



UNIVERSITAS SURABAYA  
**LEMBAGA PENELITIAN DAN PENGABDIAN KEPADA MASYARAKAT**

GEDUNG PERPUSTAKAAN Lt. 4  
JALAN RAYA KALIRUNGKUT (TENGGILIS), SURABAYA, 60293  
TELP. (031) 2981360, 2981365 FAX. (031) 2981373

**SURAT TUGAS**

Nomor : 001/ST-Lit/LPPM/DIKTI/FT/VIII/2014

Atas dasar Surat Perjanjian nomor 004/SP2H/P/K7/KM/2014 tertanggal 3 April 2014 tentang Pelaksanaan Hibah Penelitian bagi dosen Perguruan Tinggi Swasta Kopertis Wilayah VII Tahun Anggaran 2014, dengan ini Ketua Lembaga Penelitian dan Pengabdian Kepada Masyarakat Universitas Surabaya memberi tugas kepada :

1. Restu Kartikó, S.Si., M.Si., Ph.D (NIDN : 0701057301)
2. Arief Budhyantoro, S.Si., M.Si. (NIDN : 0718027302)
3. Yunus Fransiscus, S.T., M.Sc. (NIDN : 0704057402)

untuk melaksanakan penelitian Program Hibah Desentralisasi Penelitian Unggulan berjudul : **Pelapis Keramik dari Bentonit-TiO<sub>2</sub> Berkemampuan Fotokatalis; Sintesis dan Aplikasinya dalam Pengolah Limbah Organik Cair dan Pembuatan Ruang Steril Pelapis Keramik dari Bentonit-TiO<sub>2</sub> Berkemampuan Fotokatalis; Sintesis dan Aplikasinya dalam Pengolah Limbah Organik Cair dan Pembuatan Ruang Steril**

dengan waktu pelaksanaan penelitian mulai **7 April 2014** (sesuai dengan surat perjanjian dengan Dikti/ Kopertis VII) sampai dengan **10 November 2014**, dengan anggaran sebesar : **Rp. 75.000.000,- (Tujuh Puluh Lima Juta Rupiah)**

Penerima tugas wajib mengikuti segala aturan yang dikeluarkan oleh DIKTI/ Kopertis VII dan/atau Universitas Surabaya.

Demikian Surat Tugas ini dibuat untuk dilaksanakan sebaik-baiknya.

Mengerauhi,  
  
  
**Manuel Daniel Pah, S.T., M.Eng, Ph.D.**  
Wakil Rektor I

Surabaya, 7 Agustus 2014  
  
  
**Dr. Yoan Nursari Simanjuntak, S.H., M.Hum.**  
Ketua

**Tembusan :**

1. Dekan Fakultas Teknik Ubaya,
2. Direktur Keuangan Ubaya,
3. Kepala Biro Adpesdam Ubaya,
4. Yang bersangkutan

HALAMAN PENGESAHAN

Judul Kegiatan : Pelapis Keramik dari Bentonit-TiO<sub>2</sub> Berkemampuan Fotokatalisis Sintesis dan Aplikasinya dalam Pengolah Limbah Organik Cair dan Pembuatan Ruang Steril

Peneliti / Pembimbing

Nama Lengkap : RESTU KARTIKO WIDI S.Si., M.Si., Ph.D.  
NIDN : 0701057301  
Jabatan Fungsional :  
Program Studi : Teknik Kimia  
Nomor HP : 081615260956  
Surel (e-mail) : us6178@yahoo.com; restu@ubaya.ac.id

Anggota Peneliti (1)

Nama Lengkap : YUNUS FRANSISCUS S.T., M.Sc.  
NIDN : 0704057402  
Perguruan Tinggi : Universitas Surabaja

Anggota Peneliti (2)

Nama Lengkap : ARIEF BUDHIYANTORO S.Si., M.Si.  
NIDN : 0718027302  
Perguruan Tinggi : Universitas Surabaja

Institusi Mitra (jika ada)

Nama Institusi Mitra :  
Alamat :  
Penanggung Jawab :  
Tahun Pelaksanaan : Tahun ke 1 dari rencana 3 tahun  
Biaya Tahun Berjalan : Rp. 75.000.000,00  
Biaya Keseluruhan : Rp. 329.726.000,00

Mengetahui



Surabaya, 4 - 11 - 2014,  
Ketua Peneliti,

(RESTU KARTIKO WIDI S.Si., M.Si., Ph.D.)  
NIP/NIK 199024

Menyetujui,  
Ketua LPTM



Laporan Penelitian ini telah didokumentasikan  
di Perpustakaan UBAYA



LP TEK 170

Direktur Perpustakaan,

Tarigan, M.Eng, Ph.D

Bidang Unggulan: *Material Science and Engineering*  
Kode>Nama Rumpun Ilmu: 112/Kimia

**LAPORAN AKHIR TAHUN I  
PENELITIAN UNGGULAN PERGURUAN TINGGI**



Pelapis Keramik dari Bentonit-TiO<sub>2</sub> Berkemampuan Fotokatalis;  
Sintesis dan Aplikasinya dalam Pengolah Limbah Organik Cair  
dan Pembuatan Ruang Steril

**Restu Kartiko Widi, S.Si., M.Si., Ph.D (0701057301)**  
**Arief Budhyantoro, S.Si., M.Si. (0718027302)**  
**Yunus Fransiscus, S.T., MSc. (0704057402)**

**UNIVERSITAS SURABAYA**  
**Nopember, 2014**

## HALAMAN PENGESAHAN

**Judul Kegiatan** : Pelapis Keramik dari Bentonit-TiO<sub>2</sub> Berkemampuan Fotokatalis; Sintesis dan Aplikasinya dalam Pengolah Limbah Organik Cair dan Pembuatan Ruang Steril

**Peneliti / Pelaksana**  
Nama Lengkap : RESTU KARTIKO WIDI S.Si., M.Si., Ph.D.  
NIDN : 0701057301  
Jabatan Fungsional :  
Program Studi : Teknik Kimia  
Nomor HP : 081615260956  
Surel (e-mail) : us6178@yahoo.com; restu@ubaya.ac.id

**Anggota Peneliti (1)**  
Nama Lengkap : YUNUS FRANSISCUS S.T., M.Sc.  
NIDN : 0704057402  
Perguruan Tinggi : Universitas Surabaya

**Anggota Peneliti (2)**  
Nama Lengkap : ARIEF BUDHIYANTORO S.Si., M.Si.  
NIDN : 0718027302  
Perguruan Tinggi : Universitas Surabaya

**Institusi Mitra (jika ada)**  
Nama Institusi Mitra :  
Alamat :  
Penanggung Jawab :  
**Tahun Pelaksanaan** : Tahun ke 1 dari rencana 3 tahun  
**Biaya Tahun Berjalan** : Rp. 75.000.000,00  
**Biaya Keseluruhan** : Rp. 329.720.000,00

Mengetahui  
Dekan Fakultas Teknik

  
(Dr. Dra. Anelia, M.T.)  
NIP/NIK 193015

Surabaya, 4 - 11 - 2014,  
Ketua Peneliti,

  
(RESTU KARTIKO WIDI S.Si., M.Si., Ph.D.)  
NIP/NIK 199024

Menyetujui,  
Ketua LPPM

  
(Dr. Yean Nursari Simanjuntak, SH, MHum )  
NIP/NIK 196008

# **Pelapis Keramik dari Bentonit-TiO<sub>2</sub> Berkemampuan Fotokatalis; Sintesis dan Aplikasinya dalam Pengolah Limbah Organik Cair dan Pembuatan Ruangan Steril**

**Restu Kartiko Widi (0701057301), Yunus Fransiscus (0704057402), Arief Budhyantoro (0718027302)**

## **RINGKASAN**

Kebutuhan akan pengolahan limbah cair terutama terhadap senyawa organik, dengan metode yang lebih sederhana, cepat, efektif dan tidak menimbulkan efek polusi sekunder pada dekade terakhir ini semakin besar. Hal serupa juga terjadi pada kebutuhan akan ruangan steril terutama pada bidang layanan kesehatan yang semakin meningkat. Oleh karena itu perlu dilakukan penelitian untuk membuat material dan menyusun metode yang dapat menyederhanakan permasalahan tersebut. Penelitian yang diajukan ini direncanakan dibagi menjadi tiga tahap penelitian selama tiga tahun.

Pada tahun ke-I (2014), penelitian dilakukan dengan fokus pada sintesis bahan fotokatalis berbasis oksida dengan pengemban bentonit yang diharapkan mampu mendegradasi bahan organik (fenol), zat warna dan bersifat anti bakteri. Target penelitian ini adalah material yang dihasilkan memiliki efektifitas fotokatalisis yang tinggi dan harga material yang murah. Material yang disintesis adalah campuran oksida TiO<sub>2</sub> dan Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yang diimbangkan pada padatan lempung bentonit. Adapun metode sintesis yang digunakan adalah metode sol-gel campuran suspensi TiO<sub>2</sub> dan suspensi oksida besi serta suspensi bentonit. Bahan yang digunakan dalam pembuatan oksida titanium adalah TiCl<sub>4</sub> dan titanium propoksida, sedangkan bahan untuk pembuatan oksida besi adalah FeCl<sub>3</sub> dan FeCl<sub>2</sub>. variabel yang diteliti adalah rasio jumlah Ti dan Fe, dengan variasi Ti:Fe adalah 1:1, 2:1, 1:2, 3:1, dan 1:3. Material TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> yang telah diimbangkan pada padatan bentonit, selanjutnya dikalsinasi pada suhu antara 500 - 700°C selama 1 jam. Material yang dihasilkan kemudian dikarakterisasi menggunakan XRD dan SEM.

Tahapan selanjutnya pada penelitian tahun I ini adalah karakterisasi material fotokatalis yang diperoleh menggunakan BET dan SEM/TEM dan kemudian diuji aktivitas fotokatalisisnya pada reaksi degradasi senyawa organik (*basic blue* dan *phenol*) dalam sistem *batch*. Pada tahun I ini juga akan dilakukan kajian awal metode pelapisan material pada keramik.

Luaran penelitian berupa: 1) artikel yang telah diterima (*accepted*) untuk diterbitkan pada International Journal of Applied Engineering Research (IJAER); 2) makalah yang dipresentasikan pada kegiatan ISFACHE 2014 (2nd International Seminar on Fundamental and Application of Chemical Engineering 2014); 3) *draft* naskah usulan pengajuan paten.

## PRAKATA

Penelitian tahun pertama yang berjudul “Pelapis Keramik dari Bentonit-TiO<sub>2</sub> Berkemampuan Fotokatalis; Sintesis dan Aplikasinya dalam Pengolah Limbah Organik Cair dan Pembuatan Ruangan Steril”, hingga penulisan laporan akhir tahun I ini dapat terlaksana sesuai dengan rencana.

Ucapan terimakasih yang setinggi-tingginya sehubungan dengan penulisan proposal, pelaksanaan penelitian, hingga penyusunan laporan kemajuan penelitian tahun pertama ini kami sampaikan kepada yang terhormat:

1. Direktur Penelitian dan Pengabdian pada Masyarakat Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi Departemen Pendidikan dan Kebudayaan.
2. Rektor Universitas Surabaya
3. Ketua Lembaga Penelitian dan Pengabdian pada Masyarakat Universitas Surabaya
4. Dekan Fakultas Teknik Universitas Surabaya
5. Ketua Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Surabaya
6. Semua pihak yang membantu kelancaran penelitian ini.

