

## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **2.1 Limbah Batik**

Limbah adalah segala sesuatu yang merupakan sisa hasil buangan dari suatu kegiatan/produksi yang sudah tidak terpakai lagi. [28]. Limbah cair batik merupakan limbah cair yang berasal dari hasil proses pewarnaan batik. Limbah cair industri batik mengandung banyak material organik dan berwarna pekat. Pencemaran air oleh industri batik umumnya bersumber dari proses pencelupan warna pertama untuk penghilangan lilin sehingga mendapatkan warna kedua, ketiga dan seterusnya. Selain itu sumber pencemaran limbah batik dapat berasal dari pencucian dan adanya fenol yang berasal dari lilin/malam [29].

Zat warna tekstil merupakan salah satu pencemar organik yang bersifat non biodegradable. Zat warna tekstil umumnya dibuat dari senyawa azo yang merupakan turunan dari gugus benzena. Gugus benzena merupakan gugus yang stabil sehingga sangat sulit didegradasi dan jika dimungkinkan akan membutuhkan waktu yang lama. Senyawa azo bila terlalu lama berada di lingkungan, akan menjadi sumber penyakit karena sifatnya karsinogen dan mutagenik [30].

Pengolahan limbah zat warna yang dapat dilakukan diantaranya adsorpsi, ozonisasi, foto-fenton dan fotokatalis [30-33]. Selain itu, telah dikembangkan pula perombakan zat warna dengan menggunakan bakteri, namun perombakan dengan bakteri hanya mampu merombak senyawa organik saja. Limbah zat warna sebenarnya dapat mengalami fotodegradasi secara alami oleh sinar matahari, namun reaksi berlangsung lambat karena intensitas cahaya UV yang sampai ke permukaan bumi relatif rendah [35]. Sehingga, senyawa yang terdapat dalam zat warna lebih cepat terserap dan mencemari lingkungan daripada mengalami degradasi.

Limbah batik merupakan limbah cair tekstil yang mempunyai intensitas warna yang tinggi. Air limbah tekstil mempunyai intensitas warna berkisar 50-2500 skala Pt-Co. Nilai COD dari limbah air tekstil adalah sebesar 150-12000 mg/L dan nilai BOD sebesar 6000 mg/L. Baku mutu limbah cair bagi kegiatan industri ditinjau dari KepMen LH No.51/MENLH/10/1995 yaitu sebesar 100-300 mg/L untuk nilai

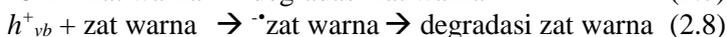
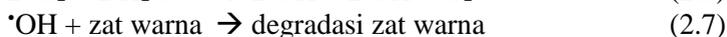
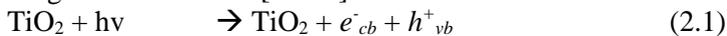
COD dan 50-150 mg/L untuk nilai BOD [7]. Nilai COD rata-rata limbah cair masih jauh dari standar baku mutu pemerintah, sehingga perlu diolah terlebih dahulu sebelum dibuang.

## 2.2 Fotokatalis

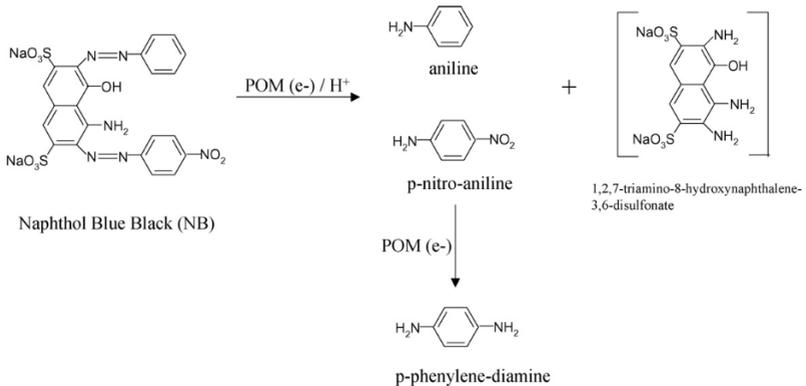
Fotokatalis merupakan material semikonduktor yang dapat mempercepat laju reaksi oksidasi maupun reduksi melalui reaksi fotokimia. Reaksi dalam fotokimia terjadi dengan menggunakan bantuan sinar dengan panjang gelombang tertentu [35]. Pengaktifan fotokatalis dilakukan dengan menggunakan sinar sehingga terjadi reaksi pemecahan senyawa [36]. Semikonduktor oksida ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ , dan  $\text{SnO}_2$ ) merupakan material yang memiliki berbagai keunggulan baik sifat fisika maupun kimia sehingga memiliki potensi sebagai fotokatalis dalam pengolahan limbah cair. Setiap semikonduktor memiliki kemampuan yang berbeda sebagai fotokatalis yang dipengaruhi oleh metode sintesis yang digunakan dan pengaruh ukuran partikel, kristalisasi, kemurnian dan komposisi fasa [37].

