

SINTESIS KATALIS PEROVSKITE KOMPOSIT CeFeO₃/SBE DENGAN METODE SOL-GEL UNTUK PROSES DEGRADASI FOTOKATALITIK PEWARNA TEKSTIL METHYLENE BLUE

Marihot Daniield Vyendri Simatupang^{1)*}, Edy Saputra²⁾, Irdoni²⁾

¹Mahasiswa Program Studi Teknik Kimia S1, ²Dosen Jurusan Teknik Kimia

Program Studi Teknik Kimia S1, Fakultas Teknik Universitas Riau

Kampus Binawidya Jl. HR Subrantas km 12,5 Pekanbaru 28293

*marihotdaniield@gmail.com

ABSTRACT

Perovskite catalyst composite of cerium ferrite (CeFeO₃) have been successfully prepared via assembling mesoporous CeFeO₃ on the surface of spent bleaching earth (SBE) with citric acid assisted sol-gel method. Physical properties were characterized by several techniques such as X-ray diffraction (XRD) and nitrogen gas adsorption-desorption (BET), absorbance of oxidation samples were analysis using UV-Vis spectrophotometer measurement. The activity of CeFeO₃/SBE catalyst was evaluated by the photocatalytic degradation of methylene blue (MB) in aqueous solutions under visible light irradiation. Effect the type of supports (SBE extraction and calcination resulted), catalyst concentrations (0.5-1.5 g/L), pH (5.0, 7.0, 9.0 and 11.0) and initial concentrations of MB (10-40 mg/L) were investigated in this research. Result indicating that CeFeO₃/SBE extraction exhibited remarkable photocatalytic degradation activity with the overall removal of MB up to 99.20% within 135 minutes at the conditions of 10 mg/L methylene blue, 1.0 g/L catalyst and pH 7 (neutral). Therefore, the CeFeO₃/SBE is a very promising photocatalyst in future industrial application to treat effectively wastewater of dyes.

Keywords: cerium ferrite, methylene blue, perovskite, photocatalytic, wastewater

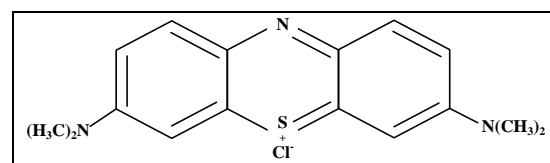
1. Pendahuluan

Pengembangan katalis heterogen dalam aplikasi pengolahan limbah sangat berkembang pesat. Katalis heterogen merupakan jenis katalis yang memiliki fasa berbeda dengan reaktan, biasanya menggunakan material padat sedangkan reaktannya fasa gas dan cair. Keunggulan katalis heterogen yaitu proses pemisahan produk dan katalis mudah dilakukan, tingkat kemurnian produk cukup tinggi [Rothenberg, 2008] dan katalis dapat digunakan secara berulang-ulang atau regenerasi [Richardson, 1989], hanya saja diperlukan beberapa *treatment* seperti pencucian, pengeringan dan kalsinasi sebelum katalis digunakan kembali [Saputra *et al.*, 2012; Saputra *et al.*, 2013].

Perovskite merupakan jenis katalis heterogen dengan rumus struktur umum ABX₃, dimana A adalah ion-ion logam

blok *s*, *d* dan *f* (Lantanida dan Aktanida) seperti La³⁺, Nd³⁺, Ce³⁺, B adalah ion-ion logam transisi seperti Fe³⁺, Ru³⁺, Mn³⁺, dan X adalah anion molekul oksigen (O₂).

Limbah cair industri tekstil bersifat *non-biodegradable*, toksik, dapat memicu kanker [Sundaraman *et al.*, 2009]. Salah satu pewarna tekstil yaitu *methylene blue* (C₁₆H₁₈N₃ClS) yang digunakan pada pewarnaan bahan katun, wol dan sutera. Sifat toksik MB dapat memberikan efek seperti mual, muntah, *methemoglobinemia*, sianosis, *tachycardia*, *dyspnea* dan iritasi kulit.