Meskipun ada beberapa kendala kecil dalam pelaksanaan penelitian ini, kami bersyukur karena dapat mengatasinya dan melaksanakan penelitian sesuai rencana. Kritik dan saran sehubungan dengan penyempurnaan laporan kemajuan penelitian ini dengan senang hati akan dipertimbangkan.

Semoga laporan kemajuan penelitian ini bermanfaat.

Surabaya, Nopember 2014

Peneliti

## **BAB I. PENDAHULUAN**

### *I.1. Latar Belakang*

Saat ini metode yang digunakan untuk menghilangkan senyawa organik dalam suatu limbah baik limbah cair maupun limbah padat adalah menggunakan metode adsorpsi. Metode ini hanya efektif pada waktu tertentu berdasarkan kapasitas adsorpsi adsorben, sehingga harus dilakukan penggantian terhadap adsorben tersebut. Hal ini tentu akan meningkatkan biaya operasional perusahaan. Selain itu juga berpotensi menimbulkan suatu masalah baru yaitu bagaimana membuang polutan yang telah terserap dalam adsorben. Apakah akan menimbulkan permasalahan pencemaran lingkungan yang baru/ pencemaran sekunder? Adanya fenomena ini menunjukkan bahwa penggunaan adsorben sebagai metode pengolah limbah kurang efisien, sebab saat ini masih sangat jarang penggunaan teknologi regenerasi adsorben yang memanfaatkan polutan terserap menjadi sesuatu yang bermanfaat dan tidak berbahaya bagi lingkungan dan manusia.

Salah satu cara untuk mengatasi permasalahan tersebut adalah dengan mensintesis suatu material yang mampu berperan sebagai adsorben yang memiliki kapasitas adsorpsi tinggi, mudah diregenerasi, dan memberikan nilai tambah berupa kemampuan mendegradasi polutan berbahaya menjadi senyawa yang relatif aman bagi lingkungan. Di antara metode degradasi tersebut adalah menggunakan prinsip fotokatalis yaitu mendegradasi polutan menggunakan material yang memanfaatkan energi radiasi sebagai sumber energi katalisisnya. Penggunaan metode fotokatalis juga berkembang pada pengembangan bahan anti bakteri atau anti virus yang memiliki kemampuan untuk mendeaktivasi pertumbuhan bakteri atau virus.

Saat ini telah dikembangkan bahan-bahan fotokatalis berbasis oksida  $\text{TiO}_2$  menggunakan teknik sintesis metode sol-gel dan *coating* pada padatan pengemban. Sebagian besar  $\text{TiO}_2$  yang digunakan dalam bentuk oksida tunggal sehingga secara ekonomis material dihasilkan memiliki harga yang mahal. Oleh karena itu perlu dipikirkan sebuah gagasan untuk membuat material fotokatalis yang murah yaitu dengan menggabungkan oksida  $\text{TiO}_2$  dan Fe dalam  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dan diimbangkan pada sebuah padatan pengemban berbasis lempung (*clay*) bentonit alam. Teknik sintesis ini diharapkan dapat mengefisienkan penggunaan logam Ti dan memperluas bidang kontak proses fotokatalisis dengan target, sehingga kemampuan fotokatalisisnya meningkat.

$\text{TiO}_2$  dan  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  merupakan oksida yang memiliki kemampuan sebagai fotokatalis karena kedua oksida tersebut memiliki *band gap* sebesar 3,2 eV yang merupakan daerah *charging* dan *conductive* bagi elektron jika dikenai cahaya UV, sehingga apabila elektron

teraktivasi oleh cahaya dapat bereaksi dengan oksigen membentuk radikal bebas yang sangat reaktif. Radikal bebas yang terbentuk akan dapat bereaksi dengan senyawa organik dan mengakibatkan reaksi degradasi (peruraian) yang berantai. Faktor lain adalah bahwa keberadaan *magnetite* ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) sebagai doping oksida dalam material ini juga berfungsi sebagai pengontrol ukuran kristal fasa *anatase* dari  $\text{TiO}_2$  yang memiliki kemampuan fotokatalisis lebih besar dibandingkan fasa *rutile* dari  $\text{TiO}_2$ . Perubahan fasa ini biasanya disebabkan oleh pengaruh temperatur tinggi pada saat proses pembuatan oksida tersebut.

Penggunaan **bentonit** sebagai padatan pengemban didasarkan pada beberapa alasan, antara lain, dengan adanya bentonit maka luas permukaan interaksi pada katalis akan lebih besar, sehingga penggunaan oksida fotokatalis akan semakin efisien. Selain itu karena bentonit merupakan material berpori dengan ukuran nano maka diharapkan partikel oksida yang terbentuk berukuran nano. Material dengan partikel berukuran nano ini akan memiliki kemampuan fotokatalisis yang lebih tinggi karena energi yang dihasilkan lebih efisien dalam proses eksitasi dan relaksasi elektron. Bentonit juga memiliki sifat adsorpsi yang sangat baik sehingga penggunaan bentonit sebagai padatan pengemban akan memudahkan dan mempercepat proses transfer massa adsorbat sehingga kontak antara oksida logam fotokatalis dengan senyawa organik lebih mudah terjadi dan reaksi akan lebih cepat berlangsung. Pemanfaatan bentonit ini juga didasari oleh beberapa hasil penelitian yang telah dilakukan pengusul sebelumnya seperti tertulis pada bagian II.4.

Untuk memudahkan proses pengolahan limbah, perlu dipikirkan agar material berkemampuan fotokatalis tersebut dapat dilapiskan (*coating*) pada keramik, yang untuk selanjutnya keramik tersebut dijadikan sebagai material (bahan) dasar bangunan pengolah limbah cair maupun ruangan steril bebas bakteri.

## **BAB II. PUSTAKA**

### *II.1. Oksida $\text{TiO}_2$*

Pada penelitian ini akan disintesis material fotokatalis campuran oksida logam  $\text{TiO}_2$  dan  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dengan padatan pengemban bentonit *clay* alam. Ada beberapa syarat fotokatalis ideal yaitu stabil, tidak mahal, tidak beracun dan memiliki fotoaktivitas tinggi. Kriteria utama lainnya adalah degradasi senyawa organik yang memiliki potensial redoks dari gabungan  $\text{H}_2\text{O}/\bullet\text{OH}$  terletak dalam band gap konduktor ( $\text{OH}^- \rightarrow \bullet\text{OH} + e^-$ ;  $E^0 = -2,8 \text{ eV}$ ). Beberapa semikonduktor memiliki energi *band gap* tertentu untuk mengkatalisis sebuah reaksi kimia dalam selang yang lebar. Semikonduktor tersebut antara lain  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  dan  $\text{ZnS}$  (Aruna and Patil, 1996; Howe, 1998) .

Beberapa penelitian sintesis oksida TiO<sub>2</sub> sebagai fotokatalis dan pemanfaatannya dalam proses degradasi senyawa organik dan bahan anti bakteri telah banyak dilakukan oleh peneliti. Namun demikian TiO<sub>2</sub> yang digunakan kebanyakan masih dalam bentuk oksida tunggal maupun gabungan dengan oksida lainnya. Sedikit sekali penelitian dan pemanfaatan oksida TiO<sub>2</sub> yang diimbangkan kedalam suatu padatan pendukung dan pemanfaatannya dalam proses fotokatalisis.

Reddy et al (2007), memodifikasi zeolit L dan zeolit A dengan AgCl sebagai fotokatalis. Pada penelitian ini zeolit L atau zeolit A di lekatkan pada permukaan plat emas dengan perekat (*binder*) thiolalkoxysilane, sisi lainnya dilapisi AgCl. Material yang dihasilkan meningkatkan kapabilitas oksidasi air menjadi oksigen.

Menurut Beydoun (2000), pengontrolan fasa kristal TiO<sub>2</sub> sebagai fotokatalis ditekankan pada pembentukan fasa *anatase* daripada fasa *rutile*. Hal ini disebabkan struktur permukaan *anatase* banyak mengandung gugus hidroksil (OH) yang dapat memiliki kemampuan untuk mengikat polutan lebih tinggi daripada *rutile*. Selain itu juga memiliki kemampuan mengadsorpsi oksigen sebagai O<sup>2-</sup> dan ion O<sup>-</sup> dan memiliki kemampuan dalam mengontrol laju rekombinasi *electron-hole* lebih rendah. Namun demikian jika dalam bentuk fasa *anatase* murni TiO<sub>2</sub> memiliki kemampuan fotokatalis yang tidak terlalu baik dibandingkan jika bercampur dengan fasa *rutile*.

Ismat Shah, et al (2003), mensintesis TiO<sub>2</sub> nanopartikel menggunakan metode pengendapan uap kimia metal-organic. Selain itu Shah juga melakukan doping ion logam terhadap oksida TiO<sub>2</sub> nanopartikel menggunakan ion logam Pd<sup>2+</sup>, Pt<sup>4+</sup>, Nd<sup>3+</sup> dengan jumlah ion doping ~1 % dan efek fotokatalis diamati terhadap reaksi degradasi senyawa klorophenol dengan sinar UV. Hasil penelitian menunjukkan bahwa oksida TiO<sub>2</sub> terdoping logam transisi tersebut memiliki aktivitas fotokatalis lebih tinggi daripada TiO<sub>2</sub> murni.

Li et al, 2006, mensintesis TiO<sub>2</sub> dengan doping oksida SnO<sub>2</sub> menggunakan metode sol-gel dan suhu kalsinasi divariasikan pada 200-700 °C. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa terjadi perubahan fasa kristal sebagai fungsi suhu kalsinasi dimana pada suhu hingga 300°C fasa kristal dominan adalah *anatase*. Jika suhu kalsinasi ditingkatkan diatas 300 hingga 700°C terjadi proses perubahan fasa kristal dari *anatase* menjadi *rutile* hingga pada suhu 700°C didominasi oleh fasa *rutile*. Sedangkan hasil uji aktivitas fotokatalisis dalam reaksi degradasi senyawa *methyl orange* diperoleh hasil bahwa fotokatalis hasil kalsinasi pada suhu 400°C konversi *methyl orange* yang diberikan dalam reaksi tersebut sebesar ~95 %. Komposisi material ini memberikan dampak fotokatalis yang sangat tinggi dibandingkan dengan fotokatalis TiO<sub>2</sub> murni dan fotokatalis komersial P-25 TiO<sub>2</sub>.

Nagaveni et al (2004), mensintesis nanopartikel  $\text{TiO}_2$  dengan metode pembakaran sebagai katalis degradasi senyawa organik phenol, *p*-nitrophenol, dan asam salicylat dibawah sinar UV dan cahaya matahari. Laju degradasi phenol dengan fotokatalis hasil sintesis 2 kali lebih tinggi dibandingkan dengan fotokatalis komersial dan juga tidak dihasilkannya hidroquinon dan katekol sebagai produk reaksinya.

