

## Modifikasi Zeolit Alam Menggunakan $\text{TiO}_2$ sebagai Fotokatalis Zat Pewarna Indigo Carmine

Sofian Ansori<sup>a</sup>, Sriatun<sup>a\*</sup>, Pardoyo<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Inorganic Chemistry Laboratory, Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang

\* Corresponding author: [sriatun@live.undip.ac.id](mailto:sriatun@live.undip.ac.id)

Article Info	Abstract
<p><b>Keywords:</b> Zeolite, Zeolite-<math>\text{TiO}_2</math>, indigo carmine degradation</p>	<p>Natural zeolite modification using <math>\text{TiO}_2</math> as a photocatalyst of indigo carmine dye has been performed. The purpose of this study was to modify the surface of natural zeolite with <math>\text{TiO}_2</math> and use it as a photocatalyst, determine the optimum pH for degradation of indigo carmine dye compound, and to know the effect of indigo carmine degradation time. Natural zeolite was activated and then made into zeolite-H. Zeolite-H was then reacted with <math>\text{TiCl}_4</math> followed by calcination at <math>450^\circ\text{C}</math> to form zeolite-<math>\text{TiO}_2</math>. These zeolites were further used to degrade indigo carmine with time variation and pH of the solution. The XRD results showed that <math>\text{TiO}_2</math> formed on zeolite indicated by a value of <math>2\theta</math> <math>17.42^\circ</math>; <math>24.99^\circ</math>; and <math>29.96^\circ</math>. FTIR results showed a wave number at <math>316.3\text{ cm}^{-1}</math> indicating the presence of <math>\text{TiO}_2</math> on the surface of the zeolite. Indigo carmine degradation results showed that the longer the degradation time of more indigo carmine is degraded by zeolite-<math>\text{TiO}_2</math> and the more acidic pH indigo carmine the greater the degradation.</p>
<p><b>Kata Kunci:</b> Zeolit, Zeolit-<math>\text{TiO}_2</math>, degradasi indigo carmine</p>	<p><b>Abstrak</b></p> <p>Modifikasi zeolit alam menggunakan <math>\text{TiO}_2</math> sebagai fotokatalis zat pewarna indigo carmine telah dilakukan. Tujuan penelitian ini untuk memodifikasi permukaan zeolit alam dengan <math>\text{TiO}_2</math> dan menggunakannya sebagai fotokatalis, menentukan pH optimum untuk degradasi senyawa pewarna indigo carmine, dan mengetahui pengaruh waktu degradasi indigo carmine. Zeolit alam diaktifasi dan kemudian dibuat menjadi zeolit-H. Zeolit-H kemudian direaksikan dengan <math>\text{TiCl}_4</math> dilanjutkan dengan kalsinasi pada suhu <math>450^\circ\text{C}</math> sehingga terbentuk zeolit-<math>\text{TiO}_2</math>. Zeolit-<math>\text{TiO}_2</math> ini selanjutnya digunakan untuk mendegradasi indigo carmine dengan variasi waktu dan pH larutan. Hasil XRD menunjukkan bahwa terbentuk <math>\text{TiO}_2</math> pada zeolit yang ditunjukkan dengan nilai <math>2\theta</math> <math>17,42^\circ</math>; <math>24,99^\circ</math>; dan <math>29,96^\circ</math>. Hasil FTIR menunjukkan adanya bilangan gelombang pada <math>316,3\text{ cm}^{-1}</math> yang mengindikasikan adanya <math>\text{TiO}_2</math> pada permukaan zeolit. Hasil degradasi indigo carmine menunjukkan bahwa semakin lama waktu degradasi semakin banyak indigo carmine yang terdegradasi oleh zeolit-<math>\text{TiO}_2</math> dan semakin asam pH indigo carmine semakin besar degradasinya.</p>

### 1. Pendahuluan

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

alam antara lain menginteraksikannya dengan titanium oksida ( $\text{TiO}_2$ ) [1].

$\text{TiO}_2$  adalah persenyawaan yang dapat digunakan dalam banyak hal, antara lain sebagai bahan semi konduktor untuk degradasi polutan sebagai fotokatalis. Aktivitas fotokatalis  $\text{TiO}_2$  dapat ditingkatkan melalui pengembangan pada material pendukung. Salah satu

yang dapat digunakan untuk kepentingan tersebut adalah zeolit alam. Zeolit memiliki fungsi salah satunya yaitu sebagai adsorben dan  $\text{TiO}_2$  sebagai fotokatalis. Zeolit- $\text{TiO}_2$  akan digunakan sebagai adsorben zat pewarna *indigo carmine* [2-4].

