

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Preparasi Ilmenit Bangka

Bangka Belitung merupakan salah satu Provinsi di Indonesia yang memiliki sumber ilmenit terbanyak. Ilmenit merupakan hasil samping yang berasal dari proses penambangan dan pengolahan timah.



Gambar 4. 1 Ilmenit Bangka

Berdasarkan **Gambar 4.1** ilmenit Bangka memiliki bentuk fisik pasir berwarna hitam. Hampir 90% jumlah mineral ilmenit yang terkandung dari hasil proses penambangan dan pengolahan hasil samping timah. Ilmenit mempunyai rumus kimia FeTiO_3 dan mempunyai struktur kristal heksagonal, titik leleh $1050\text{ }^\circ\text{C}$ dan densitas 2400 kg/m^2 - 2700 kg/m^2 (Chatterjee 2007).



Gambar 4. 2 *Magnetic Separator*

Berdasarkan **Gambar 4.2** tahap awal pengolahan ilmenit dimulai menggunakan alat *wet magnetic separator*. Alat ini berfungsi untuk memisahkan material ilmenit berdasarkan sifat magnetiknya. Ilmenit Bangka dipisahkan antara komponen magnetik dengan komponen non magnetik. Ketika ilmenit dimasukkan ke dalam *magnetic separator* maka komponen

non magnetik akan lewat bersamaan dengan air sedangkan komponen magnetik akan tertahan pada bola-bola pejal yang ada pada alat *separator* (Setiawan, 2012).

Setelah ilmenit dipisahkan dengan *magnetic separator* tahap selanjutnya yaitu aktivitas mekanik berupa penghalusan menggunakan alat *discmill* dengan ukuran partikel ≤ 200 mesh. Aktivitas mekanik merupakan salah satu cara yang digunakan agar dapat mengkondisikan besi dan titanium dapat terpisah pada saat proses *leaching* berlangsung. Aktivitas mekanik dapat meningkatkan kecepatan pelarutan besi pada proses *leaching*. Ukuran partikel ilmenit dapat mempengaruhi penghilangan unsur besi. Pada ukuran partikel ≤ 200 mesh dapat menghilangkan unsur besi dengan baik, semakin halus partikel ilmenit maka semakin banyak unsur besi yang dapat dihilangkan sehingga meningkatkan aktivitas fotokatalis (Solihin dkk, 2012). Aktivitas mekanik merupakan metode yang paling efektif untuk meningkatkan efektivitas reaksi *leaching* pada ilmenit, hal ini dikarenakan meningkatnya luas permukaan, reaktivitas permukaan yang meningkat dan perubahan struktur kristal (Chen dkk, 2003 dalam Setiawan, 2012).

Pada umumnya unsur-unsur yang terkandung dalam Ilmenit berupa besi (Fe), titanium (Ti), aluminium (Al) dan mineral-mineral lainnya. Komposisi mineral yang terkandung dalam ilmenit Bangka berdasarkan hasil analisis XRF menunjukkan komposisi sebagai berikut :

Tabel 4.1 Komposisi Ilmenit Bangka

No	Senyawa	% Kadar Ilmenit Sebelum <i>Magnetic Separator</i>	% Kadar Ilmenit Sesudah <i>Magnetic Separator</i>
1	TiO ₂	0,329	69,975
2	Fe ₂ O ₃	2,863	47,388
3	SnO ₂	58,969	3,320
4	SiO ₂	1,027	5,067
5	CaO	1,651	2,081
6	Al ₂ O ₃	2,514	1,786

Pada **Tabel 4.1**, data hasil analisis XRF mineral ilmenit sebelum *magnetic separator* menunjukkan mineral *cassiterite* (SnO_2) memiliki komposisi yang paling tinggi, hal ini dikarenakan mineral tersebut lewat selama proses pengolahan dan pencucian pada proses penambangan sebelumnya. Dari analisis XRF dapat dilihat bahwa pemisahan magnetik dapat menaikkan kadar senyawa titanium dioksida (TiO_2) mencapai 69,975, hematit (Fe_2O_3) mencapai 47,388, silikon dioksida (SiO_2) mencapai 5,067, kalsium oksida (CaO) mencapai 2,081 dan menurunkan kadar *cassiterite* (SnO_2) hingga 3,320 dan aluminium oksida (Al_2O_3) hingga 1,786.

Kandungan mineral titanium dioksida (TiO_2) 69,975% dan hematit (Fe_2O_3) 47,388% merupakan senyawa penyusun dominan pada ilmenit Bangka karena memiliki kadar paling tinggi diantara mineral-mineral lainnya. Menurut Wahyuningsih dkk (2013) ilmenit Bangka mengandung dua mineral utama yaitu titanium dioksida (TiO_2) dan hematit (Fe_2O_3). Kandungan mineral lainnya pada Ilmenit Bangka yaitu SnO_2 (3,320%), SiO_2 (5,067) dan mineral ikutan lainnya seperti Al_2O_3 (1,786%) dan CaO (2,081%) yang sangat kecil.

4.2 *Leaching* Asam Klorida

Menurut Setiawan (2012) "*leaching* juga dapat diartikan sebagai proses pelarutan selektif dimana hanya logam-logam tertentu yang dapat larut, dimana pemilihan metode *leaching* tergantung pada kandungan logam yang ingin dipisahkan dalam sampel dan memiliki karakteristik sampel itu sendiri khususnya mudah tidaknya sampel tersebut *dileaching* oleh reagen kimia tertentu, dan ekstraksi dari bahan padat dapat dilakukan jika bahan yang diinginkan dapat larut dalam pelarut pengestraksi".

Pada proses *leaching* ini digunakan larutan asam klorida (HCl). Salah satu kelebihan dari *leaching* asam klorida yaitu memiliki tingkat selektivitas yang baik, memiliki kemampuan melarutkan berbagai pengotor pada ilmenit, relatif tidak melarutkan titanium dan larutan asam dapat diregenerasi kembali (Setiawan, 2012). Menurut Solihin dkk (2012) proses *leaching* langsung dengan larutan asam klorida pekat (HCl 37%) dapat meningkatkan lebih dari 80 % titanium pada ilmenit. Dengan penambahan HCl diharapkan ion Fe dapat diikat oleh ion Cl sehingga membentuk FeCl_3 . Ion Fe^{3+} akan tereduksi

menjadi Fe^{2+} sehingga menghasilkan FeCl_2 yang mengkristal dan terpisah. Persamaan Reaksi yang terjadi yaitu:



Konsentrasi asam klorida (HCl) pada proses *leaching* yang digunakan adalah 37%. Pada konsentrasi ini akan meningkatkan kelarutan besi hingga 40,3% (Solihin dkk, 2012). Persamaan reaksi pelarutan besi sebagai berikut :



Pada umumnya, laju reaksi pada proses *leaching* akan meningkat seiring dengan kenaikan konsentrasi pelarut. Pengaruh waktu *leaching* merupakan salah satu parameter yang berpengaruh terhadap kondisi optimum pada keberhasilan proses *leaching*, dikarenakan pelarut memerlukan waktu untuk bereaksi dengan ilmenit. Pada proses *leaching*, ilmenit diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 5 jam sehingga akan mempercepat laju reaksi dan menghasilkan kemurnian TiO_2 berkisar 97,10% (Oediyani dkk.,2014).