Benedix et al (2000), mensintesis fotokatalis  $\text{TiO}_2$  sebagai bahan *self-cleaning* material. Bahan ini dilapiskan (*coating*) pada keramik dengan metode *spray* dan metode sedimentasi. Kemampuan material untuk membersihkan permukaan keramik dari pengotor terutama yang terlarut oleh air disebabkan oleh adanya sifat fotokatalisis yang memunculkan sifat superhidrofobik material tersebut. Pada aplikasinya butiran air/pelarut yang terjatuh dari permukaan material akan mengikat kotoran yang menempel pada permukaan material. Hal ini dikenal sebagai efek Lotus (Barthlott dan Neihuis, 1997).

Jiunn Shieh et al (2006) mensintesis film tipis fotokatalis  $\text{TiO}_x$  melalui teknik *radio frequency sputter* yang memiliki kemampuan mendeaktivasi bakteri E. Coli sangat tinggi di bawah sinar UV. Namun demikian lapisan film tersebut tidak cukup efektif dalam membunuh bakteri.

## II.2. Bentonit alam sebagai padatan pengembangan

Lempung merupakan polimer silika-alumina yang tersusun atas struktur lapisan-lapisan. Lapisan-lapisan tersebut tersusun atas tetrahedral silikat ( $\text{SiO}_4$ ) pada bagian luar dan octahedral  $\text{AlO}_6$  pada bagian dalamnya. Adanya struktur polimer silika-alumina menyebabkan lempung (*clay*) memiliki muatan permukaan negatif sehingga memiliki kemampuan untuk mengikat kation dan molekul air. Selain itu lempung juga mampu mengikat molekul organik melalui proses entrapment dan interaksi van der Waals biasa. Namun demikian adanya struktur lapisan pada lempung mengakibatkan lempung memiliki sifat swelling yaitu kemampuan untuk mengembang dan mengempis berdasarkan ukuran molekul yang masuk kedalam struktur antar lapisannya.

Long dan Yang, 1999; Palinko dkk, 1997, memanfaatkan logam Ti dan Fe sebagai pemilar struktur lapisan dari lempung. Dari hasil penelitian yang dilakukan pilar-pilar tersebut dapat memberikan efek peningkatan jarak antar lapisan lempung. Hal ini menguntungkan karena dengan jarak lapisan yang besar maka molekul organik akan semakin mudah masuk dan berinteraksi dengan oksida  $\text{TiO}_2$  sehingga mudah dikatalisis.

## II.3. Reaksi Fotokatalisis

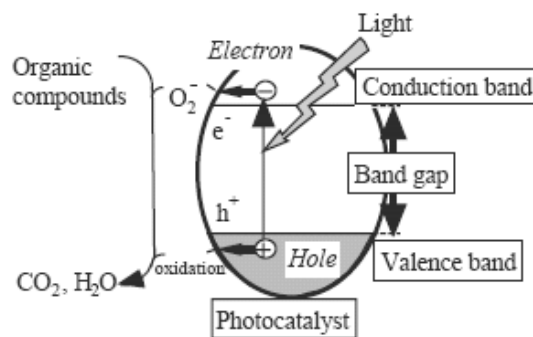
*Band gap*  $\text{TiO}_2$  tipe anatase adalah 3,2 eV, yang ekuivalen pada panjang gelombang 388 nm. Absorpsi cahaya ultraviolet lebih pendek dari panjang gelombang diatas

mengakibatkan terjadinya proses reaksi. Fotokatalis  $\text{TiO}_2$  tidak membutuhkan cahaya ultraviolet pada level energi sebesar 254 nm dan membahayakan manusia. Energi yang dibutuhkan adalah cahaya ultraviolet dekat dengan panjang gelombang relatif besar yang terdapat dalam sinar matahari dan diemisikan oleh lampu fluorescen.

Tabel 1 : Karakteristik pengukuran Cahaya Ultraviolet di Lingkungan (Three Bond Technical News, 2004)

Lokasi Pengukuran		Intensitas cahaya ultraviolet	Keterangan
Outdoor	Sinar matahari langsung	4 s/d 5 $\text{mw}/\text{cm}^2$	Cuaca cerah
		2 s/d 2.5 $\text{mw}/\text{cm}^2$	Sedikit mendung
		0.7 s/d 0.8 $\text{mw}/\text{cm}^2$	Berawan
Dalam kendaraan	Melalui kaca jendela belakang	150 s/d 350 $\mu\text{w}/\text{cm}^2$	Cuaca cerah s/d sedikit mendung
	Melalui kaca jendela samping	90 s/d 300 $\mu\text{w}/\text{cm}^2$	
	Melalui kaca jendela depan	0.5 s/d 2.0 $\mu\text{w}/\text{cm}^2$	
	Dibelakang kursi (terlindungi)	10 s/d 30 $\mu\text{w}/\text{cm}^2$	
	Permukaan lantai	2 s/d 4 $\mu\text{w}/\text{cm}^2$	
Dalam rumah	Dibawah lampu fluoresens	2 s/d 3 $\mu\text{w}/\text{cm}^2$	

Jika fotokatalis  $\text{TiO}_2$  menyerap radiasi sinar ultraviolet (UV)\* dari cahaya matahari atau disinari dengan sumber lampu fluoresens, maka akan dihasilkan pasangan elektron dan ruang kosong. Elektron pada pita valensi  $\text{TiO}_2$  tereksitasi ketika disinari cahaya UV. Kelebihan energi dari eksitasi elektron mempromosikan elektron ke pita konduksi  $\text{TiO}_2$  karena menghasilkan pasangan elektron negatif dan lubang positif ( $\text{h}^+$ ). Keadaan ini disebut sebagai keadaan semikonduktor foto-eksitasi. Perbedaan energi antara pita valensi dan pita konduksi diketahui sebagai *band gap*. Panjang gelombang cahaya yang berguna untuk foto-eksitasi adalah 388 nm sebanding dengan energi sebesar 3,2 eV. Pada gambar 1 diberikan diagram proses reaksi fotokatalisis (Beydoun, 2000).



**Gambar 1.** Mekanisme reaksi fotokatalisis senyawa organik (Beydoun, 2000).

Lubang positif dari  $\text{TiO}_2$  memecah molekul air untuk membentuk gas hidrogen dan radikal hidroksi ( $\bullet\text{OH}$ ). Elektron-negatif bereaksi dengan oksigen untuk membentuk super anion

oksida. Radikal yang terbentuk akan bereaksi dengan molekul organik sehingga akan terjadi reaksi redoks. Selama proses penyinaran siklus reaksi tersebut akan berlangsung terus-menerus.

Ohwaki et al, 2005, mensintesis  $\text{TiO}_2$  terdoping nitrogen yang dimanfaatkan dalam berbagai aplikasi antara lain *self cleaning material*, deodoran, antibakteri dan dekomposisi VOC. Salah satu aplikasi ini mereka memanfaatkan material fotokatalis hasil sintesis untuk mendegradasi *methylene blue*, yang hasilnya dilaporkan cukup efektif.

#### II.4. Penelitian yang pernah dilakukan

Beberapa penelitian pendahuluan yang telah dikerjakan oleh tim peneliti untuk menunjang penelitian ini baik secara langsung maupun tidak langsung dijelaskan berikut ini. Penelitian yang menunjang secara tidak langsung adalah, Fosfatasi abu layang batubara sebagai material penukar anion (**Arief**, 1998), Uji Kapasitas Adsorpsi Zeolite Sintetik dari Abu Layang Batubara dibandingkan terhadap Zeolit-Y Sintetik (**Arief** dan Yateman, 2000), Sintesis faujasit dari abu layang batubara dan Uji Adsorpsi Terhadap Logam Nikel dalam Sistem Larutan, (Sutarno dan **Arief**, 2001), selain sebagai adsorben material-material hasil sintesis diatas juga digunakan sebagai katalis dalam proses hidrorengkah fraksi berat minyak bumi.

Penelitian pendahuluan dengan obyek bentonit alam yang menunjang secara tidak langsung antara lain: Pemanfaatan Bentonit Alam dari Brataco Ltd. Sebagai bahan penjernih nira kelapa sebagai bahan pembuat gula rakyat (**Arief** dkk., 2003). Pillarisasi bentonit alam menggunakan logam Al dan Fe dan aplikasinya sebagai katalis (**Arief** dkk, 2004). Modifikasi zeolit Alam menggunakan surfaktan HDTMA dan aplikasinya dalam proses adsorpsi fenol dalam sistem larutan (**Arief** dkk. 2004). Pemanfaatan bentonit terpillar Al dan Fe sebagai adsorben zat warna basic blue dalam sistem batch dan pada proses penjernihan minyak cengkeh curah (2004), Karakterisasi bentonit alam terpillar logam campuran Al-Fe menggunakan metode Diffraksi sinar-X dan metode adsorpsi gas  $\text{N}_2$  (BET) (2005). Pillarisasi dan karakterisasi struktur bentonit alam-surfaktan terpillar logam Al, Fe dan campuran logam Al-Fe (2005), dan aplikasinya pada adsorpsi ion kromium dan tembaga (**Arief** dkk, 2007; **Restu** dkk, 2007; Savitri dkk, 2007). Pillarisasi dan Interkalasi Bentonit untuk Reaksi Hidroksilasi Fenol (**Restu** dkk, 2007; **Restu** dkk, 2009) dan untuk Esterifikasi Asam Karboksilat (**Restu** dkk, 2009).

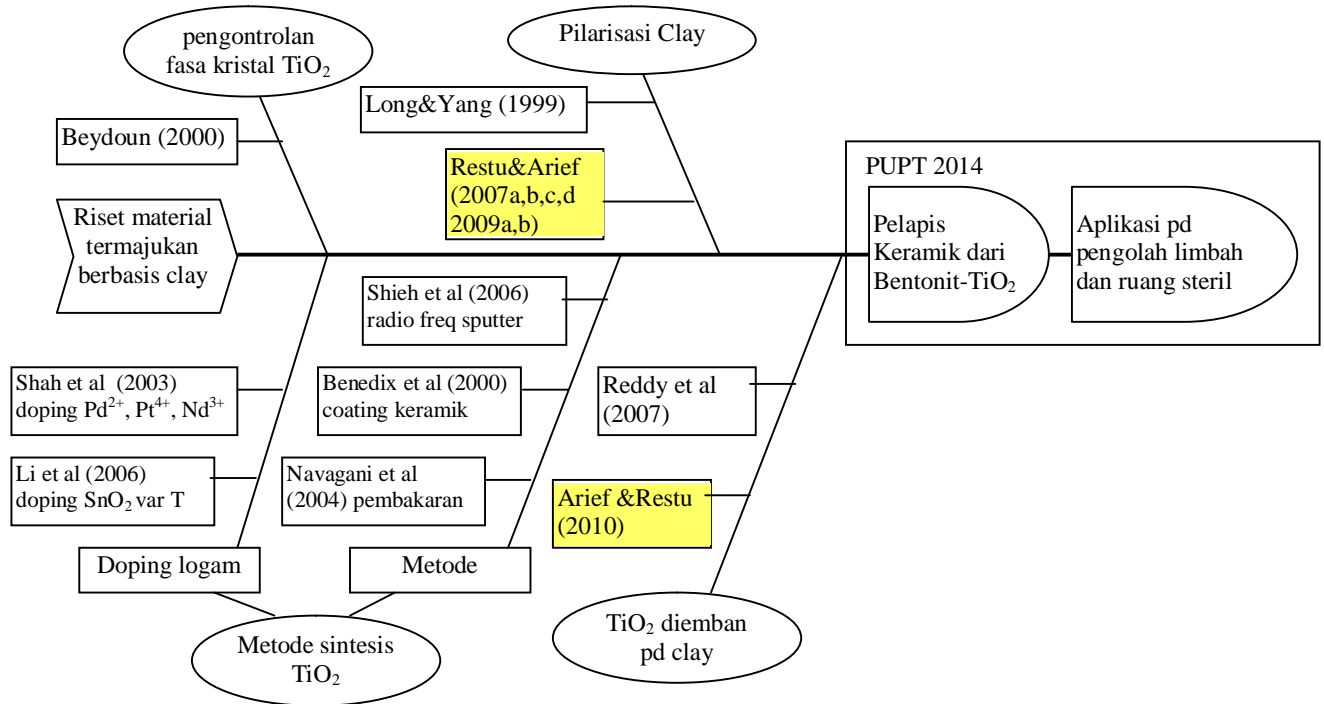
Sedangkan penelitian dengan obyek bentonit alam yang menunjang secara langsung terhadap usulan penelitian ini adalah sintesis nanopartikel  $\text{TiO}_2 - \text{F}_3\text{O}_4$  pada