Fotokatalis dapat digunakan untuk mendegradasi suatu senyawa. Fotodegradasi merupakan proses penguraian suatu senyawa-senyawa organik dengan bantuan energi foton yang di dalamnya terjadi reaksi oksidasi dan reduksi pada permukaan semikonduktor [38]. Proses degradasi dilakukan dengan menguraikan senyawa menjadi senyawa yang lebih sederhana [39].

Degradasi terjadi ketika semikonduktor  $\text{TiO}_2$  bereaksi dengan sinar dengan energi yang sesuai. Elektron pada pita valensi akan pindah ke pita konduksi dan meninggalkan hole positif ( $h^+$ ) pada pita valensi. Lubang yang terbentuk bermuatan positif dan bereaksi dengan molekul air yang teradsorpsi pada permukaan  $\cdot\text{OH}$  yang mempunyai potensial oksidasi besar terhadap molekul organik. Ion hidroksil bereaksi dengan hole sehingga dapat membentuk  $\cdot\text{OH}$  yang dapat mendegradasi zat warna [40-41]:



Troupis dkk [42] melakukan degradasi zat warna menggunakan POM (*polyoxometallates*) sebagai fotokatalis. Troupis mengusulkan usulan reaksi degradasi zat warna naftol biru hitam yang dapat dilihat pada **Gambar 2.1**.



**Gambar 2.1** Reaksi yang terjadi pada degradasi zat warna naftol biru hitam yang diusulkan oleh Troupis dkk [42].

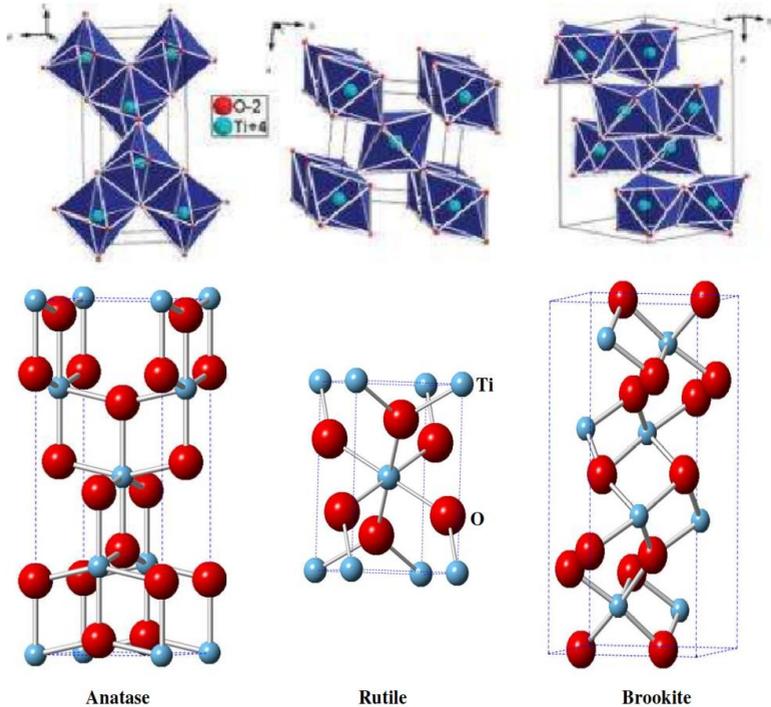
### 2.3 Semikonduktor $\text{TiO}_2$

$\text{TiO}_2$  merupakan salah satu semikonduktor yang memiliki energi gap atau celah pita yang lebar.  $\text{TiO}_2$  memiliki selisih energi gap yaitu sebesar 3,2 eV dengan rentang -1,2 eV sampai dengan -2,0 eV.  $\text{TiO}_2$  sering digunakan karena memiliki sifat yaitu inert dan tidak berbahaya [43].

