

Synthesis, Characterization and Application of TiO₂ Alumina Pillared Montmorillonite Photocatalyst

Iwan Sumarlan^a, Is Fatimah^b, Karna Wijaya^c

^aProdi Kimia FMIPA Universitas Mataram
Jln. Majapahit No. 62 Mataram NTB. Email: iwan.sumarlan@yahoo.com.au

^bProdi Kimia Universitas Islam Indonesia

^cProdi Kimia Universitas Gadjah Mada

ABSTRACT

Dispersion of TiO₂ on montmorillonite pillared aluminium has been done successfully. The photocatalyst were prepared by intercalation of Al₁₃ onto natural montmorillonite and then calcined at 500°C. Titania dispersion onto aluminium pillared montmorillonite was carried out by impregnation method at the theoretic concentration of 0.4, 0.8, 1 and 3% titania. The photocatalyst then characterized by XRD, porosimetry, SEM and Diffuse Reflectance Visible methods.

Results of characterization showed that the basal spacing and specific surface area as well as total pore volume were decreased after dispersion of TiO₂ on PILM, meanwhile SEM image exhibited that beside in the pores of PILM, the TiO₂ was also dispersed on the surface of PILM. DR UV characterization result indicated that the band gap of TiO₂ dispersed PILM for Ti/PILM 0,8%, Ti/PILM 1% and Ti/PILM 3% was 3.66, 3.19 and 3.19 eV respectively. Photodegradation optimum of methyl orange was found to be at Ti/PILM 1%

Keywords : montmorillonite, pillarization, photocatalyst, methyl orange, TiO₂

INTISARI

Dispersi TiO₂ ke dalam montmorilonit terpillar alumina (PILM) telah sukses dilakukan. Fotokatalis dibuat dengan menginterkalasikan Al₁₃ ke dalam montmorilonit alam kemudian dikalsinasi pada temperatur 500°C. Dispersi TiO₂ ke dalam montmorilonit terpillar aluminium (PILM) dilakukan dengan menggunakan metode impregnasi dengan konsentrasi teoritis 0,4; 0,8; 1 dan 3%. Hasil yang diperoleh kemudian dikarakterisasi dengan menggunakan XRD, *porosimetry*, SEM dan *Diffuse Reflectance Spectrophotometry UV-Visible (DRUV)*.

Hasil karakterisasi fotokatalis Ti/PILM menunjukkan bahwa terjadi penurunan luas permukaan spesifik, volume total pori dan *basal spacing* setelah dispersi TiO₂ pada PILM. Gambar citra SEM menunjukkan bahwa TiO₂ masuk ke dalam pori dan juga terdapat pada permukaan fotokatalis. Hasil karakterisasi menggunakan DR UV menunjukkan bahwa *band gap* fotokatalis Ti/PILM 0,8; 1 dan 3% ialah 3,66; 3,19 dan 3,19 eV. Fotodegradasi metil oranye optimum diperoleh pada Ti/PILM 1%.

Kata-kata kunci : Montmorilonit, pilarisasi, fotokatalis, metil oranye, TiO₂

Pendahuluan

Limbah zat warna yang dihasilkan dari industri tekstil umumnya merupakan senyawa organik *non-biodegradable*, yang dapat

menyebabkan pencemaran lingkungan terutama lingkungan perairan. Dewasa ini jenis bahan pewarna yang digunakan di dalam industri tekstil sangat beraneka ragam, dan biasanya

tidak terdiri dari satu jenis zat warna. Oleh karena itu penanganan limbah tekstil menjadi sangat rumit dan memerlukan beberapa langkah sampai limbah tersebut benar-benar aman untuk dilepas ke perairan (Wijaya dkk., 2006). Saat ini berbagai teknik atau metode penanggulangan limbah tekstil telah dikembangkan seperti secara fisika (adsorpsi pada karbon aktif, ultrafiltrasi, *reverse osmosis*, koagulasi menggunakan agen kimia, pertukaran ion pada adsorben resin sintesis dan lain-lain). Akan tetapi metode-metode di atas tidak dapat merusak senyawa zat warna, hanya memindahkan dari fase air ke fase lain dan pada akhirnya akan menjadi limbah. Konsekuensinya diperlukan penanggulangan material adsorben yang menjadi limbah padat di mana prosesnya membutuhkan biaya yang lebih mahal (Konstantinou dkk., 2004). Metode ozonisasi, oksidasi fenton dan koagulasi membutuhkan banyak bahan kimia yang akan membuat proses lebih mahal dan membutuhkan langkah-langkah penanganan lebih lanjut lagi (Fatimah dkk., 2009).

Sebagai alternatif dikembangkan metode fotodegradasi dengan menggunakan bahan fotokatalis dan radiasi sinar ultraviolet yang energinya sesuai atau lebih besar dari energi *band gap* fotokatalis tersebut (Wijaya dkk., 2002). Keunggulan dari metode ini adalah dapat mengurai zat warna menjadi molekul CO_2 dan H_2O sehingga tidak akan membahayakan lingkungan (Fatimah, dkk., 2009). Fotokatalis

yang digunakan hendaklah memiliki keunggulan seperti aktifitas katalitik tinggi, tidak toksik, memiliki stabilitas kimia tinggi dan murah. Fotokatalis yang memenuhi ketiga syarat di atas adalah titania (TiO_2). TiO_2 banyak digunakan karena dapat menghasilkan spesies yang aktif seperti $\bullet\text{OH}$ karena spesies ini memiliki potensial oksidasi yang baik (Andronic dkk., 2009). TiO_2 dalam bentuk anatase memiliki energi *band gap* sebesar 3.2 eV sehingga hanya cahaya yang berada di bawah 400 nm yang bisa diserap sehingga akan menghasilkan e^-/h^+ (Salman dkk., 2002). Akan tetapi penggunaan titania, TiO_2 , dalam bentuk besar seperti dalam bentuk bubuk akan mengurangi aktifitasnya secara drastis (Fatimah dkk., 2009). Oleh karena itu untuk menanggulangi permasalahan tersebut maka titania, TiO_2 , didispersikan ke dalam molekul anorganik, seperti ke dalam montmorillonit terpillar.