lempung bentonit. Pada penelitian ini  $\text{TiO}_2 - \text{F}_3\text{O}_4$  diembankan pada bentonit, lalu dikalsinasi hingga suhu  $500^\circ\text{C}$ . Aktivitas fotokatalis dilakukan untuk degradasi zat warna hingga konsentrasi 200 ppm. Hasilnya menunjukkan bahwa material tersebut memiliki kemampuan mendegradasi zat warna, namun masih belum optimal, sehingga perlu peningkatan aktivitas (**Arief dan Restu**, 2010). Pada penelitian ini, peningkatan aktivitas direncanakan dengan membuat variasi konsentrasi  $\text{TiO}_2 - \text{F}_3\text{O}_4$  dan peningkatan suhu kalsinasi hingga  $700^\circ\text{C}$ .

#### *Keterkaitan dengan Rencana Induk Penelitian*

Universitas Surabaya telah memiliki Rencana Induk Penelitian (RIP) 2012-2016. RIP yang dibuat didasarkan pada peta jalan, payung penelitian, ketersediaan sumber daya manusia dan sarana-prasarana penelitian yang mengarah pada terbentuknya keunggulan penelitian di perguruan tinggi. Peta jalan penelitian Universitas Surabaya dikelompokkan menjadi 3 klaster utama, yaitu *Green Technology*, *Healthy Living (Urban Society)* dan *Business Governance*. Klaster penelitian *green technology* berisikan kumpulan riset terkait upaya untuk menghasilkan produk dan teknologi yang ramah lingkungan dan efisien dengan menggunakan sumber daya yang terbarukan. Pada klaster ini riset diarahkan untuk mendapatkan aplikasi sistematis yang memenuhi kriteria *eco-sustainability* seperti pencegahan polusi, *product stewardship*, dan penggunaan *clean technology* pada desain, produksi, sumber daya, penggunaan dan pembuangan untuk mengurangi emisi, sampah dan memperbaiki efisiensi energi serta menghasilkan suatu *value* dalam *green economy*.

Penelitian ini sangat sesuai dengan bidang unggulan Universitas Surabaya pada klaster *Green Technology* khususnya pada bidang rekayasa material (perancangan proses produk dari material logam/non logam atau material alternatif dan modifikasi material berbahan polimer alam baik organik maupun anorganik) dan bidang *waste and water treatment* (proses eliminasi polutan dalam limbah dan konservasi air dengan optimalisasi bahan alam). Rancangan penelitian ini mendukung tahap kedua dan ketiga yaitu *green operation design and green technology design*.



**Gambar 2.** Peta jalan terkait dengan penelitian yang dilakukan (blok warna kuning merupakan penelitian yang telah dilakukan peneliti dan terkait langsung dengan penelitian yang sedang berlangsung)

### BAB III. TUJUAN DAN MANFAAT PENELITIAN

#### 1.2. Tujuan Khusus Penelitian

Tujuan khusus penelitian ini adalah (1) dihasilkannya sebuah metode sintesis material berkemampuan fotokatalis berbasis oksida  $\text{TiO}_2$  dengan *doping*  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  menggunakan padatan pengemban bentonit alam untuk mengontrol ukuran kristal oksida yang terbentuk dalam ukuran nanopartikel. Keberadaan magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) juga akan meningkatkan kemampuan fotokatalis dan efisiensi penggunaan oksida  $\text{TiO}_2$  yang mahal harganya. Harapan yang diinginkan adalah material yang dihasilkan lebih ekonomis/ murah daripada hanya menggunakan oksida  $\text{TiO}_2$  saja sebagai aktif katalisnya. Selain itu bentonit alam banyak terdapat di Indonesia dan merupakan bahan yang harganya murah jika digunakan sebagai padatan pengemban. Kombinasi bahan additif yang murah tersebut akan mendorong agar material fotokatalis yang dihasilkan memiliki harga yang relatif murah.

Melalui penelitian ini diharapkan nilai ekonomis bentonit alam menjadi semakin tinggi, sehingga akan berpengaruh terhadap taraf hidup para penambang tradisional yang biasanya melakukan penambangan bentonit alam tersebut.

(2) Dihasilkannya sebuah metode pembuatan keramik dengan pelapisan material bahan fotokatalis hasil sintesis. Proses pelapisan dilakukan agar penggunaan material fotokatalis tersebut lebih efisien. Selain itu perlu dilakukan kajian penggunaan jenis-jenis binder untuk fotokatalis dengan keramik. Hal ini perlu dilakukan karena proses perlekatan material fotokatalis berpengaruh terhadap aktivitas katalis. Keberhasilan membuat keramik berkemampuan fotokatalis akan ditindak lanjuti dengan mengembangkan teknologi pengolahan limbah senyawa organik terlarut, khususnya zat warna dan fenol. Metode pengolahan limbah yang akan dikembangkan adalah sistem kontinyu dalam bak pengolahan limbah. Harapannya proses pengolahan limbah menjadi lebih sederhana dan lebih cepat. Selain itu juga mengembangkan kemampuan material fotokatalis tersebut dalam mendeaktivasi bakteri yang diaplikasikan pada pembuatan ruang steril.

### *1.3. Manfaat Penelitian*

Pembuatan bahan fotokatalis untuk proses pengolahan limbah senyawa organik terlarut dalam air sangat penting pada tahun-tahun mendatang. Hal ini disebabkan tuntutan untuk penggunaan teknologi yang sederhana dan tidak menimbulkan efek sekunder dari proses pengolahan limbah industri tersebut. Seperti yang terjadi pada instalasi pengolahan limbah yang menggunakan adsorben sebagai komponennya, maka akan muncul masalah sekunder. Masalah sekunder tersebut adalah adanya permasalahan proses regenerasi adsorben yang tentunya tidak sedikit biaya yang dibutuhkan. Selain itu penyediaan ruang steril yang sederhana dan praktis juga sangat penting terhadap pemberian layanan kesehatan atau keperluan lainnya.

Target akhir penelitian ini adalah menciptakan teknologi pembuatan keramik berkemampuan fotokatalis dan mendesain teknologi pengolahan limbah organik cair menggunakan proses fotokatalisis dengan sistem kontinyu/ *flow*. Dalam hal ini senyawa organik polutan akan dipecah menjadi senyawa-senyawa yang lebih kecil dan tidak berbahaya. Dengan metode ini proses pengolahan limbah akan menjadi lebih sederhana dan tidak menimbulkan efek sekunder terhadap pencemaran lingkungan. Fotokatalis akan dapat digunakan dalam jangka waktu yang sangat lama dan tidak cepat untuk diganti. Rencana pemanfaatan keramik berkemampuan fotokatalis ini dilakukan dalam instalasi pengolahan limbah cair industri adalah dengan memasang batako berbentuk batang dan balok berlubang/berbentuk flat-flat seri. Sehingga proses pengolahan limbah cair dapat berlangsung dalam sistem kontinyu/ *flow*. Target lainnya adalah bahwa keramik berkemampuan fotokatalis tersebut digunakan dalam desain teknologi pembuatan ruang steril bebas bakteri.

## **BAB IV. METODE PENELITIAN**

### **A. Penelitian Tahun I (2014)**

Pada penelitian ini tahap pengerjaan penelitian dibagi menjadi dua bagian besar yaitu pertama, tahap sintesis material fotokatalis dan kedua tahap pengujian awal terhadap aktivitas katalis. Hingga disusunnya laporan kemajuan ini telah diselesaikan pelaksanaan penelitian bagian pertama.

#### *A.1. Sintesis Nanopartikel Fotokatalis $TiO_2 - F_3O_4$ Pada Lempung Bentonit*

Sintesis nanopartikel Fotokatalis  $TiO_2 - F_3O_4$  melalui beberapa tahapan antara lain:  
Pembuatan suspensi koloid magnetite (ferrofluid), Pembuatan suspensi koloid titanium,  
Pembuatan suspensi lempung bentonite

##### *A.1.1. Pembuatan suspensi koloid magnetite (ferrofluid)*

Menggunakan modifikasi metode Massart dimana suspensi stabil partikel magnetite (ferrofluid) dihasilkan dengan menstabilkan partikel secara elektrostatik melawan proses agregasi dengan tetramethyl ammonium hydroxide. 20 ml larutan  $FeCl_3$  1 M ditambahkan 5 ml larutan  $FeCl_2$  1 M dalam larutan HCl 2 M, kedua larutan kemudian dicampur dalam wadah. Kemudian campuran larutan dicampur secara cepat dengan larutan ammonia 0,7 M sebanyak 250 ml sambil diaduk menggunakan pengaduk gelas dan dialiri gas nitrogen selama 30 menit. Padatan yang diperoleh kemudian didekantir, filtrat yang membentuk suspensi diendapkan menggunakan magnet. Padatan yang diperoleh diencerkan menggunakan larutan Tetramethyl Ammonium Hydroxide (TMA-OH) 1M hingga volume larutan 250 ml.

##### *A.1.2. Pembuatan suspensi koloid $Ti^{4+}$*

Diencerkan 2 ml larutan  $TiCl_4$  hingga 50 ml menggunakan campuran etanol-air, kemudian larutan tersebut diatur pada pH 7 dengan menambahkan secara bertahap larutan  $NH_3$ . Larutan diaduk selama 30 menit. Selain menggunakan  $TiCl_4$  juga digunakan organo titania sebagai sumber Ti, yang digunakan pada penelitian ini adalah titanium isopropoxide ( $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ , 97%, Aldrich). Koloid dibentuk dengan menambahkan 9 - 10 ml titanium isopropoxide ( $Ti(OCH(CH_3)_2)_4$ , 97%, Aldrich) kedalam campuran etanol-akuades sebanyak 180 ml, kemudian diikuti dengan penambahan 3,8 ml asam asetat pekat. Campuran kemudian diaduk selama 12-24 jam.

##### *A.1.3. Pembuatan suspensi bentonit*

Suspensi lempung bentonit dibuat dengan melarutkan serbuk bentonit kedalam akuades dengan rasio 10 gram bentonit dalam 500 ml akuades. Suspensi kemudian diaduk selama 24 jam menggunakan magnetik stirer.

