

## **BAB IV**

### **HASIL DAN PEMBAHASAN**

#### **4.1 Preparasi dan Aktivasi Zeolit Alam**

Preparasi zeolit alam dilakukan dengan cara mencuci zeolit yang telah dihaluskan. Penghalusan zeolit bertujuan untuk memperluas luas permukaan zeolit dan untuk meningkatkan sisi aktif zeolit. Pencucian zeolit dilakukan dengan menggunakan akuades, kemudian diaduk dengan pengaduk magnet agar mempercepat proses pelarutan pengotor yang larut dengan akuades dan membuka pori-pori zeolit. Zeolit yang sudah dicuci kemudian dikeringkan dengan menggunakan oven pada temperatur 110°C untuk menghilangkan kandungan air dalam zeolit.

Zeolit yang telah dicuci kemudian dilakukan aktivasi dengan menggunakan HCl 0,4 M. Penambahan HCl bertujuan untuk mengaktivasi zeolit secara asam. Larutan asam klorida sangat peka terhadap zeolit karena merusak struktur alumina-silika, sehingga konsentrasi HCl yang digunakan tidak terlalu pekat. Weitkamp [73] menyebutkan bahwa zeolit dapat terdealuminasi dengan perlakuan asam menggunakan HCl pada konsentrasi 0,1 M sampai 11 M, sedangkan dengan menggunakan asam nitrat memberikan dealuminasi terbesar pada konsentrasi 4-10 M. Aktivasi dengan asam bertujuan untuk menghilangkan pengotor-pengotor pada pori-pori zeolit yang larut dalam asam yang berupa oksida-oksida bebas seperti Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, dan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Proses aktivasi dengan menggunakan asam akan menyebabkan pori-pori dalam zeolit tidak tertutupi oleh pengotor sehingga luas permukaan akan meningkat dan akan meningkatkan kemampuan zeolit sebagai adsorben [21].

Zeolit yang telah diaktivasi dengan menggunakan HCl kemudian dicuci dengan menggunakan akuades untuk menghilangkan ion Cl<sup>-</sup> yang masih terperangkap dalam pori zeolit. Pembilasan dilakukan berkali-kali hingga menunjukkan pH netral yang menunjukkan klorida telah bebas dari zeolit. Zeolit yang telah bebas ion Cl<sup>-</sup> dikeringkan dalam oven, kemudian dikalsinasi pada temperatur 500°C selama 5 jam. Kalsinasi bertujuan untuk menghilangkan molekul-molekul air dan pengotor organik untuk meningkatkan luas permukaan zeolit. Zeolit yang telah diaktivasi secara fisika dan kimia memiliki kemampuan adsorpsi yang besar. Yuliusman dkk [74]

membandingkan luas permukaan dengan metode BET zeolit alam sebelum dan setelah aktivasi dengan menggunakan asam menunjukkan hasil zeolit alam memiliki luas permukaan sebesar 46,13 m<sup>2</sup>/g dan setelah dilakukan aktivasi menunjukkan peningkatan luas permukaan menjadi 70,95 m<sup>2</sup>/g. Hal tersebut menunjukkan bahwa dengan adanya aktivasi akan meningkatkan luas permukaan. Namun, Yuliusman dkk [74] menyebutkan pada penelitiannya bahwa peningkatan luas permukaannya masih belum signifikan karena tidak semua oksida logam dapat terlarut dan masih menutupi pori dan menurunkan luas permukaan.

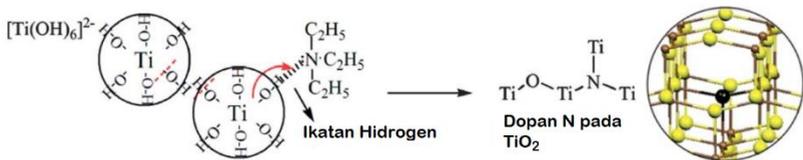
#### **4.2 Sintesis Fotokatalis TiO<sub>2</sub>-N**

Penambahan dopan N pada TiO<sub>2</sub> bertujuan untuk menggeser pita serapan ke daerah sinar tampak karena TiO<sub>2</sub> bekerja efektif pada sinar UV, sehingga penambahan dopan N diharapkan dapat memaksimalkan kerja fotokatalis pada daerah sinar tampak atau sinar matahari [14]. Penggabungan N ke dalam kisi dari TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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 [16]. Sintesis TiO<sub>2</sub>-N dilakukan dengan menggunakan perbandingan massa TiO<sub>2</sub>:Urea (10:1 b/b) dengan metode sonikasi. Penambahan urea berfungsi sebagai sumber nitrogen untuk dopan pada semikonduktor TiO<sub>2</sub>. Sonikasi bertujuan agar N dari urea tersubstitusi pada TiO<sub>2</sub> dengan menggantikan sebagian atom O pada TiO<sub>2</sub> menjadi atom N. Moghadam dkk [75] melakukan sintesis TiB<sub>2</sub> dengan metode ultrasonikasi yang bertujuan untuk mendispersikan atom B pada TiO<sub>2</sub>. Ultrasonikasi pada TiO<sub>2</sub>-N juga digunakan untuk membantu pendistribusian atom N dari urea ke dalam TiO<sub>2</sub> untuk substitusi atom O melalui gelombang yang dipancarkan. Selain itu sonikasi bertujuan untuk memperkecil ukuran partikel. Ukuran partikel yang kecil akan mempermudah pendispersian fotokatalis TiO<sub>2</sub>-N pada zeolit. Selain itu, ukuran partikel yang kecil akan meningkatkan luas permukaan partikel secara keseluruhan menjadi lebih besar. Istigfarini [76] melakukan penelitian pada ukuran partikel SrTiO<sub>3</sub> yang disintesis dengan menggunakan

metode padatan memiliki ukuran 52,77 nm, setelah disonikasi menjadi 39,47 nm, sedangkan hasil sintesis dengan metode sonikasi memiliki ukuran sebesar 26,27 nm.

Campuran  $\text{TiO}_2\text{-N}$  kemudian dikalsinasi pada temperatur  $300^\circ\text{C}$  selama 2 jam untuk menghilangkan molekul-molekul air dan pengotor organik yang masih terdapat dalam campuran  $\text{TiO}_2\text{-N}$  dan menstabilkan ikatan  $\text{TiO}_2\text{-N}$  agar lebih kuat. Penelitian yang dilakukan oleh Yuexiang Li dkk [77] melakukan sintesis  $\text{TiO}_2\text{-N}$  dengan menggunakan metode kalsinasi untuk menghidrolisis  $\text{Ti}(\text{SO}_4)$  dengan amonia. Sintesis dilakukan dengan berbagai temperatur kalsinasi yaitu  $200^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$  dan  $500^\circ\text{C}$ , yang menunjukkan bahwa fotokatalis  $\text{TiO}_2\text{-N}$  dengan penambahan Eosin-Y-Pt menunjukan kalsinasi pada temperatur  $300^\circ\text{C}$  memiliki aktivitas fotokatalitik yang tinggi.

Sintesis  $\text{TiO}_2\text{-N}$  terjadi dengan cara substitusi atom N menggantikan atom O dari  $\text{TiO}_2$ . Penelitian Hu dkk [77] pada **Gambar 4.1** menunjukan skema yang diusulkan pada reaksi sintesis  $\text{TiO}_2\text{-N}$ . Hu dkk [77] juga menyebutkan bahwa penambahan atom N tidak mengubah struktur kristal dari  $\text{TiO}_2$ . Atom N dapat menggantikan atom O pada  $\text{TiO}_2$  dengan cara substitusi. Selain N, atom S juga bisa digunakan sebagai dopan. Menurut Senthilnathan dan Phillip [79] atom N lebih mudah menggantikan O daripada atom S karena memiliki jari-jari yang lebih besar sehingga sulit untuk menggantikan.