$\text{TiO}_2$  merupakan material yang memiliki daya oksidasi yang kuat, photostabilitas yang tinggi dan selektivitas redoks. Sifat fisis dan kimia dari  $\text{TiO}_2$  dipengaruhi oleh ukuran, morfologi dan struktur kristalnya yang diantaranya yaitu anatase, rutil dan brookite. Kristal  $\text{TiO}_2$  fase anatase memiliki kemampuan yang lebih aktif daripada rutil. Anatase dianggap sebagai fase yang paling menguntungkan untuk digunakan sebagai fotokatalis dan konversi solar energi.  $\text{TiO}_2$  hanya mampu menyerap sinar ultraviolet (350-380 nm) [44].

Struktur dari anatase dan rutil digambarkan dengan bentuk rantai oktahedral ( $\text{TiO}_6$ ). Struktur dari kedua kristal ini dibedakan berdasarkan pola susunan oktahedron dan distorsi dari oktahedron. Enam atom  $\text{O}^{2-}$  akan mengelilingi setiap ion  $\text{Ti}^{4+}$ . Struktur kristal rutil memiliki distorsi ortorhombik, sedangkan oktahedron pada anatase akan terlihat distorsi yang besar dan terlihat tidak simetri. Struktur

kristal yang berbeda pada  $\text{TiO}_2$  anatase dan rutil menyebabkan  $\text{TiO}_2$  memiliki massa jenis yang berbeda. Anatase memiliki massa jenis yaitu 3,9 g/L dan rutil sebesar 4,2 g/L. Perbedaan anatase dan rutil juga dapat dilihat dari besarnya energi gapn( $E_g$ ). Energi gap pada struktur anatase sebesar 3,2 eV, sedangkan pada rutil mempunyai energi gap sebesar 3,0 eV [46].



**Gambar 2.2** Struktur kristal  $\text{TiO}_2$  yaitu anatase, rutil dan brookit [45,92]

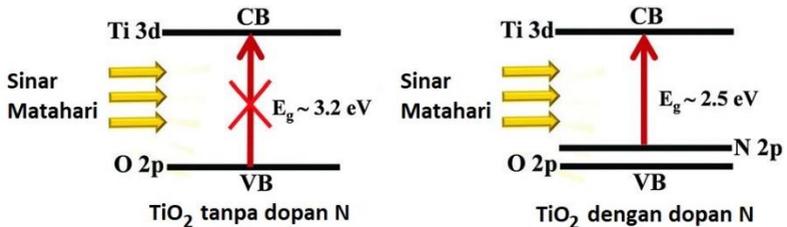
## 2.4 Dopan N pada Semikonduktor $\text{TiO}_2$

Dopan dapat digunakan untuk menurunkan energi gap pada semikonduktor  $\text{TiO}_2$ . *Doping* merupakan proses pemasukan atom lain yang digunakan untuk memperbaiki sifat-sifat bahan, salah satunya yaitu untuk memperoleh semikonduktor yang memiliki celah pita lebih rendah dari pada celah pita asalnya [47].

Proses *doping* pada  $\text{TiO}_2$  yaitu melalui pemuatan kation atau anion ke permukaan  $\text{TiO}_2$ . Hal tersebut diasumsikan dengan adanya

anion dan kation yang tersebar pada permukaan akan mempercepat proses pengangkutan elektron yang dihasilkan oleh fotoeksitasi ke sistem luar, yaitu reaksi fotokatalitik [53].

Fotokatalisis didasarkan pada migrasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi sehingga akan meninggalkan lubang pada pita valensi dan bereaksi membentuk OH radikal. Penggabungan N ke dalam kisi dari  $\text{TiO}_2$  akan mengarah pada pembentukan keadaan energi gap baru. Pita valensi N 2p akan berada di atas pita valensi O 2p sehingga akan mengurangi jarak celah pita  $\text{TiO}_2$  hingga 2,5 eV. Penurunan energi gap atau berkurangnya jarak celah pita akan menggeser pita serapan ke daerah panjang gelombang yang lebih besar sehingga akan mengarah ke aktivitas sinar tampak. **Gambar 2.3** menunjukkan skema penurunan energi gap setelah adanya dopan N pada  $\text{TiO}_2$  [16].