Lempung terdiri dari beberapa kristal. Jenis yang paling banyak adalah pilosilikat seperti hidrosilikat Al, Mg, Fe dan beberapa unsur lainnya. Beberapa jenis lempung memiliki muatan negatif yang disebabkan oleh substitusi internal oleh kation bervalensi kecil. Substitusi Al^{3+} dengan Mg^{2+} membuat lapisan lempung menjadi asam. Lempung juga terdiri dari pengotor-pengotor seperti kuarsa, pasir, sedimen, mika, klorit, abu vulkanik, fosil, logam berat, sulfida, mineral karbonat, zeolit dan

beberapa mineral batuan ataupun partikel yang berbentuk koloid (Utracki, 2012)

Diantara jenis mineral lempung, montmorilonit yang termasuk kelompok yang sangat menarik karena kemampuan mengembangnya dan kapasitas pertukaran kation yang tinggi. Struktur montmorilonit tersusun atas dua lapisan (disebut lapis 2:1) yang dibentuk oleh dua lapis tetrahedral dan satu lapis oktahedral alumina sebagai atom pusatnya di mana atom oksigen terikat langsung pada lapisan-lapisan tersebut (Kloprogge, 1998)

Pilarisasi montmorilonit dilakukan dengan menukarkan kation-kation yang berada antar lapis dengan polikation anorganik yang berukuran lebih besar. Interkalasi polikation akan memperbesar basal spacing lempung. Pada saat pemanasan polikation tersebut akan membentuk oksida metal melalui proses dehidrasi atau dehidroksilasi. Oksida metal yang menyangga antar lapis lempung disebut pemilar (Gil dkk, 2010).

Penelitian lempung terpillar banyak terfokus pada polikation Al_{13} sebagai agen pemilar. Larutan polikation Al_{13} dibuat dengan cara hidrolisis baik dengan penambahan basa, seperti hidroksida dan karbonat, ke dalam $AlCl_3$ atau $Al(NO_3)_3$ dengan rasio molar OH/Al sampai dengan 2,5, maupun dengan penambahan langsung bubuk Al ke dalam larutan $AlCl_3$ (Gianni dkk, 2013). Penggunaan polikation Al_{13} , $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$,

sebagai agen pemilar lempung lebih banyak dilakukan dibandingkan dengan agen pemilar yang lain dikarenakan sifat kimianya yang sudah diketahui dan bentuk polimerisasinya yang mudah dimengerti (Jalil dkk, 2013).

Dalam penelitian ini digunakan metil oranye sebagai model zat warna karena dapat dianalisis menggunakan spektroskopi UV-sinar tampak sehingga degradasinya dapat dimonitor pada berbagai kondisi seperti konsentrasi, pH, konsentrasi TiO_2 atau intensitas sinar.

Metode Penelitian

Alat: Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah alat-alat gelas, pengaduk magnet, Hot plate stirrer model L-8, pengayak 200 Mesh, termometer, lumpang porselain dan penggerus, kertas saring Whatman 42, pH universal, oven, Spektrofotometer UV-Vis Shimadzu U-2010, HPLC Shimadzu, *X-Ray Diffraction* Shimadzu X6000, *Surface Area Analyzer* NOVA 1200e, SEM-EDX, dan DRUV-Vis JASCO V-760

Bahan: lempung montmorilonit asal Boyolali yang dibeli dari PT. Tunas Inti Makmur, Semarang, Larutan H_2SO_4 95-97 % buatan E. Merck, Akuades buatan Lab. Kimia, Lanjut FMIPA UII, Larutan $AgNO_3$ buatan E. Merck, Larutan HCl 37 % buatan E. Merck, Larutan H_2O_2 buatan E. Merck, Padatan Metil Orange buatan E. Merck, 2-propanol buatan E. Merck

Preparasi montmorillonit alam

Montmorillonit alam sebanyak 15 gram dicuci dengan 10 mL H_2SO_4 0,001 M dan kemudian diaduk selama 24 jam. Lalu, larutan tersebut disaring dengan menggunakan kertas saring whatman 42 dan dinetralisasi dengan menggunakan akuades. Setelah itu, endapan yang diperoleh dikeringkan menggunakan oven dengan suhu 70°C , dimasukkan dalam desikator selama 30 menit, kemudian digerus sampai halus dan diayak menggunakan ayakan ukuran 200 mesh.

Preparasi larutan pemilar/ larutan keggin Al_3

Sintesis montmorillonit terpillar Al_2O_3 dilakukan dengan terlebih dahulu mempersiapkan larutan pemilar. Larutan pemilar dibuat dengan cara membuat larutan NaOH 0,88 M dan larutan $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,4 M masing-masing 1 liter kemudian larutan $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dititrasi dengan NaOH dengan meneteskan perlahan disertai pengadukan cepat hingga NaOH habis dan tidak terbentuk endapan putih. Setelah larutan jadi, dilakukan refluks terhadap larutan selama 4 jam kemudian didinginkan.

