



UNIVERSITAS INDONESIA

DEGRADASI 4,4'-DIKLOORO BIFENIL DENGAN KOMBINASI
PROSES FOTOKATALIS DAN RADIASI GAMMA
MENGUNAKAN NANOKOMPOSIT KARBON AKTIF-ZEOLIT
ALAM-TiO₂

TESIS

INDRAGINI
0806423154

FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
DEPOK
JANUARI 2011



UNIVERSITAS INDONESIA

DEGRADASI 4,4'-DIKLOORO BIFENIL DENGAN KOMBINASI
PROSES FOTOKATALIS DAN RADIASI GAMMA
MENGUNAKAN NANOKOMPOSIT KARBON AKTIF-ZEOLIT
ALAM-TiO₂

TESIS

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Magister Teknik

INDRAGINI
0806423154

FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
DEPOK
JANUARI 2011

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

Tesis ini adalah hasil karya saya sendiri,
dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk
telah saya nyatakan dengan benar.

Nama : Indragini
NPM : 0806423154
Tanda Tangan :
Tanggal : 6 Januari 2011



HALAMAN PENGESAHAN

Tesis ini diajukan oleh :

Nama : Indragini
NPM : 0806423154
Program Studi : Teknik Kimia
Judul Tesis : Degradasi 4,4'-Dikloro Bifenil dengan Kombinasi
Proses Fotokatalis dan Radiasi Gamma Menggunakan
Nanokomposit Karbon Aktif-Zeolit Alam-TiO₂

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Magister Teknik pada Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia.

DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Prof. Dr. Ir. Slamet, M.T ()

Penguji : Prof. Dr. Ir. M. Nasikin, M.Eng ()

Penguji : Dr. Eny Kusriani ()

Penguji : Dr. Sudaryanto ()

Ditetapkan di : Depok, Jawa Barat, Indonesia

Tanggal : 6 Januari 2011

KATA PENGANTAR

Tesis ini ditujukan untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar Magister Teknik pada Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia. Dalam tulisan ini, Penulis mencoba memberikan metode alternatif untuk mengatasi pencemaran lingkungan yang disebabkan oleh pencemar organik yang tidak mudah didegradasi. Penulis berharap agar tulisan ini dapat memberikan kontribusi pada perkembangan ilmu pengetahuan di Indonesia.

Atas izin Allah S.W.T. Penulis berhasil melaksanakan penelitian dan menyelesaikan tulisan ini. Penulis juga mendapatkan banyak bimbingan dan bantuan dari berbagai pihak dalam pelaksanaan penelitian, pengolahan dan interpretasi data yang diperoleh. Oleh karena itu, penulis ingin berterima kasih kepada:

1. Prof. Dr. Ir. Slamet, M.T. selaku Pembimbing Penelitian yang telah meluangkan waktu, memberikan arahan dan bimbingan serta membantu dalam pengolahan dan interpretasi hasil penelitian;
2. Dr. Mahmud Sudibandriyo., PhD., selaku Pembimbing Akademik yang telah meluangkan waktu dan memberikan bimbingan akademik selama Penulis menuntut ilmu di Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia;
3. C.V. Bayah Mandiri, yang telah memberikan sampel zeolit alam Bayah untuk dijadikan salah satu bahan dalam pembuatan nanokomposit;
4. Pujiyanto, S.Si., M.T., dan Laboratorium Afiliasi Jurusan Kimia, FMIPA-UI, yang telah membantu dalam penyediaan 4,4'-dikloro bifenil dan meminjamkan berbagai peralatan untuk analisis;
5. Rekan-rekan di Pusdiklat-BATAN yang telah banyak memberikan waktu, tenaga dan dana untuk Penulis;
6. Rekan-rekan seangkatan yang selalu memberikan semangat kepada penulis untuk menyelesaikan studinya;
7. Pihak-pihak lain yang telah membantu Penulis dalam melakukan analisis;

8. dan khusus untuk keluarga, Suami dan Anak-anak tercinta yang telah dengan sabar dan penuh sayang selalu memberikan dukungan dan do'a agar Umi bisa menyelesaikan semuanya.

”Bekerjalah kamu, maka Allah, Rasul dan orang-orang mukmin akan melihat pekerjaanmu”

Untuk Suamiku, Irwan Kurniawan, dan Anak-anakku tercinta: Sayyid Arkaan, Kinana Alya Amani dan Abdillah Mumtaz. Semoga tulisan ini dapat memberikan motivasi kepada anak-anakku untuk menjadi ulil albab.

