

SINTESIS DAN KARAKTERISASI BENTONIT-ZnO SERTA PEMANFAATANNYA DALAM DEGRADASI LIMBAH INDUSTRI PENCELUPAN

I. E. Suprihatin*, N. W. S. P. Dewi dan I W. Suarsa

*Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Udayana
Jalan Kampus Unud-Jimbaran, Jimbaran-Bali, Indonesia*

**Email: eka_suprihatin@unud.ac.id*

ABSTRAK

Limbah yang dihasilkan dari industri tekstil berupa limbah cair yang keruh, berwarna dan sulit dihilangkan sehingga dapat mengganggu ekosistem perairan. Limbah hasil pencelupan dapat mencemari lingkungan karena menggunakan zat warna azo yang sulit untuk didegradasi. Salah satu metode yang dapat diaplikasikan untuk mengatasi ini adalah fotodegradasi. Dalam artikel ini dilaporkan sintesis fotokatalis bentonite-ZnO dan aplikasinya dalam fotodegradasi zat warna dalam limbah pencelupan. Karakterisasi fotokatalis dilakukan dengan melihat kristalinitas kompositnya menggunakan X-Ray Diffraction (XRD), luas permukaannya dengan metode methylene blue serta penentuan efektivitas degradasi dengan dan tanpa sinar. Difraktogram yang dihasilkan menunjukkan beberapa puncak dengan intensitas tinggi: pada $2\theta = 20,51^\circ$ ($d=4,32\text{\AA}$) yang menunjukkan adanya mineral kuarsa sedangkan pada $2\theta = 26,28^\circ$ ($d=3,39\text{\AA}$) mengindikasikan illit. Puncak khas dari ZnO ditunjukkan pada pola difraksi $2\theta = 36,18^\circ$ ($d=2,46\text{\AA}$) dan $2\theta = 59,64^\circ$ ($d=1,54\text{\AA}$). Luas permukaan bentonit dan bentonit-ZnO berturut-turut 183,0665 dan 180,2460 m^2/g . Kondisi optimum yang diperoleh dalam mendegradasi zat warna limbah industri pencelupan yaitu massa 100 mg pada pH 2 dan waktu irradiasi atau pengadukan dalam gelap selama 45 menit. Degradasi dengan sinar lebih efektif ($95,66 \pm 0,16\%$) dibandingkan tanpa sinar ($73,28 \pm 0,55\%$) yang menunjukkan peran komposit bentonite-ZnO sebagai fotokatalis.

Kata kunci: Bentonit-ZnO, Fotodegradasi, Limbah Industri Pencelupan

ABSTRACT

Liquid waste generated by the textile industry is typically murky, intensely coloured, and hard to treat. As a consequence, it can pollute the aquatic ecosystem. One potential method to overcome this problem is photodegradation to break the dye molecules down. In this paper the synthesis of bentonite-ZnO composite and its application as a photocatalyst are reported. The composite was prepared by sonicating a mixture of zinc acetate and bentonite. The characterization of the composite was conducted using X-Ray Diffraction (XRD) and methylene blue method to determine its surface area, and its degradation capacity as photocatalyst to degrade the dye waste. The diffractogram reveals several peaks with high intensity, i.e. at $2\theta = 20,51^\circ$ ($d = 4,32\text{\AA}$) indicating mineral quartz, and at $2\theta = 26,28^\circ$ ($d = 3,39\text{\AA}$) showing Illite. The identifying peaks of the ZnO are in the diffraction pattern of 2θ of $36,18^\circ$ ($d = 2,46\text{\AA}$) and $59,64^\circ$ ($d = 1,54\text{\AA}$). The surface area of the bentonite and bentonite-ZnO are 183,0665 and 180,260 m^2/g respectively. The optimum conditions obtained for the dye degradation are 100 mg photocatalyst at pH 2 and irradiation time of 45 minutes. Degradation under UV light is more effective with a degradation percentage of $95,66 \pm 0,16\%$ than that in the dark, which is $73,28 \pm 0,55\%$. This shows that the composite plays its role as a photocatalyst for the degradation.

Keywords: Bentonite-ZnO, Dyeing Industrial Waste, Photodegradation.