Setelah ilmenit *dileaching* dan didekantasi selama 12 jam maka akan terpisah antara fase padat dan fase cair pada campuran hasil *leaching*. Hal ini bertujuan untuk memisahkan endapan dan filtrat pada campuran tersebut. Filtrat yang didapatkan dari proses *leaching* asam memiliki pH berkisar 2 (asam). Untuk mendapatkan TiO_2 dengan tingkat kemurnian yang tinggi maka hasil endapan ilmenit yang diperoleh dicuci dengan akuades hingga pH 7 (netral).

Pencucian dengan akuades dapat menghilangkan asam yang terdapat pada ilmenit sehingga diperoleh larutan berwarna kuning yang menandai bahwa ion Fe^{3+} terlarut. Pencucian juga dapat menghilangkan senyawa lain yang tidak diinginkan pada hasil *leaching* sehingga dapat meningkatkan komposisi TiO_2 . Setelah penetralan, ilmenit dikeringkan dengan pemanasan menggunakan oven pada suhu 100 °C. Pengeringan ini bertujuan untuk menghilangkan kadar air pada sampel. Sampel yang telah kering kemudian dikarakterisasi menggunakan XRF agar dapat mengetahui % komposisi mineral ilmenit.

Perbandingan komposisi kandungan ilmenit hasil *magnetic separator* dan hasil *leaching* menggunakan asam klorida (HCl) sebagai berikut :

Tabel 4.2 Perbandingan Komposisi *Ilmenite* Hasil *Magnetic Separators* dan Setelah *Leaching* Asam Klorida (HCl)

No	Senyawa	% Kadar <i>Ilmenite</i> Hasil <i>Magnetic Separator</i>	% Kadar <i>Ilmenite</i> Setelah <i>Leaching</i> Asam Klorida (HCl)
1	TiO ₂	69,975	77,260
2	Fe ₂ O ₃	47,388	36,259
3	SnO ₂	3,320	3,902
4	SiO ₂	5,067	12,836
5	CaO	2,081	2,692
6	Al ₂ O ₃	1,786	5,601

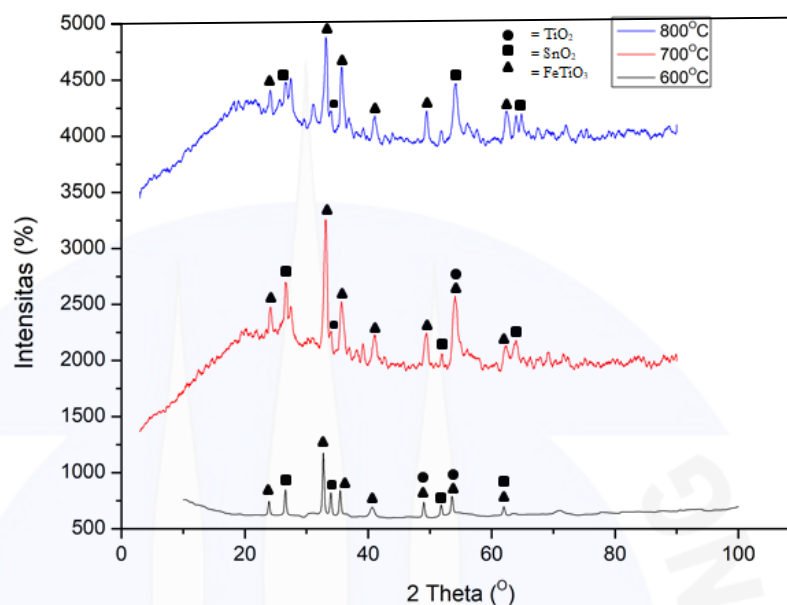
Berdasarkan **Tabel 4.2** data hasil analisis XRF mineral ilmenit setelah dilakukannya *leaching* asam klorida menunjukkan kenaikan kadar senyawa titanium dioksida (TiO₂) mencapai 77,260 dan penurunan kadar hematit (Fe₂O₃) hingga 36,259. Hal ini menunjukkan bahwa asam klorida dapat menaikkan senyawa titanium dioksida (TiO₂) dan dapat menurunkan kadar hematit melalui proses reduksi.

4.3 Pengaruh Suhu kalsinasi Pada Fotokatalis TiO₂

Endapan yang dihasilkan kemudian dikalsinasi. Proses kalsinasi dilakukan pada suhu 600 °C, 700 °C, dan 800 °C selama 5 jam. Menurut Setiawan (2012) pada waktu 5 jam merupakan waktu optimum kalsinasi pada ilmenit. Ketika sampel ilmenit dikalsinasi maka akan terjadinya perubahan struktur permukaan ilmenit. Hal ini dikarenakan terjadinya modifikasi pada permukaan akibat dari proses difusi yang terjadi pada suhu tinggi (Setiawan, 2012). Oksidasi ilmenit dapat menstabilkan fase ilmenit, sehingga terbentuknya fase hematit (Fe₂O₃) dan fase rutil. Kecepatan proses difusi ke permukaan yang berbeda antara besi dan titanium pada struktur ilmenit dapat memicu terjadinya pemisahan hematit dan titanium dioksida dengan proses termal dikarenakan afinitas besi terhadap O₂ lebih besar sehingga besi

memiliki kecepatan difusi yang lebih tinggi dibandingkan titanium (Vasquez dan Molina, 2008 dalam Wahyuningsih dkk, 2014).

Ilmenit hasil kalsinasi dikarakterisasi menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) untuk melihat pengaruh kalsinasi atau oksidasi terhadap fasa ilmenit, sehingga didapatkan difraktogram sebagai berikut :



Gambar 4. 3 Perbandingan Difraktogram *X-Ray Diffraction* (XRD) Kalsinasi Ilmenit

Berdasarkan **Gambar 4.3** difraktogram ilmenit, pada kalsinasi suhu 600°C menunjukkan puncak-puncak identitas TiO_2 anatase pada daerah (2θ) yaitu 48,97° ($d=1,86\text{\AA}$), dan 53,53° ($d=1,71\text{\AA}$) berdasarkan standar JCPDS No.78-2486. Puncak-puncak yang banyak muncul pada difraktogram terdapat pada sudut difraksi (2θ) 23,90° ($d=3,72\text{\AA}$), 32,69° ($d=2,74\text{\AA}$), 35,42° ($d=2,53\text{\AA}$), 40,6° ($d=2,22\text{\AA}$), 48,97° ($d=1,86\text{\AA}$), 53,53° ($d=1,71\text{\AA}$), dan 61,94° ($d=1,49\text{\AA}$) yang menunjukkan puncak karakteristik dari ilmenit (FeTiO_3) sesuai standar ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) dengan kode 30672. Berdasarkan standar ICSD dengan kode 16635 menunjukkan identitas puncak-puncak *cassiterit* (SnO_2) pada daerah (2θ) yaitu 26,55° ($d=3,36\text{\AA}$), 33,91° ($d=2,64\text{\AA}$), 51,77° ($d=1,77\text{\AA}$), dan 61,94° ($d=1,49\text{\AA}$). Pada suhu 600°C, intensitas tertinggi muncul pada puncak-puncak senyawa ilmenit (FeTiO_3). Hal ini menunjukkan bahwa pada kalsinasi 600°C senyawa yang paling dominan yaitu ilmenit (FeTiO_3). Sedangkan untuk TiO_2 anatase memiliki

intensitas yang kecil, namun demikian pada kalsinasi 600°C telah menunjukkan terbentuknya TiO₂ anatase.

