

Degradasi Zat Warna Congo Red Menggunakan Komposit TiO₂ Termodifikasi Bentonit-Alginat

Sylvia Paramitha^{*a}, Kapti Riyani^a, Tien Setyaningtyas^b

^a Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Jenderal Soedirman, Purwokerto, 53122, Indonesia

INFO ARTIKEL

Diterima 25 Oktober 2024

Disetujui 30 November 2024

Key word:

Congo red

Photodegradation

TiO₂

Bentonite

Alginat

Kata kunci:

Congo red

Fotodegradasi

TiO₂

Bentonit

Alginat

ABSTRACT

Congo red is a synthetic dye whose waste needs to be minimized using a photodegradation method with bentonite-alginate-modified TiO₂ composite as a photocatalyst. This research aims to determine the characteristics of bentonite-alginate modified TiO₂ composite and its effect as a photocatalyst in the degradation of congo red. The bentonite-alginate modified TiO₂ composite has a characteristic band gap energy of 3.07 eV with TiO₂ diffraction peaks in the anatase, bentonite, and semi-crystalline alginate phases with irregular sphere-like morphology. Bentonite-alginate modified TiO₂ composite showed the best activity at pH 7 for 3 hours of irradiation with a TiO₂-bentonite mass ratio of 2:4 which showed a degradation percentage of 38.86% in UV light and 44.95% in visible light.

ABSTRAK

*Congo red merupakan salah satu zat warna sintesis yang limbahnya perlu diminimalisir menggunakan metode fotodegradasi dengan komposit TiO₂ termodifikasi bentonit-alginat sebagai fotokatalis. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui karakteristik komposit TiO₂ termodifikasi bentonit-alginat dan pengaruhnya sebagai fotokatalis dalam degradasi congo red. Komposit TiO₂ termodifikasi bentonit-alginat memiliki karakteristik energi celah pita sebesar 3,07 eV dengan puncak difraksi TiO₂ fase anatase, bentonit, dan alginat semi-kristalin dengan morfologi *sphere-like* tidak beraturan. Komposit TiO₂ termodifikasi bentonit-alginat menunjukkan aktivitas terbaik pada pH 7 selama 3 jam waktu penyinaran dengan perbandingan massa TiO₂-bentonit 1:2 yang menunjukkan persen degradasi sebesar 38,86% pada sinar UV dan 44,95% pada sinar tampak.*

*e-mail:

sylviaparamithaaa@gmail.com

*Telp: 087765570171

Pendahuluan

Pewarna sintesis seperti *congo red* umumnya digunakan pada industri tekstil karena alasan murah, tahan lama, mudah diperoleh, dan mudah digunakan. Limbah zat warna tersebut mengandung senyawa organik rantai panjang yang relatif sukar diolah secara biologis. Keberadaan *congo red* berlebih dalam perairan dapat mengganggu spesies makhluk hidup, sehingga diperlukan upaya untuk meminimalisir limbah zat warna tersebut. Salah

satu upaya yang dapat dilakukan adalah metode fotodegradasi menggunakan bahan semikonduktor TiO₂ sebagai fotokatalis. Fotodegradasi adalah penguraian senyawa organik menjadi senyawa yang lebih sederhana menggunakan energi foton dari radiasi sinar UV [1]. Bahan semikonduktor memiliki kemampuan fotokatalitik yang ketika terkena cahaya pada panjang gelombang tertentu akan menjadi oksidator yang mampu mendegradasi

polutan organik menjadi senyawa yang lebih sederhana [2].

Bahan semikonduktor TiO₂ anatase umum digunakan secara komersial dengan energi celah pita sebesar 3,2 eV yang aktif menyerap energi dari sinar ultraviolet (UV) [3]. Anatase umumnya merupakan fase TiO₂ yang paling reaktif terhadap cahaya. Aktivitas fotokatalitik TiO₂ perlu diimbangi peluang kontakannya dengan polutan menggunakan bahan seperti bentonit yang memiliki kemampuan adsorpsi cukup tinggi. Bentonit adalah sejenis lempung yang sebagian besar terdiri dari mineral *monmorillonite*. Bahan mineral ini bersifat lunak dengan tingkat kekerasan satu pada skala Mohs, mudah pecah, terasa berlemak bila dipegang, mempunyai sifat mengembang bila terkena air [4].

