

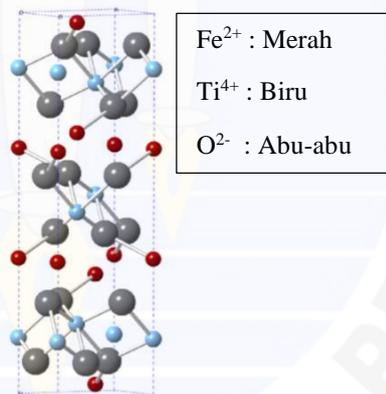
BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Ilmenit

Ilmenit (FeTiO_3) merupakan mineral titanium-besi oksida yang berwarna hitam atau abu abu (pasir atau batu hitam) dan struktur kristal heksagonal. Sifat-sifat dari ilmenit diantaranya adalah bersifat paramagnetik, mudah hancur, dan tidak tembus cahaya (Chatterjee, 2007).

Dalam pengolahan biji timah di Bangka hasil produk sampingnya berupa ilmenit dan mineral yang terkandung pada ilmenit Bangka lebih kompleks jika dibandingkan dengan ilmenit Australia (Wahyuningsih dkk., 2014). Kegunaan ilmenit yang paling berpotensi sebagai fotokatalis adalah TiO_2 (Titanium Dioksida). TiO_2 yang terkandung dalam ilmenit alam sebesar 33% - 65% (Graha, 1987). Komposisi kimia ilmenit mengandung Ti (31,57%); Fe (36,80); dan O (31,63%). Gambar ilmenit dapat dilihat pada Gambar 2.1.



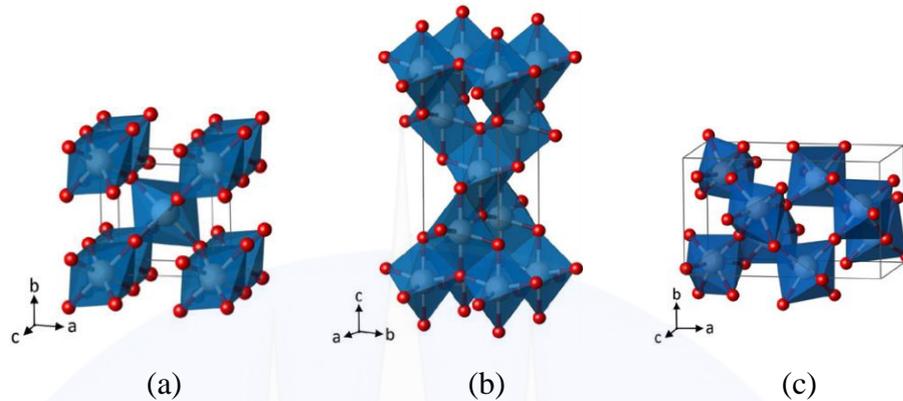
Gambar 2.1 Struktur Ilmenit (Parirenyatwa dkk., 2015)

2.2. Titanium Dioksida (TiO_2)

Senyawa TiO_2 adalah suatu material padatan semikonduktor yang memiliki celah energi yang lebar, sifat listrik yang baik (Ichzan dkk., 2015), tidak beracun, tidak berbau, memiliki aktivitas fotokatalis yang baik dan fotosensitif. Berdasarkan strukturnya kristal TiO_2 terbagi menjadi tiga jenis (Fujishima dkk., 1999) yaitu :

1. Rutil, akan stabil pada suhu tinggi, memiliki struktur kristal tetragonal, dan terdapat pada batuan beku.

2. Anatase, akan stabil pada suhu rendah dan memiliki struktur kristal tetragonal.
3. Brookit, memiliki struktur kristal ortorombik, dan biasanya hanya terdapat pada mineral.



Gambar 2.2 Struktur kristal TiO_2 Fase (a) Rutil; (b) Anatase; (c) Brookit (Landmann dkk., 2012).