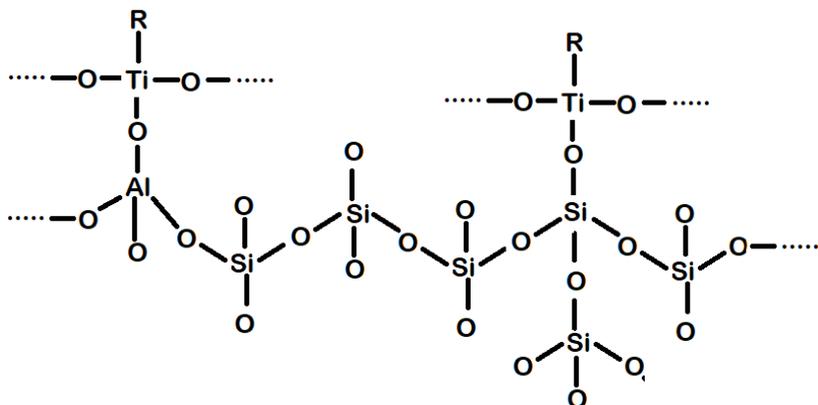


**Gambar 4.1** Reaksi sintesis  $\text{TiO}_2\text{-N}$  dengan substitusi atom N [78]

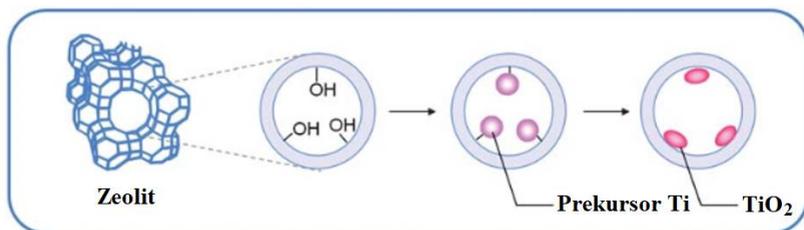
### 4.3 Impregnasi $\text{TiO}_2$ dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ pada Zeolit

Pembuatan  $\text{TiO}_2$  dan  $\text{TiO}_2\text{-N}$  yang diimpregnasi pada zeolit dilakukan dengan menggunakan 4 variasi massa  $\text{TiO}_2$  maupun  $\text{TiO}_2\text{-N}$  yang digunakan yaitu 0,3; 0,4; 0,5 dan 0,6 g/g zeolit. Variasi massa dilakukan untuk mengetahui massa  $\text{TiO}_2$  maupun  $\text{TiO}_2\text{-N}$  yang optimum dalam mendegradasi limbah batik untuk dicampurkan ke dalam zeolit. Campuran ditambahkan etanol 96% yang berfungsi

untuk membantu pendispersian  $\text{TiO}_2$  dan  $\text{TiO}_2\text{-N}$  ke dalam mineral zeolit. Selain itu, menurut Eddy dkk [22], etanol yang berfungsi untuk mendispersikan  $\text{TiO}_2$  juga berfungsi untuk menyerap pengotor-pengotor polar. Penelitian Wardhani dkk [20] melakukan analisis luas permukaan zeolit dan  $\text{TiO}_2\text{-zeolit}$  dengan menggunakan SAA dengan metode BET menunjukkan penurunan luas permukaan zeolit setelah dilakukan impregnasi  $\text{TiO}_2$  menjadi  $\text{TiO}_2\text{-zeolit}$  yaitu dari 113,689  $\text{m}^2/\text{g}$  menjadi 13,304  $\text{m}^2/\text{g}$ . Hal tersebut menunjukkan bahwa impregnasi  $\text{TiO}_2$  pada zeolit akan menutupi sebagian besar pori zeolit sehingga menurunkan luas permukaan zeolit. Penurunan nilai luas permukaan pada zeolit menunjukkan bahwa  $\text{TiO}_2$  telah terimpregnasi pada zeolit. Skema interaksi  $\text{TiO}_2$  dengan zeolit ditunjukkan pada **Gambar 4.2** dan skema  $\text{TiO}_2$  yang terimpregnasi pada zeolit ditunjukkan pada **Gambar 4.3**.



.**Gambar 4.2** Interaksi ikatan  $\text{TiO}_2$  dengan zeolit [81]



**Gambar 4.3** Skema ilustrasi  $\text{TiO}_2$  yang terimpregnasi pada zeolit [80]

Suspensi kemudian diaduk dengan menggunakan pengaduk magnet selama 5 jam. Pengadukan selama 5 jam berfungsi untuk memasukkan  $\text{TiO}_2$  dan  $\text{TiO}_2\text{-N}$  ke dalam internal pori zeolit. Suspensi kemudian dikeringkan dalam oven dan dikalsinasi pada temperatur  $500^\circ\text{C}$  selama 5 jam untuk menghilangkan molekul air dan menstabilkan ikatan antara  $\text{TiO}_2$  maupun  $\text{TiO}_2\text{-N}$  pada zeolit.

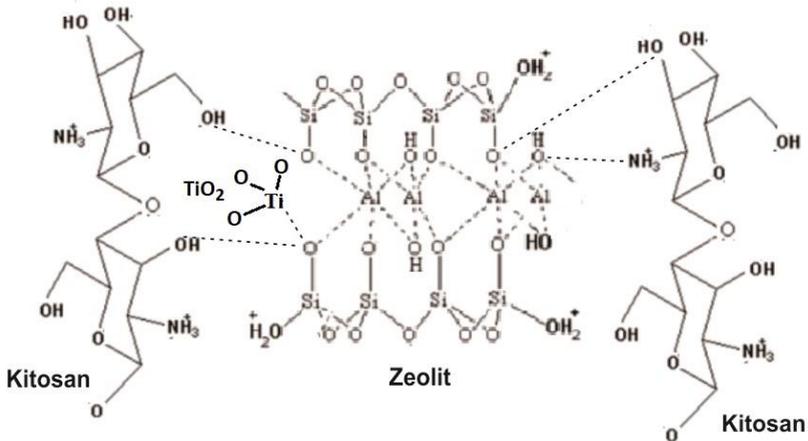
Sethaya dkk [21] telah membandingkan metode solvotermal dan impregnasi pada pencampuran  $\text{TiO}_2$  dengan zeolit untuk mendegradasi metilen biru. Hasil yang diperoleh yaitu metode impregnasi mampu mendegradasi lebih baik yaitu sebesar 99,43% pada metilen biru, sedangkan metode solvotermal mampu mendegradasi sebesar 97,23%. Wardhani dkk [20] juga menggunakan fotokatalis  $\text{TiO}_2/\text{Zeolit}$  untuk mendegradasi metilen biru dan menunjukkan penurunan nilai COD sebesar 77,9%.

#### **4.4 Sintesis Granul $\text{TiO}_2\text{-Zeolit/Kitosan}$ dan $\text{TiO}_2\text{-N-Zeolit/Kitosan}$**

Pembuatan granul dilakukan dengan menambahkan kitosan pada  $\text{TiO}_2$  dan  $\text{TiO}_2\text{-N}$  yang terimpregnasi pada zeolit. Kitosan dipilih karena mampu membentuk gel yang akan berinteraksi dengan jaringan [23]. Pembuatan granul dilakukan dengan menggunakan kitosan yang kemudian dilarutkan ke dalam asam asetat 1%. Asam asetat berfungsi sebagai pelarut kitosan karena kitosan larut dalam suasana asam dan mampu membentuk gel pada konsentrasi tertentu. Kitosan terdispersi dalam asam asetat dengan cara pengadukan menggunakan pengaduk magnet. Kemudian ditambah  $\text{TiO}_2\text{-Zeolit}$  dan  $\text{TiO}_2\text{-N-Zeolit}$  hasil preparasi dan dilakukan pengadukan dengan pengaduk magnet kembali agar homogen. Pembuatan granul dilakukan dengan menggunakan pompa jarum suntik yang diteteskan ke dalam gelas kimia berisi  $\text{NaOH}$  0,4 M, karena gel yang terbentuk dari kitosan akan menggumpal dan membentuk bola-bola manik pada suasana basa. Granul yang terbentuk kemudian dibilas dengan akuades dan dikeringkan dalam oven.

