

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Sekam Padi

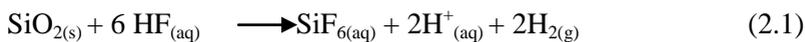
Sekam padi merupakan produk samping yang melimpah dari hasil penggilingan padi. Sekam padi mengandung silika sebanyak 87-97% berat kering setelah mengalami pembakaran sempurna. Selain didukung oleh jumlah yang melimpah, silika sekam padi dapat diperoleh dengan sangat mudah dan biaya yang relatif murah dengan cara ekstraksi alkalis [7]. Komposisi abu sekam padi dapat dilihat pada Tabel 2.1 [11].

Tabel 2.1 Komposisi Abu Sekam Padi

Senyawa	Persentase (%)
SiO ₂	94,4
Al ₂ O ₃	0,61
Fe ₂ O ₃	0,03
CaO	0,83
MgO	1,21
K ₂ O	1,06
Na ₂ O	0,77
SO ₃	-

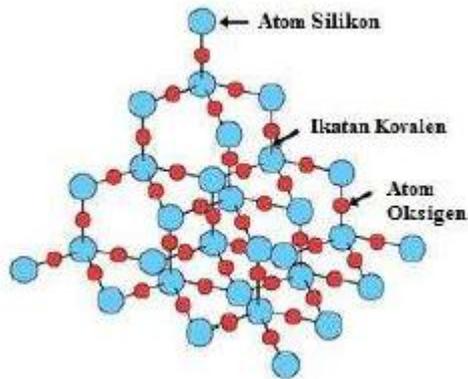
2.2. Silika

Silika yang terdapat dalam sekam padi merupakan silika dalam bentuk amorf terhidrat. Tapi jika pembakaran dilakukan secara terus menerus pada suhu diatas 650° C maka akan menaikkan kristanilitas sehingga terbentuk fasa *crystalite* dan *trydimite*. Silika (SiO₂) merupakan senyawa kimia berbentuk bubuk putih dalam keadaan murni pada suhu kamar. Silika merupakan senyawa tidak reaktif, hanya dapat dilarutkan dalam asam fluorida (HF) dan lelehan NaOH menurut reaksi pada Persamaan 2.1 dan 2.2 [12]:



Sifat kimia dari silika yaitu bersifat inert terhadap halogen kecuali fluorin dan juga inert terhadap semua asam kecuali HF, dapat

berubah menjadi natrium silikat yang larut dalam air jika direaksikan dengan NaOH [12]. Struktur silika dapat dilihat pada Gambar 2.1[13]

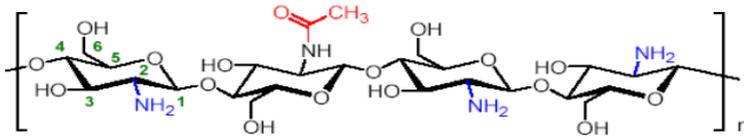


Gambar 2.1 Struktur Silika

2.3. Kitosan

Kitosan merupakan turunan dari kitin dengan struktur $[\beta\text{-(1-4)-2-amina-2-deoksi-D-glukosa}]$ hasil dari deasetilasi kitin. Adanya gugus hidroksil dan amino sepanjang rantai polimer mengakibatkan kitosan sangat efektif mengikat kation ion logam berat maupun kation zat-zat organik. Kitosan juga dapat membentuk membran yang berfungsi sebagai adsorben [14]. Bentuk kitosan padatan amorf berwarna putih. Kelarutan kitosan dalam asam dan viskositasnya tergantung dari derajat deasetilasi dan derajat degradasi polimer. Bila kitosan disimpan dalam jangka waktu yang relatif lama pada suhu sekitar 100°F maka sifat kelarutan dan viskositasnya akan berubah. Warna dari kitosan yang berubah menjadi kuning menunjukkan bila kitosan disimpan terlalu lama dalam keadaan terbuka sehingga terjadi dekomposisi dan viskositas berkurang [15]. Dalam suasana asam, kitosan akan larut. Hal ini disebabkan oleh berkurangnya gugus amina yang merupakan gugus aktif yang mampu berikatan dengan ion-ion logam. Untuk itu maka perlu dilakukan *crosslinking* (sambung silang) untuk meningkatkan ketahanan terhadap asam, meningkatkan kestabilan kitosan, meningkatkan kecepatan adsorpsi kitosan dalam mengadsorpsi, dan