*Indigo carmine* adalah zat pewarna yang dapat memberikan warna biru pada celana jeans. Diluar aplikasinya *indigo charmine* merupakan zat pewarna yang berbahaya apabila mencemari lingkungan [5]. *Indigo carmine* bersifat iritasi kulit dan mata. Masalah ini yang menyebabkan perlunya penanganan terhadap *indigo charmin* menggunakan adsorben berupa zeolit alam yang telah dimodifikasi menggunakan  $\text{TiO}_2$  sebagai katalis fotodegradasi [6].

## 2. Metode Penelitian

### Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan adalah peralatan gelas, timbangan digital, Ayakan -60/+100 mesh, stirer, oven, Furnace, Kertas saring Watchmen 42, FTIR, X-Ray Diffraction, dan Spektrofotometer UV-Vis. Zeolit alam Bayat, HF 1% ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  2M (p.a, Merck),  $\text{TiCl}_4$  (p.a, Merck), *Indigo carmine* (p.a, Merck), *Akuabides*, *Asam Klorida* (p.a, Merck), *NaOH* (p.a, Merck), dan *Akuades*.

### Prosedur Penelitian

**Aktifasi Zeolit:** Zeolit alam yang berasal dari Bayat berukuran 100 mesh dibersihkan menggunakan akuades, didekantasi dan disaring. Kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu  $120^\circ\text{C}$  selama 6 jam. 20 gram Zeolit direaksikan dengan HF 1% dengan pengocokan selama 30 menit. Zeolit dicuci dengan akuades hingga pH filtrat netral. Zeolit kemudian dipanaskan dalam oven pada suhu  $120^\circ\text{C}$  selama 4 jam. Zeolit yang telah kering, direndam dalam  $\text{NH}_4\text{Cl}$  2M selama 4 jam, dilanjutkan pencucian dengan akuades sampai pH filtrat netral. Kemudian dikeringkan pada suhu  $300^\circ\text{C}$  selama 4 jam.

**Modifikasi Zeolit dengan  $\text{TiO}_2$ :** zeolit alam dalam bentuk H (Z-H) dicampur dengan 30 mL air dengan proses pengadukan, setelah itu 5 mL  $\text{TiCl}_4$  ditambahkan tetes demi tetes. Setelah beberapa menit pengadukan, 30 mL air s ditambahkan tetes pertetes. Dilakukan pencucian dan dikeringkan pada suhu  $60^\circ\text{C}$  selama 2 jam. Kemudian dilakukan kalsinasi pada suhu  $450^\circ\text{C}$  selama 5 jam. Dikarakterisasi menggunakan X-RD dan FTIR.

**Uji Adsorpsi dan Degradasi Indigo Carmine:** Larutan *indigo charmine* sebelumnya dibuat dengan konsentrasi 25 ppm. Kemudian diatur pH-nya sampai 5,7,9,10,11, dan 12. 0,5 gram Zeolite- $\text{TiO}_2$  kemudian dilarutkan dalam 50 mL larutan pewarna dengan variasi pH. Kemudian dilakukan penyinaran oleh sinar uv dengan variasi waktu (15, 30, 45, dan 60 menit) dan diukur perubahan yang terjadi menggunakan spektrofotometer uv-vis.