PENDAHULUAN

Industri tekstil semakin berkembang sehingga dapat berdampak positif bagi masyarakat dan juga dapat menyebabkan masalah bagi lingkungan dari limbah yang dihasilkan. Limbah pencelupan yang dihasilkan dari industri tekstil berupa limbah cair berwarna

yang sulit untuk didegradasi. Limbah cair ini secara langsung dibuang ke lingkungan tanpa diproses terlebih dahulu sehingga dapat berdampak pada ekosistem. Zat warna azo adalah zat warna yang banyak digunakan dalam industri tekstil karena dapat memberikan warna yang cerah dan tidak mudah luntur. Zat warna ini bila berada dalam lingkungan perairan akan

bersifat karsinogenik dalam jangka waktu yang lama.

Fotodegradasi merupakan salah satu metode yang dapat mengatasi permasalahan limbah. Fotodegradasi adalah pemecahan kimia dengan adanya bantuan cahaya sebagai energi untuk mengaktifkan proses katalisis untuk mendegradasi polutan organik dan menghasikan molekul-molekul sederhana (Nogueira dan Jardim, 2005). Dalam proses degradasi zat warna, molekul besar dari zat warna dioksidasi menjadi molekul yang lebih sederhana seperti air, karbon dioksida dan asam mineral lainnya. Reaksi perubahan kimia yang terinduksi oleh sinar terjadi di permukaan semikonduktor. Saat katalis disinari dengan UV maka akan terjadi aktivitas fotokatalisis yang menghasilkan elektron *hole* dan radikal (Wahi *et al.*, 2005).

Semikonduktor yang digunakan yaitu Oksida logam seng (ZnO) merupakan semikonduktor tipe-N dengan band gap sebesar 3,17 eV (Sakthivel *et al.*, 2003). ZnO memiliki sifat tidak beracun, biaya yang rendah sehingga ZnO dapat digunakan untuk degradasi polutan organik dalam perairan. Rendahnya kemampuan adsorpsi dari ZnO, maka perlu ditingkatkan aktivitas fotokatalis dengan cara diimbangkan pada material adsorben seperti bentonit. Bentonit merupakan lempung dioctahedral dengan kandungan utama 75% *monmorillonit*, adsorben yang bagus dan tersedia melimpah (Syuhada *et al.*, 2009). Dengan adanya bentonit maka luas permukaan interaksi pada katalis akan lebih besar, sehingga penggunaan oksida sebagai fotokatalis akan semakin efisien. ZnO sebagai fotokatalis telah banyak diteliti, seperti untuk mendegradasi *methyl orange* (Chen *et al.*, 2011; Diantariani *et al.*, 2016; dan Sitepu *et al.*, 2016). Ali dan Siew (2006) membandingkan TiO₂ dengan ZnO menghasilkan fotodegradasi *methylene blue* sebesar 80,97%. Bentonit/ZnO mampu mendegradasi *solophenyl red 3BL* (SR 3BL) sebesar 92% (Boutra *et al.*, 2016) atau *methyl orange* sebesar 56,71% (Sitepu *et al.*, 2016). Nano partikel ZnO yang diimbangkan dalam bentonit dengan rasio ZnO dan bentonit (3:2) dapat mendegradasi *acid yellow* hingga 90% (Xu *et al.*, 2014).

Dalam artikel ini bentonit-ZnO disintesis dan dimanfaatkan sebagai fotokatalis untuk mendegradasi zat warna dalam limbah pencelupan.

MATERI DAN METODE

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah lempung bentonit, zat warna metilen biru, aquades, Zn(CH₃COO)₂.H₂O, NaOH, N,N dimethylformamide (DMF), etanol 96%.

Peralatan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah alat-alat gelas, timbangan analitik, oven, tanur, magnetic stirrer, pH meter, batang pengaduk, pemanas, botol vial, pipet tetes, kotak irradiasi, plastik hitam, ultrasonic bath, cawan porselin, mortar, penyaring Buchner, ayakan 200 mesh, lampu Philips TUV 15 W/G15 T8 dengan panjang gelombang 253,47 nm, X-Ray Diffraction (XRD), spektrofotometer UV-Vis 1800 shimadzu.

