

**PENGUNAAN KOMPOSIT $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$ UNTUK ANTIBAKTERI DAN
FOTOKATALISIS DEGRADASI *ERIOCHROME BLACK-T*
DENGAN RADIASI SINAR TAMPAK**

TESIS

Oleh :

**AYU AZHARI
1021207008**



**PROGRAM PASCASARJANA
UNIVERSITAS ANDALAS
PADANG
2012**

I. PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Eriochrome Black T (EBT) merupakan salah satu zat warna azo yang berbahaya bagi lingkungan. Biasanya di laboratorium, EBT digunakan sebagai indikator untuk titrasi kompleksometri, sehingga memungkinkan EBT terdapat di dalam limbah. EBT beracun bagi makhluk hidup dalam air dengan dampak jangka panjang. Keracunan EBT untuk ikan dengan LC50 (*Lethal Concentration*) sebesar 6 mg/L. Toksisitas oral akut pada tikus dengan LD50 (*Lethal Dose*) 17,590 mg/kg dapat menimbulkan iritasi mata.

Pengolahan limbah zat warna secara konvensional telah banyak dilakukan, misalnya cara klorinasi, penyerapan dan pengendapan oleh karbon aktif, kemudian lumpur (*sludge*) yang terbentuk dibakar atau diproses secara mikrobiologi. Pembakaran *sludge* memicu terbentuknya senyawa klorooksida, penggunaan karbon aktif hanya menyerap pencemar organik non-polar dengan berat molekul rendah, sedangkan senyawa non-polar dengan berat molekul tinggi tidak tereliminasi. Proses mikrobiologi hanya menguraikan senyawa *biodegradable*, sedangkan senyawa *non-biodegradable* tetap berada dalam *sludge* yang akan kembali ke lingkungan (Wang *et al* ; 2005)

Cara lain untuk pengolahan limbah zat warna organik tersebut adalah dikembangkannya metoda fotodegradasi yang menggunakan bahan semikonduktor. Metoda fotodegradasi ini akan membuat zat warna terurai menjadi komponen-komponen yang lebih sederhana dan relatif lebih aman untuk lingkungan. Semikonduktor oksida logam telah banyak dipelajari untuk fotokatalitik remediasi air limbah, karena fotosensitivitasnya yang tinggi, tidak beracun, murah, dan aman di

lingkungan. Salah satu semikonduktor fotokatalis yang sering digunakan adalah TiO_2 dan zat warna yang pernah didegradasi seperti *Naphtol Blue Black*, *Sudan I*, dan *Metanil yellow* (Safni, 2007; 2008; 2009). Akan tetapi, TiO_2 hanya efektif digunakan pada radiasi ultraviolet ($\lambda < 380$ nm) karena memiliki energi celah (band gap) yang besar yaitu 3,2 eV.

Penggabungan semikonduktor yang berbeda untuk membentuk komposit dapat memperbesar kinerja dengan saling mentransfer muatan pembawa (elektron dan *hole*) dari satu semikonduktor ke semikonduktor lainnya dengan sifat kimia dan elektrik yang cocok. Fotokatalis semikonduktor yang digabung dapat meningkatkan efisiensi fotokatalitik dengan meningkatkan nilai pemisahan dan memperpanjang *range* respon cahaya, sehingga sifat fisik dan optik fotokatalis juga akan berbeda. Penggabungan semikonduktor yang berbeda telah dilakukan seperti nanokomposit CuO-SnO_2 untuk degradasi senyawa *Acid Blue 62* di bawah simulasi sinar matahari (Hui-Li *et al* ; 2007) dan nanokomposit ZnO-CuO untuk mendegradasi *Rhodamine B* dengan menggunakan simulasi sinar matahari dari lampu Xe (Li, *et al* ; 2010)

Sinar tampak dengan spektrum pada panjang gelombang 400 dan 700 nm terdapat sebanyak 45 % dari total energi radiasi sinar matahari, sedangkan sinar UV kurang dari 10 % (Li, *et al* ; 2010). Berdasarkan hal tersebut, sangat menarik untuk meningkatkan aktivitas fotokatalitik untuk praktek aplikasi fotokatalitik pada sinar tampak. Perkembangan fotokatalis pada sinar tampak dengan efisiensi transfer energi yang tinggi, tidak beracun, dan murah menjadi salah satu tugas yang menantang saat ini.