TiO₂ yang telah temodifikasi bentonit memiliki kelemahan dalam proses pemisahannya dengan air limbah hasil degradasi, sehingga dibutuhkan material pendukung seperti natrium alginat. Natrium alginat dapat bereaksi dengan kalsium membentuk *beads* yang tidak larut untuk digunakan dalam media berair, sehingga mudah untuk dipisahkan dari filtratnya [5]. Bentuk *beads* dapat mempermudah pemisahan fotokatalis dengan air limbah dan meminimalisir potensi pencemaran lingkungan air setelah proses degradasi.

Bahan dan Metode

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian antara lain gelas piala, gelas ukur, pipet ukur, corong gelas, gelas arloji, *syringe*, *test sieve* 120 mesh, desikator, mortar, alu, oven, neraca analitik, pH meter, lampu, sonikator, dan spektrofotometer UV-Vis, SEM (*Scanning Electron Microscope*), XRD (*X-Ray Diffraction*), dan UV-Vis DRS (*Diffuse Reflectance Spectroscopy*).

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian antara lain *congo red*, TiO₂, bentonit, HCl 1 M, NaOH 1 M, natrium alginat, CaCl₂, dan akuades.

Sintesis Komposit TiO₂-Bentonit

Sintesis komposit TiO₂-bentonit dilakukan menggunakan komposisi massa TiO₂:bentonit pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi Massa TiO₂:Bentonit

Komposit	Massa TiO ₂ (g)	Massa Bentonit (g)
A	0,5	2,5
B	1	2
C	1,5	1,5

Bentonit teraktivasi HCl 1 M didispersikan dalam 200 mL akuades hingga gumpalan lempung hilang. TiO₂ didispersikan dalam 100 mL akuades dan disonikasi selama 20 menit. TiO₂ yang telah disonikasi dicampurkan ke dalam campuran bentonit dan dikeringkan menggunakan oven.

Sintesis Komposit TiO₂-Bentonit-Alginat

Sintesis komposit TiO₂-bentonit-alginat dilakukan dengan 1 gram komposit TiO₂-bentonit dicampurkan ke dalam alginat 2,5% (w/v) pada suhu 40 °C. Campuran diinjeksi ke dalam CaCl₂ 3% (w/v) dan dikeringkan menggunakan oven.

Perbandingan Massa TiO₂-Bentonit Terbaik

Komposit A, B, dan C masing-masing dimasukkan sebanyak 0,1 gram ke dalam 50 mL *congo red* 10 ppm dengan penyinaran UV dan tampak selama 5 jam. Selanjutnya diukur absorbansi dan dihitung persen degradasi.

Waktu Penyinaran Terbaik

Komposit dengan perbandingan massa TiO₂-bentonit terbaik dimasukkan sebanyak 0,1 gram ke dalam 50 mL *congo red* 10 ppm dengan penyinaran UV dan tampak selama 6 jam. Selanjutnya diukur absorbansi setiap 1 jam dan dihitung persen degradasi.

pH Terbaik

Komposit dengan perbandingan massa TiO₂-bentonit terbaik dimasukkan sebanyak 0,1 gram ke dalam 50 mL *congo red* 10 ppm pH 3, 5, 7, 9, dan 11 dengan penyinaran UV dan tampak menggunakan waktu penyinaran terbaik. Selanjutnya diukur dan dihitung persen degradasi.

Uji Reusability

Komposit dengan perbandingan massa TiO₂-bentonit terbaik dimasukkan sebanyak 0,1 gram ke dalam 50 mL *congo red* 10 ppm dengan

pH terbaik, dilakukan penyinaran UV dan tampak menggunakan waktu penyinaran terbaik, dilakukan sebanyak 3 kali pengulangan. Selanjutnya diukur dan dihitung persen degradasi.