#### A.1.4. Pembuatan material fotokatalis

Larutan-larutan yang diperoleh kemudian dicampurkan kedalam labu alas bulat kemudian diaduk pada suhu 50°C selama 24 jam. Campuran kemudian didinginkan dan padatan yang terbentuk disaring dan dicuci menggunakan campuran etanol-air (50%). Padatan yang dihasilkan kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C. Padatan kering kemudian dikalsinasi pada suhu 500-700°C selama 30-60 menit.

Pada bagian ini variabel yang dikaji adalah suhu kalsinasi.

#### A.2. Karakterisasi fotokatalis

Dalam penelitian ini untuk menentukan keberhasilan sintesis fotokatalis, maka padatan yang diperoleh dikarakterisasi menggunakan beberapa instrumen antara lain :

- Karakterisasi menggunakan FTIR sebagai karakterisasi awal, untuk menentukan apakah Fe dan Ti yang masuk ke bentonit mempengaruhi struktur bentonit
- Karakterisasi menggunakan XRD, bertujuan untuk menentukan kristalinitas bentonit, menentukan ukuran kristal magnetite dan TiO<sub>2</sub> yang terbentuk dalam skala nano partikel

#### Indikator Capaian Tahunan

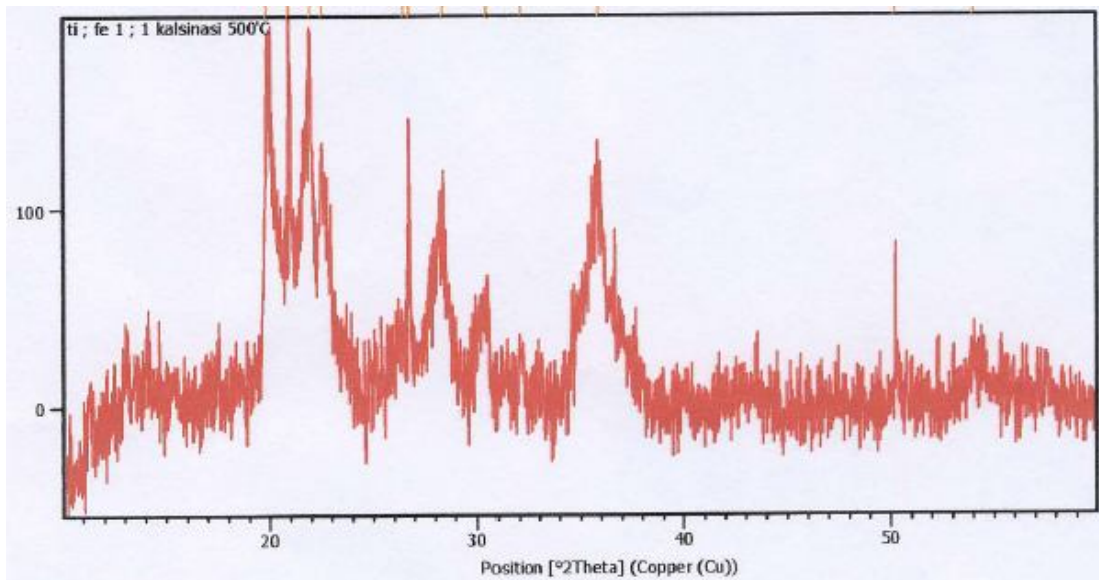
Waktu	Diusulkan/dikerjakan	Indikator	Luaran
Tahun I		<p>Diperoleh material fotokatalis, disertai data:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Karakterisasi FTIR, XRD, BET, SEM/TEM</li> <li>2. analisa logam Fe, Ti</li> </ol> <p>Diperoleh data aktivitas katalitik material fotokatalis berupa kemampuan degradasi methylen blue dan fenol</p> <p>Diperoleh data awal metode pelapisan material fotokatalis pada keramik</p>	<p>Proses pembuatan material fotokatalis teremban pada bentonit</p> <p>Proses degradasi methylen blue, fenol, sistem batch</p> <p>Proses pelapisan material fotokatalis pada keramik</p> <p>Draft artikel ilmiah</p> <p>Draft paten (optional)</p>

<p>Tahun II</p>	<pre> graph TD     A[Scale up Material fotokatalis dan Optimalisasi pelapisan pada] --&gt; B{Variabel: laju alir limbah, konsentrasi polutan, intensitas UV}     B --&gt; C[Aplikasi dan Uji Keramik berkemampuan fotokatalis pada pengolah limbah sistem kontinyu] </pre>	<p>Diperoleh keramik berlapis material fotokatalis, disertai data:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. karakterisasi XRD, SEM/TEM</li> <li>2. kemampuan fotokatalis (degradasi methylen blue, fenol)</li> </ol> <p>Diperoleh teknologi pengolahan limbah (<i>artificial</i>)</p>	<p>Proses pelapisan material fotokatalis pada keramik</p> <p>Teknologi pengolahan limbah menggunakan keramik berkemampuan fotokatalis</p> <p>Artikel ilmiah</p> <p>Draft paten/paten (optional)</p>
<p>Tahun III</p>	<pre> graph TD     A[Sintesis Material fotokatalis] --&gt; B[Karakterisasi FTIR, XRD, BET, SEM/TEM]     A --&gt; C[Uji aktifitas: Anti bakteri (E. Coli)]     B --&gt; D[Pelapisan material fotokatalis pada keramik]     C --&gt; D     D --&gt; E[Aplikasi dan Uji Keramik berkemampuan fotokatalis pada pembuatan ruang steril bebas bakteri] </pre>	<p>Diperoleh keramik berlapis material fotokatalis, disertai data:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. karakterisasi XRD, SEM/TEM</li> <li>2. kemampuan fotokatalis (anti bakteri)</li> </ol> <p>Diperoleh teknologi pembuatan ruang steril bebas bakteri</p>	<p>Teknologi pembuatan ruang steril bebas bakteri</p> <p>(Draft) artikel ilmiah</p> <p>Draft paten/paten (optional)</p> <p>Draft buku ajar</p>

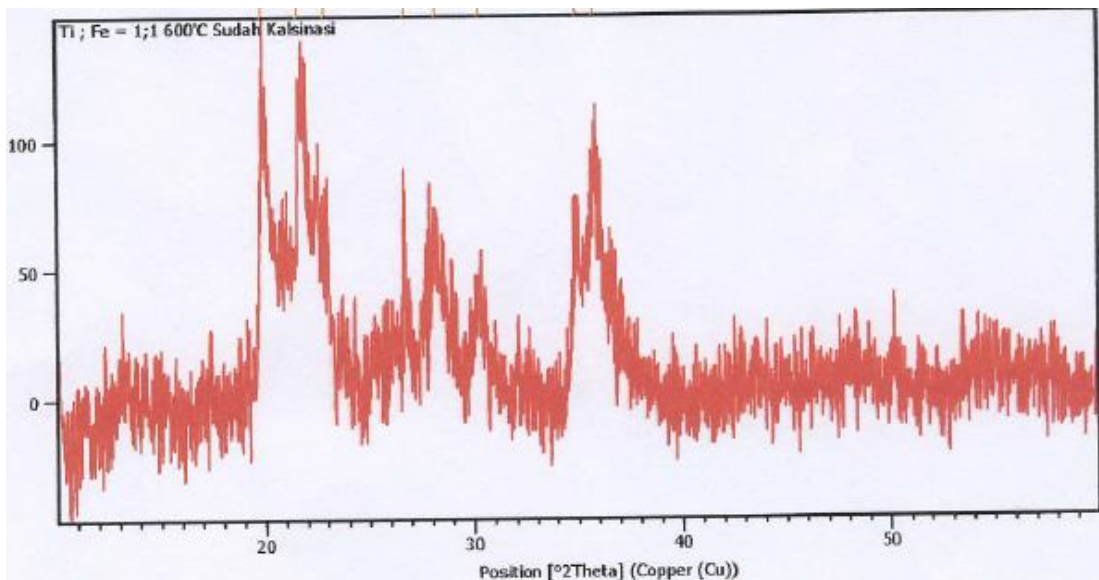
## BAB V. HASIL

### *Sintesis material fotokatalis*

Pada penelitian ini sintesis material katalis bentonit-Ti-Fe dilakukan melalui metode sol gel dengan memvariasikan jumlah mol Ti terhadap mol Fe dengan perbandingan 1:1, 2:1, 1:2, 3:1, 1:3. Hingga laporan penelitian ini disusun telah dilakukan sintesis material katalis bentonit-Ti-Fe dengan variasi jumlah mol Ti terhadap mol Fe 1:1, 2:1, 1:2, 3:1, 1:3. Material hasil sintesis ini selanjutnya dikalsinasi pada suhu yang berbeda yaitu suhu 500, 600 dan 700°C. Pemilihan suhu ini didasarkan pada kenyataan hasil penelitian terdahulu bahwa fase anatase Ti dan magnetite Fe yang aktif dalam proses fotokatalis, dapat terbentuk pada rentang suhu 450 – 500°C. Pemilihan suhu yang lebih tinggi adalah untuk mengetahui kestabilan fasa-fasa tersebut, mengingat bahwa dalam aplikasinya material katalis ini harus dilapiskan pada keramik yang dalam proses pelapisannya membutuhkan suhu lebih tinggi. Hasil sintesis dan kalsinasi material tersebut dapat dilihat pada gambar 3 - 8.



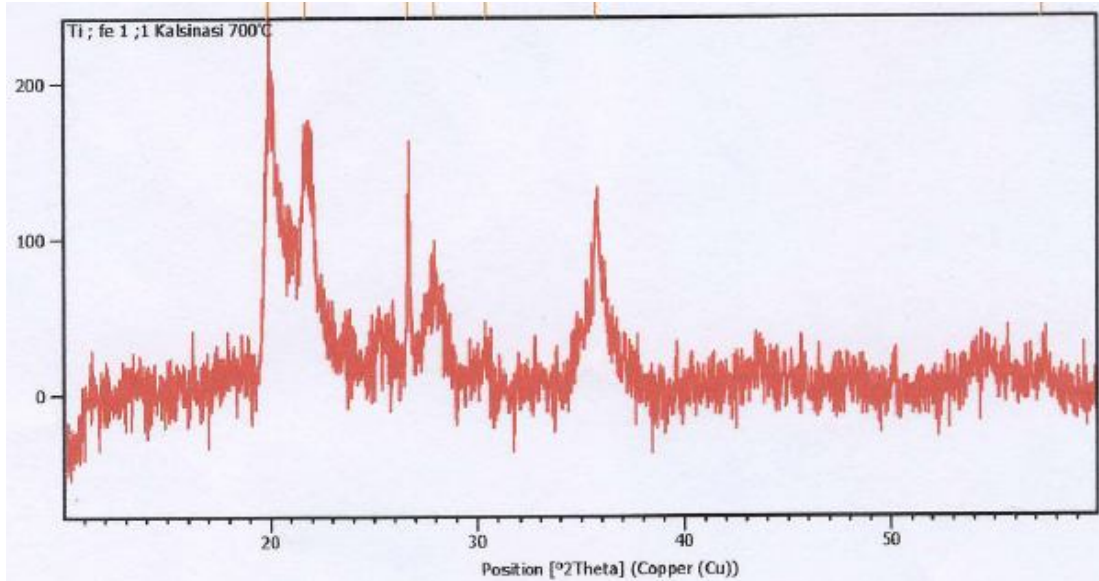
**Gambar 3.** Pola difraksi sinar-X katalis bentonit – Ti-Fe rasio mol Ti:Fe 1:1, suhu kalsinasi 500°C



