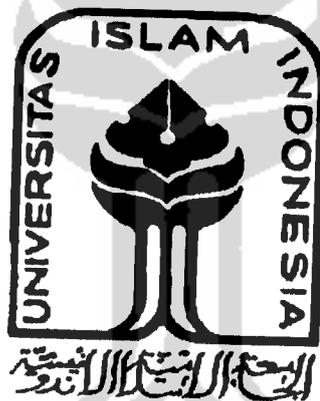


**FOTODEGRADASI ZAT WARNA METHYL RED  
DENGAN FOTOKATALIS TiO<sub>2</sub>-MONTMORILLONIT**

**SKRIPSI**

**Diajukan untuk memenuhi salah satu syarat mencapai  
gelar Sarjana Sains (S.Si) Program Studi Ilmu Kimia  
pada Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Universitas Islam Indonesia  
Jogjakarta**



Disusun oleh :

**Lina Mei Riana  
00 612 076**

**JURUSAN ILMU KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS ISLAM INDONESIA  
JOGJAKARTA  
2005**

**FOTODEGRADASI ZAT WARNA METHYL RED  
DENGAN FOTOKATALIS TiO<sub>2</sub> – MONTMORILLONIT**

Oleh:

**LINA MEI RIANA  
No. MHS : 00612076**

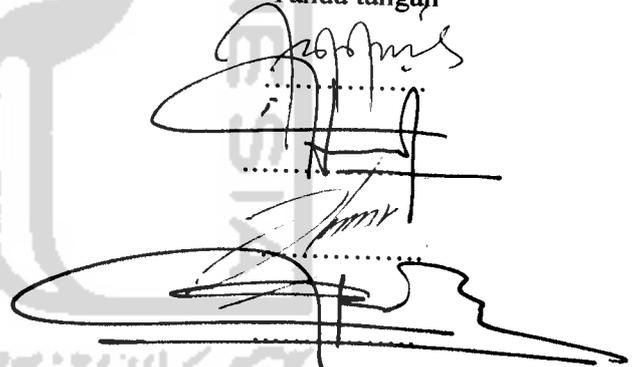
Telah dipertahankan dihadapan Panitia Penguji Skripsi  
Jurusan Ilmu Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Universitas Islam Indonesia

Tanggal: 26 APRIL 2005...

Dewan Penguji

1. Is Fatimah, M.Si
2. Tatang Shabur Julianto, S.Si
3. Dr. Rer. Nat. Karna Wijaya, M. Eng
4. Drs. Allwar, M.Sc

Tanda tangan



Mengetahui,

Dekan Fakultas dan Ilmu Pengetahuan Alam

Universitas Islam Indonesia  
  
Jaka Nugraha, M.Si.

## MOTTO

DAN HENDAKLAH ADA DIANTARA KAMU SEGOLONGAN ORANG YANG MENYERU KEPADA KEBAIKAN, MENYURUH KEPADA YANG MAKRUF DAN MENCEGAH DARI YANG MUNKAR. MEREKA ITULAH ORANG-ORANG YANG BERUNTUNG.

*(QS. Ali imran : 104)*

JANGANLAH TAKUT DAN RAGU UNTUK MERUBAH DIRI MENJADI LEBIH BAIK LAGI

*(Lina M.R.)*

ORANG YANG MENDAPAT KEBERUNTUNGAN YANG BESAR DI DUNIA INI BUKANLAH YANG DIBERI DUNIA ( HARTA, GELAR, PANGKAT, JABATAN), MELAINKAN ORANG YANG DIBUKAKAN HATINYA SEHINGGA SELALU MERASA KEDEKATAN, KEAGUNGAN, DAN KEMAHABESARAN ALLAH.

*(KH. Abdullah Gimnastiar)*

## HALAMAN PERSEMBAHAN

Kupersembahkan karya ini teruntuk:

**BAPAK & IBU** yang telah menyayangiku dengan tulus dan senantiasa mendoakanku, **KAKAK** serta **ADIK'KU** tercinta.. juga buat **MAMA & PAPA** yang selalu memberi petuah-petuah yang sangat berguna bagiku dan perhatian yang begitu besar kepadaku. Buat dek **YUDHO** makasih atas pengertiannya.

Buat mas **"YOYOK"** ku yang selalu menemaniku dalam suka dan duka, kamu sangat berarti buatku.

Buat temen-temen kos baruku, **WATIE (SOY)** , **ADE, MILLA, WINNIE** , **MUMUN, IZZA, META, SANDRA & MBA' RANIE**..thanks atas kebersamaannya, tanpa kalian kos-kosan pasti sepi. Jangan lupain aku ya.....

Buat **FITRI, FAESAL, HANDI, ANTON, HASYIM** yang pendadaran bareng ma aku, dan semua **ANAK KIMIA 2000** sukses selalu ya...

Buat **MAS JAMAL**..thanks atas diskusinya & ilmu-ilmu yang telah diberikan kepadaku. Semoga rumah impiannya cepet jadi.

Buat **IFVA** anak **UGM** makasih banget ya dah bantuin aku. Klo ga ada kamu mungkin aku belum bisa menyelesaikan skripsiku. Kamu baik banget deh, semoga kebaikan kamu akan mendapatkan balasan yang setimpal, amiin... Juga buat **ESTI & IRA** yang udah penelitian bareng. Yang belum disebutin sori banget ya..abis ga cukup sih.

**ALHAMDULILLAAH...akhirnya selesai juga**

## KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT, atas segala rahmat dan hidayah-Nya sehingga penyusunan skripsi yang berjudul **“Fotodegradasi Zat Warna *Methyl Red* Dengan Fotokatalis  $TiO_2$ -Montmorillonit”** dapat terselesaikan dengan segala kelebihan dan keterbatasannya. Skripsi ini disusun untuk memenuhi sebagian persyaratan mencapai derajat Sarjana Sains (S.Si.) di Fakultas MIPA, Universitas Islam Indonesia, Yogyakarta.

Penulis menyadari sepenuhnya bahwa selama penelitian, penulisan, hingga terwujudnya skripsi ini, banyak mendapat bantuan dari berbagai pihak. Pada kesempatan kali ini, penulis mengucapkan terima kasih yang tulus kepada:

1. Bapak Dr. rer. Nat. Karna Wijaya, M.Eng., selaku pembimbing utama yang telah memberikan perhatian, bimbingan serta dorongan yang sangat besar hingga penulis dapat menyelesaikan skripsi ini.
2. Bapak Drs. Allwar, M.Sc., selaku pembimbing kedua, yang telah dengan sabar dan kelapangan hati memberikan bimbingan dan sarannya dalam memperbaiki dan menyempurnakan skripsi ini.
3. Bapak Jaka Nugraha, M.Si., selaku Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Islam Indonesia.
4. Bapak Rudy Syahputra, M.Si., selaku ketua jurusan Ilmu Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Islam Indonesia.

5. Orang tua, Kakak, Adik serta “Mas Yoyok” yang telah memberikan semangat, kasih tulus, dan rela berkorban demi penulis.
6. Teman-teman angkatan 2000 yang telah memberikan masukan dan bantuan baik moril maupun material.

Semoga segala kebaikan yang telah diberikan kepada penulis mendapat pahala dari Allah SWT. Penulis menyadari skripsi ini masih jauh dari sempurna, oleh karena itu penulis sangat mengharapkan saran serta kritikan yang membangun. Penulis juga berharap semoga hasil penelitian ini dapat memberikan manfaat dan kontribusi bagi kita semua,amiin.

Yogyakarta, November 2005

Penulis

### BAB III LANDASAN TEORI

3.1 Lempung Montmorillonit.....	11
3.2 Interkalasi Pada Montmorillonit.....	14
3.3 Konsep Pilarisasi.....	14
3.4 Titanium Dioksida.....	16
3.5 Semikonduktor Fotokatalis.....	18
3.6 <i>Methyl Red</i> .....	20
3.7 Karakteristik Terhadap Montmorillonit Terpillar.....	23
3.7.1 Analisis dengan metode XRD (Difraksi Sinar-X).....	23
3.7.2 Analisis dengan metode BET.....	25
3.7.3 Penggunaan metode analisis pengaktifan neutron (APN) pada analisis lempung.....	26
3.7.4 Analisis menggunakan Spektrofotometri UV-Vis.....	27
3.8 Hipotesis.....	29

### BAB IV METODOLOGI PENELITIAN

4.1 Bahan dan Alat.....	31
4.2 Prosedur Penelitian.....	31
4.2.1 Preparasi Montmorillonit Alam.....	31
4.2.2 Sintesis TiO <sub>2</sub> -montmorillonit.....	32
4.2.3 Fotodegradasi <i>methyl red</i> menggunakan TiO <sub>2</sub> -montmorillonit sebagai fotokatalis.....	32

### BAB V HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

5.1 Preparasi Montmorillonit alam.....	34
--	----

## DAFTAR TABEL

	Halaman
Tabel 1: Perlakuan $\text{TiO}_2$ -montmorillonit pada degradasi <i>methyl red</i> .....	33
Tabel 2: Hasil pengukuran Ti dengan metode APN dari montmorillonit alam dan $\text{TiO}_2$ -montmorillonit.....	36
Tabel 3: Data luas permukaan spesifik dan volume total pori dari sampel montmorillonit alam dan $\text{TiO}_2$ -montmorillonit.....	37
Tabel 4: Hasil pengukuran konsentrasi methyl red dengan spektrofotometer UV-Vis dengan variasi waktu penyinaran <i>methyl red</i> dengan katalis montmorillonit alam dan $\text{TiO}_2$ -montmorillonit.....	40
Tabel 5: Absorbansi larutan standar <i>methyl red</i> .....	52



## DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
Lampiran 1. Data kandungan lempung bentonit dari PT. Tunas Inti Makmur Semarang.....	47
Lampiran 2. Data absorbansi dan konsentrasi <i>methyl red</i> setelah fotodegradasi dengan sinar UV dan dikatalisis menggunakan TiO <sub>2</sub> -montmorillonit serta montmorillonit alam.....	48
Lampiran 3. Grafik penentuan panjang gelombang maksimum menggunakan spektrofotometer UV-Vis.....	49
Lampiran 4. Data analisis serapan gas.....	50
Lampiran 5. Grafik standar <i>methyl red</i> .....	51



# FOTODEGRADASI ZAT WARNA *METHYL RED* DENGAN FOTOKATALIS TiO<sub>2</sub> – MONTMORILLONIT

Oleh :

**Lina Mei Riana**  
**No. MHS : 00612076**

## INTISARI

Aplikasi TiO<sub>2</sub>-montmorillonit sebagai katalis telah dilakukan untuk mendegradasi zat warna *methyl red*.