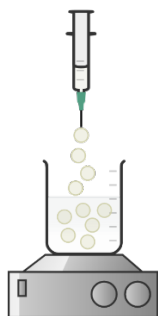
Hasil dan Pembahasan

Sintesis Komposit TiO₂-Bentonit

Bentonit teraktivasi HCl 1 M digunakan menukar ion logam pengotor yang dapat menutup sisi aktif pada daerah *interlayer* bentonit. Komposit TiO₂-bentonit didapatkan melalui proses impregnasi yang menyebabkan TiO₂ melekat ke dalam struktur bentonit. Melekatnya TiO₂ pada bentonit terjadi melalui interkalasi, yakni penyisipan spesies kimia baik atom, molekul atau ion ke dalam *interlayer* material berlapis seperti bentonit [6]. Interkalasi agen pemilar senyawa kompleks Ti ke dalam *interlayer* bentonit terjadi melalui mekanisme pertukaran kation [7]. TiO₂ dalam hal ini merupakan interkalat yang disisipkan pada interkalan. Perubahan susunan interkalan oleh masuknya interkalat terjadi karena lapisan terdekat terhalangi oleh interkalat dengan ukuran molekul yang lebih besar dari molekul asalnya [8].

Sintesis Komposit TiO₂-Bentonit-Alginat

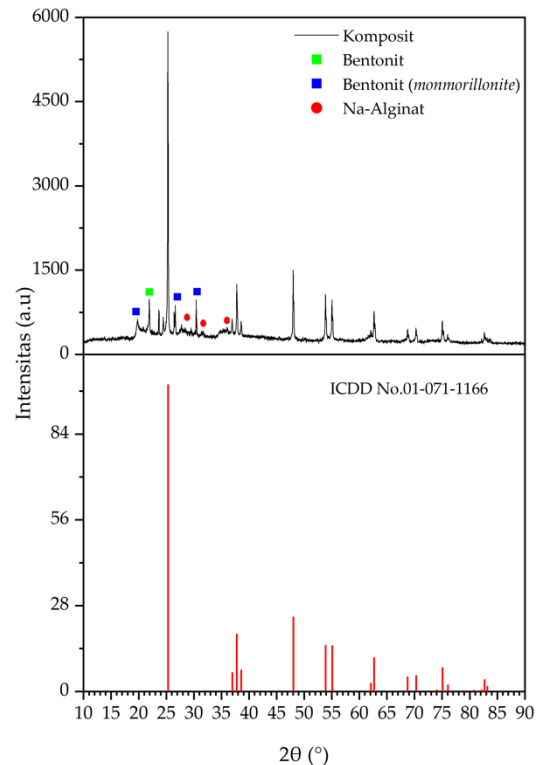
Sintesis komposit TiO₂-bentonit-alginat dilakukan menggunakan metode *dropping* yang diilustrasikan pada Gambar 1.



Gambar 1. Metode *dropping*

Tetesan yang terlepas dari ujung *syringe* akan jatuh ke dalam larutan pengeras dan kemudian membentuk *beads*. CaCl₂ bertindak sebagai agen *crosslink* yang mengikat silang rantai polimer. Alginat dengan agen *crosslink* CaCl₂ membentuk ikatan *egg-box* antara ion -COO⁻ dari alginat dengan ion logam divalen Ca²⁺, membentuk gel dalam rantai polimer [9].