Cara Kerja

Sintesis Bentonit-ZnO (Meshram *et al.*, 2011)

Sebanyak 4 g Zn(CH₃COO)₂.H₂O dilarutkan dengan 100 mL dimethyleformamide (DMF) dan ditambah 20 gram bentonit. Campuran disonikasi dengan ultrasonic bath sekitar 3 jam sehingga diperoleh campuran yang homogen. Ke dalam campuran ini ditambahkan 200 mL NaOH 0,1 M dan diaduk dengan pengaduk magnetik selama 1 jam. Campuran disentrifugasi dengan kecepatan 3000-3500 rpm selama 10 menit. Endapan dan supernatannya dipisahkan, kemudian endapan yang diperoleh didispersikan dengan etanol 96% dan disaring dengan corong Buchner. Padatan yang diperoleh dikeringkan pada 100°C selama 4 jam dan dikalsinasi selama 2 jam pada 300°C. Bentonit dan bentonit-ZnO dikarakterisasi dengan X-Ray Diffraction (XRD) dan metode methylene blue untuk menentukan luas permukaannya.

Penentuan Luas Permukaan Bentonit

Dibuat kurva standar *methylene blue* dari absorbansi larutan standar *methylene blue* 1; 2; 3; 4; 5 ppm. Penentuan Panjang gelombang maksimum *methylene blue* dilakukan dengan mengukur larutan standar 3 ppm pada panjang gelombang 660-669 nm menggunakan spektrofotometer UV Vis. Luas permukaan ditentukan dengan melakukan adsorpsi 25,0 mL metilen biru 100 ppm dengan 0,05 gram bentonit dan bentonit-ZnO, selama 5; 10; 15; 20; 40; dan 60 menit.

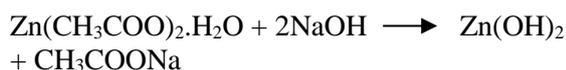
Penentuan Efektivitas Degradasi Limbah Industri Pencelupan

Efektivitas degradasi ditentukan untuk bentonit, ZnO, dan bentonit-ZnO. Limbah cair 25,0 mL dipipet dan dimasukkan dalam gelas plastik. Ditambahkan bentonit-ZnO 100 mg, pH diatur menjadi 2 dan diiradiasi atau pengadukan dalam kondisi gelap selama 45 menit. Disentrifugasi selama 10 menit, supernatant disaring, dan filtratnya diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis pada Panjang gelombang 546 nm (Panjang gelombang maksimum yang diukur sebelumnya).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis Komposit Bentonit-ZnO

Reaksi yang terjadi dalam preparasi komposit adalah sebagai berikut



Komposit dikeringkan pada 100°C dan dikalsinasi selama 2 jam pada 300°C untuk merubah seng hidroksida menjadi ZnO dengan reaksi sebagai berikut:.



Oksida logam yang terbentuk memungkinkan komposit bentonit-ZnO berfungsi sebagai fotokatalis