Interkalasi dan pilarisasi

Sepuluh gram montmorillonit alam yang telah dipreparasi diaduk dalam 500 mL akuades selama 24 jam. Setelah 24 jam, larutan tersebut

ditambahkan dengan larutan pemilar yang telah dipreparasi dan diaduk kembali selama 24 jam. Larutan tersebut kemudian disaring menggunakan kertas saring whatman 42 dan dicuci sampai pH netral menggunakan akuades. Pencucian dihentikan jika pH sudah netral dan larutan filtrat tidak membentuk endapan putih AgCl ketika ditambahkan dengan larutan AgNO_3 . Endapan yang diperoleh kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 70°C , dimasukkan dalam desikator selama 30 menit, dan kemudian dikalsinasi pada temperatur 400°C dengan aliran gas N_2 selama 3 jam. Setelah itu, padatan tersebut digerus sampai halus dan diayak menggunakan ayakan ukuran 200 mesh. Hasil kalsinasi ini kemudian disebut Al_2O_3 -Montmorillonit (PILM) dan kemudian di analisis dengan XRD, SEM, DR UV dan BET.

Dispersi TiO_2 ke dalam montmorillonit terpillar Al_2O_3 (PILM)

Sebanyak 75 μL , 150 μL , 187,5 μL dan 562 μL titanium peroksida masing-masing ditambahkan ke dalam 10 mL 2-propanol kemudian diaduk selama 1 jam. Setelah itu masing-masing larutan ditambahkan ke dalam campuran 10 mL akuades, 3 gram montmorillonit alam dan 10 mL 2-propanol. Sambil diaduk larutan tersebut direfluks selama 6 jam. Setelah direfluks, sampel kemudian dikeringkan di dalam oven dengan suhu 70°C

dan dikalsinasi pada suhu 500°C. Hasil sampel yang diperoleh disebut Ti/PILM.

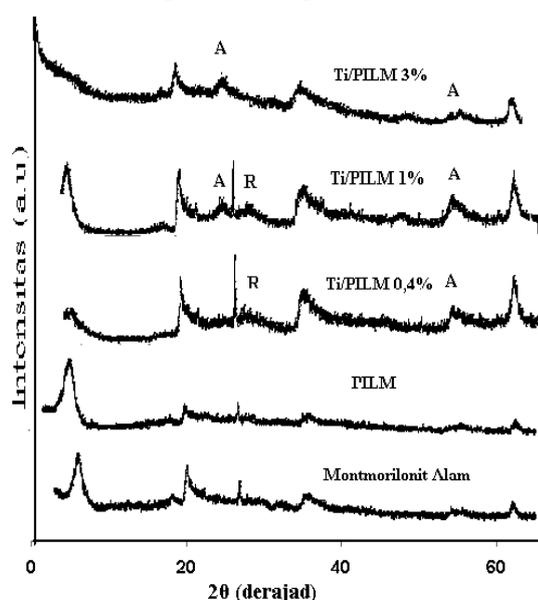
Fotodegradasi metil oranye

Sebanyak 0,5 gram fotokatalis diinteraksikan dengan 100 mLMO 1,5 M yang ditambahkan 50 µL larutan H₂O₂ di mana interaksi dilakukan selama 180 Menit. Pengambilan sampel larutan hasil fotodegradasi (*sampling*) dilakukan pada menit ke 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120 dan 180. Sesaat setelah *sampling*, sampel ditambahkan 0,5 mL 2-propanol.

Pembahasan

Penentuan *basal spacing* dan tinggi pilar

Hasil analisis dengan menggunakan metode difraksi sinar-X untuk montmorilonit alam, PILM, Ti/PILM 0,4%, Ti/PILM 1% dan Ti/PILM 3% dapat dilihat pada Gambar 1



Gambar 1 Difraktogram fotokatalis (A) Anatase, (R) Rutile

Dari analisis dengan menggunakan metode difraksi sinar X di atas diperoleh informasi bahwa terjadi peningkatan *basal spacing* (d_{001}) yang ditandai dengan bergesernya refleksi (2θ) ke arah kiri yang terdapat pada PILM bila dibandingkan dengan difraktogram montmorilonit alam yaitu 14,68 Å yang setara dengan $2\theta = 6,02^\circ$ menjadi 17,26 Å yang setara dengan $2\theta = 5,12^\circ$. Pergeseran refleksi ke arah kiri (2θ lebih kecil) ini disebabkan oleh meningkatnya *d-spacing* d_{001} , ini terjadi karena peningkatan tinggi pilar oleh oksida alumina. Jadikation terhidrat pada permukaan antarlapis mineral montmorilonit ditukar dengan kation yang berukuran lebih besar, yakni Al yang membentuk oksida alumina pada antar lapis silikat montmorilonit, hal ini menunjukkan berhasilnya proses interkalasi. Pada PILM yang sudah didispersikan TiO₂ yaitu pada Ti/PILM 0,4% terjadi sedikit pergeseran ke arah kanan dari $2\theta = 5,12^\circ$ ($d_{001}=17,26$ Å) menjadi $2\theta = 5,5^\circ$ ($d_{001}=16,06$ Å), pada Ti/PILM 1% puncak refleksi tertinggi diperoleh pada $2\theta = 5,66^\circ$ ($d_{001}=15,61$ Å) sedangkan pada Ti/PILM 3% puncak refleksi d_{001} tidak terlihat dengan jelas disebabkan oleh kristalinitas montmorilonit menurun yang ditunjukkan pada gambar difraktogram yang melebar walaupun demikian puncak refleksi d_{001} teridentifikasi pada $2\theta = 5,3^\circ$ ($d_{001}=16,67$ Å). Untuk mengetahui lebih jelas pergeseran *basal spacing* d_{001} dapat dilihat pada Tabel 1