Karakteristik XRD

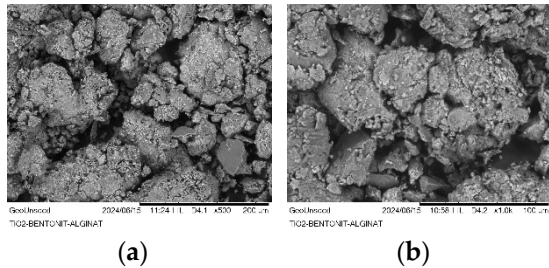


Gambar 2. XRD komposit TiO₂ termodifikasi bentonit-alginat

Karakteristik XRD komposit TiO₂ termodifikasi bentonit-alginat pada Gambar 2 menunjukkan puncak difraksi TiO₂ anatase yang sesuai dengan ICDD No.01-071-1166 dengan indeks (hkl) berturut-turut (101), (004), (112), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215), dan (224). Puncak difraksi *monmorillonite* penyusun dominan bentonit yang sesuai dengan ICDD No.00-012-0232 juga ditunjukkan komposit dengan indeks (hkl) (020), (121), dan (116). Puncak pada $2\theta = 21,765^\circ$ sesuai dengan puncak bentonit menurut ICDD No.00-003-0019. Adapun natrium alginat memiliki struktur semi kristalin dengan $2\theta = 29,1^\circ$; $32,4^\circ$; dan $38,3^\circ$ yang masih teramati pada puncak komposit hasil sintesis [10].

Karakteristik SEM

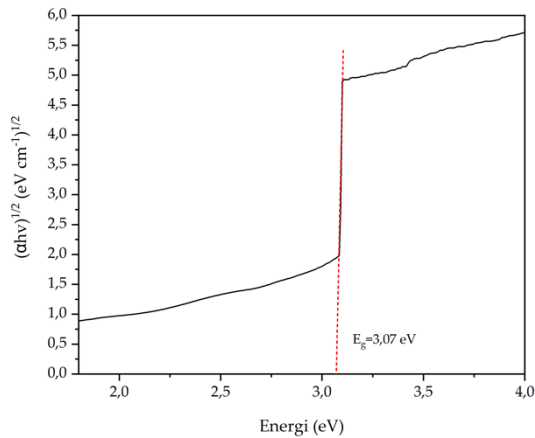
Karakteristik SEM komposit TiO₂ termodifikasi bentonit-alginat pada Gambar 3(a) dan 3(b) dengan perbesaran 500 kali dan 1000 kali.



Gambar 3. SEM komposit TiO_2 termodifikasi bentonit-alginat

Morfologi *sphere-like* tidak beraturan yang teraglomerasi ditunjukkan komposit dengan permukaan yang cenderung kasar karena pori yang dimiliki *beads*. Ukuran rata-rata partikel didapatkan sebesar $1,071 \mu\text{m}$.

Karakteristik UV-Vis DRS

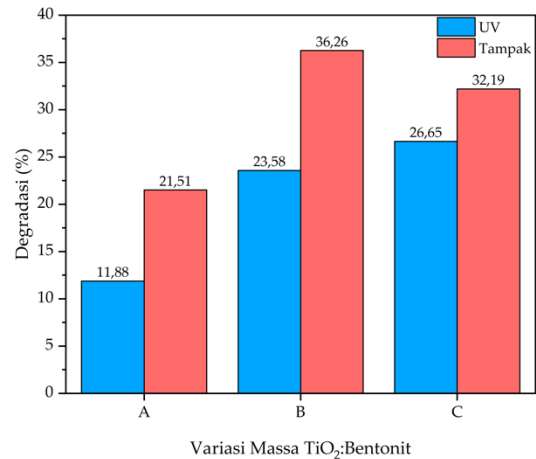


Gambar 4. UV-Vis DRS komposit TiO_2 termodifikasi bentonit-alginat

Energi celah pita hasil perhitungan dengan pendekatan Tauc Plot yang diperoleh pada Gambar 4 yakni sebesar $3,07 \text{ eV}$. Energi celah pita ini setara dengan panjang gelombang 390 nm dapat menunjukkan aktivitas fotokatalitik pada daerah sinar tampak yang memiliki rentang panjang gelombang pada $380\text{--}700 \text{ nm}$ (Nuriyah dkk., 2015).

Perbandingan Massa TiO_2 -Bentonit Terbaik

Berdasarkan Gambar 5 aktivitas fotokatalitik menggunakan sinar UV dan sinar tampak menunjukkan perbandingan massa TiO_2 :Bentonit terbaik pada komposit B dengan persen degradasi *congo red* sebesar $23,58\%$ untuk sinar UV dan $36,26\%$ untuk sinar tampak.