Interaksi antara zeolit kitosan secara detail digambarkan oleh penelitian Teimouri dkk [82] yang melakukan sintesis nanokomposit kitosan/zeolit/nano  $\text{ZrO}_2$  yang digunakan sebagai adsorben nitrat yang ditunjukkan pada **Gambar 4.4**. Amalia [83] menggunakan asam sitrat sebagai agen ikatan silang, dalam hal ini asam asetat berfungsi sebagai

agen pembentuk ikatan silang. Penambahan zeolit terimpregnasi  $\text{TiO}_2$  maupun  $\text{TiO}_2\text{-N}$  akan menghasilkan zeolit yang terdapat dalam jaringan kitosan. Pentetesan suspensi pada larutan basa dilakukan karena kitosan tidak larut dalam basa. Sehingga suspensi akan menggumpal dalam larutan basa.



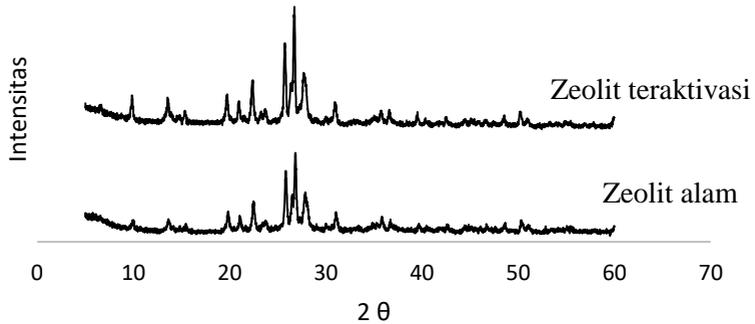
**Gambar 4.4** Interaksi yang terjadi antara zeolit-kitosan oleh Teimouri dkk [82]

#### 4.5 Karakterisasi Fotokatalis Menggunakan XRD

Karakterisasi fotokatalis dilakukan dengan menggunakan XRD bertujuan untuk mengetahui kristalinitas dari fotokatalis yang digunakan, fasa dari zeolit dan  $\text{TiO}_2$  serta untuk melihat pengaruh adanya doping N pada  $\text{TiO}_2$ . Karakterisasi dilakukan dengan menggunakan *software Match! versi 3.5.3.109* untuk mengetahui jenis kristal berdasarkan sumber data COD (*Crystallography Open Database*) yang kemudian dibandingkan dengan data JCPDS/ICDD.

Karakterisasi dilakukan pada zeolit sebelum teraktivasi dan setelah diaktivasi. Difraktogram yang dihasilkan oleh zeolit sebelum dan setelah teraktivasi menunjukkan profil puncak yang sama. Hal tersebut menunjukkan bahwa adanya aktivasi pada zeolit tidak mengubah struktur kristal dari zeolit dan adanya aktivasi menggunakan asam tidak merusak struktur dari zeolit. Zeolit yang telah teraktivasi menunjukkan puncak dengan intensitas lebih tinggi daripada zeolit sebelum teraktivasi. Hal tersebut menunjukkan bahwa

dengan adanya aktivasi pada zeolit akan mempertegas struktur kristal yang ada dengan menghilangkan pengotor-pengotor berupa oksida bebas yang larut dalam asam, sehingga akan meningkatkan daya adsorpsi dan meningkatkan sisi aktif pada zeolit.



**Gambar 4.5** Difraktogram XRD zeolit sebelum dan setelah teraktivasi

Berdasarkan *software Match!* yang digunakan diperoleh hasil yaitu zeolit belum teraktivasi memiliki fasa mordenit sebesar 36,1%, quartz sebesar 12% dan lainnya merupakan bermacam fasa lain seperti  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , feldspar, ortoklas, dll (Lampiran C.1). Sedangkan zeolit setelah diaktivasi memiliki fasa mordenit sebesar 74,6%, quartz sebesar 18,2%, laumontite sebesar 7% dan sisanya untuk fasa lain (Lampiran C.1). Presentase tertinggi merupakan fasa mordenit dengan database COD (*Crystallography Open Database*) nomor 96-900-3355 sehingga dapat disimpulkan bahwa zeolit yang digunakan merupakan jenis mordenit. Peningkatan presentase fasa mordenit menunjukkan bahwa hilangnya pengotor-pengotor setelah aktivasi akan mempertegas struktur fasa mordenit. Setelah diaktivasi muncul fasa yang sebelumnya belum begitu besar presentasinya yaitu laumontite. Hal tersebut menunjukkan bahwa hilangnya pengotor juga mempertegas fasa yang muncul.

Perbandingan nilai  $2\theta$  difraksi XRD pada zeolit yang dibandingkan dengan database JPCDS Mordenit nomor 49-0924 dapat dilihat pada **Tabel 4.1**. Berdasarkan tabel dapat diketahui bahwa nilai  $2\theta$  memiliki kemiripan sehingga dapat disimpulkan bahwa zeolit yang

digunakan adalah mordenit. Kenaikan intensitas pada puncak setelah zeolit diaktivasi menunjukkan adanya aktivasi akan menghilangkan pengotor oksida yang larut asam sehingga mempertegas struktur dari fasa mordenit. Intensitas yang tinggi juga menunjukkan kristalinitas yang tinggi dari zeolit setelah diaktivasi.

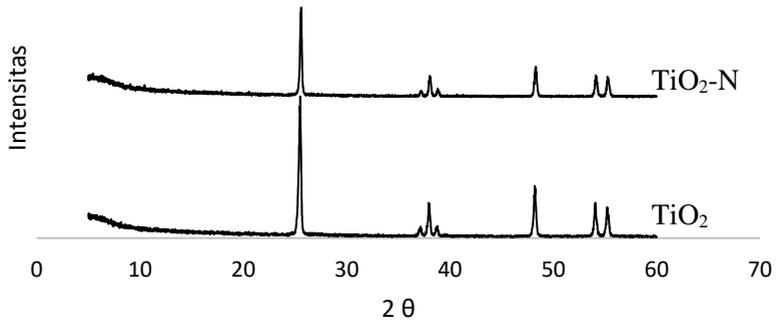
**Tabel 4.1** Perbandingan nilai  $2\theta$  difraksi XRD pada zeolit alam, zeolit teraktivasi dan database JPCDS Mordenit nomor 49-0924

Zeolit alam		Zeolit teraktivasi		JCPDS mordenit No. 49-0924	
$2\theta$	I (%)	$2\theta$	I (%)	$2\theta$	I (%)
22,4845	35,56	22,3767	39,62	22,382	78,00
25,8001	69,70	25,7483	74,73	25,780	100,00
26,5084	43,62	26,3302	32,90	26,403	48,00
27,8003	44,87	27,6889	47,19	27,743	48,00

Difraktogram XRD pada  $\text{TiO}_2$  dan  $\text{TiO}_2\text{-N}$  menunjukkan puncak yang sama yang menandakan bahwa adanya dopan N tidak merubah struktur kristal yang ada. **Gambar 4.6** menunjukkan adanya dopan N pada  $\text{TiO}_2$  menyebabkan penurunan intensitas pada keseluruhan puncak. Youssef dkk [84] menyebutkan bahwa penurunan puncak mengindikasikan adanya dopan N pada  $\text{TiO}_2$  menyebabkan penurunan keteraturan kisi kristal pada  $\text{TiO}_2$  anatase. Hal tersebut diakibatkan oleh adanya pergantian atom pada struktur yaitu akibat substitusi atom O pada  $\text{TiO}_2$  menjadi atom N. Selain itu, adanya substitusi pergantian atom oksigen menyebabkan pergeseran nilai  $2\theta$  akibat perubahan kisi dan komposisi dari struktur anatase. Senthilnathan dan Philip [79] menambahkan bahwa penambahan dopan N akan menyebabkan perubahan keteraturan kisi namun tanpa mengubah struktur kristal yang ada.