Tabel 1 Pergeseran *basal spacing* sampel fotokatalis

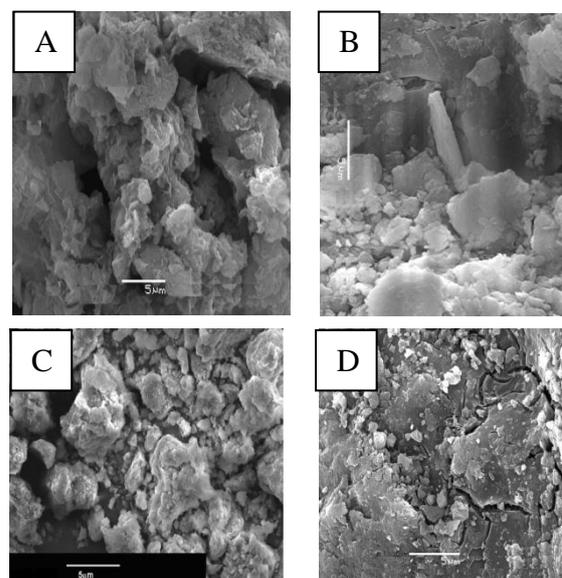
Sampel	2θ	d_{001}	$\Delta d_{001} = d_{001} - 9,6 \text{ \AA}$
Montmorilonit Alam	$6,02^\circ$	14,68 \AA	5,08 \AA
PILM	$5,12^\circ$	17,26 \AA	7,66 \AA
Ti/PILM 0,4%	$5,50^\circ$	16,06 \AA	6,46 \AA
Ti/PILM 1%	$5,66^\circ$	15,61 \AA	6,01 \AA
Ti/PILM 3%	$5,30^\circ$	16,67 \AA	7,07 \AA

Tabel 1 menunjukkan bahwa pengembanan TiO_2 ke dalam PILM tidak merusak struktur montmorilonit secara umum. Keberadaan spesies pemilar terkalsinasi akan meningkatkan jarak antar lapis yang menyebabkan peningkatan harga d_{001} . Ketinggian pilar yang terbentuk dapat ditentukan dengan menghitung selisih antara *basal spacing* d_{001} dari PILM dengan ketebalan lapisan silikat 9,6 \AA . Dalam penelitian ini diperoleh tinggi pilar sebesar 7,66 \AA . Dari Gambar 1 dapat juga diketahui bahwa proses pilarisasi telah sukses dilakukan dan dispersi TiO_2 ke dalam PILM tidak merusak struktur montmorilonit. Pada Gambar 5.3 terlihat bahwa pada Ti/PILM 0,4%, Ti/PILM 1% dan Ti/PILM 3% terlihat puncak refleksi baru terbentuk yaitu pada $2\theta = 25,1^\circ$, $2\theta = 27^\circ$ dan $2\theta = 53,8^\circ$. Puncak refleksi $2\theta = 25,4^\circ$ dan $2\theta = 53,8^\circ$ merupakan puncak refleksi anatase yang karakteristik pada bidang d (101) dan (105) sedangkan puncak refleksi $2\theta = 27^\circ$

karakteristik pada bidang (101) untuk rutile. Hasil puncak refleksi di atas sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Fatimah dkk (2010) bahwa puncak refleksi anatase pada dispersi TiO_2 dalam PILM muncul pada $2\theta = 25,1^\circ$, $2\theta = 37,7^\circ$, dan $2\theta = 53,8^\circ$ dan untuk rutile pada $2\theta = 27^\circ$.

Analisis morfologi permukaan katalis

Gambar 2 berikut ini memperlihatkan karakteristik morfologi dari permukaan montmorilonit alam, PILM dan Ti/PILM 1% dan Ti/PILM 3% yang diperoleh dengan menggunakan metode *Scanning Electron Microscopy*(SEM)



Gambar 2 Morfologi permukaan (a) montmorilonit alam, (b) PILM, (c), Ti/PILM 3% (d), Ti/PILM 1% (perbesaran 4000x)

Berdasarkan Gambar 2 di atas tampak adanya perbedaan tekstur permukaan antara montmorilonit alam dengan PILM dan

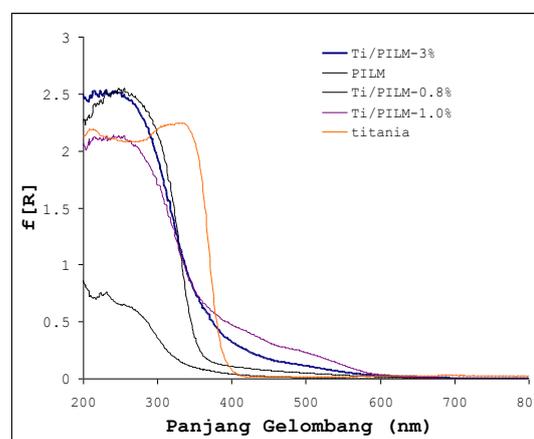
Ti/PILM. PILM dan Ti/PILM biasanya menunjukkan adanya kompleksitas struktur dan heterogenitas permukaan yang terjadi akibat pembentukan oksida Al atau Ti. Kompleksitas struktur antara lain disebabkan oleh adanya distribusi densitas muatan dan deformasi lapisan-lapisan inang. Sementara struktur mikro dari PILM juga dipengaruhi oleh preparasi, proses interkalasi, hingga metode pengeringan. PILM yang telah dikalsinasi pada temperatur 500°C memiliki sejumlah ruang antar lapis pada permukaannya. Ruang antar lapis dalam PILM dapat bersifat mikropori maupun mesopori. Jarak yang kecil antara lapisan-lapisan tersebut dapat mempengaruhi pengaturan-pengaturan molekul pengisi ruang antar lapis.