Montmorillonit terpillar TiO<sub>2</sub> disintesis dari montmorillonit alam menggunakan agen pemilar kompleks Ti. Karakterisasi terhadap montmorillonit terpillar dilakukan dengan menggunakan metode difraksi sinar-X (XRD), *gas sorption analysis* dan analisis pengaktifan neutron (APN). TiO<sub>2</sub> yang terbentuk kemudian digunakan untuk mendegradasi zat warna *methyl red*. Dimana degradasi ini dilakukan dengan menambahkan montmorillonit terpillar TiO<sub>2</sub> kedalam larutan *methyl red* kemudian disinari dengan sinar ultraviolet pada panjang gelombang 365 nm pada suhu kamar dengan variasi waktu. Analisis pengurangan *methyl red* akibat fotodegradasi dilakukan dengan spektrofotometri UV-Vis.

Hasil analisis XRD pada montmorillonit terpillar menunjukkan peningkatan *basal spacing* (d<sub>001</sub>) sebesar 11,98 Å. Hal ini menunjukkan bahwa telah terjadi pilarisasi pada montmorillonit. Analisis BET menunjukkan luas permukaan spesifik dari montmorillonit terpillar meningkat sebesar 138,41m<sup>2</sup>/g dari keadaan tidak terpillar. Volume total pori sesudah terjadi pemiliran juga menunjukkan adanya peningkatan sebesar 1,172 x 10<sup>-1</sup> mL/g. Penentuan kandungan Ti dengan menggunakan APN dalam montmorillonit, yang tertinggi adalah montmorillonit terpillar yaitu 26,87 % (b/b) yang menunjukkan bahwa pemiliran telah berhasil. Analisis dengan sinar UV menunjukkan adanya penurunan konsentrasi *methyl red* setelah disinari dengan sinar UV dan dikatalisis dengan TiO<sub>2</sub>-montmorillonit. Ini menunjukkan bahwa degradasi *methyl red* telah terjadi.

Kata Kunci : *Fotodegradasi, methyl red, TiO<sub>2</sub>-montmorillonit, sinar UV*

# BAB I PENDAHULUAN

## 1.1 Latar Belakang

Secara geologis tanah lempung merupakan suatu bahan alam dari keluarga silikat yang berbentuk kristal dengan struktur berlapis (sering pula disebut dengan struktur dua dimensional) yang mengandung paling banyak bahan anorganik, yang berisi berbagai kumpulan mineral dan bahan koloid. Tanah lempung ini sangat berlimpah di Indonesia, tetapi masih belum dimanfaatkan secara optimal. Secara morfologis, tanah lempung ini umumnya berwarna kecoklat-coklatan dan mudah untuk dibentuk dalam keadaan basah juga dapat mengeras jika dibakar dengan warna kemerah-merahan. Tanah lempung ini sangat banyak manfaatnya dalam kehidupan sehari-hari. Misalnya digunakan sebagai bahan pembuatan batu bata dan genteng. Tanah lempung ini juga dapat digunakan untuk bahan pengisi dalam industri kertas, cat dan karet, yaitu sebagai bahan penukar ion, katalis dan adsorben. Lempung sering disebut dengan material multiguna karena bidang aplikasinya yang sangat luas.

Tanah lempung dibedakan berdasarkan kandungan mineralnya menjadi montmorillonit, kaolinit, halosit, klorit dan ilit. Diantara mineral-mineral tersebut, yang paling banyak menarik perhatian adalah montmorillonit karena montmorillonit memiliki kemampuan untuk mengembang (*swelling*), dapat diinterkalasi, dan mempunyai kation-kation yang dapat dipertukarkan (*exchangeable cations*). Dengan memodifikasi montmorillonit, misalnya dengan menginterkalasi berbagai jenis agen pemilar (Corma, 1997), maka sifat-sifat kimia

fisik dari lempung montmorillonit tersebut dapat ditingkatkan. Sifat yang dicapai misalnya seperti jarak antar pilar yang seragam, tinggi pilar yang sesuai, serta rigiditas dari struktur yang terpilarkan. Montmorillonit mempunyai nama dagang bentonit.

Dengan memanfaatkan kandungan alumina silikat dalam lempung diharapkan lempung bentonit/montmorillonit tersebut dapat diolah sehingga diperoleh produk senyawa alumina silikat termodifikasi dengan sifat-sifat fisik dan kimia lebih baik dari sebelumnya. Sifat-sifat fisika tersebut meliputi *basal spacing* ( $d_{001}$ ), luas permukaan spesifik, porositas dan keasaman permukaan. Sifat-sifat fisik dan kimia tersebut merupakan syarat mutlak dalam peranannya sebagai katalis, pendukung katalis (*catalyst support*), untuk adsorben dan juga sebagai alternatif penyediaan bahan berpori dengan luas permukaan yang relatif cukup tinggi. Dengan semakin baiknya sifat-sifat fisik dan kimia yang dapat diperbaiki maka montmorillonit akan memiliki aktivitas katalitik dan adsorpsi yang semakin baik pula. Salah satu cara untuk meningkatkan sifat-sifat fisik dan kimia tersebut adalah dengan melakukan interkalasi agen pemilar kedalam antarlapis silikat lempung sehingga diperoleh senyawa lempung terpillar (*pillared clay*).

Dewasa ini telah diketahui bahwa industri tekstil telah banyak mengeluarkan limbah zat warna yang mengandung senyawa azo yang sangat membahayakan bagi kelangsungan hidup manusia terutama efek karsinogenik. Berbagai metode penanganan secara konvensional dan mutakhir telah banyak dilakukan untuk mendegradasi atau menghilangkan limbah zat warna tersebut.

Akan tetapi, metode-metode tersebut tidak cukup efektif atau hasil yang didapatkan kurang optimal. Oleh karena itu, maka digunakan metode tidak konvensional dengan menggunakan suatu bahan semikonduktor fotokatalitik untuk mengatasi permasalahan tersebut. Metode semikonduktor fotokatalitik mendapat perhatian utama karena bidang aplikasinya yang sangat luas seperti untuk meningkatkan kecepatan reaksi fotodegradasi polutan organik. Selain itu, metode ini juga mempunyai berbagai keunggulan yaitu mampu melakukan mineralisasi sempurna terhadap kebanyakan polutan organik, relatif murah dan aktivitas fotokatalitiknya mempunyai jangka waktu penggunaan lama.

Dari sekian banyak zat warna yang telah digunakan dalam industri tekstil, maka dalam penelitian ini digunakan zat warna *methyl red* yang murah dan mudah untuk didapatkan. Karena degradasi limbah zat warna sebenarnya sangat kompleks, maka dalam penelitian ini digunakan zat warna model. Jika dalam penelitian ini berhasil, maka akan dilakukan degradasi limbah zat warna sebenarnya di masa yang akan datang.

## 1.2 Rumusan Masalah

- (1) Bagaimana cara memfungsikan  $\text{TiO}_2$ -montmorillonit sebagai bahan fotokatalis
- (2) Bagaimana cara mendegradasi zat warna *methyl red* dengan menggunakan fotokatalis dan dengan bantuan sinar UV.

## 1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut:

- (1) Memfungsikan  $\text{TiO}_2$ -montmorillonit sebagai bahan fotokatalis
- (2) Mendegradasi zat warna *methyl red* dengan menggunakan fotokatalis dan dengan bantuan sinar UV. Karena degradasi limbah zat warna sebenarnya sangat kompleks maka dalam penelitian ini digunakan zat warna model. Jika degradasi ini berhasil, maka di masa yang akan datang akan dilakukan degradasi limbah zat warna sebenarnya.

## 1.4 Manfaat Penelitian

Diharapkan penelitian ini dapat digunakan untuk mengatasi pencemaran lingkungan yang sebagian besar disebabkan dari pembuangan air limbah zat warna oleh industri tekstil.

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Lempung Terpillar

Lempung terpillar, secara kimiawi didefinisikan sebagai turunan dari lempung smektit yang bahan-bahannya telah ditukarkan dengan kation-kation yang berukuran besar dimana kation-kation tersebut mempunyai fungsi sebagai pilar atau tiang diantara lapisannya. Pilarisasi dapat dilakukan dengan menginterkalasi senyawa kompleks kation logam polihidroksi ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{2+}$ , dan  $\text{Fe}^{3+}$  polihidroksi) ke dalam antarlapis silikat lempung (Baksh dkk., 1992; Drljaca dkk., 1997) yang selanjutnya dikalsinasi untuk pembentukan pilar-pilar oksida logam ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  dan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (Yang dkk., 1992).

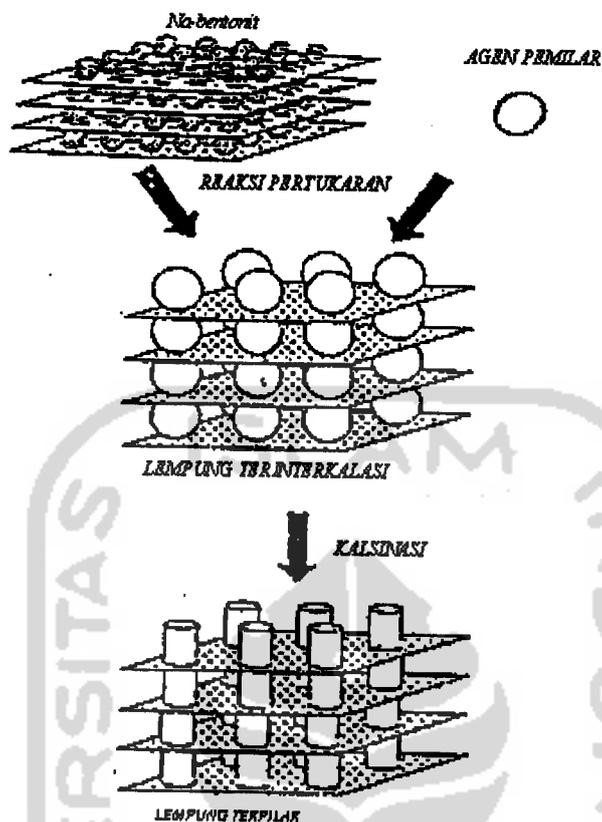
Pilarisasi dapat dilakukan karena struktur montmorillonit yang dapat mengembang jika suatu senyawa polar masuk ke dalam antar lapisannya. Prinsip yang dipakai dalam pilarisasi adalah pertukaran kation yang berada di antar lapis montmorillonit dengan kation lain yang berukuran lebih besar melalui proses reaksi interkalasi suatu agen pemilar. Proses berikutnya dilakukan penghilangan pelarut dengan kalsinasi. Senyawa yang diperoleh dari proses tersebut dinamakan senyawa pilar.

Tujuan proses pilarisasi adalah untuk memasukkan mikropori ke dalam sistem antar lapis montmorillonit sehingga mempunyai luas permukaan dan volume pori relatif lebih besar daripada montmorillonit yang tidak terpillar sehingga montmorillonit terpillar mempunyai katalitik yang relatif lebih baik (Mokaya dan Jones, 1995)

kation logam polihidroksi cukup stabil pada temperatur di atas 500°C (Pinnavaia, 1983).