Depok, 6 Januari 2011

Penulis

**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Indragini
NPM : 0806423154
Program Studi : Perlindungan Lingkungan dan Keselamatan Kerja
Departemen : Teknik Kimia
Fakultas : Teknik
Jenis Karya : Tesis

demikian demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty-Free Right*)** atas karya ilmiah saya yang berjudul :

Degradasi 4,4'-Dikloro Bifenil dengan Kombinasi Proses Fotokatalis dan Radiasi Gamma menggunakan Nanokomposit Karbon Aktif-Zeolit Alam-TiO₂

berserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan memublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok, Jawa Barat

Pada tanggal : 6 Januari 2010

Yang menyatakan

(Indragini)

vi

Universitas Indonesia

ABSTRAK

Nama : Indragini
Program Studi : Teknik Kimia
Judul : Degradasi 4,4'-Dikloro Bifenil dengan Kombinasi Proses Fotokatalis dan Radiasi Gamma Menggunakan Nanokomposit Karbon Aktif-Zeolit Alam-TiO₂

Telah dilakukan degradasi senyawa 4,4'-dikloro bifenil dengan kombinasi proses fotokatalis dan radiasi gamma menggunakan nanokomposit karbon aktif-zeolit alam dan TiO₂ (KAZA-TiO₂). Nanotitania pada komposit KAZA-TiO₂ disintesis melalui metode sol gel menggunakan titanium tetraisopropoxide sebagai precursor. Karakterisasi nanokomposit dilakukan dengan BET, XRD, FT-IR dan SEM-EDX. Hasil karakterisasi menunjukkan nanokomposit KAZA-TiO₂ memiliki ukuran pori 5 – 7 Å dengan volum 0,15-0,21 cm³/g dan luas permukaan 79-107 m²/g. Kristal TiO₂ yang terbentuk terdiri dari anatase dan rutil, dengan ukuran kristal berturut-turut 15-22 nm dan 37-52 nm, yang terdistribusi secara merata pada adsorben. Degradasi 4,4'-dikloro bifenil dalam air dengan konsentrasi awal 10 ppm sebesar 88% dapat dicapai menggunakan nanokomposit KAZA-TiO₂ dengan perbandingan awal 2:1:7 dan waktu reaksi 270 menit.

Kata kunci: nanokomposit, zeolit alam, karbon aktif, nanopartikel TiO₂, fotokatalitik, radiasi gamma

ABSTRACT

Name : Indragini
Study Programme : Chemical Engineering
Judul : Degradation of 4,4'-Dichloro Biphenyl by Combination
Process of Photocatalytic and Radiophotocatalytic Using
Activated Carbon-Natural Zeolite-TiO₂ Nanocomposite

Degradation of 4,4'-dichloro biphenyl (4,4'-DCB) had been done by combination process of photocatalyst and gamma radiation using activated carbon, natural zeolite and TiO₂ (KAZA-TiO₂). The nanotitania on KAZA-TiO₂ composite was synthesized by sol gel method using titanium tetraisopropoxide as precursor. Characterisation of nanocomposite was conducted by using BET, XRD, FT-IR dan SEM-EDX. Result showed that KAZA-TiO₂ composite had mesopore with size range between 50 – 70 Å and volume 0,15-0,21 cm³/g with surface area 79-107 m²/g. TiO₂ crystalite on KAZA-TiO₂ nanocomposite consist of anatase and rutile type with crystal size range 14-22 nm for anatase and 37-52 nm for rutile, which was distribute uniformly on support. Degradation of 4,4'-DCB in water, with initial concentration of 10 ppm, achived as much as 88% using KAZA-TiO₂ with initial ratio 2:1:7 and reaction time 270 minute.

Key words: nanocomposite, activated carbon, natural zeolite, TiO₂ nanoparticle, photocatalytic, gamma radiation