CuO merupakan semikonduktor tipe-p dengan band gap sekitar 1,2 eV telah banyak digunakan dalam berbagai aplikasi, termasuk sebagai fotokatalis dan antibakteri. Hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) merupakan oksida besi yang paling stabil dengan sifat semikonduktor tipe-n ($E_g = 2,1$ eV) pada kondisi ambien. Hematit telah diselidiki secara ekstensif karena aplikasinya yang luas

dalam aplikasi katalis, sensor gas, material perekam magnet, warna, dan cat. Pembuatan dan penggunaan komposit CuO-Fe₂O₃ sebagai katalis untuk oksidasi CO dan dekomposisi termal Ammonium perchlorate (AP) telah dilaporkan sebelumnya (Cao, *et al* ; 2011 dan Wang, *et al* ; 2010).

Saat ini juga banyak diteliti kemampuan semikonduktor sebagai antibakteri seperti CuO, NiO, ZnO, dan Sb₂O₃ (Baek *et al* ; 2011). Bahan semikonduktor diketahui dapat menghambat pertumbuhan bakteri dengan cara berdifusi ke dalam sel bakteri. Bakteri patogen yang erat hubungannya dengan kehidupan manusia adalah *Eschericia coli* dan *Staphylococcus aureus*. Beberapa penyakit secara tidak langsung berhubungan dengan air limbah, salah satu indikator bakteri pada air adalah adanya bakteri *E. coli* yang dapat menyebabkan gangguan pada sistem pencernaan manusia. *S. aureus* merupakan bakteri yang banyak terdapat di udara dan menempel pada benda-benda yang berada di sekitar manusia, bakteri ini dapat menimbulkan infeksi kulit pada manusia.

Pada penelitian ini, akan dilakukan pembuatan komposit CuO-Fe₂O₃ dengan metoda sederhana dengan adanya surfaktan CTAB (*cetyltrimethylammonium bromide*). Cu₄(SO₄)(OH)₆ (Brochantite) dan FeCl₃.6H₂O digunakan sebagai prekursor. Komposit yang dihasilkan diuji aktivitas antibakteri terhadap bakteri gram positif (*S. aureus*) dan gram negatif (*E. coli*), serta aktivitas fotokatalitik terhadap zat warna EBT dengan radiasi sinar tampak.

1.2. Rumusan Masalah

Permasalahan yang akan dihadapi dalam penelitian ini adalah :

1. Apakah komposit CuO-Fe₂O₃ dapat membentuk morfologi yang cocok untuk antibakteri dan degradasi EBT?

2. Apakah komposit $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$ dapat digunakan sebagai antibakteri terhadap bakteri patogen?
3. Apakah komposit $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$ mampu mendegradasi zat warna EBT dengan adanya sinar tampak?

1.3. Tujuan penelitian

Berdasarkan permasalahan di atas, maka tujuan dari penelitian ini adalah :

1. Pembuatan komposit dengan menggunakan $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ dan $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sebagai prekursor dengan adanya surfaktan CTAB.
2. Menentukan kemampuan komposit $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$ dalam menghambat pertumbuhan bakteri patogen.
3. Menentukan aktivitas fotokatalitik komposit $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$ dalam mendegradasi zat warna EBT dengan adanya radiasi sinar tampak.

1.4. Manfaat Penelitian

Hasil penelitian ini diharapkan dapat digunakan sebagai salah satu dasar dalam remediasi air limbah untuk menghambat pertumbuhan bakteri patogen (*E. coli* dan *S. aureus*) dan mendegradasi zat warna EBT atau zat warna berbahaya lainnya dengan menggunakan katalis $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3$ yang dapat diaktifkan dengan menggunakan sinar matahari dan sinar dari lampu artifisial. Selain itu, hasil penelitian ini juga dapat digunakan sebagai pembanding untuk penelitian berikutnya.