Pada penelitian ini penggunaan lempung terpillar sebagai adsorben akan dicoba untuk mengadsorpsi limbah pencemaran lingkungan dari zat warna yang digunakan oleh masyarakat. Lempung yang digunakan adalah lempung montmorillonit terpillar TiO<sub>2</sub> yang didasarkan pada alasan bahwa lempung terpillar titanium dioksida mempunyai luas permukaan dan keasaman permukaan yang lebih tinggi dibandingkan dengan pemilar oksida lain yang pernah dilakukan. Menurut Long dan Yang (1999) serta Sychev dkk. (2000), ada beberapa keunggulan yang dimiliki jika menggunakan pilarisasi lempung dengan titanium oksida dibandingkan dengan pemilar oksida lain, yaitu (1) memiliki kestabilan terhadap panas maupun *hydrothermal* yang relatif tinggi; (2) memiliki sifat yang cukup unik, yaitu dapat meningkatkan luas permukaan dan keasaman; (3) dalam penerapannya sebagai katalis reduksi katalitik selektif (*selective catalytic reduction catalyst*) mempunyai ketahanan yang relatif tinggi terhadap gas beracun SO<sub>2</sub>.

Dengan memilih agen pemilar yang sesuai dan dengan melalui metoda interkalasi maka akan didapat suatu lempung terpillar yang memiliki tinggi pilar tertentu. Gambar 1 memperlihatkan skema pilarisasi montmorillonit (Cool and Vansant, 1998)



Gambar 1: Skema pilarisasi montmorillonit (Cool and Vansant, 1998)

Salah satu jenis lempung terpilar yang memiliki stabilitas termal, distribusi mikroporositas dan makroporositas serta luas permukaan tinggi adalah lempung terpilar dengan pilar terbuat dari oksida-oksida logam seperti  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dan  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Senyawa oksida logam smektit tersebut dapat dibuat dengan cara menginterkalasi smektit dengan oligokations titan, aluminium, krom atau besi.

## 2.2 Fotokatalis

Fotokatalis adalah zat yang dapat mempercepat reaksi yang dikatalis oleh cahaya (kamus kimia organik). Zat yang dimaksud berupa oksida logam (misal

TiO<sub>2</sub> atau ZnO). Reaksi fotokatalis tersebut dimanfaatkan untuk mendegradasi suatu zat warna.

Menurut Ding, et.al. (1999) dalam reaksi fotokatalitik sangat diperlukan luas permukaan katalis yang dapat di akses oleh senyawa organik dan cahaya. Hal tersebut membutuhkan katalis dengan luas permukaan yang tinggi dan ukuran pori yang besar, dimana akan memudahkan transport senyawa organik. Dua hal tersebut membutuhkan luas permukaan eksternal yang tinggi.

Hoffman, 1995, telah mengemukakan secara singkat tentang mekanisme fotokatalitik yang dapat dituliskan sebagai berikut: penyerapan energi foton  $h\nu$  akan mengakibatkan elektron pada pita valensi tereksitasi ke pita konduksi dengan meninggalkan lubang ( $h^+$ ) pada pita valensi. Setelah itu, elektron akan bereaksi dengan oksidator, biasanya oksigen (reaksi reduksi), dan  $h^+$  akan bereaksi dengan reduktor atau substrat (reaksi oksidasi). Reaksi oksidasi substrat yang lebih efektif bisa terjadi akibat terbentuknya hidrogen peroksida (suatu oksidator), yaitu hasil dari suatu reaksi antara molekul air dengan oksigen tereduksi.

Suatu semi konduktor fotokatalis oksida logam transisi dapat mengalami peningkatan apabila mempunyai ukuran partikel dalam kisaran nanometer (Ekimav dkk., 1985). Jika 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. Suatu partikel nano semikonduktor fotokatalis hanya dapat dibuat dalam suatu matriks yang berpori dengan kisaran dimensi pada skala nanometer seperti lempung, aerogal dan zeolit (Sampath dkk., 1994).

## BAB III

### DASAR TEORI

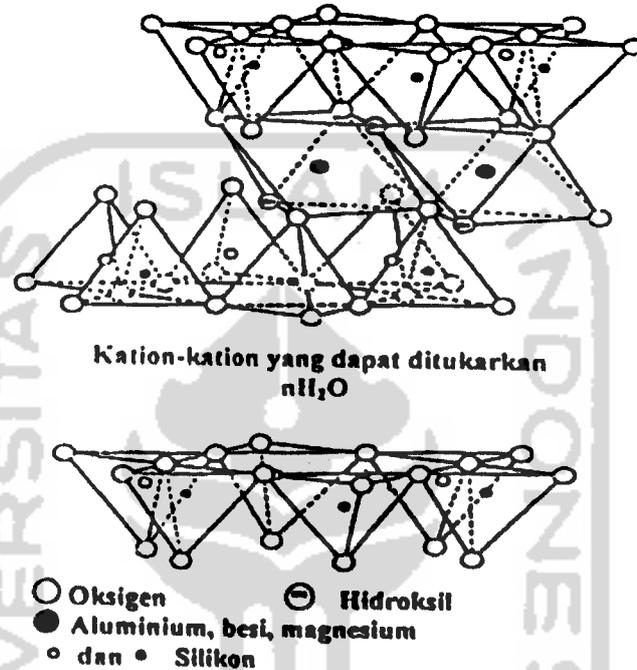
#### 3.1 Lempung Montmorillonit

Secara struktural, montmorillonit memiliki struktur tiga lapis dengan lapisan oktahedral alumina sebagai pusat tertumpuk diantara dua lapisan tetrahedral silika. Sebagai anggota kelompok smektit, montmorillonit memiliki kombinasi sifat pertukaran ion, interkalasi dan kemampuan dapat mengembang. Kapasitasnya sebagai penukar ion adalah dasar dari sifat interkalasi dan kemampuan mengembangnya. Berdasarkan kemampuan mineral untuk berinteraksi dengan bermacam-macam kation dan molekul netral, maka hampir semua proses interkalasi mungkin dapat terjadi.

Sifat terpenting dari montmorillonit dalam desain sebagai katalis adalah kemampuannya untuk mengembang, yang dipengaruhi oleh sifat agen pengembang, kation penukar, muatan lapisan dan lokasi muatan lapisan. Montmorillonit juga dapat mengadsorpsi senyawa organik polar atau yang bersifat ionic diantara lapisannya. Adsorpsi senyawa organik membentuk material organik-anorganik dari montmorillonit. *Basal spacing* dari material ini tergantung pada ukuran dan kerapatan molekul organik.

Mineral Montmorillonit ini mempunyai komposisi beragam dan digolongkan ke dalam kelompok smektit. Montmorillonit ini merupakan kelompok lempung yang paling banyak menarik perhatian, karena montmorillonit mempunyai kemampuan untuk mengembang dan juga mempunyai kation yang

dapat ditukarkan (*exchangeable*) serta dapat diinterkalasi (Pinnavaia, 1983). Montmorillonit mampu mengakomodasi kation dalam antarlapisnya dalam jumlah yang cukup besar karena kapasitas kationnya yang tinggi (Ogawa).

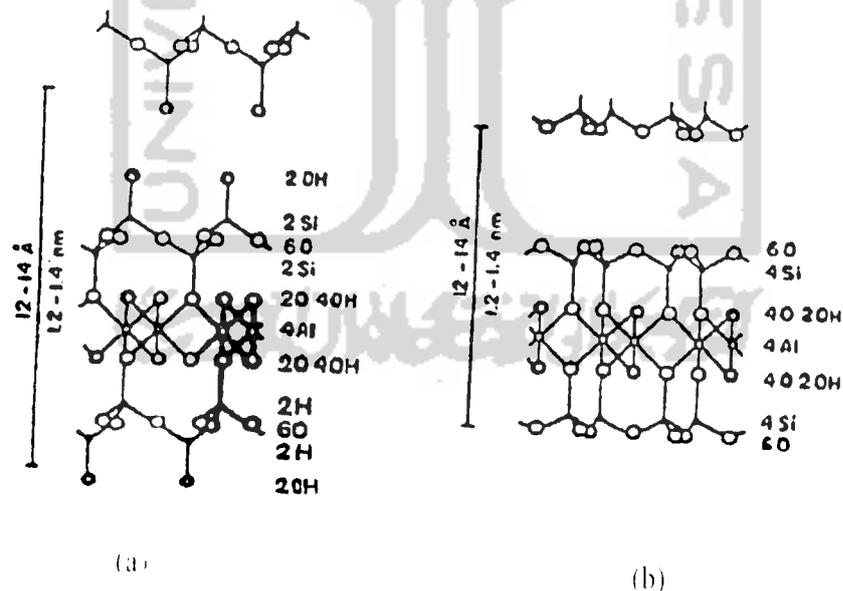


Gambar 2: Struktur lempung montmorillonit

Lempung mempunyai struktur dasar berupa filosilikat atau lapisan silikat yang atas lembaran tetrahedral silisium-oksigen dan lembaran oktahedral aluminium-oksigen hidroksida (Murtado, 1994). Kerangka smektit (montmorillonit) berupa dua lapis tetrahedral dan satu lapis octahedral dengan rumus molekul sel satuan  $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4$ . Sebagian besar mineral lempung berstruktur kristal, sedangkan fraksi lain menunjukkan perkembangan kristal yang sangat lemah atau tidak mengkristal sama sekali. Dalam sistem kristal, penyusun atom-atom akan menghasilkan satu unit bangunan kristal yang disebut dengan

satuan sel. Bangunan tersebut memperlihatkan pola kelompok atom-atom yang posisinya berulang-ulang dalam arah tiga dimensi dalam ruang menurut sumbu X, Y, dan Z (Tan, 1982).

Ada dua struktur untuk montmorillonit yaitu struktur menurut (1) Hofmann dan Endell dan (2) Edelman dan Favejee. Keduanya menunjukkan kemiripan dalam hal struktur sel unit yang dianggap simetris, dan berlawanan dengan kaolinit. Satu lembar oktahedral aluminium yang diapit oleh dua lembar tetrahedral silika. Namun ada perbedaan antara kedua struktur tersebut, yaitu terletak pada susunan jaringan tetrahedral silika. Edelman dan Favejee berpendapat bahwa ada suatu susunan alternative dari tetrahedral silika dengan ikatan Si-O-Si bersudut  $180^\circ$ , dengan bidang dasar yang terdiri atas gugus-gugus OH yang terikat pada silika tetrahedral (Tan, 1982).



Gambar 3: (a) Model struktur montmorillonit menurut Edelman dan Favajee, dan (b) model struktur menurut Hofmann dan Edell (Tan, 1982)

### 3.2 Interkalasi pada Montmorillonit

Interkalasi yaitu suatu penyisipan *reversible* (dapat balik) suatu spesies kimia (molekul, ion) ke dalam ruang antarlapis senyawa berstruktur lapis (*layerd structure*) (Constantino, 1991). Reaksi interkalasi ini banyak digunakan dalam pembuatan katalis, adsorben, elektrolit, penukar ion dan lain sebagainya.