DAFTAR ISI

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	ii
HALAMAN PENGESAHAN	iii
KATA PENGANTAR	iv
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI	vi
ABSTRAK.....	vii
ABSTRACT	viii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR GAMBAR.....	xi
DAFTAR TABEL	xii
DAFTAR LAMPIRAN	xiii
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1. Latar Belakang	1
1.2. Perumusan Masalah.....	4
1.3. Tujuan Penelitian.....	5
1.4. Manfaat Penelitian.....	5
1.5. Batasan Penelitian	5
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	7
2.1. Karbon Aktif	7
2.2. Zeolit Alam	9
2.3. Titanium Oksida.....	12
2.4. Nanokomposit Karbon Aktif- Zeolit Alam-TiO ₂	14
2.5. Karakterisasi Nanokomposit KAZA-TiO ₂	15
2.5.1. BET	15
2.5.2. XRD (<i>X-Ray Diffraction</i>).....	17
2.5.3. SEM-EDX (<i>Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray</i>)	18
2.5.4. FT-IR (<i>Fourier Transform-Infra Red</i>)	18
2.6. Polutan Organik yang Sulit Terdegradasi (Persistent Organic Pollutants, POPs).....	19
2.6.1. Distribusi POPs di Lingkungan Aquatik	20
2.6.2. Bifenil terpoliklorinasi atau <i>polychlorinated biphenyls</i> (PCBs).....	21
2.7. Proses Fotokatalitik.....	22
2.8. Proses Iradiasi dengan Radiasi Pengion.....	25
BAB 3 METODE PENELITIAN	32
3.1. Bahan dan Peralatan	33
3.1.1. Bahan.....	33
3.1.2. Peralatan	33
3.2. Prosedur Kerja.....	35
3.2.1. Sintesis Nanokomposit KAZA-TiO ₂	35
3.2.2. Karakterisasi Nanokomposit KAZA-TiO ₂	37
3.2.3. Pengujian Kinerja Nanokomposit KAZA-TiO ₂	37
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN	39
4.1. Sintesis Nanokomposit KAZA-TiO ₂	39
4.1.1. Perlakuan Awal Karbon Aktif.....	39
4.1.2. Perlakuan Awal Zeolit Alam Bayah	39

4.1.3. Preparasi Sol-Gel Titanium Tetraisopropoxide (TTiP).....	41
4.2. Karakterisasi Nanokomposit KAZA-TiO ₂	42
4.2.1. X-Ray Diffraction (XRD)	42
4.2.2. <i>Fourier Transform-Infra Red</i> (FT-IR)	45
4.2.3. <i>Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray</i> (SEM-EDX)	48
4.2.4. Adsorpsi/Desorpsi N ₂	51
4.3. Degradasi 4,4'-Dikloro Bifenil menggunakan Nanokomposit KAZA-TiO ₂	53
BAB 5 KESIMPULAN	62
DAFTAR PUSTAKA	63



DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1.	Struktur Zeolit.....	10
Gambar 2.2.	Struktur Kimia PCBs.....	20
Gambar 2.3	Struktur Kimia 4,4'-Dikloro Bifenil.....	21
Gambar 2.4.	Skema Pembentukan <i>Electrone-hole</i> pada Partikel Fotokatalis.....	22
Gambar 2.5.	Produk Antara Fotodegradasi 2 Kloro Bifenil dalam Air oleh TiO ₂	24
Gambar 3.1.	Diagram Alir Tahapan Kerja Sintesis dan Uji Kinerja Nanokomposit KAZA-TiO ₂	31
Gambar 3.2.	Fotoreaktor.....	34
Gambar 4.1.	Difraktogram Nanokomposit KAZA-TiO ₂	42
Gambar 4.2.	Kurva distribusi logam-logam yang dapat berperan sebagai promotor atau inhibitor perubahan kristal anatase ke rutile berdasarkan valensi dan jari-jari ion.....	45
Gambar 4.3.	Spektrum FT-IR Nanokomposit KAZA-TiO ₂	46
Gambar 4.4.	Analisis sampel KZT-2 menggunakan SEM-EDX perbesaran 50.000x.....	48
Gambar 4.5.	Komposisi unsur pada sampel KZT-2 berdasarkan analisis menggunakan EDX.....	48
Gambar 4.6.	Pemetaan distribusi unsur penyusun nanokomposit KZT-2 menggunakan SEM-EDX.....	50
Gambar 4.7.	Kurva Distribusi Pori Metode BJH Nanokomposit KZT-2 dan TiO ₂	50
Gambar 4.8.	Kurva Adsorpsi/Desorpsi Isotermal KZT-2.....	51
Gambar 4.9.	Kurva Adsorpsi/Desorpsi Isotermal TiO ₂	52
Gambar 4.10.	Kurva degradasi 4,4'-DCB dengan variasi sumber foton	53
Gambar 4.11.	Kurva degradasi 4,4'-DCB menggunakan proses radiofotokatalisis dengan nanokomposit KAZA-TiO ₂ dan UV+gamma sebagai sumber foton.....	55
Gambar 4.12.	Kurva degradasi 4,4'-DCB menggunakan proses radiokatalisis dengan nanokomposit KAZA-TiO ₂ dan gamma sebagai sumber foton	56
Gambar 4.13.	Kurva degradasi 4,4'-DCB menggunakan proses fotokatalisis dengan nanokomposit KAZA-TiO ₂ dan sinar UV sebagai sumber foton.....	57
Gambar 4.14.	Spektrum FT-IR TiO ₂ sebelum dan setelah digunakan pada proses fotokatalisis dan radiokatalisis.....	59
Gambar 4.15.	Senyawaan fenolik sebagai produk intermediate hasil degradasi senyawa 2 kloro bifenil.....	60