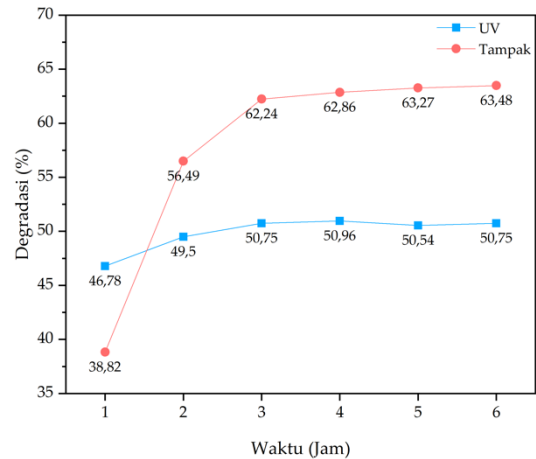


Gambar 5. Perbandingan massa TiO_2 :Bentonit

Hal tersebut berkaitan dengan TiO_2 sebagai interkalat pada daerah *interlayer* bentonit berada pada komposisi terbaik atau senyawa kompleks Ti melalui kation Ti-polihidroksida sudah cukup atau berada pada komposisi terbaik dalam pertukaran kation dengan bentonit.

Waktu Penyinaran Terbaik

Berdasarkan Gambar 6 waktu penyinaran terbaik degradasi *congo red* menggunakan komposit TiO_2 termodifikasi bentonit-alginat yakni 3 jam dengan persen degradasi sebesar $50,75\%$ pada sinar UV dan $62,24\%$ pada sinar tampak.



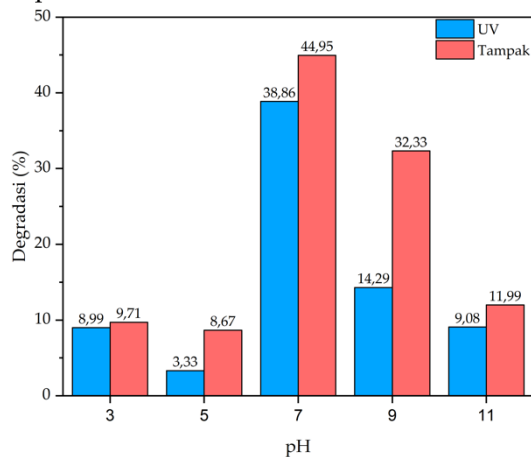
Gambar 6. Waktu penyinaran terbaik

Setelah mencapai waktu kontak selama 3 jam tidak terjadi peningkatan signifikan pada persen degradasi *congo red*, baik dengan penyinaran UV maupun tampak. Persen degradasi yang cenderung sama atau menurun disebabkan karena *congo red* dan produk intermediet saling berkompetisi untuk

fotodegradasi dalam bereaksi dengan radikal ROS [11].

pH Terbaik

Berdasarkan Gambar 7 aktivitas fotokatalitik menggunakan sinar UV dan sinar tampak menunjukkan pH terbaik pada pH 7 dengan persen degradasi *congo red* sebesar 38,86% pada sinar UV dan 44,95% pada sinar tampak.