Pada suhu kalsinasi 700°C menunjukkan puncak TiO₂ anatase pada sudut difraksi (2θ) 53,92° (d=1,7Å). Puncak yang muncul pada sudut difraksi (2θ) 24,07° (d=3,69Å), 33,16°(d=2,64Å), 35,60° (d=2,52Å), 41,06° (d=2,2Å), 53,92° (d=1,7Å) dan 62,3° (d=1,5Å) menunjukkan puncak karakteristik dari ilmenit (FeTiO₃) yang memiliki intensitas tertinggi. Selain itu adanya puncak-puncak *cassiterit* (SnO₂) pada daerah (2θ) 26,68° (d=3,34Å), 33,93° (d=2,7Å), 51,96° (d=1,76Å), 64,08° (d=1,45Å), hal ini menunjukkan bahwa pada sampel kalsinasi 700°C menandakan masih terdapatnya senyawa SnO₂ yang belum optimal terpisahkan.

Pada suhu kalsinasi 800°C tidak menunjukkan adanya puncak TiO₂ anatase, namun pada sudut difraksi (2θ) 54,07° (d=1,49Å) menunjukkan adanya puncak TiO₂ rutil berdasarkan JCPDS No.87-0710. Puncak yang muncul pada sudut difraksi (2θ) 24,18° (d=3,69Å), 33,17°(d=2,7Å), 35,60° (d=2,52Å), 41,19° (d=2,2Å), 49,36° (d=1,85Å) dan 62,47° (d=1,44Å) menunjukkan puncak karakteristik dari ilmenite (FeTiO₃) yang memiliki intensitas tertinggi. Identitas puncak-puncak *cassiterit* (SnO₂) yang muncul pada daerah (2θ) 26,62° (d=3,35Å), 54,07° (d=1,7Å), 64,87° (d=1,44Å), hal ini menunjukkan bahwa pada sampel kalsinasi 800°C juga terdapat SnO₂ yang belum optimal terpisahkan, namun fasa yang muncul lebih sedikit daripada sampel kalsinasi 700 °C.

Pada pola difraksi tampak bahwa terdapat dua puncak yang konsisten dengan puncak untuk kristal anatase, yaitu pada suhu kalsinasi 600°C dan 700°C sedangkan kristal rutil tidak terdeteksi pada pola difraksi tersebut. Hasil ini menunjukkan bahwa pada proses kalsinasi yang dilakukan hingga 600°C dan 700°C cukup untuk membentuk kristal anatase. Berdasarkan hasil analisis, dengan adanya kenaikan suhu pada TiO₂ akan berpengaruh pada pola difraksi sinar X dari TiO₂ karena pada kenaikan suhu 800°C tidak menunjukkan adanya puncak TiO₂ anatase tetapi menunjukkan puncak TiO₂ rutil.

Pada suhu 600 °C, 700 °C dan 800 °C terdapat pola difraksi silika kuarsa, namun memiliki intensitas yang kecil pada masing-masing sudut difraksi (2θ)

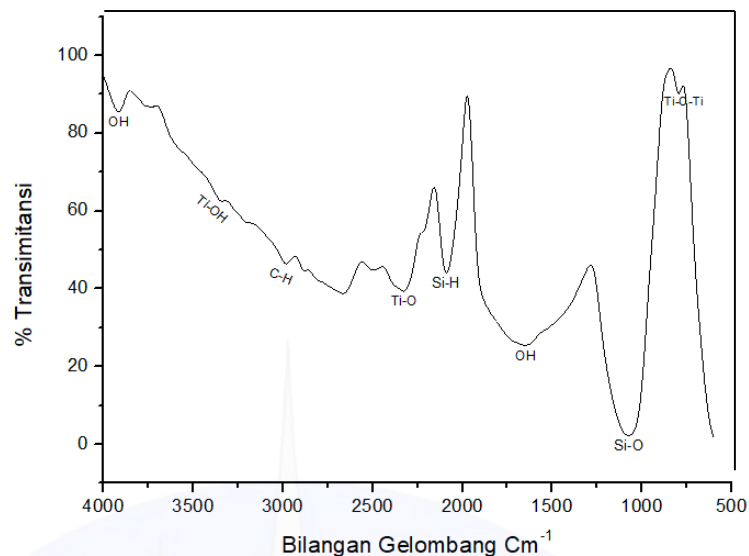
26,55° (d=3,36Å), 26,68° (d=3,34Å), 26,62°(d=3,35Å) berdasarkan data ICDD dengan kode referensi 01-75-8320 (Rozi dan Astuti, 2016). Pada suhu 700 °C terjadinya kenaikan intensitas dari puncak SiO₂. Semakin tinggi suhu kalsinasi maka semakin rendah intensitas dari fasa silika yang muncul, hal ini disebabkan adanya kenaikan fasa-fasa yang lebih dominan seperti FeTiO₃(ilmenit).

Pada penelitian ini diperoleh suhu optimum kalsinasi yaitu 700°C yang digunakan untuk uji fotodegradasi, dikarenakan pada suhu tersebut diperoleh puncak TiO₂ anatase dengan intensitas yang lebih tinggi dibandingkan ilmenit pada suhu kalsinasi 600°C.

Struktur kristal merupakan salah satu faktor yang berpengaruh dalam aktivitas fotokatalis. Kristal anatase lebih reaktif terhadap cahaya dibandingkan kristal rutil, hal ini dapat dilihat dari perbedaan jarak atom Ti-O. Menurut Guanluardi (2001) jarak atom Ti-O pada kristal anatase lebih pendek atau rapat daripada kristal rutil, hal ini menyebabkan kristal anatase lebih kristalin dibandingkan rutil. Menurut Sutrisno dkk (2005) kristalinitas merupakan salah satu faktor yang mempengaruhi aktivitas fotokatalis, semakin kristalin suatu material maka akan semakin baik untuk digunakan sebagai fotokatalis.