Gambar 1.1 Struktur molekul MB

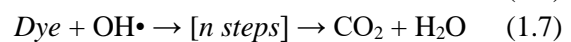
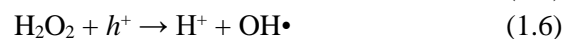
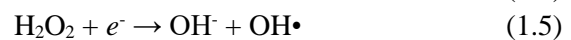
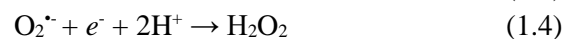
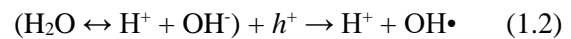
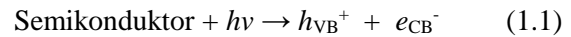
Teknologi *advanced oxidation process* (AOP) dapat diaplikasikan untuk mendegradasi senyawa organik *non-biodegradable* dalam limbah cair industri [Alvarez *et al*, 2016; Cataldo *et al*, 2016]. Metode AOP yang sering digunakan adalah proses Fenton dan Ozonasi. Metode lain yang dapat dikembangkan yaitu Fotokatalitik dengan radiasi *visible light*. Degradasi fotokatalitik memiliki selektivitas dan stabilitas kimia yang baik dan daya oksidasi yang cukup tinggi [Ohama dan Gemert, 2011].

Proses fotokatalitik dengan katalis perovskite komposit LaFeO₃/MMT telah dilakukan Peng *et al* (2016) terhadap Rhodamine B, *dye removal* mencapai 99% selama 90 menit. Dalam Zhu *et al* (2015) kondisi optimum (pH=7) untuk mereduksi MB. Hasil penelitian Li *et al* (2015) menunjukkan bahwa peran katalis sangat penting dalam degradasi fotokatalitik, *organic removal* tanpa katalis (*photolysis*) hanya 7,9% sedangkan dengan katalis *removal* mencapai 100% (210 menit). Zhang *et al* (2015) mensintesis katalis perovskite SrTiO₃/HZSM-5 dan mampu mereduksi 93,8% zat pewarna tekstil RBR-X3B selama 90 menit.

Spent Bleaching Earth (SBE) merupakan limbah padat dari proses *bleaching* pada industri minyak goreng. Aplikasi *Bleaching Earth* (BE) yaitu sebagai absorben untuk meminimalisir impuritis seperti getah (*gum*) sisa, pigmen, *trace metal* (Fe, Cu, Ca, Mg, Ni) dan produk oksidasi minyak nabati seperti senyawa keton [Smallwood, 2014]. SBE cukup berbahaya bagi lingkungan karena komposisi minyak yang cukup tinggi yaitu 30-50%, komponen utama penyusunnya adalah silika (SiO₂) dan alumina (Al₂O₃) [Tee, 2010; Loh *et al*, 2013]. Regenerasi SBE dapat dikombinasi dengan semen sebagai material pembuat beton dengan estimasi *production cost* \$0,00276 USD/100g [Wangrakdiskul *et al*, 2014].

Rasio Si/Al merupakan komponen penting dalam struktur molekul zeolit dan *clay*. Komposisi tersebut dimiliki oleh

SBE, maka material ini sangat berpotensi digunakan sebagai *supported* katalis semikonduktor untuk memproduksi hidroksil radikal bebas (OH•) yang bersifat oksidator kuat dengan potensial redoks 2,80eV melalui rekombinasi elektron-hole. Mekanisme reaksi fotokatalitik yaitu:



2. Metode Penelitian

Bahan yang digunakan yaitu SBE yang berasal dari Pabrik Minyak Goreng di Riau, *cerium (III) nitrate hexahydrate* (Aldrich), *iron (III) nitrate nonahydrate* (Merck), *citric acid monohydrate* (Merck), *distilled water*, *ethanol absolute* (Merck), *Hydrochloride acid* (HCl 0,1 N), *Sodium hydroxide* (NaOH 0,1 N) dan *Methylene blue* (C₁₆H₁₈ClN₃S, Merck Germany).

Sintesis Katalis Komposit CeFeO₃/SBE

Katalis perovskite CeFeO₃ disintesis dengan metode sol-gel. Gel terbentuk dari proses *mixing* reaktan Ce(NO₃)₃.6H₂O 0,005 mol, Fe(NO₃)₃.9H₂O 0,005 mol, C₆H₈O₇.H₂O 0,01 mol dan *mixed solvent* 30 ml (rasio H₂O/C₂H₅OH 1:2) pada temperatur ruang selama 30 menit. Proses selanjutnya adalah penambahan SBE (*support*) dan dilakukan pemanasan 70±2°C hingga terbentuk gel. Gel yang dihasilkan dikeringkan dalam oven 100°C (24 jam) dan dikalsinasi pada temperatur 600°C (5 jam). Katalis perovskite komposit disimpan di dalam desikator untuk menghindari kontak dengan udara. Katalis yang dihasilkan dikarakterisasi dan diuji terhadap degradasi *methylene blue*.