Menurut Mital dkk. (2011), dapat dilihat perbandingan sifat struktur kristal pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Perbandingan Sifat Struktur Kristal (Mital dkk., 2011)

| Sifat | Rutil | Anatase | Brookit |
|--------------------------------------|------------------------------|------------------------------|---|
| Struktur kristal | Tetragonal | Tetragonal | Ortorombik |
| Konstanta kisi (\AA) | $a = 4,5936$ $c = 2,9587$ | $a = 3,784$ $c = 9,515$ | $a = 9,184$ $b = 5,447$ $c = 5,154$ |
| Massa Jenis (g/cm^3) | 4,13 | 3,79 | 3,99 |
| Volume/Molekul (\AA^3) | 31,2160 | 34,061 | 32,172 |
| Ti-O Panjang Ikatan (\AA) | 1,949 (4) 1,980 (2) | 1,937 (4) 1,965 (2) | 1,87-2,04 |
| O-Ti-O Sudut Ikatan | $81,2^\circ$ $90,0^\circ$ | $77,7^\circ$ $92,6^\circ$ | $77,0^\circ - 105^\circ$ |

Kristal rutil memiliki densitas yang lebih tinggi dibandingkan anatase sehingga struktur kristal rutil lebih padat daripada anatase. Densitas rutil sebesar $4,130 \text{ gr/cm}^3$ dan anatase sebesar $3,79 \text{ gr/cm}^3$ (Mital dkk., 2011). TiO_2 jenis anatase mempunyai energi celah pita $3,2 \text{ eV}$ dan TiO_2 jenis rutil yaitu $3,0 \text{ eV}$. Energi

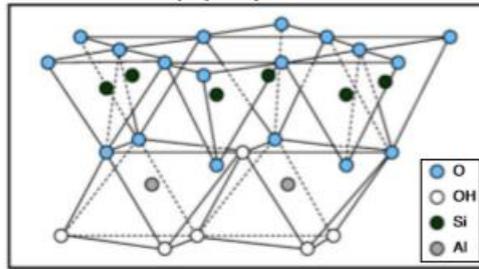
cahaya minimum yang ditunjukkan pada energi celah pita semikonduktor menyebabkan terjadinya kekosongan elektron yang menyebabkan terbentuknya *hole* pada pita valensi karena eksitasi elektron. *Hole* berinteraksi dengan H₂O atau gugus hidroksil (-OH) untuk menghasilkan radikal hidroksil (\cdot OH) untuk pengoksidasi material organik diperlukan radikal hidroksil (Fujishima dkk., 1999). TiO₂ digunakan dalam proses pengolahan air limbah karena:

1. Pada suhu kamar dan tekanan atmosfer, proses fotokatalisis berlangsung pada kondisi normal.
2. TiO₂ dapat diimmobilisasikan pada substrat reaktor yang sesuai
3. Oksidasi substrat menjadi CO berlangsung sempurna
4. Harga TiO₂ dapat diregenerasi

Pemanasan TiO₂ amorf pada suhu 700° dapat mengubah bentuk kristal TiO₂ menjadi TiO₂ anatase (Indrawati dkk., 2014). Pada pemanasan suhu diatas 700°C menyebabkan perubahan kristal menjadi rutil. Pada TiO₂ jenis brookit, sifatnya yang tidak mudah dimurnikan disebabkan kristal jenis brookit paling sulit diamati. Menurut Greenwood dkk. (1997) struktur kristal yang paling stabil dibandingkan yang lainnya yaitu struktur kristal anatase. Ekstraksi TiO₂ dilakukan dengan proses hidrometalurgi, *leaching* adalah salah satu proses pengolahan mineral hidrometalurgi. Menurut dan Oediyani dkk. (2014) *leaching* menggunakan HCl berpotensi dalam mengurangi kadar Fe dan meningkatkan kadar TiO₂.

2.3 Kaolin

Kaolin sering disebut dengan material lempung (tanah liat) berwarna putih atau keabu-abuan (Ismail dkk., 2013) yang terdiri dari beberapa lapisan aluminosilikat terhidrasi. Rumus kimia kaolin yaitu Si₂Al₂O₅(OH)₄ dengan tipe 1:1. Kristalnya berupa lembar-lembar oktahedral alumina yang tertimpa diatas lembar tetrahedral silika (Murray, 2000). Kaolin alam hasil dari bahan pasca tambang ini masih terikat dengan oksida – oksida lain seperti magnesium oksida, kalium oksida, kalsium oksida, dan lain-lain (Ismail dkk., 2013).



Gambar 2.3 Struktur kaolin (Ma dkk., 2009)

Komposisi utama yang terkandung dalam mineral kaolin adalah silika (SiO_2) 48,70% dan alumina (Al_2O_3) 36,73%, serta oksida-oksida logam dalam jumlah kecil (Alkan dkk., 2005).