**Gambar 4.** Pola difraksi sinar-X katalis bentonit – Ti-Fe rasio mol Ti:Fe 1:1, suhu kalsinasi 600°C

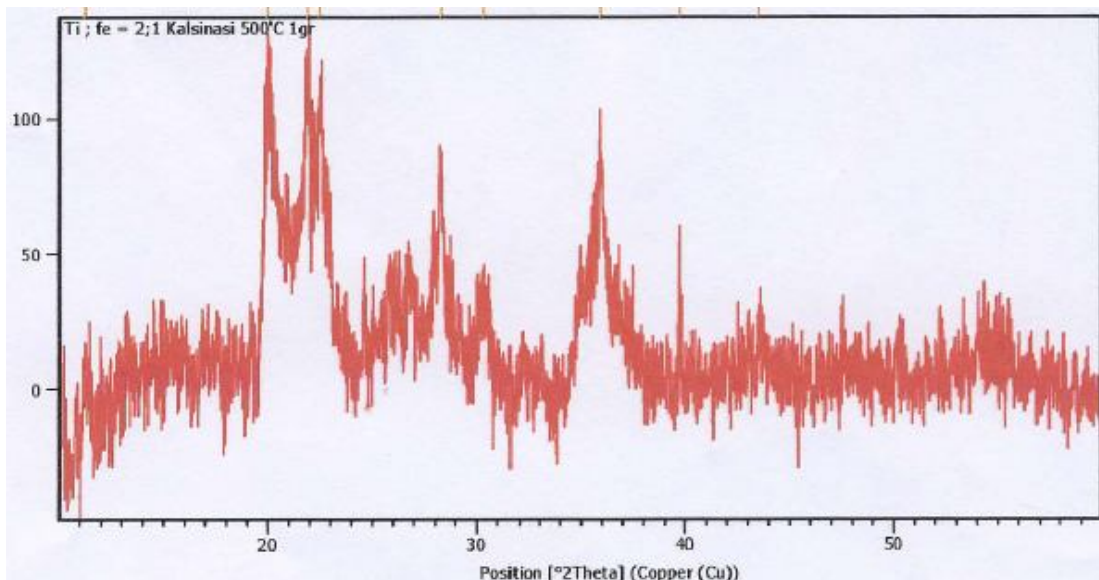
Pada gambar 3-5 dapat dilihat bahwa material katalis hasil sintesis dengan rasio mol Ti:Fe 1:1 masih belum dapat membentuk mineral Ti fasa anatase, namun terbentuk mineral fasa rutil. Sedangkan mineral Fe fasa magnetite telah terbentuk. Terbentuknya fasa anatase seharusnya ditunjukkan dengan munculnya puncak utama difraksi pada  $2\theta = 25,28$  (puncak utama difraksi fasa rutil pada  $27,45$  diikuti puncak lain pada  $69,05$  dan  $69,98$ ). Puncak lain sebagai penguat mineral anatase adalah pada  $2\theta = 37,75; 48,12; 48,75; 62,73$ .

untuk mineral magnetite ditunjukkan dengan puncak utama difraksi pada  $2\theta = 35,45$  dan diperkuat pada 30,30; 33,17; 54,14; 49,38.

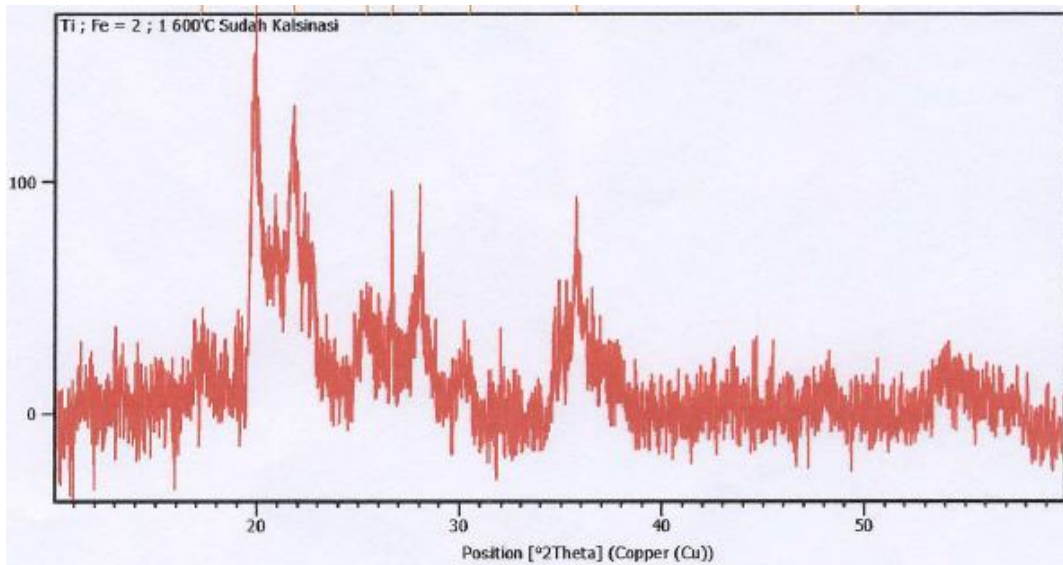


**Gambar 5.** Pola difraksi sinar-X katalis bentonit – Ti-Fe rasio mol Ti:Fe 1:1, suhu kalsinasi 700°C

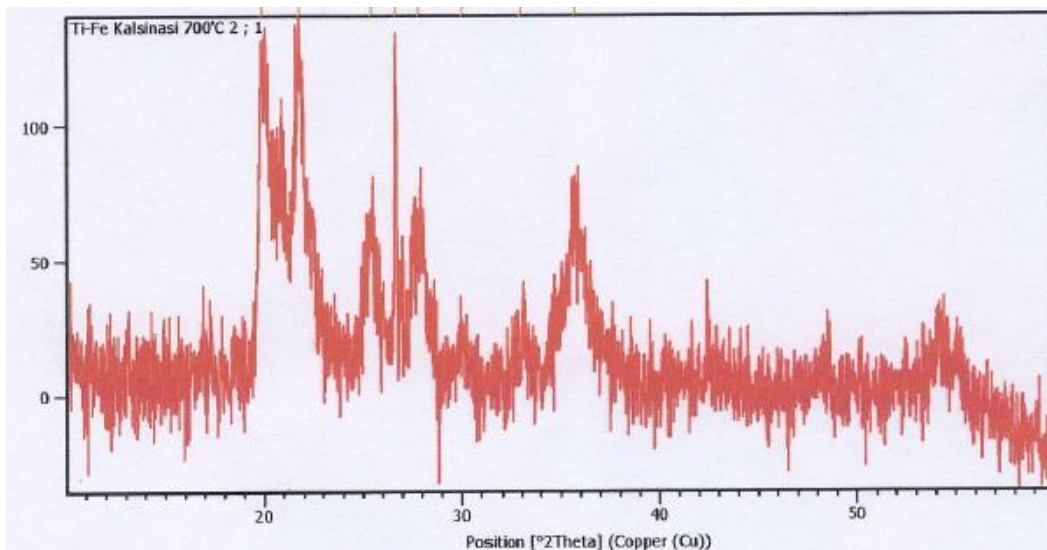
Pada gambar 3-5 tersebut juga terlihat bahwa kenaikan suhu kalsinasi tidak membantu terbentuknya mineral fasa anatase, dan hanya menambah fasa rutil. Sedangkan mineral magnetit tidak terlalu terpengaruh terhadap perubahan suhu kalsinasi.



**Gambar 6.** Pola difraksi sinar-X katalis bentonit – Ti-Fe rasio mol Ti:Fe 2:1, suhu kalsinasi 500°C



**Gambar 7.** Pola difraksi sinar-X katalis bentonit – Ti-Fe rasio mol Ti:Fe 2:1, suhu kalsinasi 600°C



**Gambar 8.** Pola difraksi sinar-X katalis bentonit – Ti-Fe rasio mol Ti:Fe 2:1, suhu kalsinasi 700°C

Gambar 6-8 menunjukkan bahwa material katalis hasil sintesis dengan rasio mol Ti:Fe 2:1 telah berhasil terbentuk mineral fasa anatase (Ti) dan fasa magnetit (Fe). Hal ini ditandai dengan munculnya puncak utama difraksi pada  $2\theta = 25,28$  (anatase) dan  $2\theta = 35,45$  (magnetit). Suhu kalsinasi memberikan pengaruh cukup signifikan terhadap terbentuknya kedua fasa mineral tersebut. Hal ini ditunjukkan pada gambar 6-8 bahwa dengan meningkatnya suhu kalsinasi, ternyata juga diikuti dengan meningkatnya jumlah fasa anatase (pada suhu kalsinasi 700°C, puncak utama difraksi  $2\theta = 25,28$  yang merupakan fasa anatase semakin menunjukkan kenaikan intensitas). Hal ini sangat menarik, mengingat bahwa fasa anatase kurang stabil dengan meningkatnya suhu. Namun hasil yang diperoleh

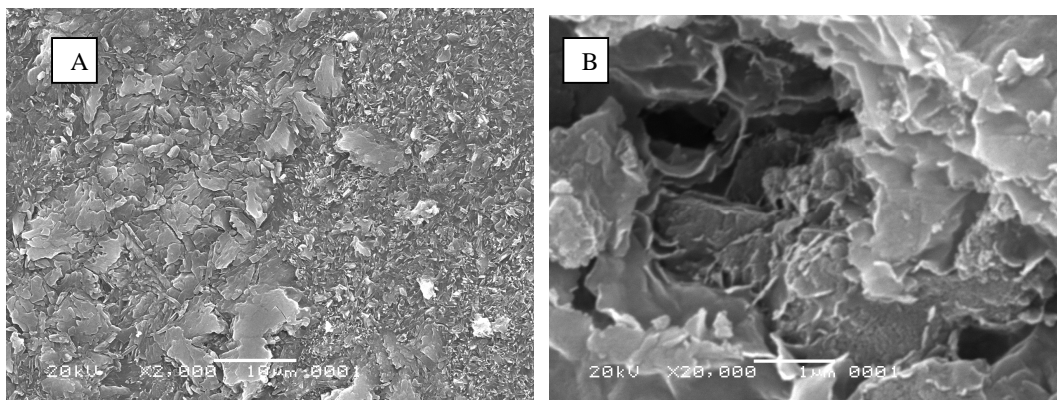
menunjukkan hal yang sebaliknya yaitu justru fasa anatase meningkat dengan kenaikan suhu kalsinasi. Pada pola difraksi sinar-X gambar di atas juga tampak puncak utama bentonit mengalami pergeseran ke arah harga  $2\theta$  yang lebih besar dari  $2\theta = 5,8$  derajat menjadi  $2\theta = 9,98$  derajat intensitasnya jauh berkurang. Pergeseran puncak  $2\theta$  ini menunjukkan bahwa jarak interlayer bentonit menjadi lebih kecil, hal ini disebabkan adanya partikel  $\text{TiO}_2$  dan  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  berukuran nano mengakibatkan struktur pilar interlayer bentonit yang terbentuk sangat rendah. Fenomena tersebut tampak semakin jelas dengan bertambahnya jumlah mmol Ti yang digunakan dalam pembentukan  $\text{TiO}_2$  dalam bentonit maka semakin kecil puncak difraksi utama bentonit.