4.4 Analisis FTIR Senyawa Ilmenit

Karakterisasi ini bertujuan untuk mengetahui gugus fungsi yang terkandung pada ilmenit. Karakterisasi menunjukkan terdapat tiga gugus fungsi penyusun yaitu hidroksil (OH), Ti-O dan alkana (CH). Ilmenit yang telah dikalsinasi pada suhu 700 °C dianalisis FTIR, Sehingga diperoleh spektra FTIR ilmenit sebagai berikut:



Gambar 4. 4 Spektrum FTIR dari Ilmenit

Pada **Gambar 4.4** spektrum gugus fungsi dari titanium dioksida (TiO_2) pada gambar dapat dilihat dari adanya pita serapan pada vibrasi tekuk bilangan gelombang antara $400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ yang menandakan adanya ikatan Ti-O-Ti. Pada serapan bilangan gelombang 795 cm^{-1} sebagai vibrasi ulur Ti-O-Ti untuk karakteristik serapan dari TiO_2 pada ilmenit. Pada gambar juga terlihat spektra FT-IR pada bilangan gelombang 2326 cm^{-1} menunjukkan serapan Ti-O (Sunardi dkk, 2014). Pada pita serapan bilangan gelombang antara $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus hidroksil. Bilangan gelombang 3345 cm^{-1} merupakan vibrasi ulur O-H yang kemungkinan besar diperoleh dari gugus titanil (Ti-OH) pada permukaan TiO_2 . Pada pita serapan bilangan gelombang antara $3750\text{-}3900$ menunjukkan adanya gugus hidroksil dari H_2O (Yuliatum dkk, 2019). Bilangan gelombang 3915 merupakan vibrasi ulur OH dari air. Serapan pada bilangan gelombang 1648 cm^{-1} merupakan vibrasi O-H dari molekul air yang teradsorpsi. Bilangan gelombang 1074 cm^{-1} dan 2088 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus Si-O dan Si-H merupakan senyawa ikutan pada ilmenit. Pada bilangan gelombang 2981 cm^{-1} dan 2880 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus C-H yang berasal dari pengotor organik, yang tidak sepenuhnya hilang ketika dicuci dengan akuades. Vibrasi C-H ulur termasuk dalam kelompok senyawa alkana (Wahyuningsih dkk, 2014 dan Preveen dkk, 2013). Bilangan gelombang hasil analisis FT-IR ilmenite dapat dilihat pada tabel berikut ini:

Tabel 4.3 Puncak Serapan FT-IR Ilmenit

Bilangan Gelombang (cm⁻¹)	Keterangan
795	Vibrasi Ulur Ti-O-Ti
1648	Vibrasi Bending O-H
2326	Serapan Ti-O
1074	Vibrasi Si-O
2088	Vibrasi Si-H
2880	Vibrasi ulur C-H Alifatik
2981	
3345	Vibrasi ulur Ti-OH
3915	Vibrasi ulur O-H

Berdasarkan **Tabel 4.3**, pita serapan pada bilangan gelombang 2326cm⁻¹ dan 795cm⁻¹ mengindikasikan adanya serapan Ti-O yang menunjukkan bahwa pada sampel ilmenit terdapat senyawa TiO₂.

4.5 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum

Penentuan panjang gelombang maksimum dilakukan untuk mengetahui absorbansi maksimum yang dapat dilihat pada tabel berikut:

Tabel 4.4 Penentuan Panjang Gelombang (λ)

Panjang Gelombang (λ) (nm)	Absorbansi
386,64	3,729
385,35	3,972
384,1	3,934
383,29	3,84
381,95	3,663

Pada **Tabel 4.4** hasil penentuan panjang gelombang maksimum (λ_{\max}) merupakan panjang gelombang yang memiliki absorbansi maksimum. Nilai (λ_{\max}) didapatkan dari pengukuran larutan *Remazol Brilliant Blue* dengan spektrofotometer UV-Vis pada variasi panjang gelombang 200-700 nm. Dari grafik diperoleh panjang gelombang maksimum (λ_{\max}) sebesar 385,35 nm dengan absorbansi 3,972.

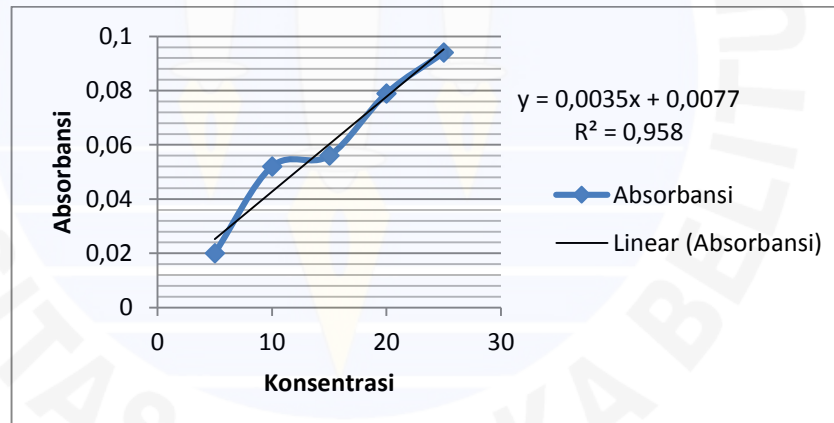
4.6 Penentuan Kurva standar larutan *Remazol Brilliant Blue*

Larutan standar yang digunakan pada uji ini yaitu larutan standar zat warna *remazol brilliant blue* dengan konsentrasi 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, 20 ppm, dan 25 ppm pada panjang gelombang maksimum (λ_{\max}) yang telah diperoleh sebelumnya yaitu 385,3 nm. Hasil spektrum absorbansi larutan standar *remazol brilliant blue* ditunjukkan pada Tabel berikut ini :

Tabel 4.5 Absorbansi Larutan Standar

Konsentrasi (ppm)	Absorbansi
5	0,02
10	0,052
15	0,056
20	0,079
25	0,094

Pada **Tabel 4.5** diperoleh absorbansi dari larutan standar, data diolah menjadi grafik antara konsentrasi (ppm) dengan absorbansinya, sehingga didapatkan grafik kurva standar sebagai berikut:



Gambar 4.5 Grafik Kurva Standar

Pada **Gambar 4.5** grafik kurva standar diperoleh persamaan $y = 0,0035x + 0,0077$, dengan gradien linieritas $R^2 = 0,958$, hal ini menunjukkan bahwa kurva standar memiliki garis yang linear. Dengan persamaan regresi dari kurva standar akan digunakan dalam penentuan konsentrasi pada sampel limbah batik cual.