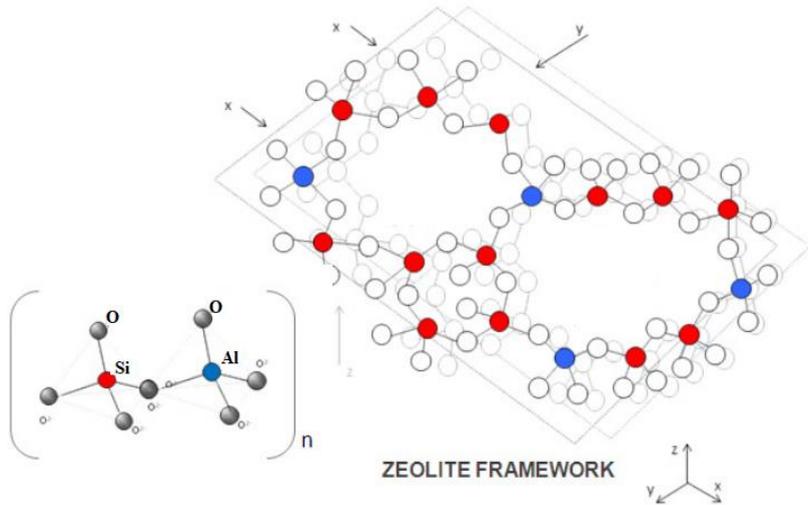
**Gambar 2.3** Skema penurunan energi gap setelah adanya dopan N [16]

Masuknya atom N pada kisi  $\text{TiO}_2$  dapat terjadi dengan dua cara yaitu substitusi atau insersi. Dopan N dengan substitusi menyebabkan permukaan termodifikasi dengan pelekatan nitrogen dengan gaya interaksi seperti interaksi dipol-dipol, gaya Van der Waals, gaya London atau interaksi elektrostatik. Dopan N secara insersi akan mempengaruhi struktur  $\text{TiO}_2$ . Dopan N secara substitusi akan melibatkan penggantian oksigen, sedangkan pada insersi melibatkan penambahan nitrogen ke dalam kisi  $\text{TiO}_2$  [16].

## 2.5 Pengembangan Zeolit

Zeolit merupakan mineral alam yang memiliki struktur kristal alumina silika tetrahidrat berpori yang mempunyai struktur kerangka tiga dimensi, terbentuk oleh tetrahedral  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  dan  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  yang

saling terhubung oleh atom-atom oksigen, sehingga membentuk kerangka tiga dimensi terbuka yang mengandung kanal-kanal dan rongga-rongga, yang di dalamnya terisi oleh ion-ion logam, biasanya adalah logam-logam alkali atau alkali tanah dan molekul air yang dapat bergerak bebas [48].



**Gambar 2.4** Struktur zeolit [51]

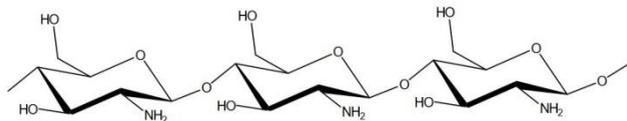
Zeolit merupakan sekelompok mineral yang terdiri dari oksida rangkap  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  dan  $\text{MgO}$ . Mineral ini banyak terdapat di dalam batuan sedimen, terutama kristal dari kelompok aluminium dan silikat. Zeolit merupakan bahan alam yang banyak terdapat di Indonesia [49]. Aktivasi zeolit dengan menggunakan asam bertujuan untuk menghilangkan pengotor-pengotor yang larut asam sehingga meningkatkan luas permukaan. Selain itu, aktivasi zeolit akan meningkatkan situs aktif sehingga akan meningkatkan aktivitas katalitik pada zeolit [48].

Zeolit sering dimanfaatkan sebagai adsorben. Nurropiah dan Mukaromah [50], memanfaatkan zeolit ZSM-5 untuk menurunkan kadar krom (VI) dalam air. Zeolit juga dapat digunakan sebagai pengemban fotokatalis. Pengembanan zeolit pada fotokatalis dapat meningkatkan proses fotokatalitik dan proses adsorpsi pada permukaan fotokatalis [18]. Pengembanan zeolit pada semikonduktor  $\text{TiO}_2$  dapat meningkatkan kemampuan degradasi pada suatu larutan.

Zeolit dapat digunakan sebagai pengemban karena memiliki pori yang banyak dan kapasitas tukar kation yang tinggi [52].