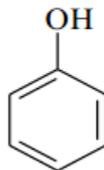
mengoptimalkan daya adsorpsi kitosan [16]. Struktur dari kitosan terdapat pada Gambar 2.2 [17]



Gambar 2.2 Struktur kitosan [17]

2.4. Fenol

Fenol merupakan senyawa organik dengan rumus molekul C_6H_5OH . Fenol mengandung gugus hidroksil (OH) yang terikat pada cincin benzena. Pada keadaan murni, fenol berbentuk padatan putih. Berat molekul fenol 94,12 g/mol, densitas fenol 1,0576 g/cm³ pada 20° C, kelarutan dalam air 87 g/L pada 25° C, titik leleh 43° C, dan titik didih 182° C serta larut dalam air. Senyawa fenol mempunyai titik didih yang tinggi karena memiliki ikatan hidrogen. Gugus hidroksil pada fenol menyebabkan kereaktifan tinggi. Adanya pengaruh cincin aromatik dan adanya kemampuan fenol melepaskan H^+ yang menyebabkan fenol memiliki kepolaran yang cukup tinggi dan bersifat asam dengan pka 10. Struktur Fenol terdapat pada Gambar 2.3[18].



Gambar 2.3 Struktur Fenol [18]

2.5. Fotokatalis TiO_2

Titanium dioksida merupakan bentuk oksida dari titanium yang secara kimia dapat dituliskan TiO_2 . Bentuk fisik dari titanium dioksida berupa padatan berwarna putih yang memiliki kestabilan termal baik, tidak tembus cahaya, tidak mudah terbakar, dan sulit

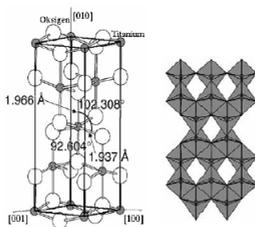
larut. TiO_2 dimanfaatkan secara luas seperti cat, kosmetik, obat-obatan, bakterisida, pasta gigi, fotokatalis, dan elektroda pada sel surya [31]. Titanium dioksida merupakan semikonduktor yang memiliki energi *band gap* yang lebar sebesar 3,2-3,8 eV sehingga hanya memiliki energi efisiensi fotokatalik sebesar 5% dari sinar matahari. Titanium dioksida memiliki 3 jenis struktur kristal, yaitu rutil, anatase dan brookit. Namun diantara tiga jenis struktur tersebut, hanya anatase dan rutil yang cukup stabil keberadaannya. Struktur anatase dan rutil digambarkan dalam bentuk rantai oktahedral TiO_6 . Struktur anatase dan rutil dibedakan oleh distorsi oktahedron dan pola susunan oktahedron. Setiap ion Ti^{4+} dikelilingi oleh enam atom O^{2-} . Anatase memiliki daerah aktivasi yang lebih luas dibandingkan rutil sehingga kristal tersebut lebih reaktif terhadap cahaya dibandingkan rutil. Besar energi *band gap* rutil dan anatase berbeda. Pada anatase, rentang energinya 3,2 eV sedangkan rutil 3,0 eV. Kristal rutil memiliki struktur yang lebih padat dari anatase karena densitas dan indeks refraktif yang lebih tinggi dari anatase. Perbedaan struktur kristal anatase dan rutil terdapat pada Tabel 2.2 [19].