Menurut Sari dkk. (2016) bahwa kaolin alam diaktivasi secara kimia, fisika dan kimia-fisika. Aktivasi yang paling baik adalah aktivasi kimia yang menggunakan asam kuat (HCl) dan basa kuat (NaOH). Komposisi kaolin alam dengan perlakuan asam adalah kaolinit sedangkan dengan perlakuan basa terdiri atas sodalit dan kuarsa (Nurhadini dkk., 2019). Menurut Sunardi dkk. (2012) bahwa kaolin merupakan material silika alumina yang terbukti efektif sebagai pengemban TiO_2 dalam proses fotokatalis.

2.4 Fotokatalis

Fotokatalis adalah proses kimia yang melibatkan cahaya dan katalis. Cahaya dan katalis dibutuhkan agar dapat melangsungkan suatu transformasi atau reaksi kimia. Induksi transformasi kimia terjadi pada permukaan suatu katalis oleh cahaya ultraviolet (Sopyan, 1998). Eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi disebabkan oleh induksi cahaya ultraviolet, kemudian terjadinya *hole* pada pita valensi yang selanjutnya bereaksi dengan air dan menghasilkan radikal hidroksil (Andayani dan Sumartono, 2007).

Beberapa kelebihan dari metode degradasi fotokatalitik (Ming-Chun dan Chiu-Ping, 2007) antara lain kontaminan organik dapat terdekomposisi dengan cepat, sifat toksik dari logam berat dapat berkurang, bersifat *soft* yaitu dapat dilakukan pada temperatur dan tekanan rendah. Fotokatalis berdasarkan fasanya, reaksi fotokatalisis terbagi menjadi dua, yaitu:

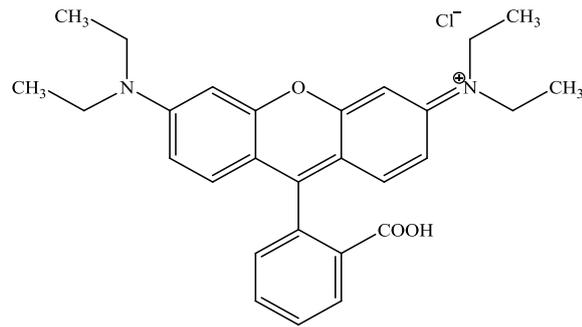
1. Fotokatalis homogen merupakan proses yang terjadi pada satu fasa antara substrat dan katalis dengan bantuan oksidator seperti ozon (O_3) dan hidrogen peroksida (H_2O_2)
2. Fotokatalis heterogen merupakan proses fotokatalisis dua fasa atau lebih yang dilakukan dengan bantuan semikonduktor. Semikonduktor yang dipakai seperti titanium dioksida (TiO_2), seng oksida (ZnO), dan kadmium sulfida (CdS) (Otmer-Kirk, 1994)

2.5 Rhodamin B

Rhodamin B dalam dunia perdagangan dikenal dengan nama Tetraetilrhodamin; rhodamin B klorida C.I basic violet 10: Cl. 45170; D&C Red No 19; (Erlin, 2008). Berat molekul dan titik leleh rhodamin b secara berturut-turut yaitu 479,06 g/mol dan 210-211°C. Rhodamin B ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$) memiliki nama kimia yaitu *N-[9-(2 karboksifenil)-6-(diethylamino)-3H-xanthene-3-ylidene]-N-etiletanaminiumpklorida*. Zat warna ini berwujud padatan kristal hijau atau serbuk ungu kemerahan yang dapat larut dalam air dan berfluorensi kuat (Rohman dan Sumantri, 2007).

Rhodamin B termasuk golongan pewarna *xanthene* basa. Senyawa ini bersifat toksik, reaktif, dan karsinogen karena memiliki gugus klorin, PHA (*poliaromatic hidrocarbon*), dan senyawa alkilasi (CH_3-CH_3) yang bersifat radikal sehingga membentuk ikatan dengan protein, lemak, DNA dalam tubuh, serta residu logam berat yang terbuat dari *metadietilaminufenol* dan ftalik anhidrid (MSDS, 2009; Cahyadi, 2006).

Dalam mencapai kestabilannya, senyawa tersebut radikal yang berusaha membentuk ikatan dengan senyawa-senyawa lain dalam tubuh yang mengakibatkan iritasi kulit, saluran pernapasan, mata, saluran pencernaan, keracunan hingga kanker (Erlin, 2008). Menurut penelitian Sunardi dkk. (2012) degradasi Rhodamin B ke dalam permukaan partikel fotokatalis secara simultan dan disertai proses oksidasi fotokatalitik terhadap rhodamin B melalui proses adsorpsi menggunakan komposit kaolin- TiO_2 . Pada Gambar 2.4 disajikan struktur dari rhodamin B.