## 2.6 Kitosan

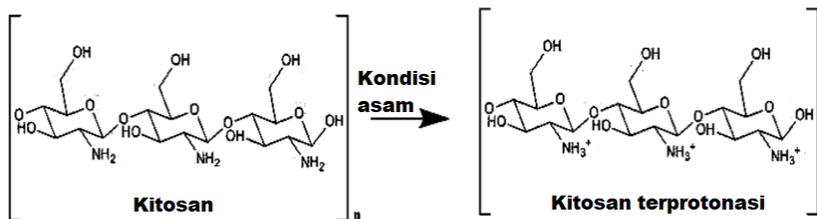
Kitosan dan kitin adalah senyawa golongan karbohidrat yang dapat dihasilkan dari limbah hasil laut, yaitu golongan udang, kepiting, ketam dan kerang [54]. Kitosan merupakan salah satu senyawa turunan kitin yang diperoleh melalui proses deasetilasi [55]. Kitosan merupakan kopolimer dari GlcNAc dan  $\beta(1\rightarrow4)$ -2-amino-2-deoksi-D-glukopiranososa (GlcN) dengan kandungan glukosamin lebih dari 50% [56]. Kitosan berwujud padatan amorf dengan warna putih [57].



**Gambar 2.5** Struktur kitosan [58]

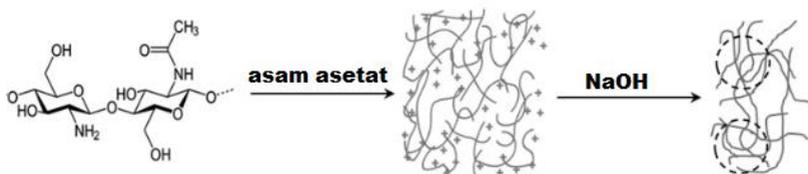
Kitosan mampu membentuk gel. Gel kitosan terjadi dengan terbentuknya jaringan tiga dimensi antara molekul kitosan yang terentang pada seluruh volume gel yang terbentuk dengan menangkap sejumlah air di dalamnya. Jaringan yang terbentuk dan berinteraksi mengikat seluruh gel menentukan kekuatan, stabilitas dan tekstur gel [24]. Hal tersebut dapat digunakan untuk mempertahankan bentuk granul dari fotokatalis. Penelitian yang telah dilakukan oleh Wardhani dkk [59] yaitu menggunakan fotokatalis granul untuk fotodegradasi metilen biru dengan memanfaatkan kitosan untuk pembuatan granul. Hasilnya menunjukkan konstanta laju reaksi tertinggi yaitu 0,5198/jam dari 20 mg/L metilen biru.

Kitosan memiliki sifat larut dalam asam. Kitosan dapat larut dalam asam organik seperti asam asetat 1-2%, temperatur tinggi dan dapat menyebabkan depolimerisasi. Larutan asam akan menyebabkan gugus amina (-NH<sub>2</sub>) bermuatan positif dengan menangkap ion H<sup>+</sup> menjadi (-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) yang mampu berikatan kuat dengan ion negatif (anion) dan molekul makro seperti protein, lemak dan karbohidrat [60,61]



**Gambar 2.6** Reaksi kitosan pada kondisi asam menyebabkan gugus amina terprotonasi [62]

Penambahan asam akan menyebabkan kitosan terprotonasi, sehingga larut dalam suasana asam. Sedangkan, pada penambahan basa seperti NaOH akan menetralkan kitosan dan membentuk gumpalan atau padatan seperti gel. Sehingga penambahan basa akan menyebabkan kitosan tidak larut kembali [61].



**Gambar 2.7** Reaksi penambahan kitosan dengan asam dan basa [61]

## 2.7 Nilai COD

*Chemical Oxygen Demand* (COD) merupakan banyaknya oksigen yang dibutuhkan untuk mengoksidasi senyawa organik secara kimiawi. COD merupakan suatu uji yang dilakukan untuk mengetahui kandungan senyawa organik *biodegradable* (mudah terurai) dan *non-biodegradable* (tidak mudah terurai). Tes COD digunakan untuk menghitung kadar bahan organik yang dapat dioksidasi secara kimia dengan menggunakan dikromat dalam media asam [63,64].