Tabel 2.2 Perbedaan Struktur Kristal Anatase dan Rutil [19]

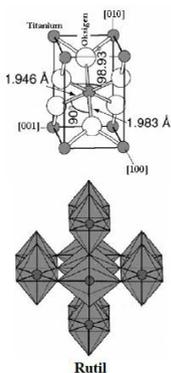
Faktor perbedaan	Anatase	Rutil
Energi <i>band gap</i> (E_g), eV	3,2	3,0
Massa jenis (ρ), gr/cm ³	3,830	4,240
Jarak Ti-Ti, Å	3,97 dan 3,04	3,57 dan 2,96
Jarak Ti-O, Å	1,937 dan 1,966	1,946 dan 1,983

Dalam penelitian Zhang dkk [33], fase struktur anatase terbentuk secara optimum pada suhu 400-600°C, pada suhu diatas 600°C fase struktur anatase mulai mengalami tranformasi menjadi rutil. Kemampuan fotoaktivitas semikonduktor TiO_2 dipengaruhi oleh morfologi, luas permukaan, kristanilitas, dan ukuran partikel. TiO_2 jenis kristal anatase memiliki aktivitas fotokatalisis terbaik dibandingkan dengan struktur kristal rutil dan brookit. TiO_2 merupakan semikonduktor yang memiliki *band gap* yang luas, energi *band gap* rutil adalah 3,0 eV sedangkan energi *band gap* anatase

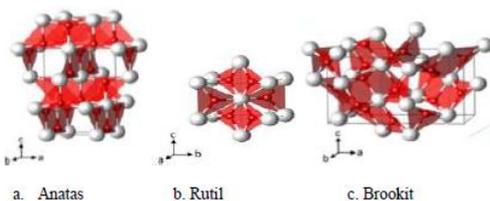
adalah 3,2 eV. TiO_2 jenis kristal anatase biasa digunakan dalam fotokatalis karena dapat menunjukkan aktivitas fotokatalik yang tinggi [34]. Struktur dari kristal anatase dan rutil dapat dilihat pada Gambar 2.4 dan 2.4[19]. Sedangkan bentuk kisi dari kristal TiO_2 dapat dilihat pada Gambar 2.6 [32].



Gambar 2.4 Stuktur Kristal Anatase



Gambar 2.5 Struktur Kristal Rutil



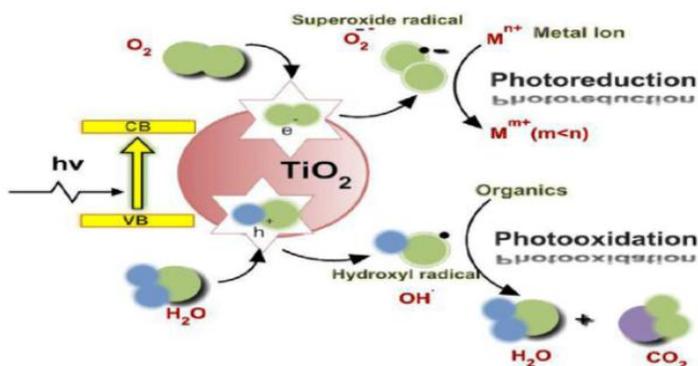
a. Anatas b. Rutil c. Brookit

Gambar 2.6 Bentuk Kisi Kristal TiO_2

Menurut Haryati dkk [35], fotokatalis TiO_2 memiliki beberapa kelemahan yaitu serbuk TiO_2 yang telah terdispersi dalam zat warna sulit untuk diregenerasi sehingga perlu pemisahan yang cukup rumit, aktivitas fotokatalitik TiO_2 dalam mendegradasi zat warna akan menurun apabila konsentrasi zat warna dan TiO_2 tinggi, adanya peristiwa rekombinasi yang tidak dapat dicegah serta daya adsorpsi yang rendah mengakibatkan fotodegradasi tidak dapat bekerja secara maksimal, untuk itu dilakukan pengembangan TiO_2 .