Karakterisasi Katalis

Karakterisasi katalis menggunakan teknik *X-ray diffraction* [SmartLab-SC70, filter difraktometer Cu-Kα (λ=1,54059Å),

accelerating voltage 40kV current 30mA, rate 0,01°/s] untuk menentukan kristalinitas dan nitrogen gas adsorption-desorption isotherm and pore size distribution [Quantachrome Nova Win Station] untuk analisa luas permukaan, volume pori dan radius pori.

Rancangan Proses dan Analisa Sampel

Kegiatan pendahuluan yang dilakukan adalah membuat larutan induk (*stock*), membuat larutan standar MB, menentukan panjang gelombang maksimum (λ) dan membuat kurva standar larutan *methylene blue* ($y = ax + b$). Degradasi fotokatalitik *methylene blue* ($V_{MB} = 250$ ml) dilakukan dengan variasi konsentrasi katalis, pH dan konsentrasi awal larutan MB. *Setting* pH larutan menggunakan HCl dan NaOH 0,1 N. Degradasi fotokatalitik berlangsung selama 180 menit dengan radiasi *visible light* Hg Lamp 250 Watt yang dipasang ± 10 cm di atas permukaan cairan dan dilakukan pengadukan konstan 300 rpm menggunakan *magnetic stirrer*. Sampel hasil degradasi diambil ± 5 ml dari reaktor menggunakan *syringe* pada interval waktu tertentu. Sampel dicentrifuse (SERO-FUGE[®]) 3000 rpm selama 3 menit untuk memisahkan katalis dan cairan. Absorbansi sampel cairan dianalisa menggunakan spektrofotometer UV-Vis, sedangkan katalis diumpankan ke reaktor.

Dye removal calculation

Terlebih dahulu dicari nilai C atau x dengan mensubstitusi nilai absorbansi (y) yang diperoleh dari pengukuran UV-Vis ke persamaan kurva standar. Setelah nilai x diperoleh, persentase *dye removal* dapat dihitung menggunakan persamaan berikut.

$$\%R = \frac{c_0 - C}{c_0} x 100\% \quad (2.1)$$

dimana:

R = persentase *dye removal* (%)

C_0 = konsentrasi awal MB (mg/L)

C = konsentrasi akhir proses saat t (mg/L)

3. Hasil dan Pembahasan

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis katalis perovskite komposit, menentukan kondisi proses terbaik dan menghitung persentase *dye removal*.

Hasil Karakterisasi Katalis

Katalis perovskite komposit $CeFeO_3$ dengan *support spent bleaching earth* yang *ditreatment* melalui proses ekstraksi (SBE_e) dan kalsinasi (SBE_k) dianalisa dengan XRD dan BET. Data XRD dianalisa menggunakan *software* Match! 3 (Crystal Impact GbR, Kreuzherrenstr 102, D-53227 Bonn, Germany). Difractogram XRD menunjukkan terbentuknya kristal perovskite $CeFeO_3$ dan *peak list* pada posisi 2θ yaitu $21,04^\circ$; $26,24^\circ$; $28,81^\circ$; $33,41^\circ$; $39,98^\circ$; $48,30^\circ$ dan $57,50^\circ$. Dimensi parameter kisi kristal (*unit cell parameters*) diperoleh nilai $a = 5,5298 \text{ \AA}$; $b = 5,5563 \text{ \AA}$; $c = 7,8014 \text{ \AA}$; $V = 239,7 \text{ \AA}^3$. Komponen minor yang terbentuk adalah CeO_2 dan Fe_2O_3 . Material ini bersifat semikonduktor yang mampu menyerap foton untuk menghasilkan hidroksil radikal bebas ($OH\bullet$) [Tambat *et al*, 2016; Ahmed *et al*, 2016]. Analisa BET menunjukkan bahwa luas permukaan (S_{BET}) $CeFeO_3/SBE_e > CeFeO_3/SBE_k$ masing-masing 59,44 dan 39,17 m^2/g . Diameter pori masing-masing katalis yaitu 3,823 dan 3,835 nm. Katalis perovskite komposit termasuk ke dalam material mesopori.