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1.	Sifat-sifat Karbon Aktif.....	8
Tabel 2.2.	Kandungan Senyawa Kimia dalam Zeolit Alam Bayah.....	11
Tabel 2.3.	Sifat Fisika dan Kimia Titanium Oksida.....	12
Tabel 2.4.	Proses Pembentukan dan Sifat Spesies Oksidator Hasil Radiolisis Air.....	27
Tabel 2.5.	Proses Pembentukan Sifat Spesies Reduktor Hasil Radiolisis Air.....	28
Tabel 3.1.	Variasi Perbandingan Berat Adsorben dengan TiO ₂ pada sintesis Nanokomposit.....	36
Tabel 3.2.	Variasi Proses Degradasi Polutan Organik 4,4'-Dikloro Bifenil..	37
Tabel 4.1.	Kandungan unsur dalam ZAB sebelum dan setelah mendapat perlakuan awal.....	40
Tabel 4.2.	Pembuatan nanokomposit KAZA-TiO ₂ dengan berbagai komposisi.....	41
Tabel 4.3.	Karakterisasi Nanokomposit KAZA-TiO ₂ dengan XRD.....	43
Tabel 4.4.	Degradasi 4,4'-DCB menggunakan sinar UV, radiasi gamma dan kombinasi keduanya.....	51
Tabel 4.5.	Penyisihan dan degradasi 4,4'-DCB dengan proses radiofotokatalisis menggunakan nanokomposit KAZA-TiO ₂	53
Tabel 4.6.	Penyisihan dan degradasi 4,4'-DCB dengan proses radiokatalisis menggunakan nanokomposit KAZA-TiO ₂	55
Tabel 4.7.	Penyisihan dan degradasi 4,4'-DCB dengan proses fotokatalisis menggunakan nanokomposit KAZA-TiO ₂	56

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. Perhitungan Ukuran dan Komposisi Kristal TiO_2 pada Nanokomposit KAZA- TiO_2	67
--	----



BAB 1

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Seiring dengan berkembangnya industri, maka jumlah limbah yang dihasilkan dari proses industri pun akan bertambah. Penanganan limbah industri yang tidak baik dapat menimbulkan pencemaran yang dapat membahayakan pekerja, masyarakat dan lingkungan. Salah satu kandungan limbah industri yang sangat berbahaya adalah polutan organik yang tidak mudah terdegradasi (*persistent organic pollutants*, POPs). POPs menjadi sangat berbahaya bukan hanya karena bersifat karsinogen, tetapi juga karena sifatnya yang sulit untuk didegradasi, sehingga keberadaannya di lingkungan dapat mengalami akumulasi, penyebarannya dapat menjangkau daerah yang luas dan dapat berdampak negatif terhadap kesehatan dan ekologi. Berdasarkan Undang-Undang No. 19 tahun 2009 tentang Pengesahan *Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants* (Konvensi Stockholm Tentang Bahan Pencemar Organik yang Persisten) terdapat 12 macam POPs yang produksi, penggunaan, penyebaran dan penyimpanannya mulai dibatasi, yaitu aldrin, chlordane, DDT, dieldrin, dioxin, endrin, furan, heptachlor, hexachlorobenzene (HCB), mirex, polychlorinated biphenyl (PCBs), dan toxaphene.

Metode yang biasa digunakan untuk mengolah limbah yang mengandung polutan organik yang sulit terdegradasi adalah adsorpsi. Pada proses adsorpsi, kandungan polutan organik dalam limbah hanya dipindahkan dari cairan limbah ke permukaan adsorben. Adsorben yang biasa digunakan dalam pengolahan limbah adalah zeolit dan karbon aktif. Kekurangan dari metode ini adalah adsorben memiliki kapasitas maksimum untuk dapat mengadsorpsi polutan, sehingga dibutuhkan tahap regenerasi adsorben agar dapat digunakan kembali. Metode pengolahan limbah yang lain adalah oksidasi lanjut. Pada proses oksidasi lanjut, polutan organik yang terkandung dalam limbah didegradasi menjadi senyawaan yang lebih sederhana dan tidak berbahaya. Proses oksidasi lanjut dapat dilakukan dengan menggunakan ozon, peroksida (H_2O_2) dan fotokatalitik.