Pada daerah yang mengandung limbah organik tinggi dapat menyebabkan tingginya nilai COD akibat buangan limbah ke perairan. Limbah dapat berasal dari limbah rumah tangga dan limbah industri. Nilai COD meningkat seiring dengan meningkatnya kandungan bahan organik di dalam perairan [65]. Penentuan nilai COD dilakukan dengan menggunakan dikromat yang akan bereaksi dengan zat organik yang terkandung dalam limbah dengan asam sulfat sebagai

katalis. Dikromat yang tidak bereaksi atau yang tersisa akan dititrasi dan bereaksi dengan larutan besi amonium sulfat. Reaksi yang terjadi pada penentuan nilai COD adalah sebagai berikut [68,69]:



Nilai COD merupakan ukuran indikasi dari jumlah oksigen yang dapat dikonsumsi oleh reaksi dalam larutan yang diukur, umumnya dinyatakan dalam massa oksigen yang dikonsumsi miligram per liter (mg/L). Tes COD digunakan untuk menghitung kandungan organik dalam larutan. Nilai COD digunakan dalam mengukur jumlah polutan teroksidasi yang ditemukan dalam perairan atau air limbah [66]. Berikut rumus COD yang digunakan [67]:

$$Kadar\ COD\ \left(\frac{mg}{L}\right) = \frac{(A - B) \times N \times 8000}{mL\ sampel} \quad (2.11)$$

Dimana:

A = volume pentiter untuk blangko (mL)

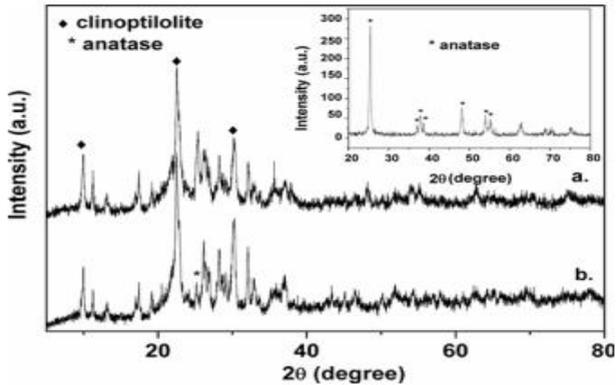
B = volume pentiter untuk sampel (mL)

N = Normalitas ferro ammonium sulfat (FAS) (N)

## 2.8 X-Ray Diffraction

X-Ray Diffraction (XRD) merupakan metode karakterisasi yang dapat memberikan informasi tentang susunan atom, molekul atau ion dalam bentuk padat atau kristal. Analisis didasarkan pada pengukuran transmisi dan difraksi dari sinar X yang dilewatkan pada sampel padat. Difraksi sinar-X suatu teknik yang digunakan untuk menentukan sistem kristal, kualitas kristal dan identifikasi campuran dan analisis kimia [70].

Teknik XRD digunakan untuk mengidentifikasi fasa kristalin dalam material dengan cara menentukan parameter struktur kisi. Difraksi sinar-X terjadi pada hamburan elastis foton-foton sinar-X oleh atom dalam sebuah kisi periodik. Hamburan monokromatis sinar-X dalam fasa tersebut memberikan interferensi yang konstruktif [71]. Contoh difraktogram XRD yang dihasilkan dari TiO<sub>2</sub>-N/Zeolit ditunjukkan pada **Gambar 2.8** [72].



**Gambar 2.8** Difraktogram XRD (a) zeolit dan (b) TiO<sub>2</sub>-N/Zeolit [72]

Puncak spesifik yang sesuai dengan bentuk TiO<sub>2</sub> anatase yang dicatat pada  $2\theta \sim 25,2^\circ, 37,87^\circ, 48,01^\circ, 53,81^\circ$  diidentifikasi untuk TiO<sub>2</sub>-N. Puncak yang tercatat pada suhu  $2\theta \sim 10^\circ, 22,5^\circ, 30^\circ$  sesuai dengan kehadiran klinoptilolit sebagai komponen utama zeolit alami, dan juga jumlah yang lebih kecil dari ilumin, kuarsa dan albit diidentifikasi. Bentuk anatase TiO<sub>2</sub> dibuktikan dengan puncak yang terekam pada  $2\theta = 25,2^\circ$ . Tidak ada perubahan yang signifikan dari karakteristik puncak utama zeolit dalam kondisi sintesis hidrotermal [72].