Fasa kristal anatase ditunjukkan berdasarkan data *Crystallography Open Database* nomor 96-900-8214 dan menunjukkan presentase dari kristal anatase sebesar 88,5%, sedangkan setelah penambahan dopan N pada  $\text{TiO}_2$  menunjukkan persentase sebesar 61,8%. Penurunan presentase fasa kristal anatase ini disebabkan oleh adanya perubahan kisi kristal pada anatase akibat substitusi atom oksigen oleh nitrogen. Substitusi atom nitrogen menyebabkan keteraturan kristal menurun, sehingga persentase

anatase juga menurun. Kristalinitas yang turun dari fasa anatase ini akan mempengaruhi aktivitas fotokatalitik dari fotokatalis.



**Gambar 4.6** Difraktogram XRD  $\text{TiO}_2$  dan  $\text{TiO}_2\text{-N}$

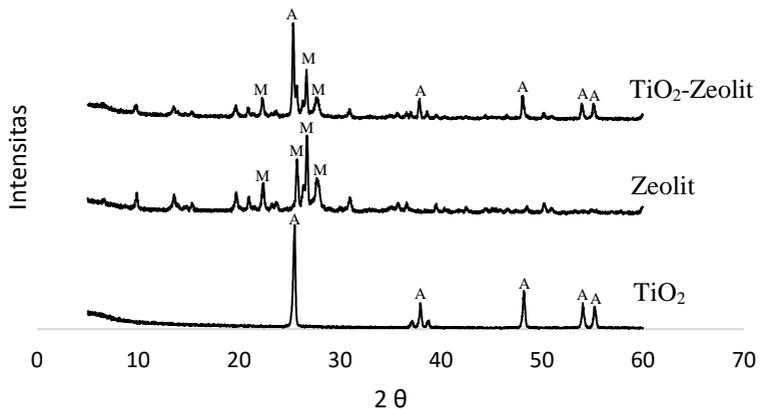
Penambahan dopan N menyebabkan pergeseran ke arah nilai  $2\theta$  yang lebih besar. Pola difraksi  $\text{TiO}_2$  dan  $\text{TiO}_2\text{-N}$  dilakukan perbandingan dengan menggunakan data JPCDS nomor 21-1272 menunjukkan kemiripan sifat yang menunjukkan bahwa kristal  $\text{TiO}_2$  yang ada merupakan anatase. Perbandingan  $2\theta$  dengan database JPCDS dapat dilihat pada **Tabel 4.2**.

**Tabel 4.2** Perbandingan nilai  $2\theta$  difraksi XRD pada  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{-N}$  dan database JPCDS Anatase nomor 21-1272

$\text{TiO}_2$		$\text{TiO}_2\text{-N}$		JPCDS Anatase No. 21-1272	
$2\theta$	I (%)	$2\theta$	I (%)	$2\theta$	I (%)
25,5211	100,00	25,5761	100,00	25,3019	100,00
37,9558	26,43	38,0403	23,08	38,6084	10,00
48,2219	35,52	48,2936	33,95	48,0912	35,00
54,0373	21,63	54,1390	23,59	53,9381	20,00
55,2101	23,80	55,2733	20,82	55,1098	20,00

Pola profil difraktogram  $\text{TiO}_2$ , zeolit teraktivasi dan  $\text{TiO}_2\text{-zeolit}$  ditunjukkan pada **Gambar 4.7**. Difraktogram  $\text{TiO}_2\text{-Zeolit}$  menunjukkan penggabungan puncak antara  $\text{TiO}_2$  dan zeolit. Hal

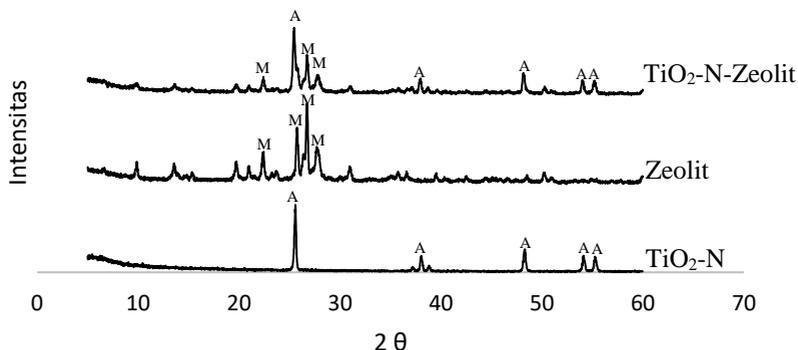
tersebut menunjukkan bahwa  $\text{TiO}_2$  telah berhasil terimpregnasi pada zeolit. Intensitas pada  $\text{TiO}_2$ -zeolit mengalami penurunan jika dibandingkan dengan puncak asli dari  $\text{TiO}_2$  dan zeolit yang menunjukkan bahwa impregnasi  $\text{TiO}_2$  pada zeolit mengakibatkan perubahan kisi dari masing-masing kristal. Perbandingan puncak difraktogram dapat dilihat pada **Tabel 4.3** yang menunjukkan adanya pergeseran nilai  $2\theta$ . Berdasarkan *software Match!* yang digunakan menunjukkan adanya penurunan presentase anatase yaitu menjadi 49,3%, sedangkan mordenit menjadi 32,7%.



**Gambar 4.7** Difraktogram XRD  $\text{TiO}_2$ -Zeolit (A: Anatase, M: Mordenit)

**Tabel 4.3** Perbandingan nilai  $2\theta$  pada  $\text{TiO}_2$ , zeolit dan  $\text{TiO}_2$ -zeolit

$\text{TiO}_2$	Zeolit	$\text{TiO}_2$ -Zeolit	Fasa
-	22,3767	22,3236	Mordenit
25,5211	-	25,3518	Anatase
-	25,7483	25,7554	Mordenit
-	26,3302	26,3469	Mordenit
-	27,6889	27,6745	Mordenit
37,9558	-	37,8980	Anatase
48,2219	-	48,0339	Anatase
54,0373	-	53,9146	Anatase
55,2101	-	55,0898	Anatase



**Gambar 4.8** Difraktogram XRD TiO<sub>2</sub>-N-Zeolit (A: Anatase, M: Mordenit)

**Tabel 4.4** Perbandingan nilai 2θ pada TiO<sub>2</sub>-N, zeolit dan TiO<sub>2</sub>-N-zeolit

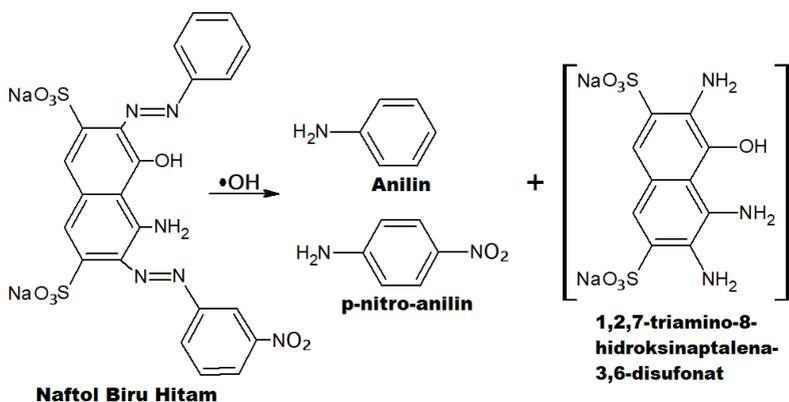
TiO <sub>2</sub> -N	Zeolit	TiO <sub>2</sub> -N-Zeolit	Fasa
-	22,3767	22,4401	Mordenit
25,5761	-	25,4723	Anatase
-	25,7483	25,8404	Mordenit
-	26,3302	-	-
-	27,6889	27,7421	Mordenit
38,0403	-	37,9856	Anatase
48,2936	-	48,1680	Anatase
54,1390	-	53,9886	Anatase
55,2733	-	55,1857	Anatase