II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1. CuO

CuO merupakan salah satu senyawa oksida tembaga yang merupakan bahan semikonduktor tipe-p dengan band gap 1,2 eV. CuO memiliki struktur kristal monoklinik sederhana. CuO merupakan katalis yang penting dan luas digunakan karena aktivitas yang tinggi dan selektif dalam reaksi

oksidasi reduksi. CuO juga digunakan dalam sensor gas, material termoelektrik, dan lain sebagainya. Berbagai metoda seperti sol-gel, *precipitation stripping*, *solid state reaction*, *sonochemical preparation*, *microwave irradiation* telah digunakan dalam sintesis CuO nanopartikel.

Sintesis CuO nanopartikel telah dilakukan oleh beberapa peneliti. Wongpisutpaisan *et al* (2011) dan Rahnama *et al* (2011) menggunakan metoda ultrasonik untuk sintesis CuO nanopartikel. Rahnama *et al* (2011) juga menggunakan metoda pengendapan sederhana untuk membandingkan nanopartikel yang didapatkan. Sintesis dan karakterisasi nanostruktur CuO dari $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ telah dilakukan oleh Jia *et al* (2009) dan Bakhtiari *et al* (2011). Lanje *et al* (2010) telah mensintesis nanopartikel CuO dengan metoda pengendapan larutan.

2.1.1 Aplikasi CuO

Wang *et al* (2010) mensintesis nanostruktur CuO dan mengaplikasikannya untuk sensor nonenzimatik glukosa. CuO seperti bunga disintesa dengan menggunakan metoda Composite-Hydroxide-Mediated (CHM) dan nano CuO seperti batang disintesa dengan menggunakan metoda Composite-Molten-Salt (CMS). Singh *et al* (2011) mensintesis nanokristalin CuO dengan metoda *sol-gel auto combustion* dengan adanya surfaktan, dan diaplikasikan untuk sensor amoniak pada temperatur kamar.

CuO dalam bentuk nanowires (kawat) telah disintesis oleh Liu *et al* (2012). CuO nanowires memiliki kinerja fotokatalitik yang baik pada degradasi Metil Orange (MeO) di bawah cahaya alam. CuO nanowires diharapkan dapat menjadi kandidat yang menjanjikan untuk pengolahan air limbah. Zhu *et al* (2010) mensintesis nanostruktur CuO berongga (*CuO hierarchical hollow nanostructures*) dengan menggunakan metoda mikrowave dan aktivitas fotokatalitiknya dilihat dengan mendegradasi Rhodamin B. Hasilnya didapatkan Rhodamin B

terdegradasi sebesar 65 % pada 100 menit dengan adanya nanostruktur CuO berongga. Vassem *et al* (2008) telah mensintesis nanostruktur CuO seperti bunga dengan metoda larutan sederhana. Aktivitas fotokatalitiknya diaplikasikan untuk mendegradasi *Methylen Blue* dengan menggunakan lampu Xe 300 W.

2.2. α -Fe₂O₃

Hematit (α -Fe₂O₃) merupakan oksida besi yang stabil pada kondisi ambien dengan harga yang murah, tidak beracun, dan ramah lingkungan. Sebagai semikonduktor *n-type* dengan $E_g = 2,1$ eV, hematit semakin menarik untuk diteliti karena aplikasinya yang luas.

Zhang *et al* (2008) telah berhasil membuat nano hematit (α -Fe₂O₃) berbentuk batang melalui metoda hidrotermal dengan bantuan mikrowave. Ni *et al* (2012) melaporkan telah berhasil membuat nanorod α -Fe₂O₃ seperti beras dengan metoda hidrotermal melalui mikrowave sederhana. Pembuatan α -Fe₂O₃ dengan pemanasan mikrowave juga telah dilakukan oleh Kijima *et al* (2011).

Sintesis nanopartikel α -Fe₂O₃ pada temperatur rendah juga telah dilakukan oleh beberapa peneliti. Iijima *et al* (2008) telah mensintesis nanopartikel α -Fe₂O₃ pada tekanan atmosfer, temperatur rendah, dan pada konsentrasi senyawa yang “*ultradense*” melalui titrasi larutan amoniak ke campuran besi oksalat/toluen. Sarangi *et al* (2009) menggunakan dua metodologi kimia sederhana untuk membuat bubuk nano α -Fe₂O₃ fase tunggal dengan ukuran partikel ~20-30 nm. Sun *et al* (2011) menggunakan satu langkah larutan untuk mensintesis secara langsung nanopartikel α -Fe₂O₃ dalam pelarut organik pada temperatur rendah.

