POLITEHNICA" Univ. (Timis oara)*, 53, 67, (2008) 171-174
- [4] Siti Fatimah, Abdul Haris, Pengaruh Dopan Zink Oksida pada TiO₂ terhadap Penurunan Kadar Limbah Fenol dan Cr (VI) secara Simultan dengan Metode Fotokatalisis, *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 17, 3, (2014) 86-89
- [5] Titik Darmawanti, Suhartana Suhartana, Didik Setiyo Widodo, Pengolahan Limbah Cair Industri Batik dengan Metoda Elektrokoagulasi Menggunakan Besi Bekas Sebagai Elektroda, *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 13, 1, (2010) 18-24
- [6] N. Barka, A. Assabbane, A. Nounah, Y. Aît Ichou, Photocatalytic degradation of indigo carmine in aqueous solution by TiO₂-coated non-woven fibres, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 3, (2008) 1054-1059 <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.080>
- [7] Jarnuzi Gunlazuardi, Fotokatalisis pada Permukaan TiO₂: Aspek Fundamental dan Aplikasinya, Seminar Nasional Kimia Fisika II, (2001).