2.6. Fotodegradasi

Fotodegradasi merupakan proses penguraian suatu senyawa-senyawa organik menjadi senyawa yang tidak berbahaya dengan bantuan energi foton seperti sinar matahari dan sinar UV. Mekanisme fotokatalitik TiO_2 dapat dilihat pada Gambar 2.7 [19].



Gambar 2.7 Mekanisme fotokatalitik TiO_2

Pada proses fotodegradasi terjadi reaksi oksidasi dan reduksi pada permukaan semikonduktor. Ketika semikonduktor TiO_2 disinari cahaya pada panjang gelombang 100-400 nm, elektron (e^-) akan tereksitasi dari pita valensi ke pita konduksi (menghasilkan e_{CB}^-) dan mengakibatkan kekosongan atau hole (h_{VB}^+). Hole (h_{VB}^+) akan bereaksi dengan H_2O atau OH^- yang teradsorpsi pada permukaan semikonduktor sehingga menghasilkan radikal hidroksil ($\cdot\text{OH}$) yang dikenal sebagai spesies oksidator yang sangat kuat, sedangkan elektron (e_{CB}^-) pada permukaan semikonduktor mengadsorpsi O_2 dan

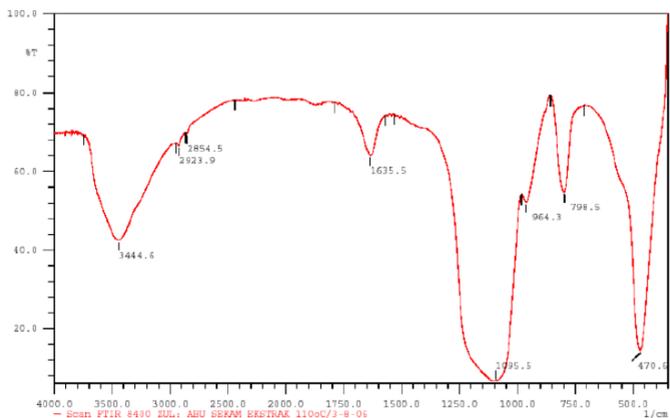
membentuk radikal anion superoksida ($\bullet\text{O}_2^-$) yang merupakan spesies reduktor. Radikal superoksida ($\bullet\text{O}_2^-$) bereaksi dengan H_2O menghasilkan radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$). Spesies-spesies oksidator dan reduktor ini yang akan mendegradasi senyawa berbahaya menjadi tidak berbahaya [19].

2.7 Karakterisasi Fotokatalis

2.7.1. Karakterisasi menggunakan *Fourier Transform Infrared* (FT-IR)

Prinsip dasar spektroskopi inframerah yaitu interaksi antara vibrasi atom-atom yang berikatan dalam molekul dengan mengadsorpsi radiasi gelombang elektromagnetik inframerah. Absorpsi terhadap radiasi inframerah dapat menyebabkan eksitasi energi vibrasi molekul ketingkat energi vibrasi yang lebih tinggi. Untuk dapat mengadsorpsi, molekul harus mempunyai perubahan momen dipol sebagai akibat dari vibrasi [21].

Silika yang diperoleh dari sekam padi dengan metode ekstraksi dianalisis dengan FTIR dan spektrumnya seperti pada Gambar 2.8 [22].