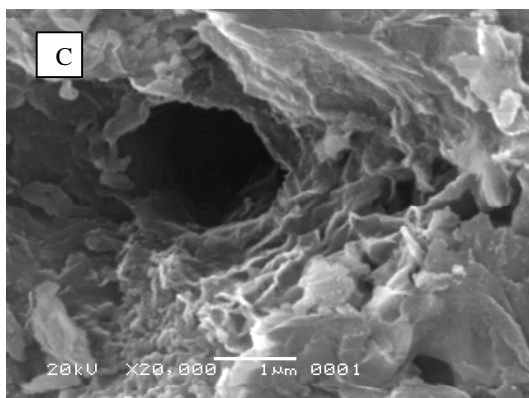
Fenomena ini disebabkan semakin banyak logam Ti pada permukaan bentonit semakin besar interaksi atom O struktur tetrahedral bentonit dengan logam Ti. Pada saat terjadi proses kalsinasi pada suhu  $500^\circ\text{C}$  maka atom O tersebut lebih mudah terikat pada atom Ti atau Fe membentuk  $\text{TiO}_2$  dan oksida besi daripada berikatan dengan atom Si. Akibat dari proses interaksi atom O dengan atom Ti dan Fe yang semakin besar ini mengakibatkan struktur bidang utama kristal bentonit menjadi mudah rusak dan membentuk amorf.

Fenomena lain yang dapat diamati adalah munculnya puncak  $\text{TiO}_2$  struktur anatase pada  $2\theta = 25,67$  menunjukkan adanya pembentukan kristal anatase dalam bentonit alam tersebut. Puncak utama anatase ini muncul relative tajam walaupun dengan intensitas yang rendah. Hal ini menunjukkan oksida  $\text{TiO}_2$  relatif mudah terbentuk pada permukaan bentonit. Namun demikian tidak semua puncak-puncak difraksi  $\text{TiO}_2$  muncul dalam pola difraksi sinar-X tersebut, khusus hanya puncak difraksi bidang kristal utama anatase saja yang muncul. Hal ini disebabkan adanya struktur layer bentonit mencegah terbentuknya bidang-bidang difraksi lain dari  $\text{TiO}_2$  yang lebih kompleks. Selain itu dalam data difraksi sinar-X tersebut tampak puncak utama difraksi  $\text{TiO}_2$  ini akan semakin rendah dengan bertambahnya jumlah logam Ti teremban. Fenomena ini berarti dengan semakin banyak logam Ti yang digunakan maka  $\text{TiO}_2$  yang terbentuk cenderung amorf. Hal ini disebabkan interaksi antara Ti dengan atom O tetrahedral bentonit semakin besar sehingga pembentukan kristal anatase semakin susah karena harus mengikuti kedudukan atom O struktur tetrahedral bentonit yang telah tertentu kedudukannya. Dari data difraksi sinar-X tersebut material Bent. Ti : Fe = 2 : 1 memberikan rasio optimal yang masih dapat memberikan kristallinitas  $\text{TiO}_2$  relatif baik.

Selain itu juga tampak bahwa dalam material katalis Bent. Ti : Fe puncak utama difraksi sinar-X mineral magnetite muncul sangat rendah dan lemah pada  $2\theta = 35,72$  dan cenderung melebar. Hal ini disebabkan terbentuknya oksida besi  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (magnetite) dalam ukuran nanopartikel serta berimpit dengan puncak difraksi dari bentonit alam. Lemahnya puncak difraksi magnetite dalam bentonit ini disebabkan dalam struktur interlayer bentonit oksida besi lebih mudah membentuk struktur  $\text{FeO}_2(\text{OH})_2$  yang berbentuk amorf daripada struktur kristal mineral magnetite. Fenomena ini disebabkan sebagian logam Fe akan mengikat atom O tetrahedral yang terdapat dalam struktur tetrahedral bentonit dan juga dari molekul air. Fenomena ini mengakibatkan struktur kristal magnetite sulit terbentuk dengan baik sehingga puncak utama difraksi magnetite tidak dapat muncul dengan tajam jika dibandingkan pada bentonit. Dari data difraksi sinar-X puncak difraksi bidang kristal utama magnetite tidak menunjukkan sebuah pola tertentu, tetapi cenderung relatif sama baik bentuk puncak maupun intensitasnya.

Hasil karakterisasi material katalis Bent-Ti:Fe dan analisis strukturnya secara mikroskopis dapat diamati dari foto SEM pada gambar 9. Gambar tersebut menjelaskan bahwa telah terjadi perubahan struktur bentonit dari struktur lapisan menjadi struktur pori-pori. Hal ini disebabkan oleh adanya logam Ti dan Fe yang masuk diantara struktur lapisan bentonit, sehingga pada saat proses kalsinasi pada suhu  $500^\circ\text{C}$  terbentuk pilar diantara lapisan bentonit tersebut. Gambar tersebut juga memperlihatkan bahwa rasio jumlah logam Ti yang digunakan masih menunjukkan adanya pori yang terbentuk. Hal lain yang dapat diamati terbentuknya partikel oksida  $\text{TiO}_2$  pada permukaan katalis adalah semakin besar jumlah mol logam Ti semakin besar pula ukuran partikel oksida Ti yang terbentuk.





Gambar 9. Foto SEM morfologi permukaan (A) fresh bentonite, (B) Bent-Ti:Fe (2:1), (C) Bent-Ti:Fe (3:1)

### *Uji aktifitas fotokatalis*

Tahapan berikutnya pada penelitian ini adalah uji aktifitas material hasil sintesis untuk fotokatalisis degradasi fenol dan zat warna basic blue.

Pada uji aktifitas fotokatalis degradasi fenol, dilakukan terhadap larutan fenol 400 ppm menggunakan lampu UV 20W dan sinar matahari. Waktu reaksi fotokatalisis adalah 60 menit. Hasil reaksi diperoleh data seperti pada tabel 2.

**Tabel 2. Degradasi fenol dalam reaksi fotokatalisis pada berbagai jenis material fotokatalis**

Material fotokatalis	% fenol terdegradasi	
	Sinar UV 20W	Sinar matahari
Fresh bentonit	40	-
TiO <sub>2</sub> (Anatase)	46	31
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (Magnetite)	52	45
Bent-Ti:Fe (2:1)	10	9
Bent-Ti:Fe (3:1)	3	2

Pada tabel 2 dapat dilihat bahwa dengan penyinaran lampu UV 20W, material magnetite memiliki kemampuan fotokatalis yang paling baik terhadap degradasi fenol. Hal ini disebabkan pada magnetite dalam larutan berair sebagian akan mengikat gugus OH. Gugus OH ini dapat membentuk radikal yang selanjutnya akan bereaksi dengan senyawa fenol, sehingga fenol akan terdegradasi lebih mudah. Meskipun TiO<sub>2</sub> anatase memiliki gugus OH dalam struktur kristalnya, tetapi jumlahnya relatif lebih sedikit dibandingkan dengan magnetite. Selain itu, adanya sifat magnetik dari mineral magnetite mengakibatkan mineral tersebut memiliki kemampuan untuk melepaskan energi lebih besar ketika elektron mengalami relaksasi dari pita konduksi ke pita band gap. Sedangkan pada fresh bentonit pengurangan jumlah fenol diduga terjadi karena proses adsorpsi. Hal ini disebabkan oleh fakta bahwa dalam fresh bentonit tidak mengandung oksida anatase maupun magnetite yang bertanggung jawab atas terjadinya proses fotokatalisis.

Tabel 2 juga menunjukkan bahwa katalis bent-Ti:Fe (2:1) dan bent-Ti:Fe (3:1) memiliki kemampuan fotokatalis yang cukup rendah. Hal ini kemungkinan disebabkan oleh kenyataan bahwa  $\text{TiO}_2$  dan  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  yang disangga oleh bentonit tidak seluruhnya berada dalam fasa anatase dan magnetite. Padahal telah diketahui, bahwa kedua fasa tersebutlah yang bertanggung jawab terhadap terjadinya proses fotokatalisis. Dengan demikian masih diperlukan adanya perlakuan optimalisasi terhadap sintesis material bent-Ti:Fe agar kemampuan fotokatalisisnya dapat ditingkatkan.

Selain itu tabel 2 juga menunjukkan bahwa proses fotokatalisis yang menggunakan sinar matahari memberikan hasil yang berbeda yaitu hasil fotodegradasi fenol yang menggunakan sinar matahari memberikan hasil pengurangan jumlah fenol yang lebih rendah untuk semua jenis katalis. Hal ini disebabkan oleh fakta bahwa intensitas sinar UV dari sinar matahari relatif lebih rendah daripada intensitas sinar UV dari lampu UV 20W. meskipun demikian hasil tersebut memberikan informasi bahwa sinar matahari dapat dimanfaatkan sebagai sumber sinar UV dalam proses fotodegradasi senyawa fenol.

Pada uji aktifitas fotokatalis degradasi zat warna, dilakukan terhadap larutan *basic blue 25* - 500 ppm menggunakan lampu UV 20W dan sinar matahari. Katalis yang digunakan sebanyak 0.25 gram. Waktu reaksi fotokatalisis divariasikan 3 - 60 menit. Hasil reaksi dianalisis menggunakan spektrofotometer UV vis. Hasil yang diperoleh dapat dilihat pada tabel 3.

**Tabel 3. Penurunan konsentrasi basic blue dalam larutan pada reaksi fotokatalisis pada berbagai jenis material fotokatalis**

C <sub>0</sub> (ppm)	(C <sub>0</sub> -C/C <sub>0</sub> )%			
	Sinar UV 20W		Sinar matahari	
	Bent-Ti:Fe (2:1)	Bent-Ti:Fe (3:1)	Bent-Ti:Fe (2:1)	Bent-Ti:Fe (3:1)
25	100	100	100	100
100	100	100	100	100
200	98	99	99	90
300	97	98	99	97
400	94	89	95	97
500	77	97	85	90

Keterangan: C<sub>0</sub> = konsentrasi awal basic blue; C = konsentrasi basic blue setelah fotokatalisis

Pada tabel 3 dapat dilihat bahwa semakin besar konsentrasi zat warna dalam larutan, semakin berkurang juga kemampuan material fotokatalis untuk mengurangi konsentrasi zat warna. Pada penelitian ini, diduga bahwa proses berkurangnya konsentrasi zat warna dalam larutan terjadi melalui dua mekanisme, yaitu proses fotokatalisis dan proses adsorpsi. Hal ini diperkuat dengan data awal proses pengurangan zat warna menggunakan

fresh bentonit yang juga memberikan hasil pengurangan konsentrasi zat warna. Proses pengurangan konsentrasi zat warna pada fresh bentonit ini melalui proses adsorpsi, mengingat tidak terdapatnya fase anatase ataupun magnetite dalam strukturnya. Tabel 3 juga menunjukkan bahwa, material bent-Ti:Fe 3:1 memberikan hasil fotokatalis pengurangan zat warna basic blue dalam larutan yang lebih baik daripada material bent-Ti:Fe 2:1. Hal ini disebabkan oleh bahwa semakin besar rasio Ti berarti semakin banyak pula fasa anatase dalam material. Fasa anatase merupakan fasa yang bertanggung jawab terhadap terjadinya proses fotokatalisis.