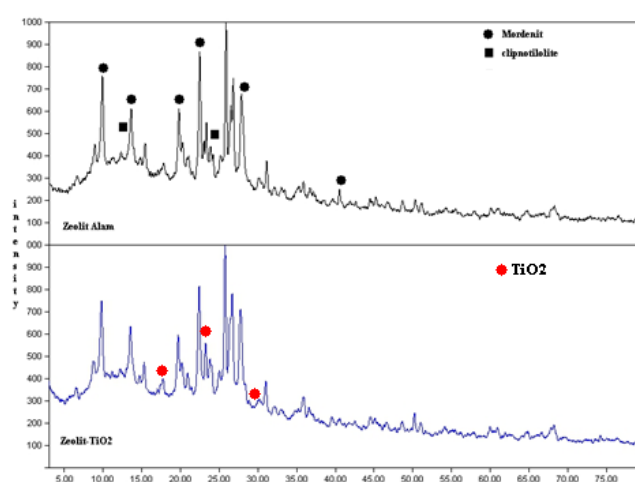
## 3. Hasil dan Pembahasan

Modifikasi zeolit dengan  $\text{TiO}_2$  sebagai fotokatalis zat warna *indigo carmine* dimulai dengan proses aktifasi. Aktifasi ini bertujuan agar zeolit alam yang berasal dari bayat bebas dari pengotor dan menjadi lebih aktif dengan cara merubahnya menjadi zeolit-H dengan menggunakan  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Zeolit yang telah diaktifasi dan dibentuk menjadi zeolit-H kemudian direaksikan dengan  $\text{TiCl}_4$ .  $\text{TiCl}_4$  digunakan sebagai bahan pembentuk  $\text{TiO}_2$ . Dengan proses kalsinasi pada suhu  $450^\circ\text{C}$  untuk menghasilkan zeolit- $\text{TiO}_2$ .

### Karakterisasi XRD

Tahap analisis Zeolit- $\text{TiO}_2$  menggunakan XRD. Analisis XRD digunakan untuk menentukan struktur kristal dan kristalinitas.

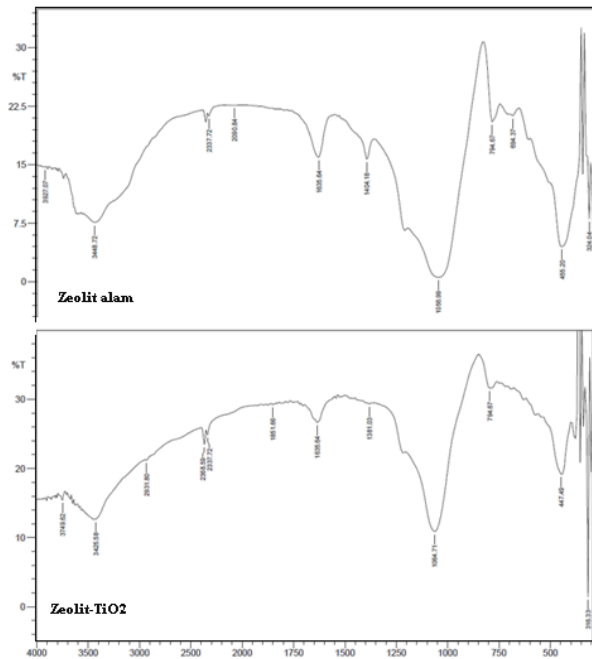


Gambar 1. Difraktogram XRD Zeolit Alam dan Zeolit- $\text{TiO}_2$

Hasil difraktogram dari zeolit aktif dan zeolit- $\text{TiO}_2$ , dilihat dari nilai  $2\theta$  tidak terdapat perbedaan yang signifikan, hal tersebut menunjukkan bahwa zeolit alam memiliki kestabilan yang tinggi setelah diaktifasi maupun dimodifikasi dengan  $\text{TiO}_2$ . Hasil difraktogram kemudian dicocokkan dengan data yang ada pada *Joint Committee on Powder Diffraction Standar (JCPDS)*. Keberadaan  $\text{TiO}_2$  pada zeolit telah sesuai dengan data  $\text{TiO}_2$  pada JCPDS. Dimana setiap puncak pada  $2\theta$  telah memberikan hasil yang sama atau berdekatan yaitu pada nilai  $2\theta$  17,42; 24,99; dan 29,96.

### Karakterisasi FTIR

Metode yang cukup penting untuk mengkarakterisasi struktur kerangka zeolit dan mengetahui pengaruh keberadaan  $\text{TiO}_2$  adalah dengan analisis spektra inframerah khususnya tipe *Fourier Transformation-Infra Red (FTIR)*.



Gambar 2. Spektra Infra Merah Zeolit aktivasi dan Zeolit-TiO<sub>2</sub>

Spektra yang dihasilkan oleh zeolit-TiO<sub>2</sub> memiliki kesamaan pola dengan zeolit alam teraktivasi. Hal ini menunjukkan bahwa TiO<sub>2</sub> yang direaksikan pada zeolit tidak mengubah struktur asli dari zeolitnya. Data serapan IR ditunjukkan oleh

Tabel 1: Data Interpretasi Bilangan Gelombang Infra Merah

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

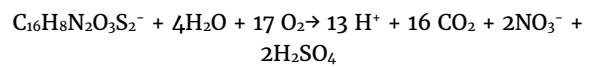
Pada ZA-TiO<sub>2</sub> berada pada 316,3 cm<sup>-1</sup> ini menunjukkan adanya sejumlah TiO<sub>2</sub> pada permukaan zeolit. Peak yang dihasilkan oleh TiO<sub>2</sub> ini memiliki intensitas yang sangat besar dan kurva yang dihasilkan sangat runcing.