4.7 Fotodegradasi Zat Warna pada Limbah Batik Cual

Limbah batik cual pada penelitian ini berasal dari *home industry* tekstil batik di Pangkalpinang. Limbah batik mengandung bahan pencemaran yang tinggi, sehingga perlu dilakukan alternatif pengolahan air limbah. Pada penelitian ini dilakukan pengolahan limbah cair industri tekstil batik menggunakan metode fotokatalis. Metode ini menggunakan TiO_2 hasil sintesis dari ilmenit. Pada penelitian ini parameter yang mempengaruhi hasil fotodegradasi yaitu massa material fotokatalis, waktu kontak, pH dan penyinaran. Sebelum dilakukan fotodegradasi, limbah batik cual diukur nilai pH dengan indikator universal, sehingga didapatkan nilai pH sebesar 8 yang bersifat basa.

Nilai pH memiliki peranan yang penting dalam menentukan karakteristik limbah dan pembentukan radikal hidroksil. Menurut Dwiasi & Setyaningtyas (2014) dan Peral (1990) “pH dapat mempengaruhi muatan pada partikel TiO_2 , jumlah elektron yang dihasilkan semakin meningkat pada kondisi asam karena rekombinasi h^+ dan elektron berkurang sehingga aktivitas fotodegradasi semakin meningkat, hal ini menyebabkan kesetimbangan reaksi akan bergeser ke kanan sehingga laju fotodegradasi zat warna limbah batik akan semakin meningkat, dan sebaliknya semakin besar pH (basa) maka akan banyaknya OH^- yang terikat pada permukaan TiO_2 yang akan menghalangi adsorpsi limbah batik ke permukaan TiO_2 sehingga tidak bisa bereaksi dengan TiO_2 , jika limbah batik tidak berinteraksi dengan TiO_2 , maka proses fotodegradasi tidak dapat terjadi, sehingga diperoleh hasil uji pada pH 2 dapat menurunkan kadar limbah zat warna sebesar 56,81% atau 9,074 ppm”.

Oleh sebab itu, pada penelitian ini limbah batik cual dilakukan penurunan pH hingga 2 (asam) dengan asam nitrat sehingga proses fotokatalis terjadi secara maksimum. Penurunan pH pada limbah batik cual dapat dilihat pada gambar berikut ini:



Gambar 4.6 Perubahan pH pada Limbah Batik Cual; (a) pH Sebelum Ditambahkan Asam nitrat, (b) pH Setelah Ditambahkan Asam Nitrat

Tahap selanjutnya yaitu proses fotodegradasi limbah batik cual menggunakan material fotokatalis hasil sintesis. Fotodegradasi dilakukan dengan variasi sumber sinar radiasi yaitu sinar lampu UV dan sinar matahari. Waktu penyinaran masing-masing dilakukan selama 30 menit, 60 menit dan 90 menit dengan 25 ml larutan limbah batik ditambahkan 0,5 gram material fotokatalis. Kemudian dianalisis dengan spektrofotometer UV-Vis sehingga didapatkan absorbansi dan konsentrasi yang diperoleh dari hasil perhitungan persamaan regresi kurva standar sebagai berikut:

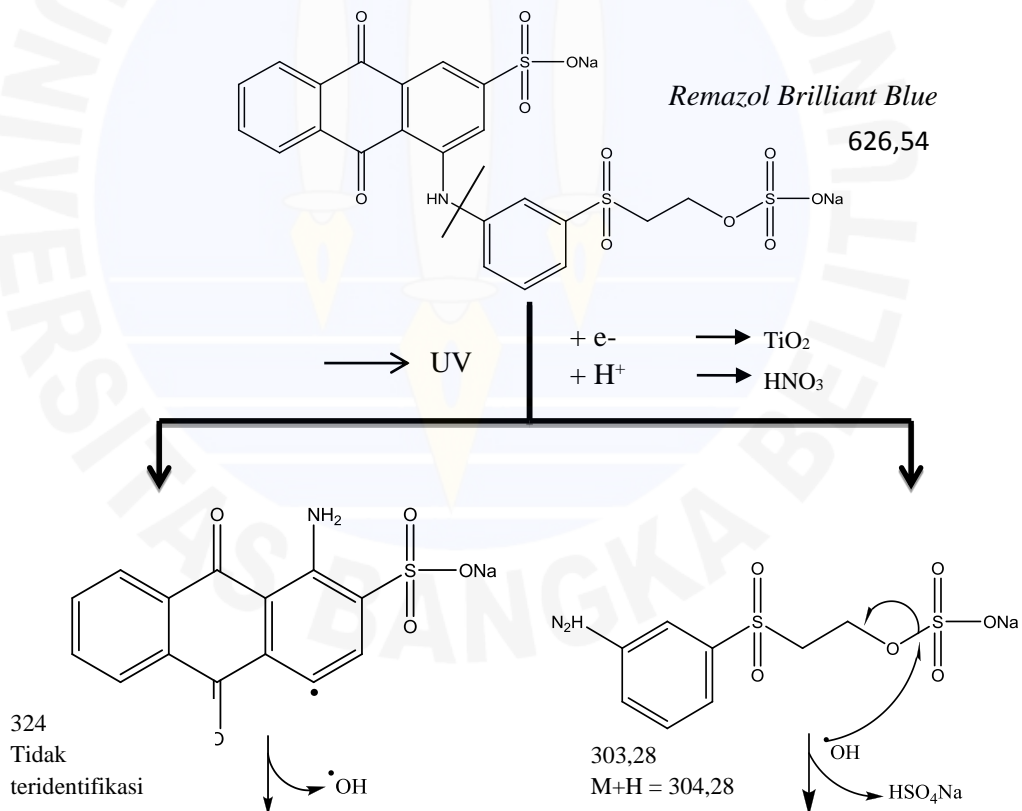
Tabel 4.6 Absorbansi dan Konsentrasi Hasil Degradasi Limbah Batik Cual

Waktu Penyinaran	Konsentrasi (ppm)		% Fotodegradasi	
	Sinar UV	Sinar UV	Sinar UV	Sinar Matahari
0 Menit	871,229			
30 Menit	128,857	254,857	85,21%	70,75%
60 Menit	150,286	183,714	82,75%	78,92%
90 Menit	115,143	56,571	86,72%	93,51%

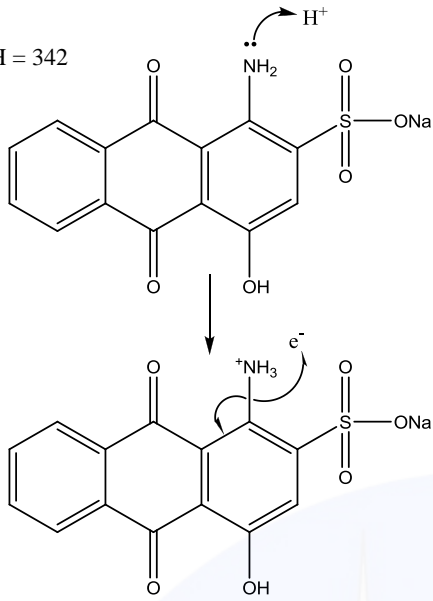
Pada **Tabel 4.6** diperoleh hasil absorbansi dan konsentrasi pada panjang gelombang 385nm dengan penyinaran sinar UV dan sinar matahari mengalami penurunan. Limbah batik dengan absorbansi awal sebesar 3,057 dan konsentrasi sebesar 871,229 ppm mengalami penurunan yang sangat

signifikan pada waktu kontak 30 menit penyinaran sinar UV dan matahari masing-masing sebesar 85% dan 70%. Pada waktu kontak 60 menit terjadinya penurunan degradasi limbah batik cual sebesar 82% dan 78% dan waktu kontak 90 menit diperoleh penurunan 86% dan 93% dengan penyinaran lampu UV dan sinar matahari. Hal ini membuktikan bahwa katalis TiO_2 dapat menurunkan kadar zat warna pada limbah batik cual.