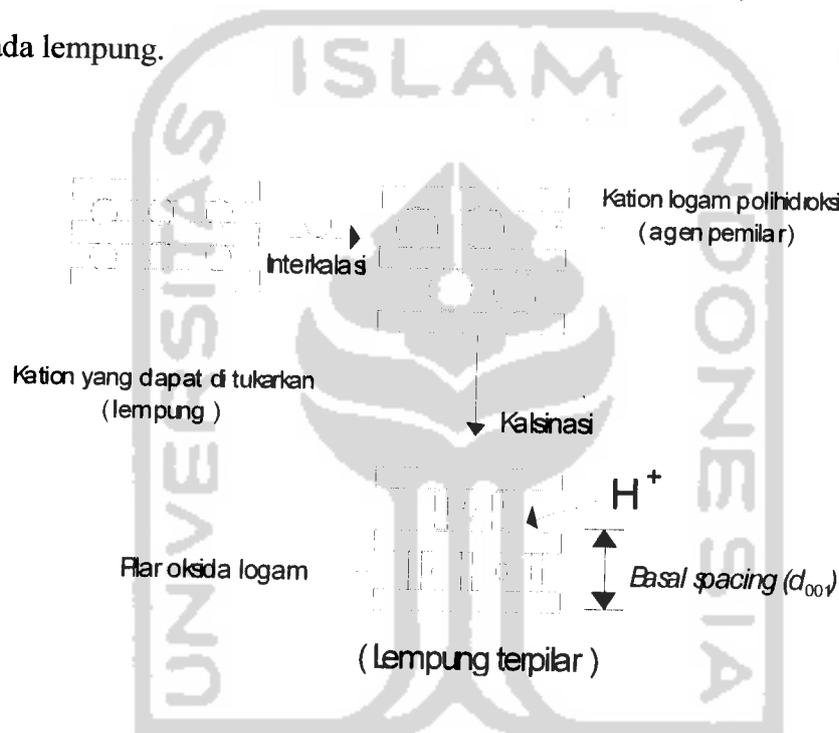
Senyawa interkalasi dapat diklasifikasikan menurut proses pembentukannya, yaitu sebagai berikut: a) Senyawa interkalasi yang terbentuk dari ikatan hidrogen antara spesies tamu (*guest spesies*) dengan spesies tuan rumah / *host material*. b) Senyawa interkalasi yang terbentuk dari pertukaran ion. c) Senyawa interkalasi yang terbentuk dari interaksi dua kutub antara spesies tamu dan ion-ion di dalam ruang antarlapis senyawa berstruktur lapis. d) Senyawa interkalasi yang terbentuk dari ikatan kovalen antara spesies tamu dan *host layers*.

### 3.3 Konsep Pilarisasi

Pilarisasi adalah penyisipan molekul, ion atau senyawa berukuran besar dan mantap ke dalam antar lapis senyawa berstruktur lapis seperti lempung (montmorillonit) sehingga terbentuk suatu bahan berstruktur pori dengan sifat-sifat fisika kimiawi yang baik. Pilarisasi menjadi mungkin apabila terjadi kombinasi yang tepat antara lempung dan spesies pemilar (Drljaca, 1997). Atom-atom atau molekul-molekul yang akan disisipkan biasa disebut dengan interkalat (*intercalate*) sedangkan lapisan yang merupakan tempat interkalat yang akan masuk disebut dengan interkalan (*interkalant*). Dengan masuknya interkalat ke dalam interkalan maka susunan yang dimiliki interkalan mengalami perubahan.

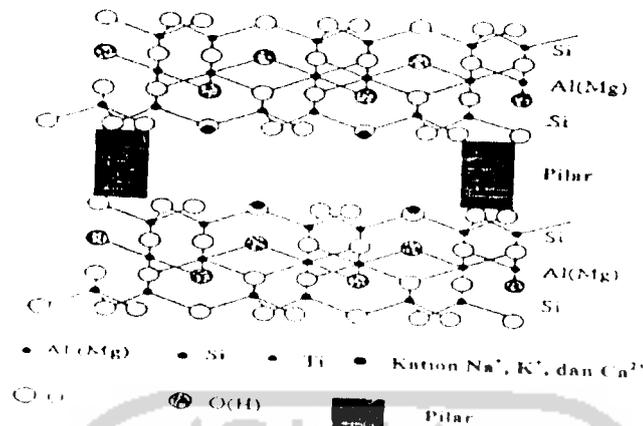
Perubahan tersebut terjadi disebabkan oleh lapisan terdekat yang terhalang oleh interkalat yang memiliki ukuran molekul yang lebih besar dari molekul asalnya.

Pemiliran antarlapis silikat lempung dengan titanium oksida ( $\text{TiO}_2$ ) pada dasarnya merupakan interkalasi agen pemilar senyawa kompleks Ti (kation Ti-polihidroksi) ke dalam antarlapis silikat lempung melalui mekanisme pertukaran kation antara kation Ti-polihidroksi dengan kation-kation  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  dan  $\text{Ca}^{2+}$  yang ada pada lempung.



Gambar 4: Skema pembentukan lempung terpillar (Leonard,1995)

Terbentuknya tiang atau pilar oleh molekul  $\text{TiO}_2$  menjadikan antarlapis silikat akan terhalang oleh adanya molekul tersebut karena molekul yang terbentuk tersebut mempunyai ukuran yang lebih besar dari molekul asalnya.



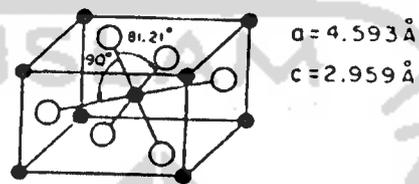
Gambar 5: Pemilaran antarlapis silikat lempung dengan TiO<sub>2</sub>

### 3.4 Titanium Dioksida

Titanium dioksida adalah suatu zat padat berupa serbuk putih, amfoter, sulit larut, dan terdapat secara alami dalam tiga bentuk modifikasi kristal, yaitu: *rutile* ( $d = 4,13$  dan tetragonal), *brookite* ( $d = 4,13$ ;  $t_l = 1870^\circ\text{C}$ , dan ortorombik), dan *anatase* ( $d = 4,06$  dan tetragonal). Hanya rutil dan anatase yang cukup stabil keberadannya dan biasa digunakan sebagai fotokatalis. Titanium dioksida dengan bentuk kristal anatase dan rutil jika dikenai sinar UV dengan  $\lambda < 385\text{nm}$  untuk anatase dan  $\lambda = 405\text{ nm}$  untuk rutil akan menghasilkan spesies oksidator pada permukaannya. Anatase terbentuk melalui hidrolisis halida-halida Ti pada suhu yang tak terlalu tinggi ( $600^\circ\text{C}$ ) atau lewat kalsinasi asam titanik yang telah diendapkan pada suhu  $\pm 700^\circ\text{C}$ . Kisinya distabilkan dengan anion-anion teradsorpsi sulfat dan fosfat tergolong paling efektif. TiO<sub>2</sub> murni yang dikalsinasi

pada suhu tinggi akan selalu menghasilkan kisi *rutile*. Struktur *rutile* dan *anatase* dari  $\text{TiO}_2$  ditunjukkan pada gambar 6 (a) dan (b).

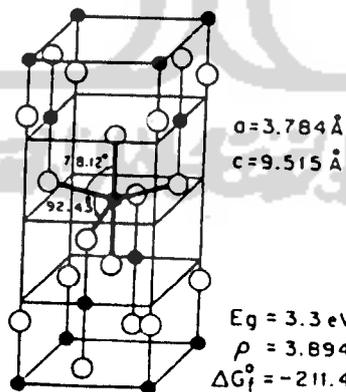
Rutile  $d_{\text{Ti-O}}^{\text{eg}} = 1.949 \text{ \AA}$   
 $d_{\text{Ti-O}}^{\text{AP}} = 1.980 \text{ \AA}$



$E_g = 3.1 \text{ eV}$   
 $\rho = 4.250 \text{ g/cm}^3$   
 $\Delta G_f^\circ = -212.6 \text{ kcal/mole}$

(a)

Anatase  $d_{\text{Ti-O}}^{\text{eg}} = 1.934 \text{ \AA}$   
 $d_{\text{Ti-O}}^{\text{AP}} = 1.980 \text{ \AA}$



$E_g = 3.3 \text{ eV}$   
 $\rho = 3.894 \text{ g/cm}^3$   
 $\Delta G_f^\circ = -211.4 \text{ kcal/mole}$

(b)

Gambar 6: (a) Struktur *rutile* dan (b) struktur *anatase* dari  $\text{TiO}_2$

Titanium (Ti) adalah unsur logam transisi, dapat membentuk ion titanium (III),  $Ti^{3+}$  dan titanium (IV),  $Ti^{4+}$ . Titanium (III) dicirikan dengan warna lembayung, sedangkan titanium (IV) tidak berwarna. Ion titanium (III) dalam air bersifat kurang stabil dan mudah sekali mengalami oksidasi menjadi titanium (IV). Ion titanium (IV) hanya bisa larut dalam larutan yang bersifat sangat asam ( $pH > 2,5$ ), dan juga dapat terhidrolisis mula-mula membentuk ion titanil ( $TiO^{2+}$ ) kemudian membentuk keseimbangan dengan  $Ti(OH)_2^{2+}$  dan  $Ti^{4+}$ . Apabila keasaman diturunkan ( $pH > 2,5$ ) maka dapat membentuk endapan  $Ti(OH)_4$ ,  $[Ti_3O_4]^{4+}$  atau  $TiO_2 \cdot nH_2O$  (Cotton dkk., 1999).