Persamaan Kurva Standar

Larutan standar *methylene blue* (MB) dengan konsentrasi 0-5 mg/L dibuat dengan cara pengenceran larutan induk (100 mg/L) secara bertahap. Analisa absorbansi larutan standar menggunakan spektrofotometer UV-Vis dengan panjang gelombang maksimum (λ) 662 nm. Konsentrasi larutan MB berbanding lurus (linear) dengan absorbansi, dimana persamaan kurva standar *methylene blue* yang diperoleh yaitu $y = 0,1748x - 0,0018$ dan koefisien korelasi (R^2) = 0,998. Persamaan kurva standar ini digunakan

untuk menentukan nilai konsentrasi akhir (x) larutan MB setelah proses degradasi fotokatalitik.

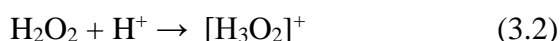
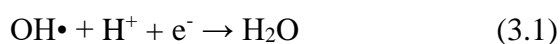
Proses Degradasi Fotokatalitik

Katalis perovskite $\text{CeFeO}_3/\text{SBE}_e$ memiliki aktivitas degradasi lebih baik daripada $\text{CeFeO}_3/\text{SBE}_k$, karena adanya hidroksil radikal bebas ($\text{OH}\cdot$) yang lebih banyak akibat rekombinasi elektron-hole [Peng *et al.*, 2016]. Terbentuknya $\text{OH}\cdot$ akan menyebabkan terjadinya reaksi oksidasi senyawa aromatik menjadi senyawa-senyawa intermediet diantaranya 2-aminofenol, 2-amino-5-(N-metilamin) *hydroxyl benzenesulf acid*, 2-amino-5-(N-metilamida) *benzenesulf acid* dan produk akhir CO_2 dan H_2O [Xia *et al.*, 2015].

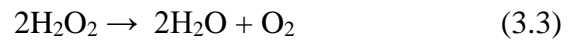
Tabel 3.1 Dye removal degradasi fotokatalitik

Peneliti	Katalis	Dye removal (%)	Time (min)
Zhu <i>et al.</i> (2015)	$\text{C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_3\text{VO}_4$	85,00	30
Ahsaine <i>et al.</i> (2016)	$\text{Lu}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$	99,10	60
Mishra <i>et al.</i> (2016)	$\text{TiO}_2/\text{Bentonit}$	90,00	90
Peng <i>et al.</i> (2016)	$\text{LaFeO}_3/\text{MMT}$	99,34	90
Simatupang <i>et al.</i> (2018)	$\text{CeFeO}_3/\text{SBE}_e$	99,20	135

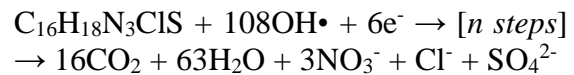
Kondisi proses terbaik degradasi fotokatalitik yaitu 10 mg/L konsentrasi *methylene blue*, 1 g/L konsentrasi katalis dan pH 7 (netral). Meningkatnya konsentrasi MB menyebabkan turunnya dye removal degradasi fotokatalitik, karena semakin meningkatnya jumlah mol adsorbat dalam larutan sehingga menutupi permukaan katalis dan pembentukan $\text{OH}\cdot$ akan menurun. Meningkatnya konsentrasi katalis (> 1 g/L) dapat menyebabkan menurunnya pembentukan $\text{OH}\cdot$, karena banyaknya jumlah katalis akan menghambat penetrasi cahaya (foton) yang masuk ke dalam reaktor. Laju degradasi pada kondisi netral lebih baik daripada kondisi asam dan basa. Pada kondisi asam, terjadi reaksi antara hidroksil radikal dan ion H^+ menghasilkan ion oxonium dan air.



Pada kondisi basa, hidrogen peroksida akan terdekomposisi membentuk molekul air dan oksigen.



Stoikiometri reaksi degradasi fotokatalitik *methylene blue* adalah sebagai berikut:



4. Kesimpulan

Katalis perovskite $\text{CeFeO}_3/\text{SBE}$ telah berhasil disintesis dengan metode sol-gel dan sesuai dengan standar JCPDS 00-022-0166. Katalis sangat berpotensi dan ekonomis dikembangkan untuk aplikasi pengolahan limbah cair, karena memanfaatkan limbah padat *spent bleaching earth*.