Tsuzuki *et al* (2011) membuat nanopartikel α -Fe₂O₃ berbentuk plat melalui reaksi mekanokimia (*mechanochemical*) dan diikuti dengan pemanasan. Colombo *et al* (2012)

melaporkan telah membuat nanopartikel hematit menggunakan beberapa teknik pendekatan. Hassanjani-Roshan *et al* (2011) menggunakan metoda sonokimia untuk membuat nanopartikel oksida besi. Sementara Darezereski *et al* (2011) telah berhasil membuat nanopartikel α -Fe₂O₃ melalui dekomposisi termal langsung dari *maghemite*.

2.2.1 Aplikasi α -Fe₂O₃

Zhang *et al* (2009) mensintesis nanostruktur α -Fe₂O₃ seperti *hollow sea urchin* dan nanokubus α -Fe₂O₃ serta mengevaluasi sifat sensor gasnya. Sensor berdasarkan superstruktur α -Fe₂O₃ menunjukkan respon gas sensor yang tinggi, respon singkat dan recoveri waktu serta stabilitas jangka panjang dalam mendeteksi amoniak, formaldehid, triethylamine, aceton dan etanol.

Chen *et al* (2010) mensintesis nanomaterial *Geothite* dan *hematite* dengan menggunakan metoda *coprecipitation* dan mengevaluasi aktivitas fotokatalitik, dan kemampuan untuk adsorpsi logam berat. Aktivitas fotokatalitik dievaluasi terhadap dekomposisi larutan metilen biru dengan adanya iradiasi sinar UV, dengan efisiensi dekomposisi 19% selama 13 jam pertama. Nano geotit dan hematit memiliki kapasitas adsorpsi yang besar untuk ion Cu.

2.3. Komposit CuO-Fe₂O₃

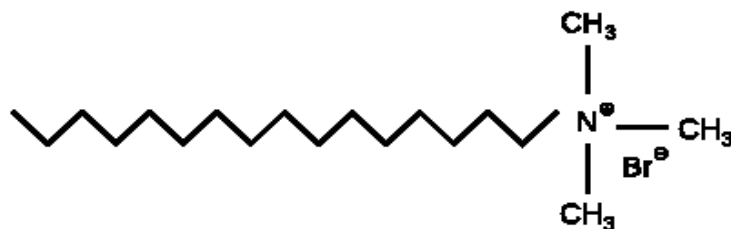
Nanokomposit monolit CuO-Fe₂O₃ hirarki berpori telah disintesis dengan menggunakan metoda yang mudah dengan memanfaatkan silika sebagai *templet*. Dari hasil yang didapatkan dapat diketahui bahwa perbandingan molar Fe dan Cu memiliki pengaruh yang besar pada fase kristal Fe₂O₃, ukuran pori, dan struktur dari dinding berpori. Komposit monolit Fe₂O₃/CuO terdiri dari hirarki struktur porimakro dan mesopori, ketika sampel dengan rasio molar Fe/Cu 2 : 1 memiliki struktur dinding yang lebih kuat dibandingkan sampel yang lain. Komposit monolit Fe₂O₃/CuO

ini dapat diaplikasikan sebagai katalis, katalis pendukung, sensor kimia, dan HPLC (Ma *et al* ; 2010).

Sintesis CuO, Fe₂O₃, CuO/Fe₂O₃ berukuran nano juga dilakukan dengan menggunakan metoda reaksi *solid state* sederhana. Katalis ini digunakan untuk dekomposisi termal ammonium perchlorate dan pembakaran ammonium perchlorate berdasarkan bahan pembakar. Dari uji yang dilakukan didapatkan bahwa aktivitas katalitik Fe₂O₃/CuO lebih bagus dibandingkan CuO dan Fe₂O₃ saja (Wang *et al* ; 2011). Metoda *deposition-precipitation* juga dapat digunakan untuk sintesis CuO/ α -Fe₂O₃. Cao *et al* (2011) mensintesis hematit berpori (α -Fe₂O₃) melalui metoda sederhana yang dibantu oleh surfaktan cetyltrimethylammonium bromide (CTAB). Nanokristal CuO diberikan ke permukaan α -Fe₂O₃ nanorod berpori dengan metoda *deposition-precipitation*. Aktivitas katalitiknya diuji untuk oksidasi CO. Hasilnya, nanokatalis CuO/ α -Fe₂O₃ nanorod memiliki aktivitas yang tinggi untuk oksidasi CO.