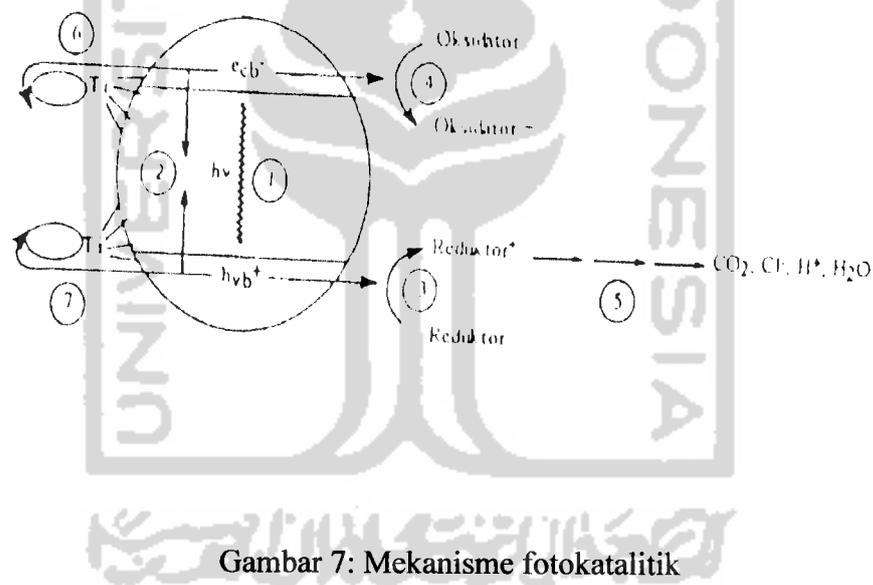
Titanium dioksida merupakan spesies oksidator kuat yang ditunjukkan  $H^+$  pada permukaannya, oleh karena itu  $TiO_2$  mampu mengakomodasi spesies kimia yang mempunyai potensi redoks yang lebih kecil. Menurut Ding et.al. (1995) menyatakan bahwa pengurangan ukuran kristal berguna untuk menekan rekombinasi fotoeksitasi electron ( $e^-$ ) dan lubang ( $H^+$ ).

### 3.5 Semi konduktor Fotokatalis

Semikonduktor dari logam-logam transisi seperti  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CdS$  dan  $ZnS$  dapat berfungsi sebagai pemeka (*sensitizer*) untuk reaksi redoks yang diinduksi oleh cahaya, yang dikarakteristikkan oleh pita konduksi yang kosong dan pita valensi yang terisi penuh (Hoffman dkk, 1995) yang akan membentuk suatu energi *band gap* ( $E_g$ ) diantara kedua pita tersebut. Jika terjadi penyerapan cahaya oleh suatu partikel semikonduktor dimana energi energi foton  $h\nu$  setara atau lebih besar dari  $E_g$  semikonduktor tersebut, maka akan terjadi promosi electron dari pita valensi menuju ke pita konduksi yang dapat mengakibatkan

terjadinya lubang (*hole*) pada pita valensi yang bermuatan positif ( $h_{vb}^+$ ), dan adanya elektron yang bermuatan negatif pada pita konduksi ( $e_{cb}^-$ ).

Suatu reaksi redoks sempurna dapat terjadi jika elektron bermuatan negatif pada pita konduksi dan pita valensi yang bermuatan positif bereaksi dengan suatu donor dan akseptor elektron yang dapat terjadi pada proses fotodegradasi senyawa-senyawa organik. Dimana reaksi fotodegradasi yaitu sebutan untuk reaksi peruraian suatu senyawa pada permukaan semikonduktor dengan bantuan sinar matahari atau foton.



Gambar 7: Mekanisme fotokatalitik

Berikut adalah tahapan utama mekanisme fotokatalitik dari gambar 8 yang meliputi:

1. Pembentukan pembawa muatan oleh foton: jika suatu semikonduktor fotokatalis dikenai suatu energi foton  $h\nu$ , maka elektron pada pita valensi akan tereksitasi ke dalam pita konduksi ( $e_{cb}^-$ ) sambil meninggalkan lubang (*hole*) pada pita valensi ( $h_{vb}^+$ ).

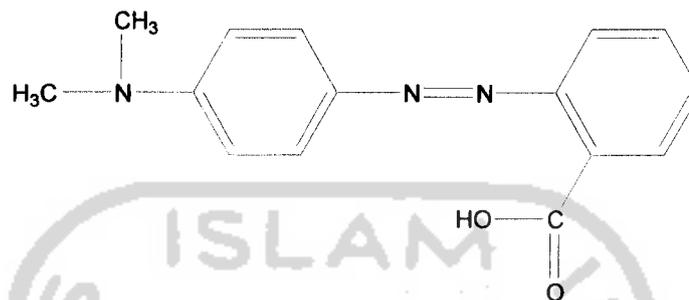
2. Rekombinasi pembawa muatan: elektron pada pita konduksi ( $e_{cb}^-$ ) dan lubang pada pita valensi ( $h_{vb}^+$ ) akan bergabung dan menghasilkan energi panas.
3. Inisiasi reaksi oksidasi oleh lubang pada pita konduksi ( $h_{vb}^+$ ): yang akan bereaksi dengan substrat (*reduktor*).
4. Inisiasi reaksi reduksi oleh lubang pada pita konduksi ( $e_{cb}^-$ ): yang akan bereaksi dengan oksidator, yaitu oksigen.
5. Reaksi fotoreduksi terkatalis dan reaksi termal lanjutan (reaksi dengan oksigen aktif) akan menghasilkan gas  $CO_2$  atau zat-zat mineral.
6. Penjebakan (*trapping*) elektron pada pita konduksi ( $e_{cb}^-$ ) ke dalam ikatan *Danling* pada permukaan membentuk Ti (III).
7. Penjebakan (*trapping*) lubang pada pita valensi ( $h_{vb}^+$ ) ke dalam gugus titanol pada permukaan.

Kemampuan suatu semikonduktor sebagai fotokatalis ditunjukkan oleh harga  $E_g$ . Harga  $E_g$  yang makin besar menunjukkan fotoaktivitas yang makin tinggi. Harga  $E_g$  akan semakin meningkat seiring dengan semakin turunnya ukuran partikel (Brus, 1984).

### 3.6 Methyl red

Menurut kamus kimia *methyl red* ( $C_{15}H_{15}N_3O_2$ ) adalah indikator asam basa berwarna merah dengan trayek perubahan warna pada pH 3-6,3 (merah-ungu dalam larutan ber-pH < 4,4 dan kuning pada pH di atas 6,3). Biasanya digunakan untuk jenis titrasi yang sama pada indikator sindur metal (titrasi asam kuat dan basa lemah), walau kisaran pH asam *p*-dimetil amino azobenzena karboksilat ini

lebih dekat ke jarak pH netral ( Arsyad, 2001). Struktur dari *methyl red* ditunjukkan pada gambar 8.

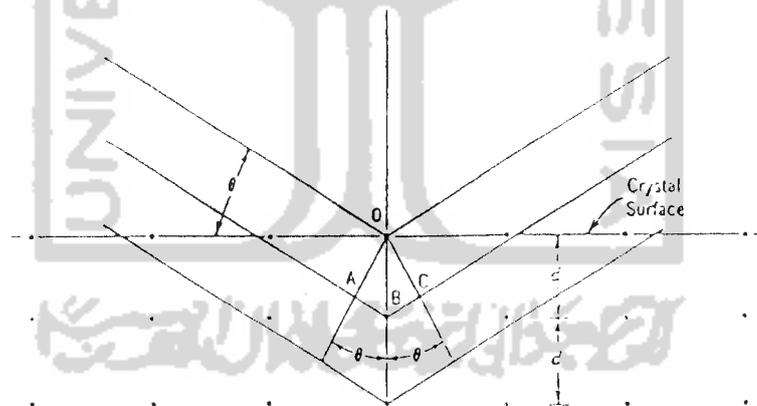


Gambar 8: Struktur *methyl red*

Apabila *methyl red* berada dalam larutan asam, struktur asam *methyl red* (HMR) akan memberikan warna merah pada larutan dan ketika suatu basa ditambahkan, maka proton akan dilepaskan sehingga struktur basa *methyl red* (MR<sup>-</sup>) akan memberikan warna kuning pada larutan *methyl red*. Warna kuning tersebut disebabkan karena struktur basa *methyl red* mengabsorpsi cahaya biru dan ungu. Struktur asam (HMR) dan struktur basa (MR<sup>-</sup>) *methyl red* ditunjukkan pada gambar 9 (Vogel, 1961). HMR memberikan absorbansi maksimum pada panjang gelombang 520-523 nm sedangkan MR<sup>-</sup> memberikan absorbansi maksimum pada panjang gelombang 430-434 nm. Absorbansi maksimum dari HMR dan MR<sup>-</sup> sebagai fungsi panjang gelombang ( $\lambda$ ) ditunjukkan pada gambar 10.

ditembakkan pada logam target oleh energi potensial yang tinggi, maka elektron pada kulit atom yang terdalam akan terlampar keluar sehingga terjadi kekosongan. Kekosongan ini akan diisi oleh elektron pada kulit yang lebih luar sambil memancarkan energi yang disebut sinar-X.

Kegunaan metode difraksi sinar-X dalam analisis kimia adalah untuk mengidentifikasi kristal, penentuan kemurnian hasil sintesis, dan deteksi senyawa baru. Dimana dasar analisis kimianya yaitu bahwa setiap kristal mempunyai jarak antar bidang ( $d$ ) kristal yang karakteristik. Hukum bragg menyatakan bahwa jika dua berkas sinar-X yang parallel mengenai bidang-bidang kristal yang sama dengan jarak antar bidang ( $d$ ), maka perbedaan jarak yang ditempuh oleh kedua sinar tersebut berbanding langsung dengan panjang gelombangnya :



Gambar 11: Difraksi sinar-X

Analisis difraksi sinar-X digunakan untuk mengetahui *basal spacing* montmorillonit terpillar. Dasar penggunaan sinar-X untuk menyidik montmorillonit adalah penyusunan sistematik atom-atom atau ion-ion dalam

bidang kristal (*crystal plane*) montmorillonit. Setiap spesies mineral dicirikan oleh susunan atom yang khusus, sehingga dihasilkan bidang-bidang atom (*atomic planes*) berciri khas yang mampu mendifraksi (merefleksikan) sinar-X. Hasil analisis biasanya ditunjukkan dalam bentuk nilai  $2\theta$  ke satuan jarak  $d_{hkl}$ . Umumnya mineral lempung menunjukkan jarak  $d_{hkl}$  pada kisaran antara 30 Å dan 3 Å, yang brsesuaian dengan sudut  $2\theta$  antara  $2^\circ$  dan  $30^\circ$ .

### 3.7.2 Analisis dengan metode BET

Menurut Baskh (1992) permukaan padatan berpori diklasifikasikan ke dalam dua karakter, yaitu karakter fisik dan karakter kimia. Karakter fisik meliputi *basal spacing* ( $d_{001}$ ), luas permukaan spesifik, dan porositas. Karakter kimia meliputi keasaman permukaan. Pada dasarnya permukaan nyata padatan tidak pernah memiliki bentuk yang sempurna dan teratur, hampir selalu ada celah dan retakan, saluran atau rongga yang menembus jauh ke dalam sehingga akan memberikan sumbangan terhadap luas permukaan dalam (internal). Retakan dan lekukan yang dangkal akan memberikan sumbangan pada luas permukaan luar (eksternal). Teknik karakterisasi dengan metode adsorpsi gas ini dapat memberikan informasi mengenai luas permukaan spesifik, rerata jejari pori, volume total pori, dan isotherm adsorpsi (Lowell dan Shields, 1984).