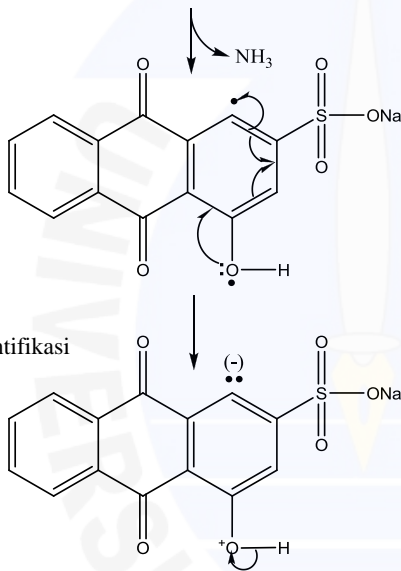
Zat warna *remazol brilliant blue* merupakan senyawa organik reaktif dari golongan azo yang memiliki gugus kromofor rangkap terkonjugasi dan gugus pada ikatan rangkap terkonjugasi (auksokrom). Zat warna *remazol brilliant blue* memiliki gugus asetilamin, sulfonat dan azo yang ketika terkena paparan sinar UV ataupun matahari akan menyebabkan gugus-gugus tersebut bersifat radikal sehingga berbahaya bagi lingkungan perairan sekitar (Sugiharto, 1987). Reaksi fotodegradasi zat warna *remazol brilliant blue* yang terjadi pada suasana asam dengan bantuan katalis TiO_2 yaitu (Osma dkk, 2010) :



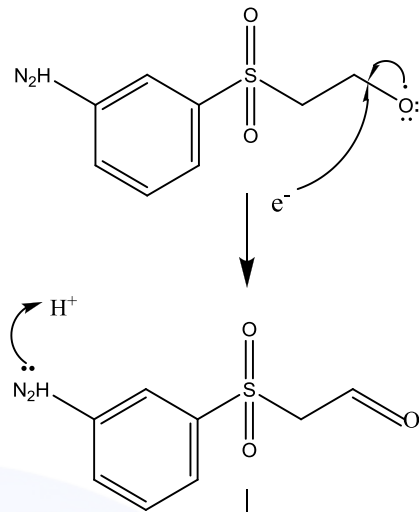
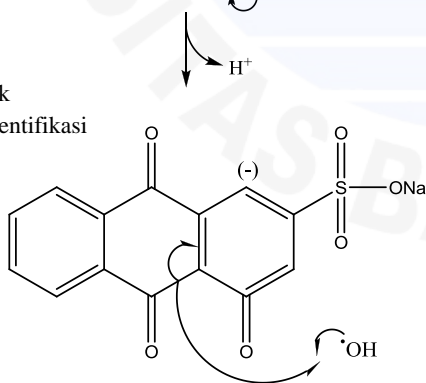
341
M+H = 342