Pola profil difraktogram dari TiO<sub>2</sub>-N, zeolit teraktivasi dan TiO<sub>2</sub>-N-zeolit ditunjukkan pada **Gambar 4.8**. Difraktogram TiO<sub>2</sub>-N-Zeolit menunjukkan profil yang sama dengan TiO<sub>2</sub>-zeolit yaitu menunjukkan penggabungan puncak antara TiO<sub>2</sub>-N dan zeolit. Hal tersebut mengindikasikan bahwa TiO<sub>2</sub>-N telah berhasil terimpregnasi pada zeolit. Intensitas pada TiO<sub>2</sub>-N-zeolit mengalami penurunan jika dibandingkan dengan puncak asli dari TiO<sub>2</sub>-N dan zeolit yang menunjukkan bahwa impregnasi TiO<sub>2</sub>-N pada zeolit mengakibatkan perubahan kisi dari masing-masing kristal. Perbandingan puncak

difraktogram dapat dilihat pada **Tabel 4.4** yang menunjukkan adanya pergeseran nilai  $2\theta$ . Berdasarkan *software Match!* yang digunakan menunjukkan penurunan persentase anatase yaitu menjadi 16,6%, sedangkan mordenit memiliki nilai sebesar 30,9%.

#### 4.6 Degradasi Limbah Batik

Uji fotodegradasi pada limbah batik dilakukan dengan menggunakan limbah batik dari rumah produksi Batik Blimbing Malang. Limbah batik yang diperoleh sebelumnya dilakukan penyaringan untuk memisahkan lilin atau malam yang terdapat dalam limbah batik, kemudian limbah batik dengan menggunakan fotokatalis dilakukan penyinaran selama 5 jam baik pada sinar matahari maupun UV. Pewarna yang digunakan pada pembuatan batik oleh rumah produksi Batik Blimbing Malang merupakan zat pewarna naftol.



**Gambar 4.9** Usulan reaksi degradasi naftol biru hitam merujuk reaksi usulan oleh Troupis dkk [42].

Pewarna naftol merupakan jenis pewarna kain yang terbuat dari bahan kimia dan digunakan pada campuran garam batik [85]. Pewarna naftol pada limbah batik memiliki warna biru kehitaman. Naftol dengan warna biru kehitaman memiliki struktur yang kompleks. Troupis dkk [42] mengusulkan reaksi degradasi naftol biru hitam yang dapat dilihat pada **Gambar 2.1**. Usulan reaksi degradasi zat warna naftol biru hitam yang mengacu pada persamaan 2.1-2.8 dan usulan reaksi oleh Troupis dkk [42] ditunjukkan pada **Gambar 4.9**.

Naftol biru hitam terdegradasi pada gugus N=N menghasilkan produk anilin, p-nitro-anilin dan 1,2,7-triamino-8-hidroksinaptalena-3,6-disulfonat. Produk yang dihasilkan masih bersifat kurang ramah lingkungan. Anilin jika terjadi kontak dengan kulit akan menyebabkan iritasi, sedangkan pada beberapa mamalia dan bakteri, anilin bersifat mutagen dan karsinogenik [42]. Anilin masih bersifat kurang ramah lingkungan dan dapat dilakukan degradasi lagi. Penelitian oleh Brillas dan Casado [86] melakukan degradasi anilin dengan menggunakan metode elektro-fenton mampu mendegradasi anilin sebesar 95%. Degradasi anilin akan menghasilkan senyawa yang lebih sederhana yaitu karbondioksida dan amonium dengan reaksi yang diusulkan oleh Brillas dan Casado [86] yang dapat dilihat pada persamaan 4.1. Hal tersebut menunjukkan bahwa untuk mendegradasi zat warna naftol menjadi senyawa yang lebih sederhana perlu dilakukan degradasi lebih lanjut.



Tingkat degradasi dihitung menggunakan penurunan nilai COD. Analisa COD dilakukan pada limbah batik sebelum dan setelah degradasi sehingga diketahui selisih nilai COD dan diketahui persen degradasinya dari nilai COD awal. Analisa COD dipilih karena kandungan pada limbah batik tidak spesifik karena memiliki banyak kandungan senyawa, sehingga persen degradasi dinilai dari penurunan banyaknya zat organik yang teroksidasi pada limbah.

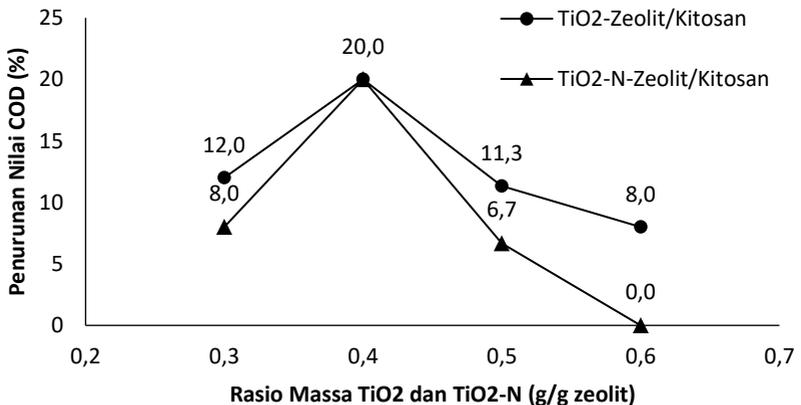
Limbah batik diencerkan dengan faktor pengenceran 10 kali kemudian ditambahkan  $\text{HgSO}_4$  dan ditambah  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat yang berfungsi sebagai katalis.  $\text{HgSO}_4$  berfungsi untuk menghilangkan ion  $\text{Cl}^-$  karena pada kebanyakan limbah banyak mengandung ion klorida. Penambahan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  akan menimbulkan reaksi eksoterm dan menyebabkan panas pada larutan sehingga larutan perlu didinginkan. Setelah dingin, larutan ditambah  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  yang berfungsi sebagai agen pengoksidasi limbah batik. Erlenmeyer yang berisi larutan campuran dirangkai dalam alat refluks dan air kondensor dialirkan sebagai pendingin. Larutan ditambahkan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat melalui kondensor. Larutan direfluks selama 1 jam pada temperatur  $265^\circ\text{C}$ . Larutan kemudian ditambahkan 5 tetes indikator ferroin dan dititrasi dengan amonium besi sulfat (FAS) hingga terjadi perubahan warna menjadi kemerahan yang menunjukkan titik akhir titrasi telah tercapai. FAS

akan bereaksi dengan ion dikromat yang tersisa atau tidak bereaksi dengan limbah batik sehingga dapat diketahui nilai COD-nya.