Metode yang digunakan untuk menentukan luas permukaan material padatan didasarkan pada fenomena lapis jamak yang berlangsung pada temperatur tetap, sehingga disebut adsorpsi isoteremis. Persamaan adsorpsi yang sering digunakan untuk menghitung adsorpsi permukaan padatan adalah persamaan yang diusulkan oleh Brunauer, Emmet dan Teller (BET). Teori BET mengasumsikan

bahwa proses adsorpsi lapi tunggal dibatasi pada lapisan terluar dari lapisan jamak atom atau molekul yang teradsorpsi (Somorjai, 1972), sehingga dengan mengetahui jumlah gas yang teradsorpsi sebagai fungsi tekanan gas pada temperatur tertentu, maka dapat ditentukan luas permukaan dari material berpori.

Analisis luas permukaan diperlukan untuk interpretasi kuantitatif dari sifat-sifat permukaan montmorillonit. Luas permukaan atau luas permukaan spesifik dapat ditentukan dengan dua tipe metode, yaitu metode mikroskop electron dan metode jerapan senyawa dalam fasa uap atau gas (*gas sorption*). Dari kedua metode tersebut yang sering digunakan adalah metode kedua untuk mengetahui secara kuantitatif pori-pori yang terbentuk dan model adsorpsi gasnya.

### **3.7.3 Penggunaan metode analisis pengaktifan neutron (APN) pada analisis lempung**

Analisis pengaktifan neutron (APN) atau *Neutron Activation Analysis* (NAA), merupakan analisis unsur yang didasarkan pada pengukuran aktivitas imbas yang terbentuk bila sampel disinari neutron dalam reaktor inti .

Aktivitas imbas (A) sebanding dengan jumlah unsur yang ada dan tidak tergantung pada keadaan kimia unsur tersebut. Untuk memudahkan perhitungan maka sampel disinari pada kondisi dan waktu yang sama dengan standar yang mengandung sejumlah unsur yang hendak ditentukan dalam jumlah yang diketahui dengan pasti. Untuk satu inti yang sama maka besarnya aktivitas imbas yang terbentuk sebanding dengan berat unsur dalam sampel (tanah lempung). Analisis pengaktifan neutron memiliki keunggulan yang sangat menonjol, yaitu

teknik ini dapat digunakan untuk analisis unsur dalam kadar yang sangat rendah, selektivitas tinggi dan kebebasan terhadap kontaminan laboratorium (Susetyo, 1988).

Sampel yang diradiasi menghasilkan sinar gamma dan dengan adanya detector akan menghasilkan signal pulsa yang tingginya berkesesuaian dengan tenaga sinar gamma yang mengenai detector. Pulsa-pulsa yang diperoleh, kemudian diproses secara elektronik dalam serangkaian alat spectrometer gamma. Pulsa-pulsa tersebut akan di pilah-pilah sesuai dengan tingginya. Pulsa dengan tinggi tertentu akan dicatat cacahnya dalam salur (*channel*) dengan nomor salur tertentu dan hasil pencacahan akan terlihat pada layar penganalisis salur (Susetyo, 1988).

#### 3.7.4 Analisis menggunakan Spektrofotometri UV-Vis

Dalam penelitian ini, analisis pengurangan konsentrasi methyl red akibat proses degradasi dilakukan dengan menggunakan metode spektroskopi UV Visible. Dasar dari analisis spektroskopi UV Visible ini adalah adanya interaksi antara energi dengan materi (molekul, ion). Energi yang digunakan merupakan radiasi sinar UV yang mempunyai panjang gelombang ( $\lambda$ ) pada daerah 100 sampai 380 nm. Serapan cahaya oleh molekul dalam daerah ultraviolet dan sinar tampak tergantung pada struktur elektronik dari molekul, dimana akan terjadi eksitasi electron ke tingkat energi yang lebih tinggi.

Analisis secara kuantitatif dengan menggunakan metode spektroskopi UV-Visible didasarkan pada hukum Beer-Lambert, yaitu:

$$A = \epsilon b C$$

Dimana ,  $A$  = absorbansi

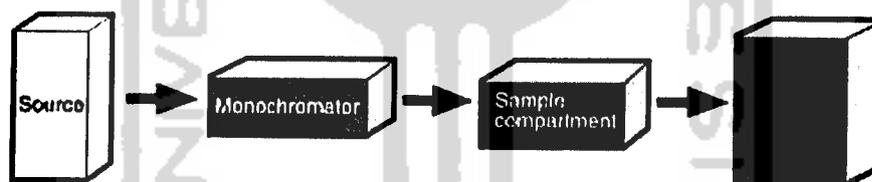
$\epsilon$  = koefisien absorbtivitas molar

$b$  = tebal kuvet (cm)

$C$  = Konsentrasi (Molar)

Gambar di bawah ini menunjukkan skema dari kontruksi spektrofotometer yang paling sederhana, yang terdiri dari :

1. Sumber cahaya
2. Monokromator, yang berfungsi sebagai penyeleksi cahaya dengan panjang gelombang (energi) tertentu
3. Kompartemen sampel
4. Detektor dan pengukur intensitas cahaya

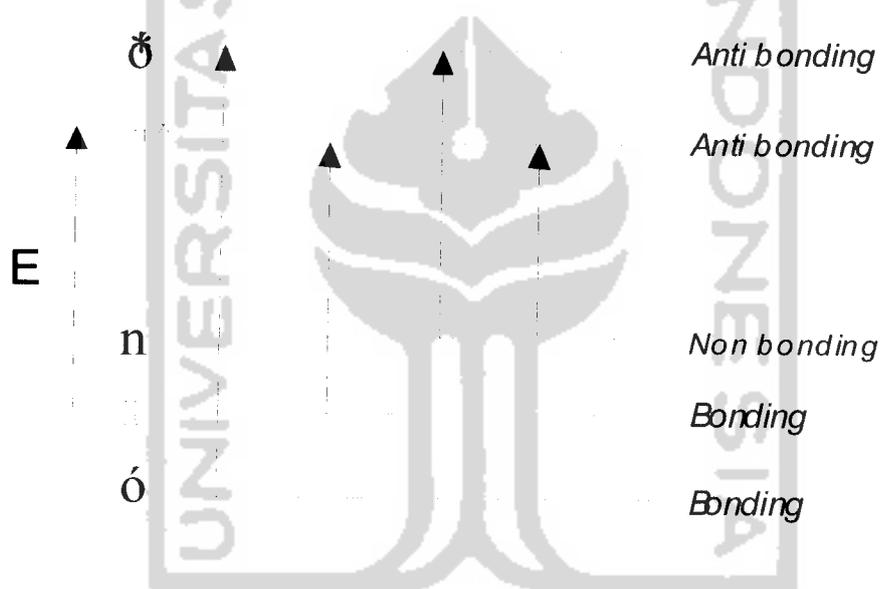


Gambar 12: Skema kontruksi spektrofotometer

Apabila pada molekul senyawa organik dikenakan radiasi elektromagnetik maka akan terjadi eksitasi elektron ke tingkat energi yang lebih tinggi yang dikenal sebagai orbital elektron "*anti bonding*". Eksitasi elektron ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ) memberikan energi terbesar dan terjadi pada daerah ultraviolet jauh yang diberikan oleh ikatan tunggal sedangkan eksitasi elektron ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) diberikan oleh ikatan rangkap dua dan tiga (alkena dan alkuna) juga terjadi pada daerah ultraviolet jauh. Pada senyawa organik dikenal adanya gugus auksokrom, yaitu gugus fungsional yang mempunyai elektron bebas seperti  $\text{O-NH}_2$ ,  $\text{OCH}_3$ ,

dan  $-OH$  yang memberikan transisi ( $n \rightarrow \sigma^*$ ). Gugus ausokrom ini jika terikat oleh kromofor akan mengakibatkan pergeseran pita absorpsi menuju ke panjang gelombang yang lebih panjang disertai peningkatan intensitas (efek hiperkromik). Gugus kromofor dari methyl red adalah gugus  $N=N$ ,  $C=O$ , dan  $C=C$ .

Diagram tingkat energi elektron pada keadaan dasar dan keadaan tereksitasi ditunjukkan pada gambar 13.



Gambar 13. Diagram tingkat energi

### 3.8 Hipotesis

Reaksi fotodegradasi umumnya dimulai dengan adsorpsi substrat ke permukaan semikonduktor. Pilarisasi montmorillonit dengan agen pemilar  $TiO_2$  akan menghasilkan lempung terpillar dengan stabilitas termal yang tinggi serta dapat digunakan sebagai bahan pengemban katalis titanium dioksida. Berdasarkan pemikiran tersebut dapat dibuat hipotesis sebagai berikut:

#### 4.2.2 Sintesis TiO<sub>2</sub>-Montmorillonit

Pada sintesis ini tidak perlu dilakukan lagi karena bahan sudah tersedia.

#### 4.2.3 Fotodegradasi methyl red menggunakan TiO<sub>2</sub>-montmorillonit sebagai fotokatalis

Delapan gelas beker 50 mL masing-masing diisi dengan 25 mL larutan *methyl red* dengan konsentrasi 10<sup>-4</sup> M. Ke dalam tujuh gelas tersebut dimasukkan 25 mg montmorillonit terpillar TiO<sub>2</sub> hingga membentuk suspensi. Enam dari tujuh gelas tersebut dibungkus dengan plastik hitam sebelum diekspos sinar UV masing-masing selama 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, menit (sampel berturut-turut diberi kode C<sub>10</sub>, C<sub>20</sub>, C<sub>30</sub>, C<sub>40</sub>, C<sub>50</sub>, C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>) sedangkan suspensi sisanya yaitu TiO<sub>2</sub>-montmorillonit.

Suspensi disaring dengan penyaring vakum menggunakan kertas saring whatman 42. Larutan *methyl red* yang dibuat kemudian di *scanning* panjang gelombangnya 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 *methyl red*. Untuk lebih jelasnya mengenai perlakuan TiO<sub>2</sub>-montmorillonit pada proses degradasi *methyl red* akan digambarkan pada tabel 1.

**Tabel 1.** Perlakuan TiO<sub>2</sub>-montmorillonit pada degradasi *methyl red*

No	Kondisi	Perlakuan
1	Larutan methyl red	Dibungkus plastik hitam
2	Lart. MR + TiO <sub>2</sub> -montmorillonit	Dibungkus plastik hitam
3	Lart. MR + TiO <sub>2</sub> -montmorillonit	Disinari UV selama 10 menit
4	Lart. MR + TiO <sub>2</sub> -montmorillonit	Disinari UV selama 20 menit
5	Lart. MR + TiO <sub>2</sub> -montmorillonit	Disinari UV selama 30 menit
6	Lart. MR + TiO <sub>2</sub> -montmorillonit	Disinari UV selama 40 menit
7	Lart. MR + TiO <sub>2</sub> -montmorillonit	Disinari UV selama 50 menit
8	Lart. MR + TiO <sub>2</sub> -montmorillonit	Disinari UV selama 60 menit
9	Lart. MR + TiO <sub>2</sub> -montmorillonit	Disinari UV selama 70 menit

Sebagai pembandingan maka akan dibuat juga larutan *methyl red* yang ditambahkan dengan montmorillonit alam dan diberi perlakuan yang sama.