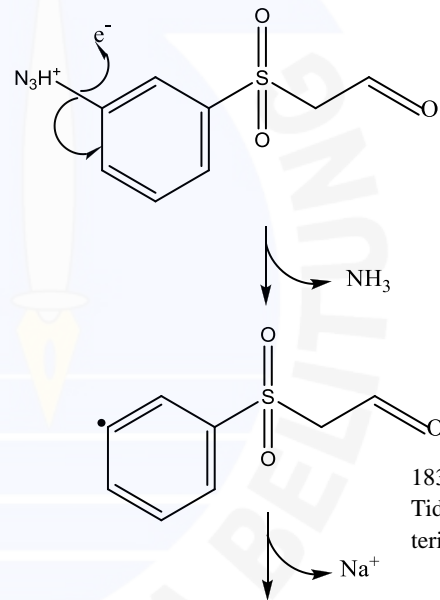
325
Tidak teridentifikasi



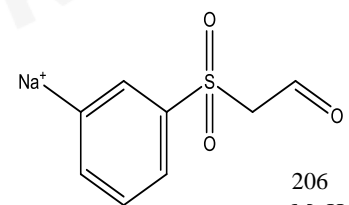
324
Tidak teridentifikasi



199
Tidak teridentifikasi

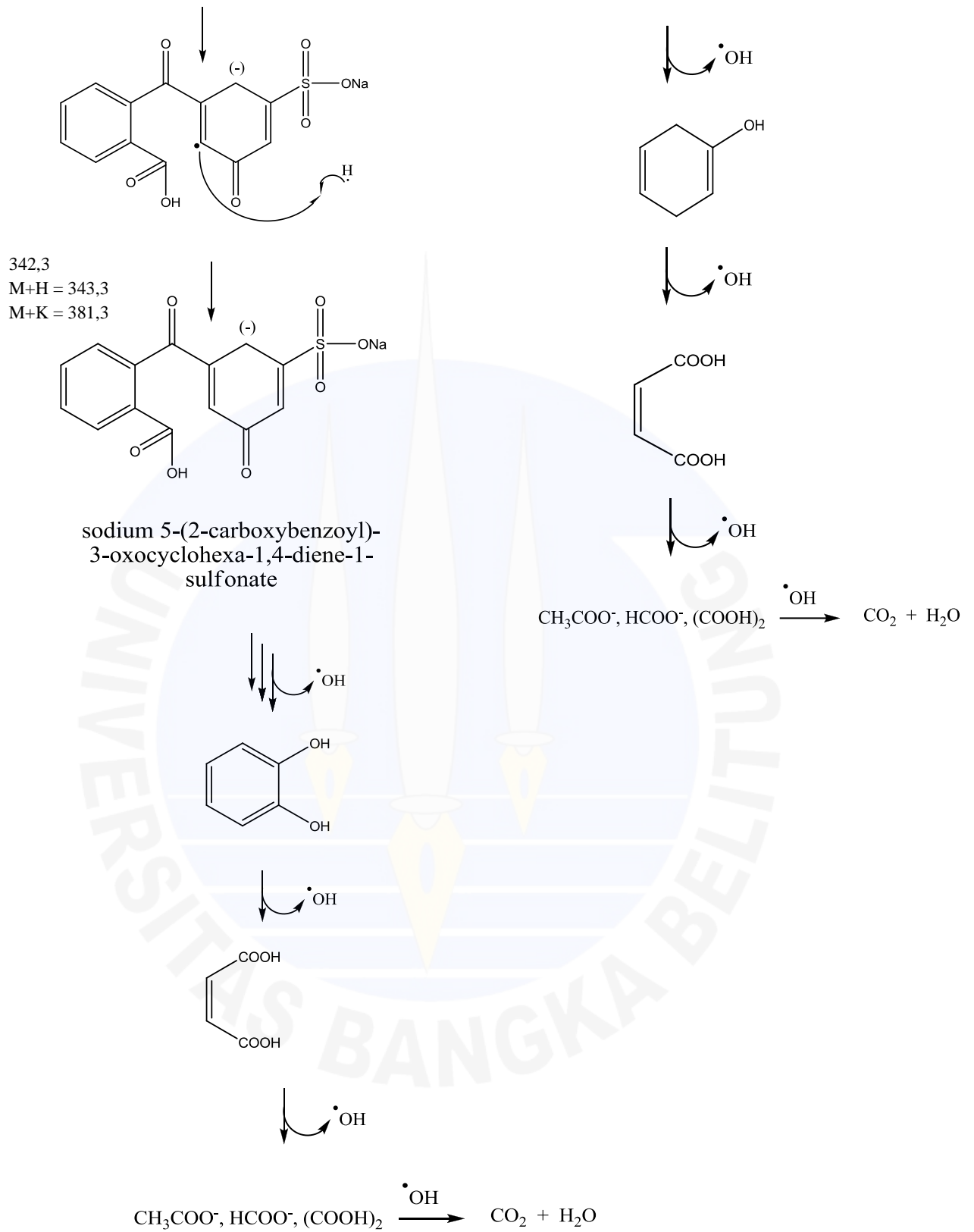


183
Tidak teridentifikasi

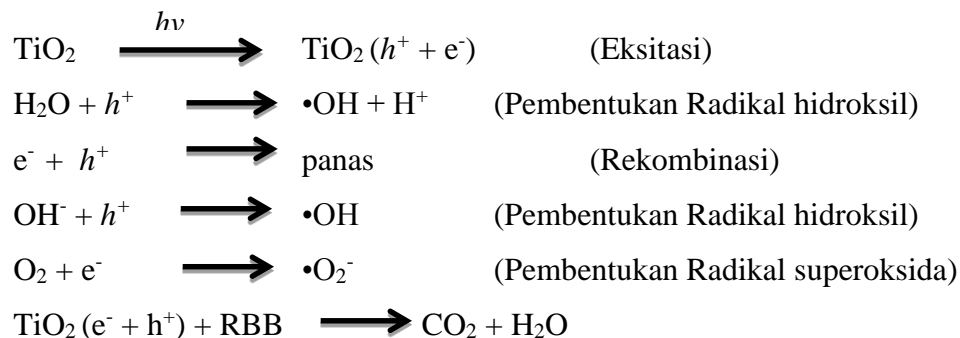


206
M+H = 207

(3-(2-oxoethylsulfonyl)phenyl)sodium(II)



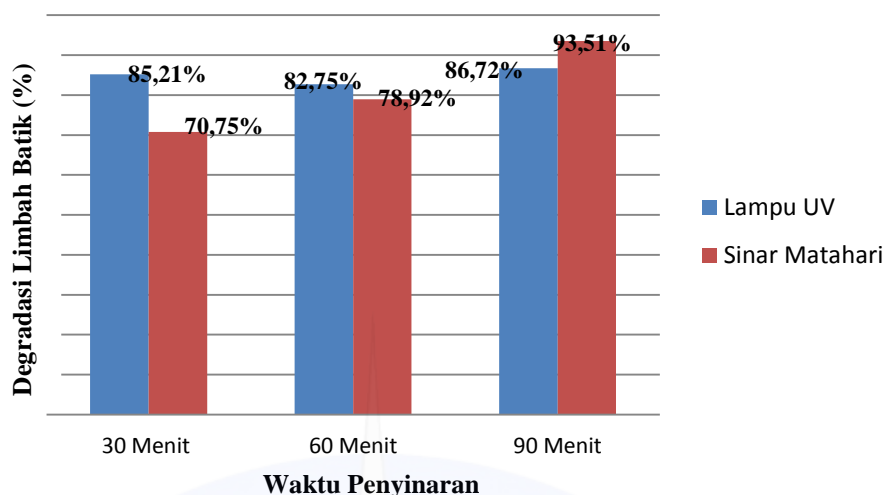
Gambar 4.7 Prediksi Mekanisme Fotodegradasi *Remazol Brilliant Blue*



Hoffman dkk (1995) menjelaskan “reaksi fotokatalis diawali ketika partikel TiO_2 mengabsorpsi foton dari cahaya, kemudian pasangan elektron-*hole* akan terbentuk dalam semikonduktor sehingga ketika dikenai sinar maka akan mengalami eksitasi e^- dari pita valensi ke pita konduksi (menghasilkan e^-_{cb}) yang menyebabkan adanya kekosongan atau *hole* (h^+_{vb}) pada pita valensi yang dapat berperan sebagai muatan fositif, selanjutnya *hole* akan bereaksi dengan H_2O yang terdapat dalam larutan membentuk radikal hidroksil ($\text{OH}\bullet$), radikal hidroksil ini merupakan oksidator kuat yang dapat mendegradasi senyawa organik menjadi CO_2 dan air, dan elektron pada permukaan semikonduktor dapat bereaksi dengan penangkap e^- yang ada dalam larutan yaitu O_2 membentuk radikal superoksida ($\bullet\text{O}_2^-$) yang dapat mendegradasi senyawa organik dalam larutan”.

Menurut Okamoto dkk (1985) “radikal ($\bullet\text{OH}$) dan ($\bullet\text{O}_2^-$) akan terus menerus terbentuk selama sinar masih mengenai fotokatalis dan akan mendegradasi senyawa organik yang terdapat pada limbah batik cual menjadi CO_2 dan H_2O , dan efektivitas reaksi fotokatalis tergantung pada kompetisi antara rekombinasi pembawa muatan dengan donasi elektron dari substrat ke *hole* (h^+_{vb}), sehingga rekombinasi pembawa muatan dapat dicegah dengan menyediakan penangkap e^- berupa O_2 yang teradsorpsi dan menjadi anion radikal superoksida $\bullet\text{O}_2^-$ yang akan mengoksidasi senyawa organik”.

Untuk memperjelas pengaruh waktu kontak TiO_2 dan pengaruh sumber sinar terhadap aktivitas fotokatalis TiO_2 untuk menurunkan kadar zat warna *remazol brilliant blue* dalam limbah batik cual pada kondisi pH 2 dapat dilihat pada presentae tabel penurunan sebagai berikut:



Gambar 4.8 Grafik Persentase Degradasi Limbah Batik Cual pada Penyinaran Lampu UV dan Sinar Matahari

Berdasarkan **Gambar 4.8** dapat dilihat bahwa larutan limbah batik cual mengalami penurunan konsentrasi. Akan tetapi penurunan konsentrasi larutan batik cual pada penyinaran lampu UV tidak stabil seiring lamanya waktu penyinaran. Hal ini dikarenakan reaksi pada fotokatalis pada material terjadi secara lambat sehingga mengalami rekombinasi dimana elektron yang tereksitasi ke pita konduksi menghasilkan hole (h^+), sehingga e^- yang tidak langsung kontak pada molekul akan kembali berinteraksi dengan hole yang ada pada pita valensi di permukaan.