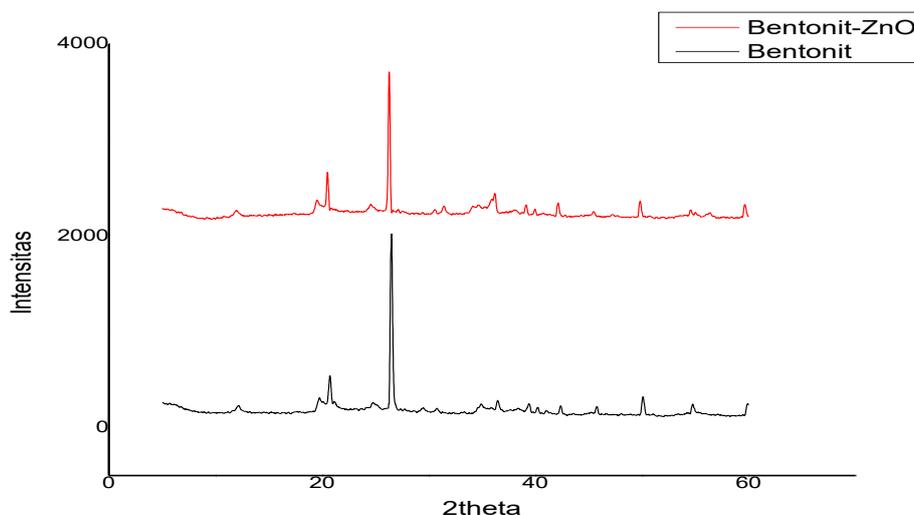
Karakterisasi dengan X-Ray Diffraction

Karakterisasi dengan X-ray diffraction (XRD) dilakukan terhadap bentonit dan bentonit ZnO dengan tujuan untuk mengetahui unsur dalam komposit dan kristalinitasnya. Gambar 1. menunjukkan difraktogram dengan beberapa puncak berintensitas tinggi. Pada $2\theta = 20,51^\circ$ ($d=4,32\text{\AA}$) menunjukkan adanya mineral kuarsa, sedangkan pada $2\theta = 26,28^\circ$ ($d=3,39\text{\AA}$) mengindikasikan Illit. Puncak khas dari ZnO ditunjukkan pada pola difraksi 2θ $36,18^\circ$ ($d=2,46\text{\AA}$) dan $59,64^\circ$ ($d=1,54\text{\AA}$).

Tabel 1. tidak menunjukkan adanya perbedaan yang tajam dari jarak antarlapis bentonit dan bentonit-ZnO yang menandakan ZnO telah masuk dalam bentonit dengan posisi horizontal.

Tabel 1. Intensitas puncak difraktogram dari Bentonit dan Bentonit-ZnO

Nilai 2θ bentonite	Nilai d bentonit (\AA)	Nilai 2θ bentonit-ZnO	Nilai d bentonit-ZnO (\AA)
20,7682	4,27714	20,5178	4,32877
26,4441	3,36779	26,2847	3,39065
36,4386	2,46374	36,1896	2,46217
39,4293	2,28348	39,1253	2,30242
50,0287	1,82170	49,7965	1,82965
59,8188	1,54483	59,6407	1,54902



Gambar 1. Difraktogram dari bentonit dan komposit bentonit-ZnO

Gambar 1 menunjukkan puncak dengan intensitas yang tinggi sehingga dikatakan bentonit-ZnO sudah dalam fasa kristalin. Refleksi intensitas dari difraksi sinar X semakin tinggi dan runcing maka kristalnya akan semakin baik.

Luas Permukaan dengan Metode *Methylene Blue*

Luas permukaan ditentukan dengan metode adsorpsi *methylene blue*. Hasil percobaan memberikan luas permukaan dari bentonit sebesar 183,0665 m²/g sedangkan bentonit-ZnO 180,2460 m²/g. Luas permukaan bentonit-ZnO sedikit lebih kecil dibandingkan dengan bentonit. Hal ini dapat disebabkan karena ZnO mengisi pori bentonit sehingga menutup pori dan memperkecil luas permukaannya.

Efektivitas Degradasi Limbah Industri Pencelupan

Percobaan ini dilakukan untuk membandingkan persentase “degradasi” polutan oleh bentonit, bentonit-ZnO serta ZnO dengan dan tanpa sinar UV. Efektivitas ditentukan dalam kondisi optimum yaitu massa katalis 100 mg pada pH 2 (optimasi tidak dicantumkan dalam artikel ini) dan iradiasi atau pengadukan dalam gelap selama 45 menit. Hasilnya dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Persentase degradasi zat warna limbah dengan dan tanpa UV

Material	Degradasi dengan sinar (%)	Degradasi tanpa sinar (%)
Bentonit-ZnO	95,66 ± 0,16	73,28 ± 0,55
ZnO	65,30 ± 0,07	13,42 ± 0,07
Bentonit	55,61 ± 0,07	54,19 ± 0,14

Pada tabel tersebut terlihat bahwa dibawah radiasi UV pada kondisi optimumnya, bentonit-ZnO jauh lebih efektif dalam mendegradasi limbah zat warna dari pada bentonite maupun ZnO. Zat warna limbah yang telah masuk ke dalam bentonit-ZnO akan didegradasi oleh radikal hidroksil sehingga menghasilkan CO₂, H₂O dan asam mineral. Pada kondisi tanpa cahaya, persentase degradasi oleh bentonite lebih tinggi dari pada oleh ZnO, menunjukkan

kemampuan adsorpsi dari bentonite sekaligus ketidakmampuan ZnO sebagai adsorben.