## BAB V

### HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

Dalam bab ini akan dibahas jalannya penelitian dan hasil yang diperoleh yaitu meliputi; (1) Preparasi montmorillonit dan karakterisasinya yang akan dianalisis menggunakan (a) metode difraksi sinar-X untuk mengetahui perubahan *basal spacing*  $d_{001}$  yang terjadi, (b) *gas sorption analysis* untuk mengetahui luas permukaan spesifik, volume total pori, distribusi ukuran pori dan isotherm adsorpsi, dan (c) Analisis kandungan Ti dengan analisis pengaktifan neutron (APN); (2) Aplikasi montmorillonit terpillar  $TiO_2$  untuk mendegradasi *methyl red* dengan bantuan sinar UV, hasilnya kemudian dianalisis dengan spektrofotometer UV-Vis.

#### 5.1 Preparasi Montmorillonit Alam

Preparasi montmorillonit alam ini dilakukan dengan cara mencuci lempung alam dengan menggunakan air bebas ion untuk menghilangkan pengotor-pengotor yang ada pada permukaan lempung dikarenakan di dalam lempung bentonit terdapat berbagai jenis mineral. Kemudian lempung dikeringkan kembali dengan menggunakan *oven* pada temperatur  $200^{\circ}C$  sehingga dapat menguapkan molekul bebas air yang terdapat dalam ruang antarlapis lempung. Dimana lempung yang digunakan tersebut bukan sepenuhnya bahan inang yang homoionik, karena di dalam antarlapisnya terdapat pula ion-ion logam lain seperti misalnya kalsium, magnesium, dan lain sebagainya.

## 5.2 Sintesis dan karakterisasi montmorillonit alam dan TiO<sub>2</sub>-montmorillonit

Dari hasil analisis karakterisasi dengan sinar-X memperlihatkan bahwa pemiliran menyebabkan peningkatan *basal spacing* ( $d_{001}$ ) = 25,74 Å ( $2\theta \geq 3,25$ ). Dari peningkatan tersebut dapat ditentukan ketinggian pilar dengan menghitung selisih antara *basal spacing* TiO<sub>2</sub>-montmorillonit dengan tebal silika alumina sebesar 9,6 Å. Tinggi pilar yang terjadi adalah 16,14 Å (25,74 Å – 9,6 Å). Apabila dibandingkan dengan *basal spacing* montmorillonit alam, maka pemiliran mengakibatkan kenaikan *basal spacing* sebesar 11,98 Å. Akan tetapi cara perhitungan kenaikan *basal spacing* yang terakhir tidak lazim digunakan karena kation-kation montmorillonit alam dalam keadaan terhidrat, sehingga nilai *basal spacing*nya sangat bervariasi tergantung jumlah air yang terhidrat.

Hasil karakterisasi dengan metode analisis difraksi sinar-X ini menunjukkan terjadinya pergeseran refleksi ke kiri (ke arah  $2\theta$  yang kecil), sehingga puncak refleksi tidak terdeteksi oleh alat. Pergeseran ini mengindikasikan terjadinya kenaikan *basal spacing* pada TiO<sub>2</sub>-montmorillonit. Pergeseran puncak refleksi ke arah kiri (ke arah  $2\theta$  yang lebih kecil) disebabkan oleh adanya peningkatan jarak antar lapis (*basal spacing*) montmorillonit pada lapisan silika alumina (montmorillonit) cukup tinggi. Hasil difaktogram dari sinar-X montmorillonit alam dan montmorillonit terpillar TiO<sub>2</sub> ditunjukkan pada gambar 15.

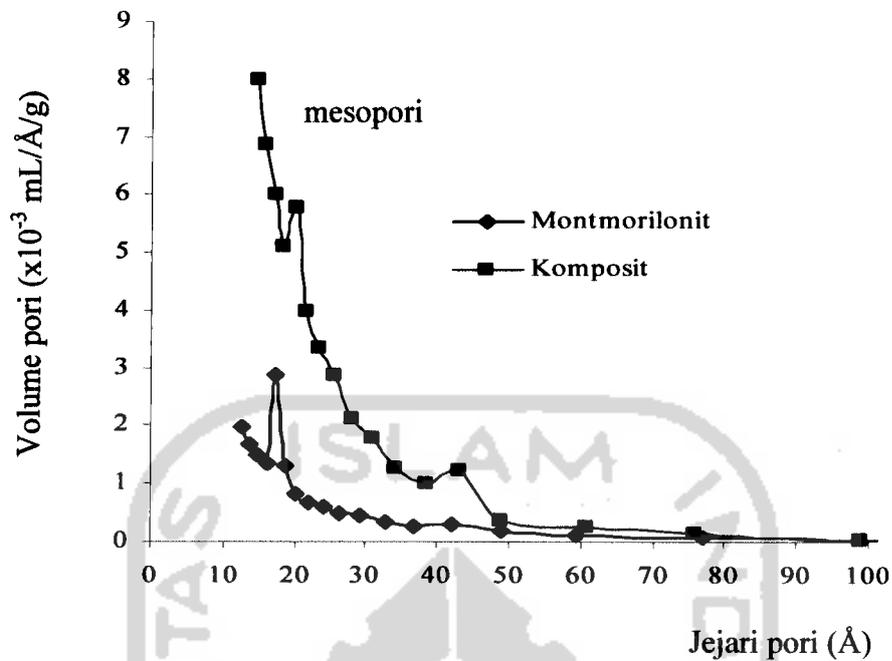
luas permukaan pori yang meningkat sangat signifikan pada luas permukaan spesifik TiO<sub>2</sub>-montmorillonit.

Analisis yang digunakan untuk mengukur luas permukaan yaitu analisis dengan metode Brunauer, Emmet dan Teller (BET). Analisis ini digunakan untuk mempelajari luas permukaan spesifik, volume total pori dan distribusi ukuran pori dari montmorillonit alam dan TiO<sub>2</sub>-montmorillonit. Hasil analisis BET ditunjukkan pada tabel 3.

**Tabel 3.** Data luas permukaan spesifik dan volume total pori dari sampel montmorillonit alam dan TiO<sub>2</sub>-montmorillonit.

Sampel	Luas permukaan spesifik (m <sup>2</sup> /g)	Volume total pori (x10 <sup>-3</sup> mL/g)
Montmorillonit alam	69,71	50,70
TiO <sub>2</sub> -montmorillonit.	208,12	167,87

Dari data diatas dapat disimpulkan bahwa pilarisasi telah berhasil dan dapat menyebabkan terjadinya kenaikan yang sangat signifikan dari kedua parameter yang ada, yaitu: luas permukaan spesifik, maupun total volume pori. Distribusi ukuran pori dari montmorillonit alam dan TiO<sub>2</sub>-montmorillonit. Akibat lain dari pilarisasi adalah pergeseran pori montmorillonit ke arah mesopori dan mikropori (menurut IUPAC, jika diameter pori bahan berada di bawah 20 nm bahan disebut dengan mikropori, jika di antara 20 dan 500 nm maka bahan tersebut dinamakan bahan mesopori, dan jika di atas 500 nm disebut dengan bahan makropori) pada senyawa montmorillonit terpillar TiO<sub>2</sub> seperti yang telah ditunjukkan pada gambar 15.



Gambar 15: Distribusi ukuran pori dari montmorillonit alam dan TiO<sub>2</sub>-montmorillonit

### 5.3 Fotodegradasi *Methyl Red* Menggunakan TiO<sub>2</sub>-Montmorillonit sebagai Katalis

Fotodegradasi *methyl red* dengan menggunakan montmorillonit terpelar TiO<sub>2</sub> sebagai katalis dilakukan dengan menggunakan bantuan sinar UV pada panjang gelombang 350 nm. Dimana montmorillonit digunakan sebagai inang dari bahan semikonduktor TiO<sub>2</sub> yang memiliki kemampuan untuk mendegradasi senyawa-senyawa organik. Reaksi yang terjadi pada degradasi *methyl red* adalah reaksi redoks dimana terjadi pelepasan dan penangkapan elektron yang disebabkan oleh energi foton  $h\nu$ .

Dalam penelitian ini telah dipelajari pengaruh waktu penyinaran terhadap pengurangan *methyl red*. Degradasi *methyl red* dengan menggunakan

montmorillonit terpillar  $\text{TiO}_2$  dilakukan dengan beberapa variasi waktu yaitu 10,20,30,40,50,60, dan 70 menit dengan bantuan sinar UV.

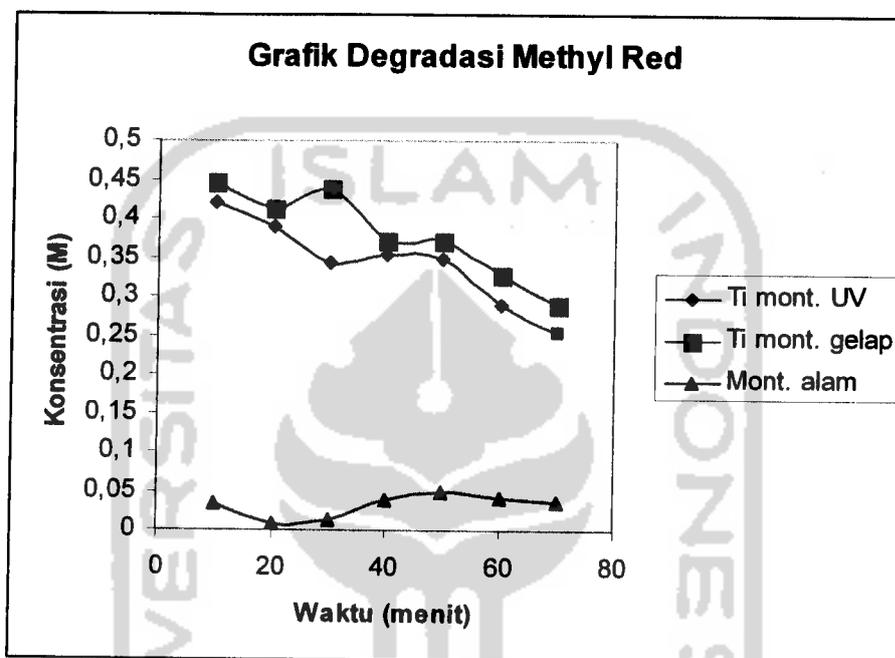
### **5.3.1 Pengaruh Waktu Penyinaran terhadap Pengurangan Konsentrasi *Methyl Red***

Dari hasil analisis dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 515 nm menunjukkan terjadinya penurunan konsentrasi *methyl red* setelah ditambah dengan montmorillonit terpillar  $\text{TiO}_2$  disertai penyinaran dengan sinar UV. Hasil pengamatan yang disajikan dalam gambar 16 menunjukkan bahwa secara umum semakin lama waktu penyinaran, maka pengurangan jumlah *methyl red* semakin besar. Hal ini disebabkan karena semakin lama kontak antara fotokatalis dengan *methyl red* dan semakin lama waktu penyinaran maka semakin banyak foton yang terserap oleh fotokatalis yang selanjutnya energi foton yang diserap tersebut digunakan untuk proses transfer muatan antar muka fotokatalis dan substrat *methyl red*.