#### 4.6.1 Pengaruh Rasio $\text{TiO}_2$ dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ dalam Zeolit/Kitosan

Uji pengaruh rasio pengembunan  $\text{TiO}_2$  dan  $\text{TiO}_2\text{-N}$  pada zeolit dilakukan untuk mengetahui rasio optimum dalam mendegradasi limbah batik. Uji pengaruh rasio  $\text{TiO}_2$ -zeolit/kitosan dan  $\text{TiO}_2\text{-N}$ -zeolit/kitosan dilakukan dengan menggunakan sinar matahari dan sinar UV. Rasio yang digunakan  $\text{TiO}_2$  maupun  $\text{TiO}_2\text{-N}$  yaitu 0,3; 0,4; 0,5 dan 0,6 g/g zeolit.

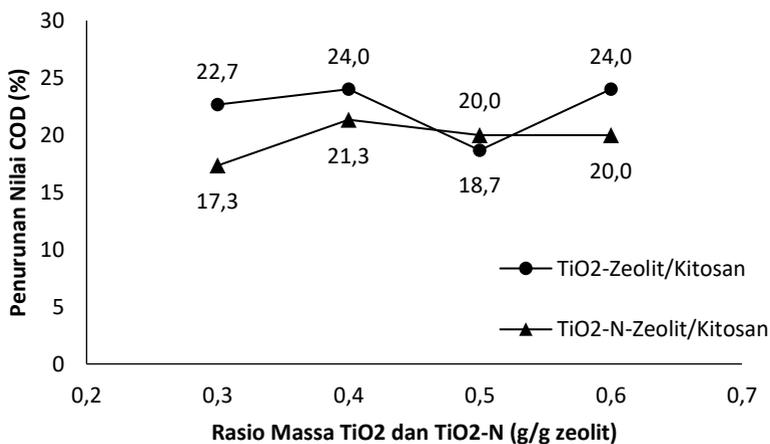
Penyinaran dilakukan dengan menggunakan sinar matahari selama 5 jam, dimulai pada pukul 09.30-14.30 WIB. Grafik penurunan nilai COD limbah batik menggunakan sinar matahari dapat dilihat pada **Gambar 4.10**. Persen degradasi optimum pada sinar matahari menunjukkan rasio massa  $\text{TiO}_2$  dan  $\text{TiO}_2\text{-N}$  yaitu 0,4 g/g zeolit dengan persen degradasi sebesar 20%. Kemampuan degradasi  $\text{TiO}_2$ /zeolit-kitosan dan  $\text{TiO}_2\text{-N}$ -zeolit/kitosan memiliki kemampuan degradasi yang sama, sehingga dopan N pada  $\text{TiO}_2$  tidak berpengaruh terhadap kemampuan fotokatalis. Penambahan dopan N diharapkan mampu meningkatkan kemampuan fotokatalis pada penyinaran dengan sinar matahari, namun dari hasil penelitian diperoleh menunjukkan hasil nilai penurunan nilai COD yang sama.



**Gambar 4.10** Degradasi limbah batik dengan bantuan sinar matahari

Rasio di bawah optimum yaitu 0,3 g/g zeolit kurang mendegradasi karena pada rasio tersebut  $\text{TiO}_2$  dan  $\text{TiO}_2\text{-N}$  jumlahnya sedikit sehingga sisi aktif  $\text{TiO}_2$  berkurang. Untuk rasio yang lebih dari optimum yaitu 0,5 dan 0,6 g/g zeolit tidak mengalami peningkatan meski jumlah fotokatalis meningkat dikarenakan penambahan yang banyak akan menyebabkan pori pada zeolit tertutupi. Eddy dkk [22] menyebutkan penambahan berlebih  $\text{TiO}_2$  akan menyebabkan akumulasi pada permukaan padatan pada mulut pori zeolit, akibatnya luas permukaan spesifik suatu padatan akan menurun dan situs aktif pada permukaan padatan semakin sedikit. Menurunnya situs aktif pada fotokatalis akan menyebabkan OH radikal yang dihasilkan menurun sehingga degradasi menjadi kurang maksimal.

Penyinaran dengan menggunakan sinar UV dilakukan di dalam reaktor UV selama 5 jam. Grafik penurunan nilai COD limbah batik pada sinar UV ditunjukkan pada **Gambar 4.11**. Persen degradasi optimum terjadi pada rasio massa  $\text{TiO}_2$  dan  $\text{TiO}_2\text{-N}$  sebesar 0,4 g/g zeolit. Persen degradasi optimum pada  $\text{TiO}_2\text{-zeolit/kitosan}$  mempunyai nilai sebesar 24%, sedangkan pada  $\text{TiO}_2\text{-N-zeolit/kitosan}$  mempunyai persen degradasi optimum sebesar 21,3%. Fotokatalis  $\text{TiO}_2\text{-zeolit/kitosan}$  memiliki persen degradasi yang lebih besar daripada  $\text{TiO}_2\text{-N-zeolit/kitosan}$ , hal tersebut menunjukkan bahwa  $\text{TiO}_2$  bekerja efektif di bawah sinar UV, sedangkan penambahan dopan N menurunkan kemampuan degradasi  $\text{TiO}_2$  pada sinar UV.



**Gambar 4.11** Degradasi limbah batik dengan bantuan sinar UV

Penyinaran dengan sinar UV menunjukkan pola yang sama dengan sinar matahari, penambahan  $\text{TiO}_2$  dan  $\text{TiO}_2\text{-N}$  di bawah kondisi optimum yaitu sebesar 0,3 g/g zeolit kurang mendegradasi karena jumlahnya yang sedikit sehingga sisi aktif  $\text{TiO}_2$  berkurang, sedangkan rasio lebih dari optimum akan menyebabkan akumulasi pada pori-pori zeolit dan terjadi penggumpalan yang akan menutupi pori zeolit.

Rasio optimum dalam mendegradasi limbah batik baik pada sinar matahari maupun UV, baik pada  $\text{TiO}_2$  maupun  $\text{TiO}_2\text{-N}$  memiliki nilai optimum pada penambahan yang sama yaitu 0,4 g/g zeolit. Hal tersebut sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Eddy dkk [22] yang melakukan penelitian pada variasi rasio fotokatalis  $\text{TiO}_2$ /zeolit 0,5, 1, 2, 5, 10, 20 dan 50% (b/b), diperoleh hasil konsentrasi 10% menunjukkan konsentrasi terbaik untuk menurunkan kadar logam Fe dan logam Cr. Hal tersebut dikarenakan, pada penambahan  $\text{TiO}_2$  yang sedikit,  $\text{TiO}_2$  belum tersebar merata, namun ketika terlalu banyak akan terjadi akumulasi pada permukaan padatan sehingga akan menutupi pori dan menyebabkan luas permukaan spesifik menurun.

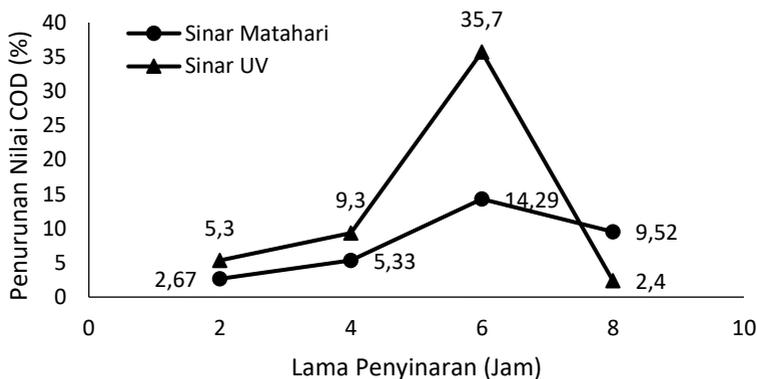
Penelitian oleh Damayanti dkk [19] yang membandingkan konsentrasi  $\text{TiO}_2$  dalam zeolit terhadap degradasi metilen biru dengan menggunakan 5; 10; 12,5; 15; 20; 25 mmol dalam 1 g zeolit yang menunjukkan hasil optimal pada penambahan 10 mmol  $\text{TiO}_2$  dalam 1 g zeolit. Damayanti dkk [19] menyebutkan bahwa penambahan konsentrasi dari 5 mmol/g zeolit hingga 10 mmol/g zeolit akan meningkatkan sisi aktif fotokatalis. Namun, ketika terjadi penambahan berlebih akan terjadi penggumpalan  $\text{TiO}_2$  pada zeolit yang akan menurunkan sisi aktif fotokatalis.