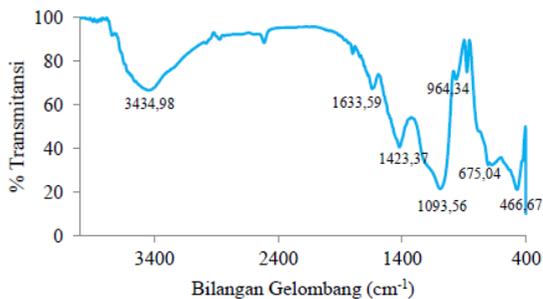


Gambar 2.8 Spektrum FTIR Silika dari Sekam Padi [22]

Pada Gambar 2.8 terdapat puncak pada bilangan gelombang $3444,6\text{ cm}^{-1}$ yang merupakan puncak khas untuk vibrasi ulur gugus OH. Dengan demikian, silika yang digunakan sebagai sampel terdapat gugus hidroksil, yang menunjukkan ikatan Si-OH atau silanol. Puncak kedua pada bilangan gelombang $1095,5\text{ cm}^{-1}$,

menunjukkan adanya gugus fungsi siloksan Si-O-Si. Adanya gugus fungsi Si-O-Si diperkuat dengan adanya puncak pada bilangan gelombang 470,6 cm^{-1} menunjukkan ikatan Si-O. Puncak lain terdapat pada bilangan gelombang 1635,5 cm^{-1} . Puncak ini menunjukkan vibrasi regang C=O dari hemiselulosa. Puncak lemah lainnya terdapat pada bilangan gelombang 946,3 cm^{-1} , menunjukkan adanya ikatan antara Si-O dengan logam [22].

Penelitian lain melakukan karakterisasi FTIR pada TiO_2 -N/Silika yang dapat dilihat pada Gambar 2.9 [9].

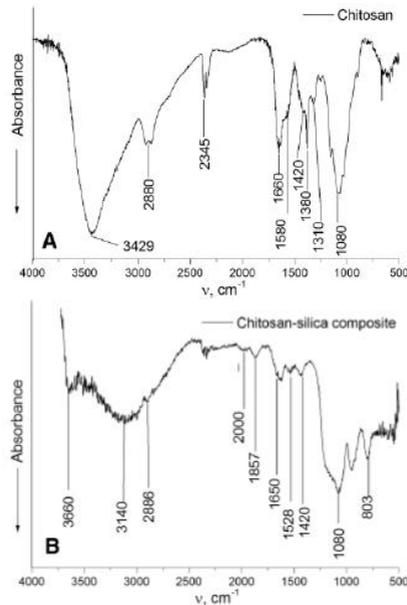


Gambar 2.9 : Spektrum FTIR TiO_2 -N/Silika

Pada spektrum FTIR pada Gambar 2.9 menunjukkan adanya gugus pada bilangan gelombang 3434,98 cm^{-1} , puncak ini merupakan vibrasi ulur gugus -OH (gugus hidroksil) yang menunjukkan ikatan Si-OH atau silanol. Pada daerah 1093,5 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus siloksan Si-O-Si. Adanya gugus siloksan diperkuat dengan adanya puncak pada daerah 705,90 cm^{-1} dan 468,67 cm^{-1} yang menunjukkan ikatan Si-O. Puncak lain dengan intensitas tinggi terdapat pada daerah 964,34 cm^{-1} yang menunjukkan ikatan Si-OH. Vibrasi tekuk Ti-O muncul pada bilangan gelombang 675,04 cm^{-1} [9].

Telah dilakukan penelitian untuk karakterisasi FTIR pada Silika Kitosan yang terdapat pada Gambar 2.10. Kitosan murni memiliki beberapa serapan yaitu pada pita 3429 cm^{-1} merupakan gugus O-H dari gugus hidroksil yang terikat pada atom karbon, pita penyerapan tajam pada 2800 hingga 3000 cm^{-1} yang teramati sebagai gugus C-H. Selanjutnya, pita serapan dengan bilangan gelombang 1580 cm^{-1} sesuai dengan getaran deformasi gugus $-\text{NH}_2$, vibrasi *bending* dari C-H terlihat pada 1420 dan 1380 cm^{-1} , lalu pada pita 1310 cm^{-1} merupakan asimetris dari gugus C-O-C, dan 1080 cm^{-1}

untuk C–O vibrasi *stretching* dari CH–OH dapat teramati pada Gambar 2.10 (A)