### **5.3.2 Fotodegradasi *Methyl Red* oleh $\text{TiO}_2$ -Montmorillonit dan Montmorillonit alam**

Degradasi *methyl red* diamati dengan mengukur konsentrasi *methyl red* sisa setelah terjadinya reaksi fotokatalitik dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Data konsentrasi sisa *methyl red* setelah penyinaran serta dengan penambahan montmorillonit alam dan montmorillonit terpillar  $\text{TiO}_2$  disajikan pada table 4.

dengan montmorilonit disertai penyinaran dikarenakan terjadinya proses adsorpsi *methyl red* ke dalam antarlapis TiO<sub>2</sub>-montmorilonit maupun antarlapis montmorilonit.



Gambar 16: Grafik degradasi *methyl red* (MR)

Dari grafik di atas ditunjukkan bahwa selama 70 menit waktu penyinaran terjadi penurunan konsentrasi. Pada montmorillonit alam terlihat bahwa variasi waktu tidak begitu memberikan pengaruh yang signifikan terhadap penurunan konsentrasi *methyl red* bahkan cenderung konstan. Akan tetapi pada TiO<sub>2</sub>-montmorillonit terjadi penurunan konsentrasi yang cukup tajam. Terjadinya pengurangan konsentrasi *methyl red* yang cukup besar pada penggunaan katalis TiO<sub>2</sub>-montmorillonit dengan sinar UV disebabkan karena terjadinya proses degradasi fotokatalitik. Proses degradasi fotokatalitik tersebut dapat terjadi karena selain adanya sinar UV, juga dikarenakan TiO<sub>2</sub>-montmorillonit mengandung

fotokatalis  $\text{TiO}_2$  yang merupakan suatu semikonduktor. Semikonduktor  $\text{TiO}_2$  tersebut berfungsi sebagai fotokatalis untuk reaksi fotodegradasi *methyl red* melalui mekanisme oksidasi-reduksi dikarenakan karakter struktur elektroniknya yang dicirikan oleh pita valensi yang terisi dan pita konduksi yang kosong. Fotokatalis dan sinar UV merupakan dua hal yang utama dalam proses fotodegradasi.

Berkurangnya konsentrasi *methyl red* dengan penambahan  $\text{TiO}_2$ -montmorilonit ke dalam larutan *methyl red* tanpa disertai penyinaran disebabkan karena terjadinya proses adsorpsi *methyl red* ke dalam antarlapisnya.  $\text{TiO}_2$ -montmorilonit merupakan suatu fotokatalis yang mampu mendegradasi *methyl red* dengan adanya sinar UV, namun tanpa adanya sinar UV maka proses degradasi fotokatalitik tersebut tidak dapat terjadi. Berkurangnya konsentrasi *methyl red* dengan penambahan montmorilonit ke dalam larutan *methyl red* dengan disertai penyinaran juga disebabkan karena proses adsorpsi *methyl red* ke dalam antarlapis montmorilonit.

## DAFTAR PUSTAKA

- Baksh, M.S., Kikkides, E.D., dan Yang, R.T., 1992, *Characterization by Physisorption of a New Class of Microporous Adsorbents: Pillared Clays*, Ind. Eng. Chem. Res., 31,218-2189.
- Barrer, R.M., 1978, *Zeolites and Clay Minerals as Sorbent and Molecular Sieves*, Academic Press, New York.
- Barrer, R.M., dan MacLeod, D.M., 1955, *Sorption and Intercalation by Methylammonium Montmorillonit*, Trans. Faraday Soc., 51, 1290.
- Brus, L., 1984, *Electron-Electron and Electron-Hole Interaction in Small Semiconductors Crystallites; The Size Dependence of The Lowest Excited Electronic State*, J. Phys. Chem., 80 (9), 4403-4409.
- Constantino, U., 1991, *Ion Exchange and Intercalation as Tools to Obtain Pillared Layered Structure*, Post Conference of Ion Exchange, Tokyo.
- Corma, A., 1997, *From Microporous to Mesoporous Molecular Sieves Materials And Their Use in Catalysis*, Chem. Rev., 97, 373-2419.
- Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C.a., dan Bochmann, M., 1999, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6<sup>th</sup> ed., John Willey & Sons Inc., Kanada.
- Ding, Z., Klopogge, J.T., and Frost, R.L., 2001, *Porous Clays and Pillared Clays-Based Catalyst. Part 2: A Review of The Catalytic and Molecular Sieve Applications*, j. Por. Mater., 8, 273-293.
- Drljaca, A., Spiccia, L., Anderson, J.R., dan Turney, T.W., 1997, *Intercalation of Montmorillonit Clay with Individual Oligomeric Rhodium (III) Aqua Cation*, Inorg. Chem. Acta., 254,219-224.
- Ekimav, A.I., Efros, A.I.L., dan Anuchenko, A.A., 1985, *Quantum Size Effect in Semiconductor Microscrytals; Solid State Communications*, 5611, 91-1524.
- Hoffman, M.R., Martin, S.T., Choi, W. dan Bahnemann, D.W., 1995, *Environmental Application of Semiconductor Photocatalysis*, Chem. Rev., 95, 69-96.
- Long, R.Q. dan Yang, R.T., 1999, *Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides by Ammonia over Fe<sup>3+</sup>- Exchange TiO<sub>2</sub>-Pillared Clay Catalyst*, J. Catal., 186, 254-268.

- Leonard, V.I., 1995, *Materials Chemistry an Emerging Disipline*, ACS, Washington.
- Lowell, S., dan Shields, J.E., 1984, *Powder Surface Area and Porosity*, 2<sup>nd</sup> ed., Chapman and Hall Ltd., London
- Mokaya, R. dan Jones, W., 1995, Pillared Clays and Pillared Acid-Activated Clays: A Comparative Study of Physical, Acidic and Catalitic Properties, *J. Catal.*, 153, 76-85.
- Murtado. H., 1994, Kajian Reaksi Pertukaran Ion kalsium oleh Ion Natrium pada Bentonit Alam (Bentonit-Ca), Skripsi, FMIPA UGM, Yogyakarta.
- Natsir, M.A., 2001, *Kamus Kimia*, PT Gramedia Pustaka Utama : Jakarta
- Ogawa, M., 1992, *Preparation of Clay-Organic Intercalation Compounds by Solid-solid Reaction and Their Application to Photofunctional Material*, Dissertation, Waseda University, Tokyo.
- Pinnavia, T.J., 1983, Intercalated Clay Catalyst, *Science*, 220, 4595, 365-371.
- Pinnavia, T.J. dan Kim, H., 1992, Molecular Engineering of Smectite Clays, *Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Reactivity*, Kluwer Academic Publisher, Netherlands.
- Sampath, S., Uchida, H. dan Yoneyama, H., 1994, Photocatalytic Degradation of Gaseous Pyridine over Zeolite-Supported titanium Dioxide, *J. Phys. Chem.*, 189-194.
- Sastrohamidjojo, H., 1985, *Spektroskopi*, Liberti, Yogyakarta.
- Simpen, 1 N., 2001, *Preparasi dan Karakterisasi Lempung Montmorillonit Teraktivasi Asam Terpilar TiO<sub>2</sub>*, Thesis S-2, UGM, Yogyakarta.
- Somorjai, G.A., 1972, *Principlas of Surface Chemistry*, Prentice-Hall, Inc., New Jersey.
- Serte, J., 1986, Synthesis dan Properties of Titanium Oxide Cross-linked Montmorillonitem, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 34, No. 6, 658-664.
- Susetyo, W., 1988, *Spektrometer Gamma dan Penerapan dalam Analisis Pengaktifan Neutron*, Gajah Mada University Press, Yogyakarta.
- Sychev, M., Shubina, T., Rozwadowski, M., Sommen, A.P.b., Beer, V.H.J.D., and Van Sant, R.A., 2000, Characteritation of The Microporosity of

Chromia and Titania-pillared Montmorillonite Differing in Pillar Density: Adsorption of Nitrogen, *Microcoporous and Mesoporous Mater.*, 37, 187-200.

- Tan, K.H., 1982, *Dasar-dasar Kimia Tanah, edisi pertama*, Gadjah Mada University Press, Yogyakarta.
- Urabe, K. dan Sakurai, H., 1986, Pillared Synthetic Saponite as an Efficient Alkylation Catalyst, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1074-1075.
- Vansant, E.F., 1990, *Pore Size Engineering in Zeolites*, John Wiley and Sons. Chichester, New York.
- Vogel, A.I., 1961, *A text-book of Quantitative Inorganic Analysis Including Elementary Instrumental Analysis*, Third Edition, The English Language Book Society and Longman., London.
- Wijaya, K., 1995, *Interkalasi Senyawa-Senyawa Fotokromik Kedalam Antar Lapis Smektit dan Pemanfaatannya untuk Bahan Penyimpan Data Optik*, Penelitian P4M, UGM, Yogyakarta.
- Yang, R.T., Chem, J.P., Kikinides, E.S. dan Cheng, L.S., 1992, Pillared Clay as Superior Catalyst for Selective Catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub>, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 1440-1445.

**Lampiran 2.** Data absorbansi dan konsentrasi *methyl red* setelah fotodegradasi dengan sinar UV dan dikatalisis menggunakan TiO<sub>2</sub>-montmorillonit serta montmorillonit alam.

Waktu (menit)	A <sub>Mont.</sub>	A <sub>Ti-Mont. UV</sub>	A <sub>Ti-mont gelap</sub>	C <sub>Ti-Mont. (M)</sub>	C <sub>Mont. (M)</sub>	C <sub>Ti-mont gelap (M)</sub>
10	0,075	0,944	1,000	0,419	0,033	0,445
20	0,018	0,879	0,928	0,391	0,008	0,413
30	0,031	0,774	0,987	0,344	0,014	0,439
40	0,087	0,799	0,835	0,355	0,039	0,371
50	0,111	0,782	0,836	0,348	0,049	0,372
60	0,089	0,649	0,737	0,289	0,039	0,328
70	0,078	0,573	0,653	0,255	0,035	0,290



Grafik :

Tab

nsentra

- 0,1
- 0,2
- 0,3
- 0,4
- 0,5

standa

-0,000

.0000E

**Lampiran 3.** Grafik penentuan panjang gelombang maksimum menggunakan spektrofotometer UV-Vis