Pada PILM, peningkatan luas permukaan dengan menggunakan metode adsorpsi gas N₂ biasanya digunakan sebagai kriteria kesuksesan proses pilarisasi. Sementara itu heterogenitas kimia pada PILM dapat disebabkan oleh hadirnya spesies pemilar dan ion-ion tertukar secara simultan. Hal ini dapat menyebabkan reaksi yang dapat menimbulkan spesies kimia yang tidak diharapkan di mana keberadaan spesies ini dapat mempengaruhi komposisi kimia keseluruhan dan total daerah permukaan padatan. Jika dicermati pada Gambar 2 terlihat rentang skala dengan panjang 5 μm atau sama dengan 50.000 Å. Jika tinggi pilar 7,66 Å maka pilar tersebut akan terlihat $7,66 \text{ \AA} / 50.000 \text{ \AA} = 1,532 \times 10^{-4}$ atau seper lima

belas ribu kali lebih dari panjang skala tersebut. Untuk melihat pelebaran antar lapis atau pilar yang terbentuk sangat sulit. Jika perbesaran 4000x maka tinggi pilar yang teramati yaitu $7,66 \text{ \AA} \times 4000 = 30.640 \text{ \AA} = 30.640 \times 10^{-10} \text{ m} = 3,064 \text{ \mu m}$. Ukuran 3,064 μm ini sangat kecil sehingga sulit untuk diamati. Pada Gambar 2 juga teramati gumpalan-gumpalan putih yang merupakan oksida TiO₂. Hal ini dibuktikan dengan semakin besar jumlah TiO₂ yang didispersikan jumlah gumpalan putih semakin banyak terlihat. Dengan demikian proses dispersi dalam penelitian ini telah dapat dilakukan.

Penentuan energi *band gap* fotokatalis

Spektra DRUV-Vis untuk TiO₂ di dalam PILM dapat dilihat pada Gambar 3



Gambar 3 Spektra DRUV-Vis fotokatalis material hasil preparasi.

Gambar 3 memperlihatkan bahwa Ti/PILM 3%, Ti/PILM 0,8% dan Ti/PILM 1,0% memiliki harga λg berturut-turut sebesar 389,2

nm, 338,7 nm dan 389,2 nm. Sedangkan harga λ_g untuk TiO_2 ruah adalah 398 nm. Di sini terlihat bahwa telah terjadi penurunan λ_g (pergeseran biru). Pergeseran ke arah biru ini mengindikasikan bahwa TiO_2 yang berada pada PILM memiliki ukuran yang lebih kecil dibandingkan pada keadaan meruahnya. Penurunan harga λ_g memiliki konsekwensi harga E_g naik. Nilai E_g untuk setiap fotokatalis Ti/PILM dapat dilihat pada Tabel 2

Tabel 2 Energi *band gap* fotokatalis setelah dispersi TiO_2 pada PILM

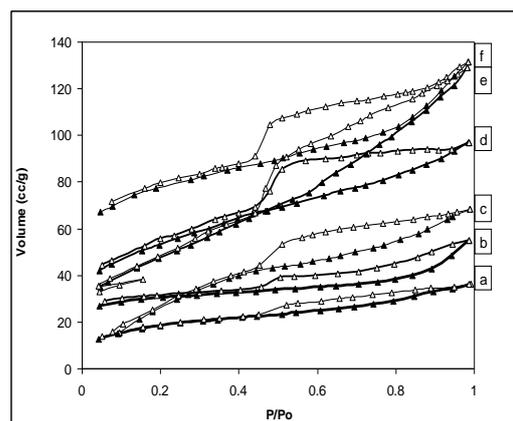
Fotokatalis	TiO_2	Ti/PI	Ti/PI	Ti/PI
		LM 0,8%	LM 1%	LM 3%
λ_g	398 nm	338,7 nm	389,2 nm	389,2 nm
E_g	3,11 eV	3,66 eV	3,19 eV	3,19 eV

Tabel 2 di atas menunjukkan energi *band gap* yang terbentuk setelah dispersi TiO_2 ke dalam PILM dan TiO_2 dalam keadaan meruah. Energi *band gap* ini diperoleh melalui persamaan $E_g = hc/\lambda$ di mana h = tetapan Plank, $6,626 \times 10^{-34}$ Js, c = kecepatan cahaya, 3×10^8 m/s dan λ = panjang gelombang. Berdasarkan perhitungan maka dapat diketahui bahwa TiO_2 pada fase ruah memiliki harga E_g sebesar 3,11 eV dan Ti/PILM 3%, Ti/PILM 0,1% dan Ti/PILM 0,8% berturut-turut memiliki harga E_g sebesar 3,19 , 3,19 dan 3,66 eV. Dari ke tiga data Ti/PILM di atas, Ti/PILM 0,8% memiliki energi *band gap* paling besar dibandingkan

dengan Ti/PILM 1% dan Ti/PILM 3%. Hal ini disebabkan dispersi atau distribusi TiO_2 yang homogen ke dalam pori PILM sedangkan pada Ti/PILM 1% dan Ti/PILM 3% distribusi TiO_2 tidak merata atau kurang homogen sehingga membentuk bongkahan-bongkahan TiO_2 pada permukaan PILM. Hal ini nampak jelas terlihat pada Gambar 2 di mana TiO_2 pada Ti/PILM 1% dan Ti/PILM 3% bongkahan-bongkahan TiO_2 terlihat jelas. Dari data di atas diketahui bahwa energi *band gap* yang terbentuk pada TiO_2 yang dispersikan ke dalam PILM lebih besar dari energi *band gap* TiO_2 dalam keadaan meruah. Hal ini menjelaskan bahwa dispersi TiO_2 ke dalam PILM memiliki ukuran yang lebih kecil dibandingkan dalam keadaan meruah.