Gambar 2.10 Spektrum FTIR dari kitosan (A) dan kitosan-silika (B)

Sedangkan hasil kitosan-silika dianalisis juga dengan FT-IR menghasilkan perbedaan spektrum yang menghasilkan pergeseran pita pada 1528 cm^{-1} dari $-\text{NH}_2$ vibrasi deformasi dibandingkan dengan spektrum kitosan. Serapan tajam pada 1100 cm^{-1} merupakan vibrasi peregangan dari gugus Si–O dapat teramati pada Gambar 2.10 (B) Pada karakterisasi FT-IR dapat diketahui pula adanya gugus hidroksi dan silanol (Si–OH) pada $3425,58 \text{ cm}^{-1}$, pita serapan kuat dan tajam pada $1087,85 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan vibrasi ulur asimetris dari gugus Si–O dari gugus siloksan (Si–O–Si). Konfirmasi adanya silanol dapat diketahui dari pita serapan $956,69 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan vibrasi ulur [39].

2.7.2. Karakterisasi Menggunakan X-Ray Diffraction (XRD)

XRD merupakan alat yang digunakan untuk mengidentifikasi struktur dan kristalinitas dalam materi dengan cara menentukan parameter kisi. Pola difraksi yang dihasilkan berupa

deretan puncak-puncak difraksi dengan intensitas relatif yang dipengaruhi oleh jumlah atom atau ion yang distribusinya dalam sel satuan. Prinsip dasar XRD adalah sinar X yang dihamburkan akan mengenai bidang-bidang dalam kristal yang tersusun secara teratur dan berulang. Ketika sinar X menumbuk sampel dan terdifraksi, maka jarak antar atom pada lapisan permukaan kristal dapat ditentukan berdasarkan hukum Bragg melalui Persamaan 2.3 [23]:

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (2.3)$$

Keterangan :

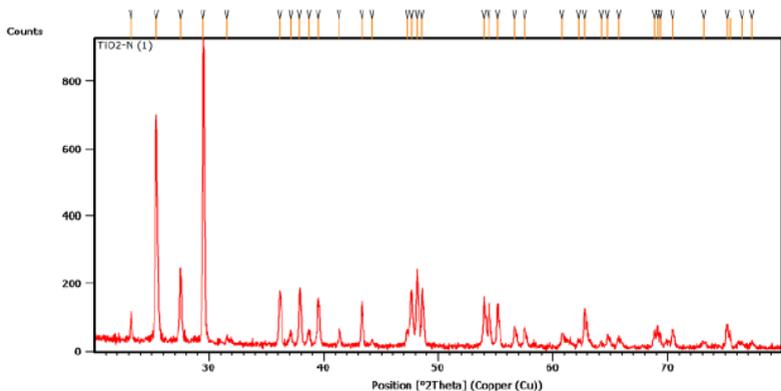
d = jarak antarbidang

λ = panjang gelombang sinar X

θ = kisi difraksi sinar X

n = kelipatan bilangan bulat

Telah dilakukan karakterisasi XRD dari TiO_2 yang dapat teramati pada Gambar 2.11 [9].



Gambar 2.11 : Difraktogram TiO_2

Terdapat kesamaan pada kolom JCPDS nomor 88-1175 dengan sampel TiO_2 yaitu terdapat nilai tiga intensitas tertinggi pada 2θ . Pada JCPDS memiliki nilai $2\theta = 27,911$; $2\theta = 36,435$; dan $2\theta = 55,119$ dengan nilai intensitas berturut-turut 100, 42,8, dan 46,5. Sedangkan pada sampel TiO_2 $2\theta = 27,4793$; $2\theta = 36,1078$; dan $2\theta = 55,0904$ dengan nilai intensitas 19,24; 12,62; dan 4,87. Berdasarkan kesamaan nilai 2θ yang diperoleh maka dapat diketahui jenis dari kristal TiO_2 [9].