Selain itu, penggunaan lampu UV 20W tidak memberikan perbedaan yang signifikan dibandingkan penggunaan sinar matahari sebagai sumber sinar UV terhadap penurunan konsentrasi zat warna basic blue dalam larutan melalui proses fotokatalisis. Hal ini diperkirakan dengan daya lampu UV sebesar 20W belum cukup untuk memberikan energi agar terjadi lompatan elektron fasa Ti untuk terjadinya proses reaksi degradasi zat warna basic blue.

Waktu reaksi fotokatalisis yang dilangsungkan selama 30 menit dan 60 menit tidak memberikan hasil yang berbeda signifikan. Hal ini diperkirakan karena laju reaksi fotokatalisis berlangsung relatif cepat, sehingga perbedaan waktu reaksi 30 menit dan 60 menit tidak dapat memberikan pengaruh yang besar terhadap reaksi fotokatalisis yang berlangsung.

#### *Kajian awal pelapisan material fotokatalis pada keramik*

Telah dilakukan uji awal pelapisan material fotokatalis dengan membuat prototype bak pengolah limbah ukuran kecil (sistem batch). Prototype ini selanjutnya akan diuji kemampuan aktifitasnya dalam fotodegradasi fenol dan zat warna basic blue.

#### ***Luaran***

Hingga disusunnya laporan akhir penelitian ini, luaran yang telah berhasil dicapai adalah:

1. Alat, Desain, Produk berupa:
  - a. Proses sintesis dan material fotokatalis berbasis TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-bentonit
  - b. Alat kalsinasi
  - c. Alat box UV untuk reaksi fotokatalis
  - d. Prototype material fotokatalis pada keramik sebagai pendegradasi polutan
2. Publikasi berupa:
  - a. 1 judul makalah yaitu "CATALYTIC PERFORMANCE OF TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> SUPPORTED BENTONITE FOR PHOTOCATALYTIC DEGRADATION

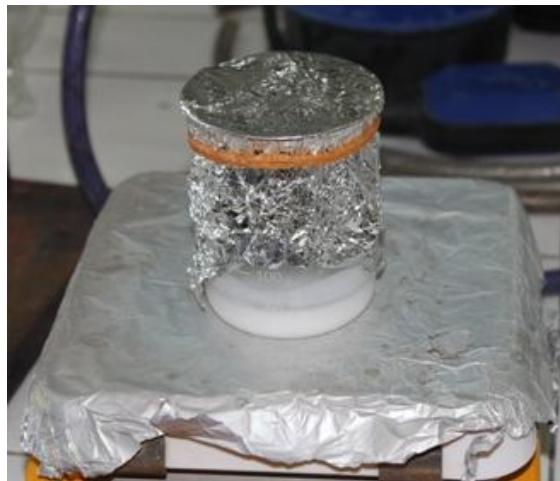
OF PHENOL” yang telah diterima untuk diterbitkan (accepted) pada *International Journal of Applied Engineering Research (IJAER)*, Research India Publications, terindeks Scopus dll (Impact Factor = 2.38; H index = 3, SJR Index = 0.12).

- b. 1 judul makalah yang dipresentasikan pada kegiatan ISFACHE 2014 (2nd International Seminar on Fundamental and Application of Chemical Engineering 2014) dengan judul makalah “PREPARATION OF  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$  SUPPORTED BENTONITE AND ITS ACTIVITY TEST FOR PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF PHENOL”
  - c. Draft naskah usulan pengajuan paten “METODE PEMBUATAN MATERIAL FOTOKATALIS BERBASIS OKSIDA LOGAM Ti dan Fe YANG DIEMBANKAN PADA BENTONIT ALAM”
3. Bahan ajar berupa pengayaan materi pada mata kuliah Kimia Fisika II (60B408) khususnya dalam topik Fenomena Permukaan. Bahan ajar ini masih berupa *hand out* perkuliahan.

Berikut adalah gambar-gambar penunjang dalam penelitian yang telah dilakukan.



Pembuatan suspensi Fe



Pembuatan suspensi Ti



Refluks



Pengeringan



Proses kalsinasi



Material bent-TiFe 2:1



Material bent-TiFe 3:1

## BAB VI. RENCANA TAHAPAN SELANJUTNYA

1. *Studi awal pelapisan material fotokatalis pada keramik*
2. *Uji aktifitas fotokatalis pada prototype bak pengolah limbah (keramik yang telah dilapisi material fotokatalis)*

## DAFTAR PUSTAKA

1. Arief B., 2002, Metode Pillarisasi dan Interkalasi Lempung, *Jurnal Teknologi Industri dan Informasi*, vol. 3, No. 1, UBAYA, Surabaya, 35-42.
2. Arief B., 2004, Pillarization of Natural Bentonite Clay Using Al and Fe Through CMC (*Carboxyl Methyl Cellulose*) Intercalation, *Prosiding Seminar Nasional Kimia*, Universitas Gadjah Mada, ISSN : 1410-8313, Oktober 2004.
3. Arief B., Hadiatni Rita, P., Yanti dan Dina Kartika, 2003, Pillarisasi bentonite Clay dan Aplikasinya dalam Penghilangan Warna pada Limbah Industri Tekstil, *Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia 2003* di Yogyakarta, ISBN : 979-97893-0-3, KR-17.
4. Arief Budhyantoro, Restu Kartiko Widi, Emma Savitri, Pillarisation of Natural Bentonite with Mixed Metal Fe-Al And Its Application in Chromium Ion Adsorption, *12<sup>th</sup> Asian Chemical Congress, Federation of Asian Chemical Societies*, Kuala Lumpur, Malaysia (accepted, February 2007)
5. Aruna, S.T., and Patil, K.C., 1996, *Journal of Material Synthesis and Processing*,4[3]: 175 – 179.
6. Barthlott, W and C.Neihuis, 1997, Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces, *Planta* 202 : 1
7. Cool, P. and Vansant, E.F., 1998, Pillare Clays : Preparation, Characterization and Applications, *Accademic Press*, Antwerp, Belgia.
8. Dao Rong LI, Ling Na SUN , Chang Wen HU, 2006, Simple Preparation of the Photocatalyst of Sn<sup>2+</sup>-doped Titania, *Chinese Chemical Letters* Vol. 17, No. 8, pp 1089-1092, 2006, <http://www.imm.ac.cn/journal/ccl.html>
9. Donia Beydon, 2000, Preparation, Characterisation and Implication for Organic Degradation in Aqueous System, Doctor of Phylosophy Thesis Report, The University of New South Wales.
10. Howe, R.F., 1998, *Development in Chemical Engeneering and Mineral Processing*, 6[1]: 55 – 84.
11. Huston, N.D., Donald, J., Gualdoni and Yang, R.T., 1998, Synthesis and Characterization of The Microporosity of Ion-Exchanged Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pillared Clays, *Chem. Mater*, Vol.10, American Chemical Society Pubhliser, USA, 3707-3715.
12. Ismat Shah, C.P. Huang, J. G. Chen, D. Doren and M. Barteau, 2003, Semiconductor Metal Oxide Nanoparticles for Visible Light Photocatalysis, *NSF Nanoscale Science and Engineering Grantees Conference*, Dec 16-18, 2003, Grant No. 0210284, University of Delaware, Newark, DE 19716
13. Jiunn Shieh, K, Min Li, Yu-Hwe Lee, Shinn-Der Sheu, Yu-Tsung Liu, Yau-Chyr Wang, 2006, Antibacterial performance of photocatalyst thin film fabricated by defection effect in visible light, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine* 2 , Elsevier, 121–126
14. Keiichi Maki, Yatsutaka Kuwahara, Shinichi Kawasaki, Sayoko Shironita, Masanori Tomonari, Tetsutaro Ohmichi, Kosuke Mori, Iwao Katayama, Hiromi Yamashita, 2007, xafs Study on Photocatalyst Prepared on Zeolite Shyntesized from Steel Slag, *Photon Factory Activity Report # 24 Part B (2007)* : Material Science, Division of Materials and Manufacturing Science, Osaka University.
15. Mutlu O` zcan, Pekka K. Vallittu, 2007, Effect of surface conditioning methods on the bond strength of luting cement to ceramics, *Dental Materials* 19 (2003) 725–731, Elsevier
16. Mineral Structure and Property Data Base : TiO<sub>2</sub> Group, Univerity of Colorado, di-download pada, 27 Maret 2009; <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>
17. Nagaveni, K, G. Sivalingam, M. S. Hegde, and Giridhar Madras, 2004, Photocatalytic Degradation of Organic Compounds over Combustion-Synthesized Nano-TiO<sub>2</sub>, *Environ. Sci. Technol.*, 2004, 38 (5), pp 1600–1604
18. Ohwaki, T, T. Morikawa, K.Aoki, H. Masaki, K. Suzuki, R.Asahi, and Y. Taga, 2005, Fundamentals and Applications of Visible-Light Induced Photocatalyst, *Conference Prosiding of Clean Surfaces Technology Program Seminar at Tekes*, May 26.

19. Restu Kartiko Widi, Arief Budhyantoro, Effect of HDTMA on Pillarisation of Bentonite with Metal Fe And Its Application in Copper Ion Adsorption, 12<sup>th</sup> Asian Chemical Congress, Federation of Asian Chemical Societies Kuala Lumpur, Malaysia
20. Restu Kartiko Widi, Arief Budhyantoro, Indrayana Firmansyah, 2007, *Modification of Bentonite by Pillarisation and Intercalation and Its Application in Phenol Hydroxylation*, 14<sup>th</sup> regional Symposium on Chemical Engineering, Yogyakarta, Indonesia
21. Restu Kartiko Widi, Arief Budhyantoro, Emma Savitri, 2009, *Hydroxylation of Phenol with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Modified Bentonite*, Journal of Chemistry and Chemical Engineering, vol.3 no.4, David Publishing
22. Restu Kartiko Widi, Arief Budhyantoro, Lieke Riadi, Esterification of Palmitic Acid over Acid Catalyst from Modified Bentonite, 2009, International Journal of Applied Chemistry, vol. 6 no 1, 11-18, Research India Publications
23. Roland Benedix, Frank Dehn, Jana Quaas, Marko Orgass, 2000, Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Create Self-Cleaning Building Materials, LACER No.5, Institut für Massivbau und Baustofftechnologie, Universität Leipzig
24. Sarikaya, Y., Önal M., Baran, B. and Alemdaroğlu, T., 2000, The Effect of Treatment on Some The Physicochemical Properties of a Bentonite, Clays and Clay Minerals, Vol. 48, No. 5, 557-562.
25. Savitri, E, R.K. Widi, A. Budhyantoro, 2007, *The effect of Catalyst ratio on Phenol Hydroxylation by Using Fe-Pillared Bentonite Catalyst*, 14<sup>th</sup> regional Symposium on Chemical Engineering, Yogyakarta, Indonesia
26. Three Bond Technical News Issued January 1, 62, 2004, Titanium-Oxide Photocatalyst, Three Bond Co. Ltd., Tokyo Japan.