Analisis porositas

Gambar 4 menunjukkan adsorpsi-desorpsi fotokatalis terhadap gas N_2 .

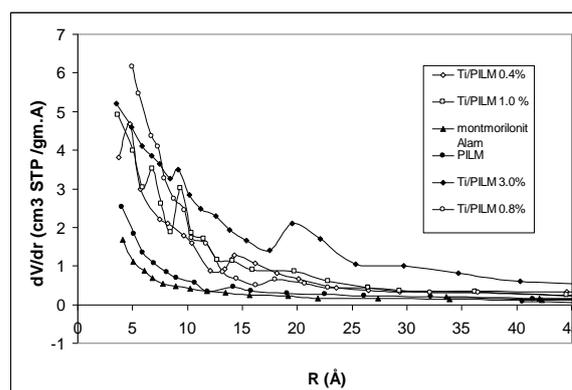


Gambar 4 Perbandingan kurva isoterm adsorpsi-desorpsi N_2 oleh material hasil preparasi (a) Montmorilonit Alam (b) PILM (c) Ti/PILM 0.8% (d) Ti/PILM 1% (e) Ti/PILM 0.4 % (f) Ti/PILM 3 %

Gambar 4 di atas terlihat bahwa pada tekanan relatif (P/P_0) rendah PILM memiliki kemampuan adsorpsi yang lebih besar dibandingkan dengan montmorilonit alam. Hal ini terjadi karena peningkatan luas permukaan setelah pilarisasi sehingga akan mengadsorpsi gas nitrogen yang lebih besar dibandingkan dengan montmorilonit alam. Setelah penambahan TiO_2 , kurva adsorpsi desorpsi gas nitrogen menunjukkan bahwa pada tekanan relatif rendah terjadi absorpsi yang lebih besar dibandingkan dengan PILM dan pada tekanan relatif besar terjadi pembentukan histerisis. Pembentukan histerisis ini terjadi akibat terbentuknya mesopori di dalam katalis. Mesopori dapat terbentuk karena susunan molekul-molekul dari montmorilonit berbentuk rumah kartu atau dari proses pilarisasi. Gambar 4 menunjukkan bahwa montmorilonit alam sesuai dengan adsorpsi isotherm tipe I menurut klasifikasi Brunauer, Deming dan Deming dan Teller(BDDT) yang karakteristik dengan sistem yang memiliki ukuran mikropori sedangkan untuk PILM, Ti/PILM 0,4%, Ti/PILM 0,8%, Ti/PILM 1,0 % dan Ti/PILM 3,0% mengikuti adsorpsi isotherm tipe IV yang menunjukkan adanya pori yang berukuran meso. Perubahan tipe adsorpsi isotherm ini menunjukkan adanya peningkatan kapasitas adsorpsi akibat peningkatan luas permukaan spesifik dan volume total pori (Tabel 3).Volume total pori dan luas permukaan spesifik montmorilonit

setelah dimodifikasi juga mengalami perubahan yang cukup berarti. Bertambahnya volume total pori dan luas permukaan spesifik ini merupakan kontribusi dari volume pori yang berukuran mikro dan meso seperti terlihat pada Gambar 5. Pembentukan histerisis di atas akibat adanya pori yang berukuran meso. Pori ukuran meso bisa terjadi baik akibat dari proses pilarisasi ataupun bentuk molekul montmorilonit yang berbentuk “rumah kartu”. Histerisis yang terbentuk untuk semua sampel hasil preparasi mengikuti tipe H4 yang menandakan terbentuknya pori terbuka yang heterogen dengan ukuran dan bentuk yang sama. Ukuran jejari pori untuk semua sampel fotokatalis dapat dilihat pada Gambar 5

Gambar 5 terlihat bahwa telah terjadi peningkatan volume mikropori mornmorilonit alam setelah dipilar menggunakan aliminium dan setelah didipersi TiO_2 .



Gambar 5 Kurva distribusi ukuran pori material hasil preparasi

Peningkatan volume mikropori di atas terjadi akibat proses pemiliran dengan

aluminium oksida. Proses pemiliran montmorilonit alam dengan oksida alumina akan membentuk pori-pori baru. Pori-pori baru ini terbentuk akibat adanya pilar yang terbentuk pada jarak antar lapis molekul montmorilonit di mana sebelum dilakukan pemiliran jarak antar lapis molekul montmorilonit tersebut sangat dekat sehingga tidak memberikan ruang/pori. Setelah dilakukan dispersi TiO₂ pada PILM terlihat juga bahwa telah terjadi peningkatan volume mikropori dan pada Ti/PILM 3% rerata jari terlihat mendekati mesopori. Hal ini terjadi akibat susunan molekul montmorilonit membentuk “rumah kartu” sehingga menghasilkan mesopori. Pada Gambar 5 dapat diamati bahwa distribusi volume pori yang berukuran meso (radius pori >20 Å) relatif sedikit dibandingkan distribusi volume mikropori. Pori yang berukuran meso terjadi karena molekul-molekul montmorilonit memiliki bentuk rumah kartu (*house of card*) sedangkan ukuran mikropori akibat susunan molekul montmorilonit yang memiliki bentuk *face to face*. Proses pemiliran pada montmorilonit alam menggunakan oksida aluminium akan meningkatkan luas permukaan spesifik dan volume total pori akibat terbentuknya pori-pori baru. Luas permukaan spesifik dan volume total pori sebelum dan sesudah pilarisasi, dan setelah dispersi TiO₂ dapat dilihat pada Tabel 3