Perbedaan persentase degradasi oleh bentonit-ZnO antara menggunakan sinar UV dan tanpa sinar membuktikan terjadinya proses fotodegradasi. Namun demikian, terjadinya penurunan konsentrasi zat warna oleh komposit tanpa iradiasi juga menunjukkan bahwa adsorpsi juga terjadi. Ini wajar, mengingat bentonite dalam komposit merupakan adsorben.

SIMPULAN

Komposit yang disintesis mempunyai kristalinitas yang tinggi dengan ZnO terinterkalasi secara horizontal sehingga tidak meningkatkan basal space dari bentonite. Ada sebagian ZnO yang menutup pori bentonite sehingga luas permukaan komposit (180,2460 m²/g) lebih kecil dari bentonitnya (183,0665 m²/g). Komposit bentonit-ZnO efektif sebagai fotokatalis dengan persentase degradasi sebesar 95,66 ± 0,16%.

DAFTAR PUSTAKA

- Ali, R., Siew, dan Ooi Bon, 2006, Photodegradation of New Methylene Blue N in Aqueous Solution Using Zinc Oxide and Titanium Dioxide as Catalyst, *Jurnal Teknologi*, 45: 31–42
- Boutra, B., & Trari, M., 2016, Solar Photodegradation of A Textile Azo Dye Using Synthesized ZnO/Bentonite, *Water Science and Technology*, 75(5): 1211–1220.
- Chen, C., Liu, J., Liu, P., and Yu, B., 2011, Investigation of Photocatalytic Degradation of Methyl Orange by Using Nano-Sized ZnO Catalysts, *Advances in Chemical Engineering and Science*, 1: 9–14
- Diantariani, N.P., Suprihatin, I.E., Widihati, I.A.G., 2016, Synthesis of ZnO-AC composite and its use in reducing textile dyes concentrations of methylene blue and congo red by photodegradation, *Cakra Kimia*, 4(1): 1-7
- Meshram, S., Limaye, R., Ghodke, S., Nigam, S., Sonawane, S., Chikate, R., 2011, Continuous flow photocatalytic reactor using ZnO–bentonit nanocomposite for degradation of phenol, *Chem. Eng. J.* 172: 1008–1015

- Nogueira, R. F. P., and Jardim, W. F., 1993, Photodegradation of Methylene Blue Using Solar light and Semikonduktor (TiO_2), *Journal of Chemical Education*, 70: 861-862
- Sakthivel S., B. Neppolian, M. V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, and M. Murugesan. 2003, Solar Photocatalytic Degradation of Azo Dye: Comparison of Photocatalytic Efficiency of ZnO and TiO_2 , *Solar Energy Material and Solar Cells*, 77: 65 – 82
- Sitepu, O.C., Ratnayani, O., Suprihatin, I.E., Sintesis komposit ZnO-bentonit dan penggunaannya dalam proses degradasi *methyl orange*, 2016, *Cakra Kimia*, 4(2):154-163
- Syuhada, Rachmat W., Jayatin, Saeful R., 2009, Modifikasi Bentonit (Clay) menjadi Organoclay dengan Penambahan Surfaktan, *Jurnal Nanosains & Nanoteknologi*, 2(1): 48-51.
- Wahi, R. K., Yu, W. W., Liu, Y., Mejia, M. L., Falkner, J. C., Nolte, W., and Colvin, V. L., 2005, Photodegradation on Congo Red Catalyzed By Nanosized TiO_2 , *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, 242: 48-56
- Xu, H., Yu, T., Liu, J., 2014, Photodegradation of Acid Yellow 11 in Aqueous on Nano-ZnO/Bentonite Under Ultraviolet and Visible Light Irradiation, *Materials Letters*, 117: 263-265