#### **4.6.2 Pengaruh Lama Penyinaran**

Pengaruh lama penyinaran dilakukan untuk mengetahui lama penyinaran yang optimum dalam mendegradasi limbah dengan menggunakan fotokatalis dengan rasio yang optimum. Lama penyinaran yang digunakan yaitu selama 2, 4, 6 dan 8 jam pada sinar matahari maupun sinar UV pada fotokatalis  $\text{TiO}_2$ -zeolit/kitosan. Persen degradasi optimum  $\text{TiO}_2$ -zeolit/kitosan berada pada lama penyinaran 6 jam baik pada sinar matahari maupun sinar UV. Grafik

penurunan nilai COD berdasarkan lama penyinaran dapat dilihat pada **Gambar 4.12**.

Penyinaran dengan menggunakan sinar matahari pada TiO<sub>2</sub>-zeolit/kitosan menunjukkan lama penyinaran optimum selama 6 jam yaitu sebesar 14,3%. Hal tersebut menunjukkan semakin lama waktu penyinaran akan menghasilkan OH radikal lebih banyak yang akan berinteraksi dengan limbah, namun setelah mencapai waktu optimum dan penyinaran yang lebih lama tidak terjadi kenaikan persen degradasi karena aktivitas fotokatalis sudah mencapai maksimal dan tidak mampu mendegradasi lebih banyak lagi.



**Gambar 4.12** Pengaruh lama penyinaran terhadap penurunan nilai COD menggunakan fotokatalis TiO<sub>2</sub>-zeolit/kitosan

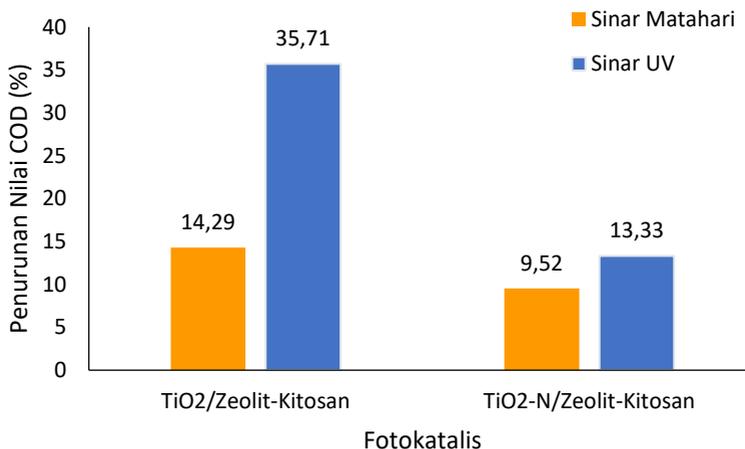
Penyinaran dengan sinar UV menunjukkan lama penyinaran optimum TiO<sub>2</sub>-zeolit/kitosan pada lama penyinaran selama 6 jam dengan persen degradasi sebesar 35,7%. Hasil penyinaran dengan sinar UV menunjukkan bahwa TiO<sub>2</sub>-zeolit/kitosan mendegradasi lebih baik pada sinar UV daripada sinar matahari.

Aprilita dkk [87] menyebutkan bahwa lama penyinaran dengan sinar UV dalam proses fotodegradasi menggambarkan lama interaksi antara fotokatalis TiO<sub>2</sub> dengan sinar UV (hv) dan interaksi OH radikal dengan limbah. Semakin lama waktu penyinaran akan menyebabkan semakin banyaknya energi foton yang diserap oleh fotokatalis, sehingga spesie h<sub>ν</sub><sup>+</sup> atau OH radikal yang terbentuk pada permukaan fotokatalis semakin banyak dan interaksi fotokatalis

dengan limbah semakin lama akan semakin meningkatkan efektivitas fotodegradasi limbah. Setelah waktu penyinaran yang lebih lama tidak terjadi lagi kenaikan efektivitas fotodegradasi limbah karena aktivitas fotokatalis sudah mencapai maksimal sehingga tidak mampu mendegradasi limbah lebih banyak lagi.

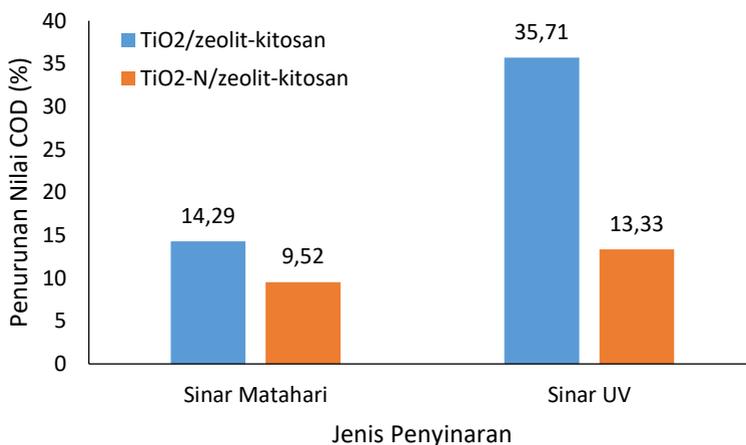
#### 4.6.3 Pengaruh Sumber Sinar dan Dopan N

Perbandingan kemampuan fotokatalis berdasarkan pengaruh jenis sinar yaitu matahari dan UV dilakukan dengan menggunakan persen degradasi optimum dari fotokatalis  $\text{TiO}_2$ -zeolit/kitosan dan  $\text{TiO}_2$ -N-zeolit/kitosan pada lama penyinaran optimum. Grafik perbandingan matahari dan UV dapat dilihat pada **Gambar 4.13**. Penurunan nilai COD pada sinar UV memiliki persentase degradasi lebih tinggi daripada sinar matahari baik pada fotokatalis  $\text{TiO}_2$ -zeolit/kitosan maupun pada  $\text{TiO}_2$ -N-zeolit/kitosan. Penyinaran dengan menggunakan sinar UV menghasilkan degradasi lebih baik dikarenakan memiliki penyinaran lebih terkontrol, sedangkan pada sinar matahari penyinaran banyak dipengaruhi oleh variabel bebas seperti cuaca, awan, perubahan sudut sinar matahari ke bumi, kelembaban udara dan temperatur.



**Gambar 4.13** Grafik perbandingan sinar matahari dan sinar UV

Riyani dkk [88] membandingkan pengaruh sinar terhadap kemampuan fotokatalis dalam mendegradasi limbah tekstil dengan menggunakan fotokatalis  $\text{TiO}_2$  yang dimodifikasi dengan arang aktif jerami padi (AAJP) menunjukkan AAJP/ $\text{TiO}_2$  lebih efektif pada sinar UV untuk mereduksi ion logam berat. Riyani dkk [88] menyebutkan bahwa zat warna yang terdapat pada limbah tekstil dapat berperan sebagai *sensitizer* sinar tampak sehingga tidak meningkatkan aktivitas fotoreduksi karena elektron yang mengenai zat warna ke permukaan tidak digunakan untuk mereduksi ion logam berat. Elektron yang digunakan untuk mereduksi hanya berasal dari eksitasi elektron  $\text{TiO}_2$  yang dihasilkan dari pita valensi ke pita konduksi menggunakan sinar UV, sedangkan intensitas sinar UV pada matahari sangat kecil akibatnya aktivitas fotoreduksi juga lebih kecil pada sinar matahari dibanding sinar UV. Selain itu, pada penelitian yang telah dilakukan penyinaran dengan sinar matahari yang memiliki temperatur tinggi menyebabkan sebagian dari pelarut limbah batik menguap sehingga menyebabkan larutan menjadi semakin pekat. Limbah batik setelah dilakukan penyinaran dengan sinar matahari yang panas menyebabkan volume jauh berkurang dan menjadi kental. Akibatnya konsentrasi meningkat dan degradasi kurang maksimal.