2.4. CTAB (*Cetyltrimetilammonium Bromide*)

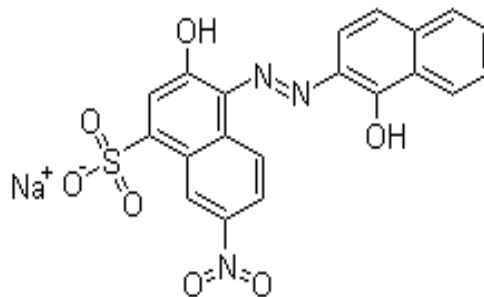
CTAB merupakan molekul karbon rantai panjang dengan bagian kepala bersifat hidrofilik, dan bagian rantai karbon yang bersifat hidrofobik. Berat molekul CTAB adalah 364,46 g/mol, dengan rumus molekul C₁₉H₄₂NBr.



Gambar 1. Struktur kimia *Cetyltrimetilammonium Bromide*

2.5. Eriochrome Black-T (EBT)

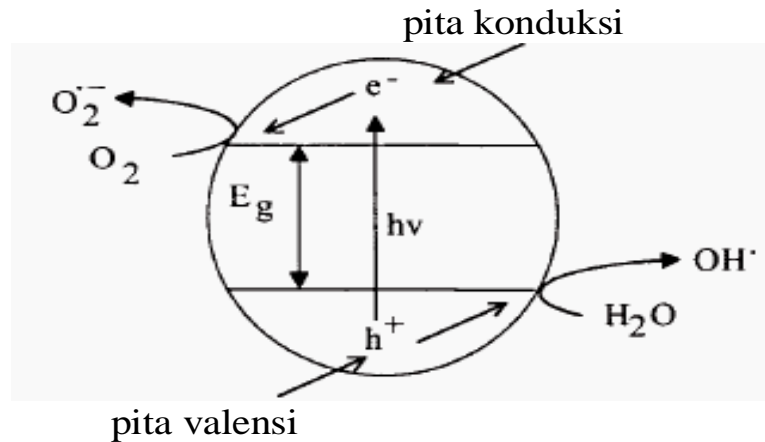
Eriochrome Black-T ($C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$) merupakan pewarna golongan azo, dimana dalam strukturnya terdapat ikatan N=N (Gambar 3). Nama lain dari EBT adalah *Mordant Black 11* memiliki massa molar 461,38 g/mol. EBT termasuk ke dalam golongan zat warna azo anionik dengan bentuk padatan berwarna hitam. EBT dapat menimbulkan iritasi pada mata dan beracun bagi makhluk dalam air dengan dampak jangka panjang.



Gambar 2. Struktur kimia *Eriochrome Black-T*

2.6. Fotodegradasi

Fotodegradasi adalah proses peruraian suatu senyawa (biasanya senyawa organik) dengan bantuan energi foton. Proses fotodegradasi memerlukan suatu fotokatalis, yang umumnya merupakan bahan semikonduktor. Pada reaksi fotokatalitik, semikonduktor dapat berperan sebagai pengaktivasi/katalis reaksi redoks-cahaya dikarenakan pita valensi yang penuh berisi elektron dan pita konduksi yang kosong, dengan energi celah diantara kedua pita tidak terlalu besar.