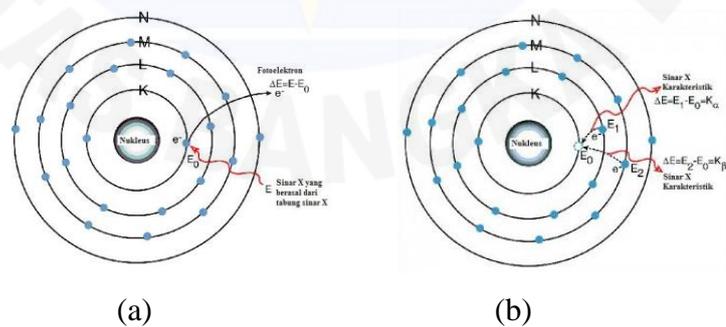
Gambar 2.4 Struktur rhodamin B

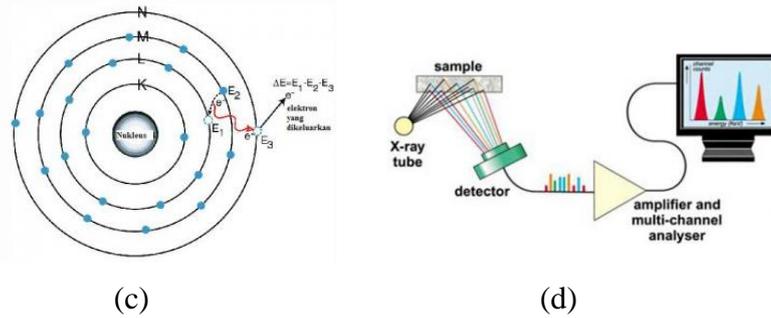
2.6 Karakterisasi

2.6.1 X-Ray Fluorescence (XRF)

X-Ray Fluorescence adalah metode untuk menganalisa suatu unsur dalam bentuk padatan, bubuk ataupun sampel cair. Emisi *fluoresensi* yang dihasilkan sampel saat diradiasi sinar-X, *X-Ray Fluorescence* mengukur panjang gelombang komponen material secara individu (PANalytical, 2009).

XRF digunakan untuk menentukan komposisi unsur dari suatu material, metode ini tidak merusak sampel dan prosesnya cepat. Analisis XRF diakibatkan oleh fotolistrik yang didasarkan pada identifikasi dan pencacahan sinar-X. Terjadinya efek fotolistrik disebabkan adanya elektron dalam atom pada sampel yang dipancarkan sinar berenergi tinggi. XRF tidak hanya dihasilkan dari sinar-X tetapi dapat berasal dari eksitasi primer diantaranya partikel alfa, proton atau elektron yang berenergi tinggi (Jamaluddin, 2016). Prinsip kerja dari XRF didasarkan oleh efek fotolistrik disajikan pada Gambar 2.5.

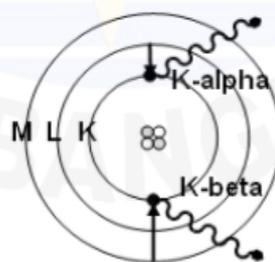




Gambar 2.5 (a) Elektron Tereksitasi (b) Pengisian Kekosongan Elektron (c) Pelepasan Energi (d) Analisis Data (Sumantry, 2002)

X-Ray ditembakkan pada sampel kemudian elektron mengalami eksitasi dari kulit K (kulit paling dalam) dan terjadi kekosongan pada kulit K tersebut (Gambar a). Kekosongan pada kulit K menyebabkan ketidakstabilan pada suatu atom, sehingga diperlukan elektron dari tingkat tinggi (kulit L dan M) yang berpindah mengisi kekosongan tersebut untuk menstabilkannya (Gambar b). Pada proses perpindahan elektron, energi dibebaskan saat perpindahan elektron dari kulit yang memiliki energi yang lebih tinggi ke kulit yang lebih rendah. Setiap material mengeluarkan emisi yang memiliki karakter khusus. Perbedaan energi ikatan antar kulit yang saling berhubungan memberikan karakteristik dari *X-Ray*. *X-Ray Fluorescence* atau XRF adalah *X-Ray* yang dihasilkan dari proses ini (Gambar c).