**Gambar 4.14** Grafik perbandingan pengaruh dopan N

Grafik pengaruh dopan N ditunjukkan pada **Gambar 4.14**. Berdasarkan grafik diketahui bahwa penambahan dopan N pada

fotokatalis menyebabkan persentase penurunan nilai COD turun atau kecil. Hal tersebut menunjukkan ketidaksesuaian dengan teori yang digunakan yaitu penambahan dopan N akan menurunkan nilai band gap pada  $\text{TiO}_2$  dan akan bekerja optimal pada sinar matahari [16]. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan menunjukkan penambahan dopan N tidak meningkatkan kemampuan degradasi dan menyebabkan kemampuan degradasi terhadap limbah menurun.

Penurunan kemampuan fotokatalis akibat penambahan dopan N dapat diakibatkan oleh adanya dopan N menyebabkan penurunan luas permukaan sehingga situs aktif dari fotokatalis ikut menurun dan menyebabkan penurunan kemampuan degradasi pada limbah batik. Selain itu, adanya dopan N yang menurunkan celah pita akan menyebabkan rekombinasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi menjadi cepat sehingga hole positif pada pita valensi akan cepat bersesuaian, akibatnya interaksi dengan limbah akan terjadi hanya dalam waktu singkat yang menyebabkan terbentuknya OH radikal yang berfungsi untuk mendegradasi limbah akan semakin sedikit.

Hastuti [89] menyebutkan bahwa puncak XRD dengan intensitas yang tinggi menunjukkan kristalinitas yang tinggi yang akan mempengaruhi proses difusi elektron. Hastuti [89] juga menambahkan besarnya fasa anatase juga mempengaruhi aktivitas fotokatalitik, karena anatase memiliki aktivitas fotokatalitik yang tinggi. Hasil karakterisasi XRD  $\text{TiO}_2\text{-N}$  yang dapat dilihat pada **Gambar 4.6** menunjukkan adanya penurunan intensitas dari difraktogram puncak  $\text{TiO}_2$  anatase, sehingga menyebabkan kerja dari fotokatalis setelah penambahan dopan-N menjadi turun (poin 4.5). Selain itu, analisis fasa anatase dengan menggunakan *software Match!* menunjukkan penurunan fasa anatase sehingga aktivitas fotokatalitik dari  $\text{TiO}_2\text{-N}$  menjadi turun.

Fotodegradasi limbah batik yang paling optimum yaitu menggunakan fotokatalis  $\text{TiO}_2$ /zeolit-kitosan menggunakan sinar UV selama 6 jam yang mampu menghasilkan penurunan COD hingga 35,71%. Sedangkan, pada  $\text{TiO}_2\text{-N}$ /zeolit-kitosan memiliki degradasi optimum sebesar 21,3% dengan penyinaran menggunakan sinar UV selama 5 jam. Penelitian Wardhani dkk [23] melakukan penelitian menggunakan  $\text{TiO}_2\text{-N}$ /zeolit-kitosan untuk mendegradasi metilen biru diperoleh hasil mampu mendegradasi dengan baik pada sinar matahari yaitu sebesar 58% yang dibandingkan dengan fotokatalis pada kondisi

gelap dan penyinaran sinar UV. Hal tersebut tidak sesuai dengan hasil penelitian yang dilakukan karena baik pada sinar matahari maupun UV penambahan dopan N pada  $\text{TiO}_2$  menyebabkan penurunan kemampuan degradasi.

Damayanti dkk [19] menggunakan fotokatalis  $\text{TiO}_2$ /zeolit untuk mendegradasi metilen biru menunjukkan fotokatalis dapat mendegradasi hingga 80,23% pada sinar UV dengan lama penyinaran selama 50 menit. Lestari dkk [90] melakukan degradasi metilen biru menggunakan fotokatalis  $\text{TiO}_2$ -N/zeolit pada sinar UV selama 50 menit menunjukkan  $\text{TiO}_2$ -N/zeolit mampu mendegradasi sebesar 68,22%, namun pada sinar matahari mengalami peningkatan menjadi 87,12%. Lestari dkk [90] juga membandingkan lama penyinaran untuk mendegradasi metilen biru yang menunjukkan fotokatalis  $\text{TiO}_2$ -N/zeolit mampu mendegradasi sebesar 79,29% dengan lama penyinaran selama 120 menit. Hal tersebut menunjukkan penambahan dopan N pada fotokatalis menyebabkan menurunnya kemampuan degradasi pada sinar UV yang ditunjukkan oleh Damayanti dkk [19] dan Lestari dkk [90] dengan lama penyinaran 50 menit dengan konsentrasi metilen biru 20 mg/L.

Degradasi optimum berdasarkan penelitian yang dilakukan menunjukkan nilai 24,0% pada fotokatalis  $\text{TiO}_2$ -zeolit/kitosan dan 23,1%  $\text{TiO}_2$ -N-zeolit/kitosan dengan lama penyinaran selama 5 jam. Hal tersebut menunjukkan adanya dopan N akan menurunkan aktivitas fotokatalitik pada sinar UV. Wardhani dkk [23] menggunakan fotokatalis  $\text{TiO}_2$ -N/zeolit-kitosan pada sinar matahari selama 5 jam mampu mendegradasi metilen biru 30 mg/L sebesar 55,08%. Kemampuan degradasi yang lebih kecil daripada penelitian sebelumnya yang telah dilakukan karena limbah batik yang digunakan berasal dari limbah langsung, sehingga lebih pekat. Akibatnya kemampuan OH radikal untuk mendegradasi limbah lebih sulit karena konsentrasi lebih besar.

Penurunan kemampuan degradasi juga bisa diakibatkan adanya penambahan kitosan yang menyebabkan sebagian situs aktif terhalang kitosan. Interaksi situs aktif dengan limbah yang terdapat pada bagian dalam diperlukan waktu karena limbah harus melewati celah-celah dari ikatan silang. Selain itu, dapat juga dipengaruhi oleh rasio  $\text{TiO}_2$  sebagai fotokatalis terhadap pengemban zeolit-kitosan semakin kecil. Rizkiya [91] menyebutkan kemampuan degradasi

TiO<sub>2</sub>/kitosan lebih tinggi dibanding TiO<sub>2</sub>-N/zeolit-kitosan karena jumlah TiO<sub>2</sub> pada TiO<sub>2</sub>-N/kitosan lebih banyak dibandingkan dengan TiO<sub>2</sub>-N/zeolit-kitosan, sehingga kemampuan fotokatalitiknya lebih besar.

Rendahnya nilai degradasi juga dipengaruhi oleh kuat ikatan dan besarnya senyawa naftol biru hitam. Molekul yang dihasilkan setelah degradasi yang diusulkan dan berdasarkan Troupis dkk [42] pada **Gambar 4.9** menunjukkan masih besarnya molekul yang dihasilkan. Sehingga untuk benar-benar menguraikan senyawa tersebut masih diperlukan proses degradasi lebih lanjut. Masih besarnya molekul yang dihasilkan tersebut menyebabkan penurunan nilai COD hanya kecil karena setelah didegradasi masih memiliki kandungan senyawa organik yang tinggi.