Sedangkan peningkatan persentase degradasi pada sinar matahari disebabkan oleh intensitas cahaya. Menurut Yaakob dkk (2012) “intensitas sinar matahari jauh lebih besar daripada intensitas sinar UV, sinar matahari yang terdiri dari 5% sinar UV (200-380 nm) dan 45% sinar tampak (310-2300 nm) menyebabkan energi foton yang dihasilkan lebih besar”

Cuaca dan kondisi lingkungan mempengaruhi intensitas yang dipancarkan. Pada penelitian ini intensitas sinar matahari pada musim panas sangat terik. Menurut Mitoraj dkk (2009) “sinar matahari memiliki energi yang relatif besar dan mampu memberikan banyak energi foton pada fotokatalis, energi foton ini yang dapat menyebabkan eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi sehingga akan terbentuknya hole pada fotokatalis”. Lestari dkk (2015) menjelaskan bahwa “ketika fotokatalis disinari sinar dengan energi yang lebih besar dari energi band gap maka akan dihasilkan hole yang bersifat oksidator

kuat untuk membentuk radikal $\bullet\text{OH}$ dan radikal tersebut mendegradasi zat warna remasol pada limbah batik cual menjadi senyawa yang lebih sederhana”.

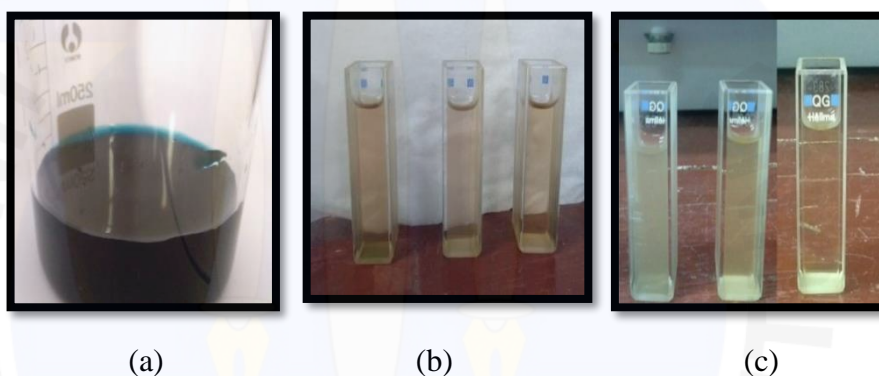
Menurut Hilal dkk (2007) “sinar matahari memiliki mekanisme fotodegradasi yang berbeda, penyinaran dengan sinar matahari yang sebagian besar sinar tampak dengan mekanisme fotodegradasinya yaitu mekanisme sinar UV dan sinar tampak, sedangkan pada lampu UV memiliki mekanisme fotodegradasi sinar UV saja, sehingga penyinaran matahari memiliki hasil yang lebih optimum dalam mendegradasi zat warna *remazol brilliant blue* pada limbah cual”.

Zat warna yang teradsorpsi pada permukaan fotokatalis TiO_2 dapat berfungsi sebagai sensitizer sinar tampak. Sensitizer tersebut akan menyebabkan TiO_2 tetap aktif pada daerah sinar tampak. Sensitizer zat warna menyebabkan laju degradasi zat warna pada limbah batik cual tidak hanya dipengaruhi oleh $hole^+$ dari fotokatalis yang menghasilkan radikal hidroksil saja, tetapi juga dipengaruhi oleh $hole^+$ yang dihasilkan oleh sensitizer zat warna yang langsung mendegradasi zat warna yang langsung mendegradasi zat warna remasol pada limbah batik cual (Hilal dkk, 2007 dalam Dwiasi & Setyaningtyas, 2014). Sehingga zat warna remasol pada limbah batik cual yang teroksidasi akan semakin besar, oleh karena itu didapatkan presentase degradasi penurunan kadar zat warna remasol pada limbah batik cual semakin meningkat.

Linsebigler dkk (1995) menjelaskan bahwa “ketika penyinaran lampu UV dengan panjang gelombang pendek (dibawah 390 nm) ini mengadsorpsi cahaya dipermukaan ilmenit (semikonduktor), maka elektron (e^-) pada pita valensi akan berpindah ke pita konduksi, dan meninggalkan *hole* (lubang fositif, h^+) pada pita valensi, sebagian pasangan e^- dan h^+ akan berekombinasi kembali di permukaan atau didalam bulk partikel, sementara itu sebagian pasangan e^- dan h^+ dapat bertahan sampai pada permukaan semikonduktor. Dimana h^+ dapat menginisiasi reaksi oksidasi sedangkan e^- akan menginisiasi reaksi reduksi zat kimia disekitar permukaan semikonduktor”.

Menurut Gunlazuardi (2001) “reaksi oksidasi pada prinsipnya dapat berlangsung melalui donasi elektron dari substrat ke h^+ (menghasilkan radikal pada substrat yang akan menginisiasi reaksi berantai), jika potensi oksidasi yang dimiliki oleh h^+ pada pita valensi ini cukup besar untuk mengoksidasi air atau gugus hidroksil pada permukaan partikel, maka menghasilkan radikal hidroksil yang memiliki potensial redoks sebesar 2,8 Volt, sehingga cukup kuat untuk mengoksidasi zat organik menjadi air, asam mineral dan karbon dioksida”.

Semakin lama waktu yang digunakan, maka jumlah elektron yang tereksitasi semakin banyak, dan jumlah *remazol* yang teroksidasi akan semakin besar. Hasil degradasi limbah batik dapat dilihat dari gambar sebagai berikut :



Gambar 4.9 Hasil Fotodegradasi Limbah Batik Cual; (a) Sebelum Fotodegradasi (b) sinar UV (30,60,90 menit), (c) Sinar Matahari (30,60,90 menit)

Berdasarkan **Gambar 4.9** dapat dilihat perbedaan degradasi limbah batik cual dengan bantuan penyinaran lampu UV dan sinar matahari. Degradasi sinar matahari memiliki kemampuan lebih besar dibandingkan dengan sinar lampu UV, hal ini dapat dilihat dari perubahan warna hasil degradasi limbah batik cual, dimana berwarna jingga ketika disinari lampu UV dan berwarna bening kekuningan ketika di sinari sinar matahari. Berdasarkan tabel dan grafik juga terlihat limbah batik cual dapat terdegradasi secara optimum pada waktu 90 menit dengan bantuan sinar matahari sebesar 93%.