Pada intensitas yang berbeda, pada saat penyinaran ke material akan menghasilkan puncak ganda karena adanya adanya $K\alpha$ dan $K\beta$. $K\alpha$ dihasilkan dari transisi elektron dari kulit L ke kulit K dan *X-Ray* $K\beta$ dihasilkan dari transisi elektron dari kulit M menuju kulit K yang disajikan pada Gambar 2.6.

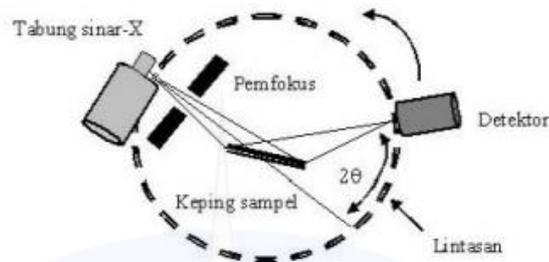


Gambar 2.6 Terbentuknya K-alpha dan K-Beta (Sumantry, 2002)

2.6.2 *X-Ray Diffraction* (XRD)

X-Ray Diffraction merupakan teknik analisa yang digunakan untuk menentukan struktur suatu padatan kristalin (Jamaluddin, 2010). Sampel serbuk

padatan kristalin yang ditempatkan pada plat kaca memiliki ukuran diameter kristal sekitar 10^{-7} - 10^{-4} m. Sinar-X diperoleh dari elektron yang keluar dari filamen panas dalam keadaan vakum pada tegangan tinggi.



Gambar 2.7 Metode difraksi sinar-x (Warren, 1969).

Sinar-X yang ditembakkan ke sampel padatan kristalin, kemudian mendifraksikan sinar ke segala arah yang memenuhi hukum Bragg. Saat mendeteksi berkas sinar-X, detektor bergerak dengan kecepatan sudut konstan. Sampel padatan kristalin memiliki bidang-bidang kisi yang tersusun secara acak dengan berbagai kemungkinan orientasi, begitu pula partikel-partikel kristal yang terdapat didalamnya. Setiap kumpulan bidang kisi memiliki beberapa sudut orientasi tertentu, sehingga difraksi sinar-X memenuhi Hukum Bragg. Prinsip dasar penentuan struktur yaitu menggunakan teknik difraksi sinar-X karakteristik, dimana berlaku Hukum Bragg: (Ariswan, 2013)

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

keterangan =

n : Orde difraksi (1, 2, 3, ...)

d : Jarak kisi

λ : Panjang sinar-X

θ : Sudut difraksi

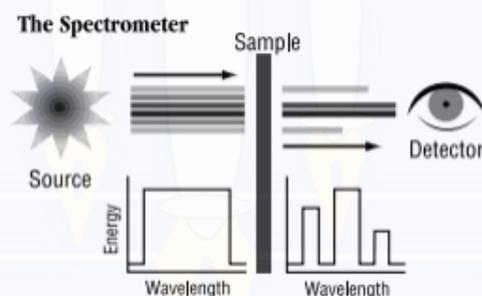
Prinsip kerja XRD berdasarkan persamaan Bragg yaitu jika berkas sinar-X dijatuhkan pada kristal, maka bidang kristal akan menghamburkan sinar-X yang memiliki panjang gelombang yang sama dengan jarak antar kisi. Sinar yang dihamburkan kemudian ditangkap oleh detektor dan diterjemahkan sebagai puncak-puncak difraksi. Bagian yang tidak dihamburkan akan tembus menuju lapisan kedua atom-atom dan dihamburkan sebagian sehingga yang tidak terhambur akan melewati lapisan ketiga hingga seterusnya. Tiap-tiap puncak mewakili satu bidang kristal yang memiliki orientasi tertentu dalam sumbu tiga dimensi. Puncak-

puncak difraksi yang didapatkan kemudian dicocokkan dengan standar difraksi sinar-X untuk semua jenis material (Purbo dkk., 2009).

2.6.3 *Fourier Transform Infrared (FT-IR)*

FTIR merupakan alat yang digunakan untuk menentukan gugus fungsi dari suatu senyawa organik ataupun anorganik. Teknik ini digunakan untuk mendapatkan spektrum dari absorbansi, emisi, dan fotokonduktivitas dari suatu sampel (Hindrayawati, 2010; Mujiyanti dkk., 2010).