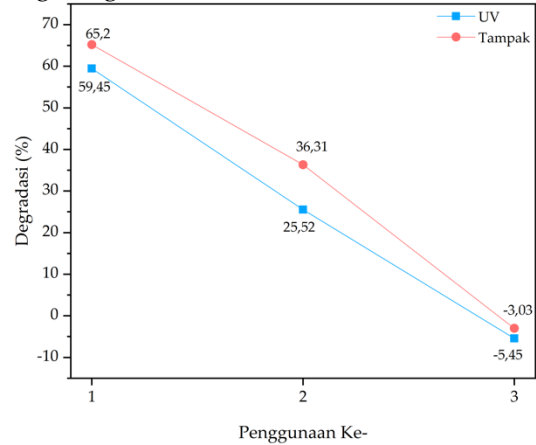
Gambar 7. pH terbaik

pHpzc (*point of zero charge*) komposit TiO_2 termodifikasi bentonit-alginat sebesar 8,5 menyebabkan permukaan komposit bermuatan positif (+) pada pH di bawah pHpzc [12]. Aktivitas fotokatalitik komposit TiO_2 termodifikasi bentonit-alginat cenderung meningkat pada pH asam menuju netral dan menurun pada pH netral menuju basa. Hal ini terjadi karena pada suasana asam menuju netral, spesi H_2O berbentuk H^+ dan OH^- yang mana OH^- bereaksi dengan h^+ membentuk radikal hidroksil ($\cdot\text{OH}$) dapat mendegradasi zat warna. Untuk suasana basa yang telah terdapat OH^- , hal tersebut dapat menyebabkan pembentukan radikal hidroksil ($\cdot\text{OH}$) yang lebih banyak dan memungkinkan radikal-radikal hidroksil bergabung menjadi senyawa baru melalui reaksi terminasi [13]. Hal ini juga didukung dengan *congo red* yang merupakan zat warna anionik atau cenderung bermuatan negatif (-), sehingga dalam suasana basa, OH^- akan bersaing atau tolak menolak dengan zat warna anionik *congo red*.

Uji Reusability

Berdasarkan Gambar 8 penggunaan kembali komposit TiO_2 termodifikasi bentonit-alginat menunjukkan penurunan aktivitas

fotokatalitik dengan persen degradasi *congo red* yang semula sebesar 59,45% pada sinar UV dan 65,20% pada sinar tampak mengalami penurunan hingga -5,45% pada sinar UV dan -3,03% pada sinar tampak setelah dilakukan pengulangan ke-3.



Gambar 8. Uji reusability

Penggunaan kembali komposit TiO_2 termodifikasi bentonit-alginat secara terus menerus menyebabkan komposit menjadi jenuh dengan meningkatnya konsentrasi *congo red* pada setiap pengulangan, sehingga membatasi *congo red* untuk menembus pori-pori komposit *beads* [14]. Foton yang terhambat dalam mengenai sisi aktif komposit mengakibatkan radikal ROS yang terbentuk sedikit, sehingga menurunkan aktivitas fotokatalitik [15].

Ucapan terimakasih

Terima kasih kepada Laboratorium Universitas Jenderal Soedirman dan Laboratorium Terpadu Universitas Sebelas Maret

Kesimpulan

Komposit TiO_2 termodifikasi bentonit-alginat memiliki karakteristik XRD yang menunjukkan puncak-puncak difraksi TiO_2 fase anatase, bentonit, dan alginat semi-kristalin. Karakteristik SEM menunjukkan morfologi *sphere-like* cenderung kasar. Karakteristik UV-Vis DRS menunjukkan energi celah pita sebesar 3,07 eV. Komposit TiO_2 termodifikasi bentonit-alginat menunjukkan aktivitas terbaik pada pH 7 selama 3 jam waktu penyinaran dengan perbandingan massa TiO_2 -bentonit 1:2 yang

menunjukkan persen degradasi sebesar 38,86% pada sinar UV dan 44,95% pada sinar tampak.