**Fotodegradasi Indigo Carmine Menggunakan Zeolit-TiO<sub>2</sub>**

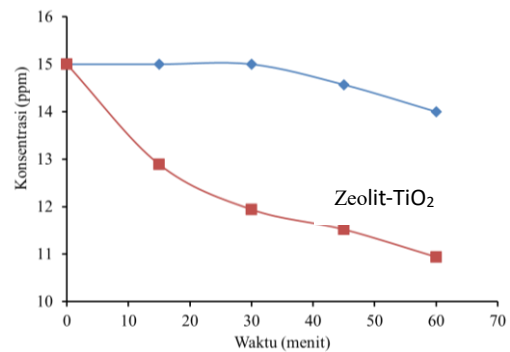
Komponen utama dalam fotodegradasi suatu reaksi berupa sumber cahaya (foton), senyawa target, oksigen, dan fotokatalis. Pada penelitian yang dilakukan sumber cahaya yang digunakan berasal dari lampu sinar UV. Lampu sinar UV yang digunakan berada pada kisaran 200-280 nm. Panjang gelombang yang digunakan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

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

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

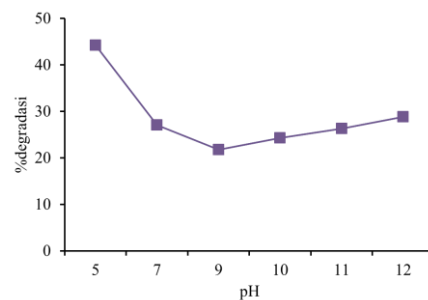


Hasil Pengaruh indigo carmine oleh zeolit-TiO<sub>2</sub> pada variasi waktu dengan dapat dilihat pada gambar 3.



Gambar 3. Pengaruh Variasi waktu terhadap degradasi indigo carmine oleh Zeolit-TiO<sub>2</sub>

Pada indigo carmine yang dijerap oleh zeolit saja, hanya memberikan penurunan sebesar 1 ppm selama 60 menit. Sedangkan pada zeolit-TiO<sub>2</sub> mampu mendegradasi sebesar 4,1 ppm. Proses degradasi ini dikarenakan semakin bertambahnya waktu yang sebanding dengan bertambah pula radiasi sinar UV maka foton akan mengenai zeolit-TiO<sub>2</sub> akan semakin banyak sehingga indigo carmine yang terdegradasi akan semakin banyak. Hasil Pengaruh indigo carmine oleh zeolit-TiO<sub>2</sub> pada variasi pH dengan dapat dilihat pada gambar 4.



Gambar 4. Pengaruh pH pada degradasi indigo carmine oleh zeolit-TiO<sub>2</sub>

Senyawa akhir dari degradasi yang dilakukan pada zat warna *indigo carmine* ini diharapkan berupa H<sub>2</sub>O dan CO<sub>2</sub>. Semakin meningkatnya pH mengindikasikan bahwa berkurangnya oksidasi senyawa-senyawa bersifat asam hasil penguraian zat warna *indigo carmine*. Pada kondisi asam keberadaan -OH, relatif sedikit dibandingkan pada kondisi basa. Keberadaan gugus SO<sub>3</sub><sup>-</sup> pada indigo carmine menyebabkan senyawa ini lebih menyukai pada kondisi asam. Gugus -OH pada kondisi basa akan menurunkan keberadaan •OH (radikal) yang didapatkan dari hasil degradasi zat warna oleh fotokatalis TiO<sub>2</sub>, sehingga pada kondisi asam penurunan konsentrasi lebih besar dibandingkan pada pH basa (9,10,11, dan 12).

#### 4. Kesimpulan

Zeolit alam jenis mordenit yang berasal dari Bayat dapat dimodifikasi sebagai adsorben untuk fotokatalis TiO<sub>2</sub>. Semakin lama waktu degradasi semakin banyak *indigo carmine* yang terdegradasi zeolit yang dimodifikasi TiO<sub>2</sub>, dibandingkan dengan zeolit alam. Kemampuan zeolit-TiO<sub>2</sub> untuk mendegradasi zat warna *indigo carmine* berada pada kondisi asam yaitu pada pH 5 sebesar 44,24%.

#### 5. Daftar Pustaka

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