Gambar 3. Ilustrasi suatu proses fotokonduksi pada permukaan fotokatalis semikonduktor menghasilkan radikal hidroksil. (Poulios *et al* ; 1999)

Prinsip fotodegradasi adalah ketika sebuah foton dengan energi $h\nu$ yang sama atau lebih besar dari energi celah pita (E_g) fotokatalis maka elektron pada pita valensi akan memiliki energi yang cukup besar untuk dapat berpindah/tereksitasi ke pita konduksi dan meninggalkan lubang positif (h^+) pada pita valensi. Ketika proses fotokatalis terjadi dalam sistem berair, air dan ion hidroksida akan bereaksi dengan h^+ membentuk radikal OH. Radikal bersifat aktif dan dapat berlanjut untuk menguraikan senyawa organik target. Proses pembentukan $\cdot\text{OH}$ dapat terjadi melalui dua cara. Langkah pertama, adanya O_2 di air direduksi menjadi O_2^- , kemudian beraksi dengan H^+ membentuk $\cdot\text{OOH}$ diikuti dengan dekomposisi yang cepat membentuk $\cdot\text{OH}$. Langkah kedua yaitu melalui oksidasi OH^- .

2.7. Antibakteri

Nanopartikel CuO dapat diaplikasikan sebagai agen antimikroba. M. Paschoalino *et al* (2008) menggunakan bubuk CuO dengan permukaan yang luas yang dibuat secara dekomposisi Cu-Oksalat untuk menginaktifkan bakteri *e. coli* dalam suspensi larutan. Guogang *et al* (2008) mensintesis nanopartikel CuO dengan memanfaatkan teknologi thermal plasma. Suspensi

nanopartikel CuO diuji aktivitas bakterisidanya terhadap bakteri patogen *meticillin-resistant Staphylococcus aureus* (MRSA) dan *Escherichia coli*, dengan Konsentrasi Bakterisida Minimum (MBCs) berkisar dari 100 µg/mL- 5000 µg/mL.

Akhavan *et al* (2010) mensintesis nanopartikel CuO yang diimmobilisasi pada permukaan film tipis sol gel silika. Aktifitas bakterisida diuji terhadap bakteri patogen *e. coli* dalam gelap dan di bawah radiasi sinar. Baek *et al* (2011) mengevaluasi aktivitas antimikroba berbagai nanopartikel terhadap berbagai macam bakteri patogen, nanopartikel yang diuji yaitu CuO, NiO, ZnO dan Sb₂O₃, mikroorganisme uji yaitu *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis*, dan *Streptococcus aureus*. Nanopartikel oksida logam didispersikan ke dalam medium kultur dan mikroorganisme dikultivasi pada media agar LB (Luria Bertani) yang di dalamnya terdapat nanopartikel oksida logam dengan berbagai konsentrasi. Semua nanopartikel oksida logam yang diuji menunjukkan adanya aktifitas antimikroba. Nanopartikel CuO menunjukkan aktivitas paling besar, diikuti ZnO (kecuali terhadap *S. Aureus*), NiO, dan Sb₂O₃.

2.8. Metode Analisis

a. SEM-EDX (*Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray*)

SEM merupakan jenis mikroskop elektron yang mengambil gambar sampel dengan *scanning* yang menggunakan *high electron beam energy*. Elektron berinteraksi dengan atom-atom pada sampel dan menghasilkan sinyal yang mengandung informasi tentang topografi permukaan sampel. Energy Dispersive X-ray (EDX) analisis adalah alat yang digunakan untuk analisis kuantitatif dan kualitatif elemen.

b. XRD (*X-ray Diffraction*)

Difraksi Sinar X merupakan teknik yang digunakan dalam karakteristik material untuk mendapatkan informasi tentang ukuran atom dari material kristal maupun nonkristal. Difraksi tergantung pada struktur kristal dan panjang gelombangnya.

c. Spektrofotometri UV/Vis

Spektrofotometri UV/Vis merupakan suatu metoda analisis yang didasarkan pada pengukuran serapan sinar monokromatis oleh suatu lajur larutan berwarna pada panjang gelombang spesifik dengan menggunakan monokromator prisma atau kisi difraksi dengan detektor fototube. Radiasi elektromagnetik UV/Vis mempunyai panjang gelombang berkisar 200-800 nm Spektrofotometri dapat dianggap sebagai perluasan suatu pemeriksaan visual dengan studi yang lebih mendalam dari absorpsi energi. Absorpsi radiasi oleh suatu sampel diukur pada berbagai panjang gelombang dan dialirkan oleh suatu perekam untuk menghasilkan spektrum tertentu yang khas untuk komponen yang berbeda.