Tabel 3 Luas permukaan spesifik dan volume total pori masing-masing fotokatalis

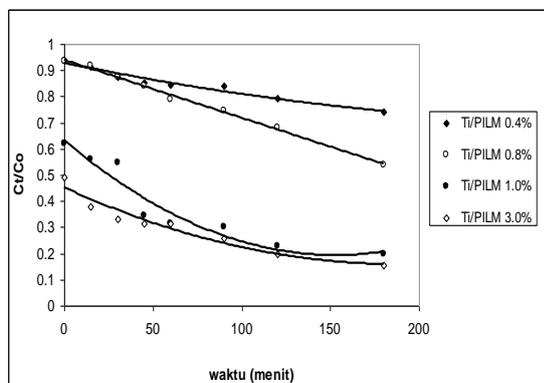
Fotokatalis	Luas Permukaan Spesifik (m ² /g)	Volume Total Pori (cc/g)
Montmorilonit Alam	68,20	15,36
PILM	197,87	58,37
Ti/PILM 0,4%	100,67	31,58
Ti/PILM 0,8%	139,71	36,46
Ti/PILM 1,0%	144,87	43,10
Ti/PILM 3,0%	128,32	35,34

Tabel 3 di atas terlihat telah terjadi peningkatan luas permukaan spesifik dan volume total pori yang cukup signifikan. Peningkatan ini terjadi akibat kontribusi pori-pori baru dari pilar-pilar oksida alumina yang menyangga ruang antar lapis molekul montmorilonit. Pilar-pilar oksida alumina yang menyangga ruang antar lapis montmorilonit dapat bersifat mikropori atau mesopori. Mesopori juga bisa terjadi karena molekul-molekul montmorilonit membentuk ‘rumah kartu’. Tabel 3 juga menunjukkan bahwa terjadi penurunan luas permukaan spesifik setelah dispersi. Hal ini terjadi karena TiO₂ masuk ke dalam pori yang ada pada PILM atau sebagian menutupi permukaan PILM sehingga pori-pori yang terbuka tertutupi oleh TiO₂. Secara umum luas permukaan spesifik dan volume total pori menurun setelah dispersi. Penurunan ini terjadi baik di mikropori atau mesopori. Walaupun demikian, pembentukan histerisis yang semakin tampak setelah dispersi, seperti pada Gambar 5

tidak menunjukkan peningkatan volume mesopori akan tetapi hanya menunjukkan gejala “rumah kartu” yang terjadi setelah dispersi.

Fotodegradasi metil oranye

Dalam penelitian ini TiO₂ yang didispersikan yaitu 0,4 %, 0,8 %, 1% dan 3%. Laju fotodegradasi MO menggunakan Ti/PILM dalam berbagai persen TiO₂ ditunjukkan pada Gambar 6



Gambar 6 Laju degradasi MO oleh Ti/PILM dengan variasi konsentrasi Ti, H₂O₂ 0,05 mL, C₀ = 1,5x10⁻⁵ M.

Gambar6 terlihat bahwa pada waktu pertama konsentrasi setiap persen TiO₂ berbeda dengan lainnya. Ini dikarenakan jumlah MO yang teradsorpsi pada permukaan katalis berbeda karena semakin besar persen katalis maka jumlah MO yang akan teradsorpsi semakin besar pula. Pada umumnya semakin besar laju fotodegradasi berbanding lurus dengan waktu penyinaran. Untuk mengetahui aktivitas fotokatalitik setiap persen TiO₂ yang

didispersikan maka digunakan persamaan orde satu di bawah ini

$$-\frac{dC}{dt} = k.C$$

Dimana C konsentrasi MO, t waktu reaksi dan k konstanta laju orde satu. Nilai k diperoleh dari *slope* ln C₀/C_t versus waktu reaksi dapat dilihat pada Tabel5. Dari data fotodegradasi juga terlihat bahwa laju kinetika mengikuti orde satu. Hal ini dibuktikan melalui pendekatan nilai regresi (R²) seperti terlihat pada tabel 4.

Tabel 4 Konsentrasi metil oranye (A) pada berbagai waktu fotodegradasi

Waktu (t)	[A]t	Ln [A]t	1/[A]	1/[A]t ²
-15	1,5	0,41	0,67	0,44
0	1,33	0,29	0,75	0,57
15	1,19	0,17	0,84	0,71
30	0,94	-0,06	1,06	1,13
45	0,77	-0,26	1,30	1,69
60	0,53	-0,63	1,89	3,56
90	0,19	-1,66	5,26	27,69
120	0,10	-2,30	9,99	99,90
150	0,08	-2,53	12,51	156,45
180	0,03	-3,51	33,33	1111,11

Berdasarkan tabel 4 diperoleh nilai regresi (R²) untuk t vs Ln [A]t sebesar 0,923, t vs 1/[A] sebesar 0,702 dan t vs 1/[A]t² sebesar 0,435. Berdasarkan nilai regresi di atas maka dapat disimpulkan bahwa laju fotodegradasi mengikuti orde satu.