Sistem optik laser merupakan sumber radiasi dari FTIR, kemudian diinterferensikan oleh radiasi inframerah agar sinyal yang diterima oleh detektor memiliki kualitas yang baik dan bersifat utuh (Giwangkara, 2006). Prinsip kerja FTIR yaitu radiasi inframerah melewati celah ke sampel, fungsi dari celah tersebut untuk mengontrol jumlah energi yang disampaikan ke sampel. Beberapa ditransmisikan melalui permukaan sampel dan yang lainnya diserap oleh sampel. Selanjutnya, radiasi inframerah lolos ke detektor dan radiasi yang terukur dikirim ke komputer yang ditunjukkan pada Gambar 2.8 (Thermo, 2001).



Gambar 2.8 Skema prinsip kerja FTIR

Kelebihan utama menganalisis menggunakan FTIR yaitu:

- Sumber cahaya dapat digunakan pada semua frekuensi, sehingga analisis dapat dilakukan lebih cepat dibandingkan menggunakan cara *scanning*.
- Komponen pada FTIR lebih sederhana, dapat mengidentifikasi material yang belum diketahui, serta dapat menentukan kualitas dan jumlah komponen sebuah sampel (Hamdila, 2012).

2.6.4 Spektrofotometri

Spektrofotometri UV-Vis adalah teknik analisis spektrofotometri untuk mengukur energi cahaya oleh sistem kimia pada panjang tertentu, dimana panjang gelombang dari sumber radiasi ultraviolet ada di sekitar 200-400 nm dan sinar tampak ada di sekitar 400-750 nm (Day, 2002). Teknik analisis ini digunakan untuk mengukur besarnya energi yang diabsorpsi yang melibatkan energi elektronik cukup besar. Sinar radiasi monokromatis melewati larutan yang mengandung zat yang dapat menyerap sinar radiasi tersebut (Harmita, 2006). Berdasarkan hukum Lambert Beer, konsentrasi dari analit dalam larutan dapat ditentukan dengan mengukur absorban pada panjang gelombang tertentu (Gandjar dan Rohman, 2007).

$$A = a \cdot b \cdot c$$

Keterangan

A = absorban

b = tebal kuvet (cm)

a = absorptivitas molar

c = konsentrasi

Hukum Lambert Beer menyatakan hubungan linearitas antara konsentrasi larutan analit dengan absorban. Menurut Gandjar dan Rohman (2007) dalam hukum Lambert Beer ada beberapa pembatasan yaitu:

- a. Sinar yang digunakan dianggap monokromatis
- b. Penyerapan terjadi dalam suatu volume yang mempunyai penampang yang sama
- c. Senyawa yang menyerap dalam larutan tersebut tidak tergantung terhadap yang lain dalam larutan tersebut
- d. Tidak terjadi fluoresensi atau fosforisensi
- e. Indeks bias tidak tergantung pada konsentrasi larutan

Syarat dari senyawa yang dianalisis menggunakan spektrofotometri adalah yang memiliki gugus kromofor, Gugus kromofor adalah gugus fungsional yang dapat menyerap radiasi elektromagnetik, jika berikatan dengan auksokrom. Hampir semua kromofor mempunyai ikatan rangkap yang berkonjugasi seperti diena (C=C-C=C), dienon (C=C-C=O), benzen dan lain-lain. Ausokrom adalah gugus fungsional yang memiliki elektron bebas, seperti -OH, NH₂, NO₂, -X (Harmita, 2006).

Menurut Yahya (2013) keuntungan dari analisis spektrofotometri adalah mempunyai cara sederhana dalam menetapkan kuantitas zat yang sangat kecil, hasil yang diperoleh cukup besar (angka yang terbaca langsung terdeteksi dan tercetak dalam bentuk angka atau grafik yang sudah diregresikan).

Hal-hal yang perlu diperhatikan dalam analisis spektrofotometri UV-Vis (Gandjar dan Rohman, 2007) adalah

1. Pembentukan molekul yang dapat menyerap sinar UV-Vis

Jika senyawa yang dianalisis tidak menyerap pada daerah tersebut maka perlu dilakukan pembentukan molekul dengan cara direaksikan dengan pereaksi tertentu atau mengubah senyawa tersebut menjadi senyawa lain.

2. Waktu operasional

Mengukur hubungan antara waktu pengukuran dengan absorbansi larutan dengan tujuan untuk mengetahui pengukuran waktu yang stabil.