Daftar Pustaka

- [1] I. Zakinah, S. Side, S. E. Putri, D. E. Pratiwi, and A. F. Majid, "Fotodegradasi Zat Warna Methanyl Yellow Menggunakan Komposit zeolit-PbO," *Chem. J. Ilm. Kim. dan Pendidik. Kim.*, vol. 25, no. 1, p. 55, 2024, doi: 10.35580/chemica.v25i1.62729.
- [2] H. Sutanto and S. Wibowo, *Semikonduktor Fotokatalis Seng Oksida dan Titania (Sintesis, Deposisi dan Aplikasi)*. 2015.
- [3] E. . Rokhmawati, "Analisis Pemilihan Dopan dalam Menurunkan Energi Band Gap pada Sintesis Lapisan TiO₂," *Pros. Semin. Nasiona*, vol. 2, no. Iv, pp. 5–9, 2019.
- [4] A. Atikah, "Efektifitas Bentonit Sebagai Adsorben Pada Proses Peningkatan Kadar Bioetanol," *J. Distilasi*, vol. 2, no. 2, p. 23, 2018, doi: 10.32502/jd.v2i2.1200.
- [5] A. Salisu, M. M. Sanagi, A. Abu Naim, W. A. Wan Ibrahim, and K. J. Abd Karim, "Removal of lead ions from aqueous solutions using sodium alginate-graft-poly(methyl methacrylate) beads," *Desalin. Water Treat.*, vol. 57, no. 33, pp. 15353–15361, 2016, doi: 10.1080/19443994.2015.1071685.
- [6] Yulianti, Agung Tri Prasetya, and Woro Sumarni, "Interkalasi Benzalkonium Klorida ke dalam Bentonit Teraktivasi asam Sulfat Sebagai Adsorben Cr(VI)," *Indones. J. Chem. Sci.*, vol. 3, no. 1, pp. 5–10, 2017, [Online]. Available: <http://journal.unnes.ac.id/sju/index.php/ijcs>.
- [7] G. Geraldina, T. Taslimah, and R. Nuryanto, "Pemanfaatan Montmorillonit Terpillar Al-Cr pada Adsorpsi Zat Warna Rhodamin B dengan Variasi Massa Adsorben dan Waktu Adsorpsi," *J. Kim. Sains dan Apl.*, vol. 19, no. 3, pp. 99–106, 2016, doi: 10.14710/jksa.19.3.99-106.
- [8] S. Arfaoui, N. Frini-Srasra, and E. Srasra, "Modelling of the adsorption of the chromium ion by modified clays," *Desalination*, vol. 222, no. 1–3, pp. 474–481, 2008, doi: 10.1016/j.desal.2007.03.014.
- [9] A. Ridlo, S. Sedjati, E. Supriyantini, and D. A. Zanjabila, "Pengembangan Dan Karakterisasi Bioplastik Karagenan-Alginat-Gliserol Dengan Perlakuan Kalsium Klorida," *Bul. Oseanografi Mar.*, vol. 12, no. 1, pp. 43–53, 2023, doi: 10.14710/buloma.v12i1.48020.
- [10] A. Rasyida, T. R. Pradipta, and S. T. Wicaksono, "Studi Pengaruh Penambahan PVA dan Bentonit Terhadap Morfologi dan Sifat Fisik Komposit Berbasis Hidrogel Alginat Sebagai Kandidat Material Perancah Untuk Regenerasi Tulang Rawan," *J. Tek. ITS*, vol. 7, no. 2, 2018, doi: 10.12962/j23373539.v7i2.42611.
- [11] K. Kholidah, E. T. Wahyuni, and E. Sugiharto, "Fotodegradasi Terkatalisis TiO₂-H₂O₂ pada Pengolahan Limbah Cair Industri Mie Soun," *J. Tek. Kim. dan Lingkung.*, vol. 5, no. 2, pp. 164–174, 2021, doi: 10.33795/jtkl.v5i2.225.
- [12] S. Chkirida *et al.*, "Highly synergic adsorption/photocatalytic efficiency of Alginate/Bentonite impregnated TiO₂ beads for wastewater treatment," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 412, no. February, p. 113215, 2021, doi: 10.1016/j.jphotochem.2021.113215.
- [13] A. I. Ghozali, W. Sugiyo, and Latifah, "Fotodegradasi Zat warna Remazol Red Menggunakan Katalis α -Fe₂O₃/Fe₃O₄ Core Shell Nanostruktur," *Indones. J. Chem. Sci.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–6, 2017.
- [14] D. Kanakaraju, S. Ravichandar, and Y. C. Lim, "Combined effects of adsorption and photocatalysis by hybrid TiO₂/ZnO-calcium alginate beads for the removal of copper," *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 55, pp. 214–223, 2017, doi: 10.1016/j.jes.2016.05.043.
- [15] K. Milosevic, D. Loncarevic, M. K. Krusic, M. Hadnadev-Kostic, and J. Dostanic, "Eco-Friendly g-C₃N₄/Carboxymethyl Cellulose/Alginate Composite Hydrogels for Simultaneous

Photocatalytic Degradation of Organic
Dye Pollutants," *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 25,
no. 14, 2024, doi:
doi.org/10.3390%2Fijms25147896.



© 2024 by the authors. Licensee Fullerene Journal Of Chem. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).