Tabel 5 Konstanta laju konsentrasi TiO₂

Konsentrasi TiO ₂	k (menit ⁻¹)
0,4%	2,18 x 10 ⁻³
0,8%	3,46 x 10 ⁻³
1,0%	6,67 x 10 ⁻³
3,0%	5,86 x 10 ⁻³

Pada Tabel 5 terlihat bahwa laju fotodegradasi bertambah dengan semakin besar persen TiO₂ yang didispersikan sampai pada 1%. Sedangkan pada konsentrasi 3% konstanta laju fotodegradasi turun. Hal ini disebabkan oleh deaktivasi situs aktif katalis karena tertutupi oleh situs katalis lain yang pada keadaan dasarnya (*ground state*).

Kesimpulan

Dari penelitian yang dilakukan dapat disimpulkan beberapa hal, yaitu

1. Dengan menggunakan XRD diketahui terjadi peningkatan *basal spacing* yang ditandai terjadi pergeseran ke kiri 2θ yaitu dari $2\theta = 6,02^\circ$ ($d_{001}=14,68 \text{ \AA}$) menjadi $2\theta = 5,12^\circ$ ($d_{001}=17,26 \text{ \AA}$). Setelah dispersi TiO₂, *basal spacing* menurun yang ditandai dengan bergeser ke kanan tetapi masih berada sebelah kiri montmorillonit alam yaitu $2\theta = 5,12^\circ$ ($d_{001}=17,26 \text{ \AA}$) menjadi $2\theta=5,84^\circ$ ($d_{001}=15,13 \text{ \AA}$).
2. Luas permukaan spesifik montmorillonit alam, PILM, Ti/PILM 0,4%, Ti/PILM

0,8 %, Ti/PILM 1 % dan Ti/PILM 3% berturut-turut yaitu 68,20304m²/g, 197,8719m²/g, 100,6705m²/g, 139,7104m²/g, 144,8750m²/g dan 128,3181m²/g. Hasil konfirmasi BET juga menunjukkan bahwa adanya pori yang berukuran meso. Ini ditandai dengan adanya histerisitas pada gambar adsorpsi desorpsi N₂.

3. Energi *band gap* yang diperoleh untuk TiO₂ pada fase ruah memiliki harga E_g sebesar 3,11 eV dan Ti/PILM 3%, Ti/PILM 0,1% dan Ti/PILM 0,8% berturut-turut memiliki harga E_g sebesar 3,19 eV, 3,19 eV dan 3,66 eV.
4. Dari citra foto SEM terlihat bahwa permukaan fotokatalis terdapat gumpalan-gumpalan putih yang merupakan TiO₂
5. Fotodegradasi optimum terjadi pada Ti/PILM 1%

Pustaka

- Andronic, L., Carcel, R. A., dan Duta, A., 2009, *Cd²⁺ Modified TiO₂ for Methyl Orange Photodegradation*, *Revue Roumaine de Chimie*, 54(4), 309-312.
- Fatimah, I., Shukla, P.R., dan Kooli, F., 2009, *Combined Photocatalytic and Fenton Oxidation of Methyl Orange Dye Using Iron Exchanged Titanium Pillared Montmorillonite*, *J. Appl. Sci.*, 9(20), 3725-3722.

- Fatimah, I., Narsito., dan Wijaya, K., 2009, *Controlling Factor in Alumina Pillared Saponite and Alumina Pillared Montmorillonite Synthesis*, Indo. J. Chem., 9(1), 6-12.
- Fatimah, I., Wijaya, K., Narsito., dan Wang, S., 2009, *Preparation of TiO₂/Aluminium Pillared Montmorillonite and Its Application for Methylene Blue Photodegradation under UV Illumination*, Worl. J. Chem., 4(1), 21-24.
- Gianni, L., Lostritto, A., Cipoletti, V., Maura, M., Longo, P., and Guerra, G., 2103, *Layered Double Hydroxide with Low Al Content and New Intercalate Structures*, Applied Clay Science, Vol. 71, 27-31
- Gil, A., Korili, S.A., Trujillano, R., and Vicente, M.A., 2010, *Pillared Clays and Related Catalyst*, Springer, London.
- Jalil, M .E.R., Vieira, R.S., Azevedo, D., Baschini, M. and Sapag, M., 2013, *Improvement in the Adsorption of Thiabendazole by Using Aluminium Montmorillonite*, Applied Clay Science, Vol. 71, 55-63
- Kloprogge, J.T., 1998, *Synthesis of Smectites and Porous Pillared Clay Catalysts: A Review*, J. Por. Mat., 5, 5-41.
- Konstantinou, I, K., dan Albanis, T.A., 2004, *TiO₂-Assisted Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution: Kinetic and Mechanistic Investigation, A Review*, Appl. Catal. B: Environmental, 49, 1-14.
- Salman, R.S., dan Al-Qaradawi, S., 2002, *Photocatalytic Degradation of Methyl Orange as a Model Compound*, J. Photochem.Photobio., 148, 161-168.
- Utracki, L.A, 2004, *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites*, Vol. I, Rapra Technology, United Kingdom
- Wijaya, K., Sugiharto, E., Fatimah, I., Sudiono, S., dan Kurniaysih, D., 2006, *Utilisasi TiO₂-Zeolit dan Sinar UV Untuk Fotodegradasi Zat Warna Congo Red*, TEKNOIN, 199-209.
- Wijaya, K., Tahir, I., dan Baiquni, A., 2002, *The Synthesis OF Cr₂O₃-Pillared Monmorillonite (CrPM) and Its Usage for Host Material*