Daftar Pustaka

- Ahmed, M. A., El-Katori, E. E. dan Gharni, Z. H., 2013, Photocatalytic degradation of methylene blue dye using $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ nanoparticles prepared by sol-gel method, *J. of All. and Comp.*, 553, 19 – 29.
- Ahsaine, H. A., Ezahri, M., Benlhachemi, A., Bakiz, B., Villain, S., Guinneton, F. dan Gavarrri, J. R., 2016, Novel Lu-doped Bi_2WO_6 nanosheets: Synthesis, growth mechanisms and enhanced photocatalytic activity, *Cer. Int.*, 1-19.
- Alfarez, C. J. R., Berndahl, J. A. dan Hart, F. L., 2016, Advanced oxidation of five contaminants in water by UV/ TiO_2 : reaction kinetics and byproducts identification, *J. of Envi. Man.*, 181, 544-551.
- Cataldo, S., Ianni, A., Loddo, V., Mirenda, E., Palmisano, L., Parrino, F. dan Piazzese, D., 2016, Combination of advanced oxidation processes and active carbon adsorption for the treatment of simulated saline

- wastewater, *Sep. & Puri. Tech.*, 171, 101-111.
- Li, D., Cheng, X., Yu, X. dan Xing, Z., 2015, Preparation and characterization of TiO₂-based nanosheets for photocatalytic degradation of acetylsalicylic acid, *Chem. Eng. J.*, 1-43.
- Loh, S. K., James, S., Ngatiman, M., Cheong, K. Y., Choo, Y. M. dan Lim, W. S., 2013, Enhancement of palm oil refinery waste – spent bleaching earth into bio organic fertilizer and their effects on crop biomass growth, *Ind. Cro. & Prod.*, 49, 775-781.
- Mishra, A., Mehta, A., Sharma, M. dan Basu, S., 2016, Enhanced heterogeneous photodegradation of VOC and dye using TiO₂/Clay nanocomposites, *J. of All. and Comp.*, 694, 574-580.
- Ohama, Y. dan Gemert, D. V., 2011, *Application of titanium dioxide photocatalysis to construction materials*, 1st ed., Vol. 5, Springer, Netherland, 5 -10.
- Peng, K., Fu, L., Yang, H. dan Ouyang, J., 2016, Perovskite LaFeO₃/MMT nanocomposite: synthesis, interface characteristics and enhanced photocatalytic activity, *Sci. Rep.*, 6(19723), 1-10.
- Richardson, J. T., 1989, *Principle of Catalyst Development*, Plenum Press, New York.
- Rothenberg, G., 2008, *Catalysis: Concepts and Green Application*, Wiley-VCH Verlag, Germany.
- Saputra, E., Muhammad, S., Sun, H., Ang, H. M., Tadé, M. O. dan Wang, S., 2013, Manganese oxide at different oxidation state for heterogeneous activation of peroxymonosulfate for phenol degradation in aqueous solution, *App. Cat. B: Envi.*, 142-143, 729-735.
- Saputra, E., Muhammad, S., Sun, H., Patel, A., Shukla, P., Zhu, Z. H. dan Wang, S., 2012, α -MnO₂ activation of PMS for catalytic phenol degradation in aqueous solution, *Cat. Comm.*, 26, 144-148.
- Smallwood, N. J., 2014, Use of spent bleaching earth from edible oil processing in the formulation of salt and mineral feed blocks or pellets for livestock, *US Patent No. 0356483*.
- Sundararaman, T. R., Ramamurti, V. dan Partha, N., 2009, Decolorization and COD removal of reactif yellow 16 by fenton oxidation and comparison of dye removal photo fenton and sono fenton process, *Mod. App. Sci.*, 3(8), 15-22.
- Tambat, S., Umale, S. dan Sontakke, S., 2016, Photocatalytic degradation of milling dye using sol-gel synthesized CeO₂, *Mat. Res. Bull.*, 1-33.
- Tee, C. K., 2010, Performance of spent bleaching earth as cement replacement in concrete, *Report*, University Malaysia Pahang, 1-13.
- Wangrakdiskul, U., Khonkaew, P. dan Wongchareonsin, T., 2014, Use of the spent bleaching earth from palm oil industry in non-fired wall tiles, *ISFT*, 1-10.
- Xia, S., Zhang, L., Pan, G., Qian, P. dan Ni, Z., Photocatalytic degradation of MB with a nanocomposite system: synthesis, photocatalysis and pathway, *PCCP* 17(7), 5345-5351.
- Zhang, W., Du, L., Bi, F. dan He, H., 2015, A novel SrTiO₃/HZSM-5 photocatalyst prepared by sol-gel method, *Mat. Lett.*, 157, 103-105.
- Zhu, T., Song, Y., Ji, H., Xu, Y., Song, Y., Xia, J., Yin, S., Li, Y., Xu, H., Zhang, Q. dan Li, H., 2015, Synthesis of g-C₃N₄/Ag₃VO₄ composite with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation, *Chem. Eng. J.*, 271, 96-105.