Penggabungan proses adsorpsi dan oksidasi lanjut merupakan metode pengolahan limbah terintegrasi yang menjanjikan.

Metode terintegrasi yang banyak dilakukan untuk pengolahan limbah atau pengendalian pencemaran lingkungan adalah penggunaan adsorben berpori dan fotokatalitik. Pemilihan ini berhubungan dengan efek sinergis antara adsorben dan fotokatalis. Kelebihan penggunaan fotokatalis dibandingkan dengan proses oksidasi lanjut lainnya adalah terbentuknya radikal hidroksil pada proses fotokatalitik yang merupakan oksidator dengan kemampuan oksidator yang paling besar. Aktivitas fotokatalitik dapat meningkat dengan digunakannya adsorben berpori sebagai penyangga fotokatalis (Tomovska et.al.,2007). Keuntungan lain adsorben yang mengandung fotokatalis adalah kemampuan untuk meregenerasi diri. Hal ini dapat terjadi karena polutan yang telah terserap adsorben akan didegradasi oleh fotokatalis (Liu et.al., 1996) sehingga meningkatkan jumlah polutan yang dapat diserap oleh adsorben.

Titanium dioksida merupakan fotokatalis yang banyak digunakan untuk mendegradasi senyawa organik yang terdapat di udara dan di air karena memiliki aktivitas fotokatalitik yang baik, stabil, tidak beracun dan relatif murah (Tomovska et.al., 2007). Penggunaan TiO_2 secara terintegrasi dengan berbagai penyangga untuk mendegradasi senyawa organik telah banyak dilakukan, misalnya dengan zeolit alam lampung untuk penyisihan fenol (Slamet et.al., 2008), tanah lempung yang dimodifikasi (Yang et.al.,2007) dan karbon aktif granul (Ji et.al.,2008) untuk menyisihkan metil orange serta karbon aktif dengan bentuk serat untuk menyisihkan RDX (Liu et.al.,2006). Efisiensi dan aktivitas fotokatalitik TiO_2 sangat dipengaruhi oleh ukuran partikel TiO_2 , sifat penyangga (Tomovska et.al.,2007) dan sumber foton yang digunakan. Saat ini kombinasi fotokatalis hanya dilakukan dengan menggunakan satu jenis adsorben saja, misalnya TiO_2 dengan karbon aktif, TiO_2 dengan zeolit atau TiO_2 dengan tanah lempung yang dimodifikasi, oleh karena itu masih dibutuhkan penelitian yang mengkombinasikan fotokatalis dengan lebih dari satu adsorben yang bekerja secara sinergis dan dapat meningkatkan efisiensi dan kapasitas adsorpsi dan kemampuan adsorben untuk mendegradasi polutan organik yang sulit terdegradasi.

Pada penelitian ini, akan dilakukan sintesis adsorben-fotokatalis terintegrasi menggunakan fotokatalis TiO_2 dalam bentuk nanopartikel dengan kombinasi 2 jenis penyangga, zeolit alam dan karbon aktif. TiO_2 dalam bentuk nanopartikel akan memiliki luas permukaan yang lebih besar dan akan tersebar secara merata pada pori zeolit dan karbon aktif sehingga dapat memperluas permukaan kontak antara polutan dan fotokatalis. Pemilihan karbon aktif sebagai penyangga dikarenakan karbon aktif memiliki luas permukaan yang besar dan daya adsorpsinya yang dapat mengakumulasi senyawa organik dan non polar baik dalam fasa gas maupun cair (Ma et.al.,2007). Sedangkan penambahan zeolit selain didasarkan pada kapasitas adsorpsi dan selektivitas yang tinggi, juga didasarkan pada sifat zeolit yang relatif lebih polar dibandingkan karbon aktif, sehingga diharapkan dapat lebih baik dalam mengadsorpsi molekul air. Hal ini berguna untuk memperkaya pembentukan radikal hidroksil selama proses fotokatalitik untuk mendegradasi polutan organik. Dengan menggabungkan ketiga faktor di atas maka akan dapat dihasilkan nanokomposit adsorben-fotokatalis yang memiliki kapasitas adsorpsi, efisiensi dan aktivitas fotokatalitik yang baik

Pengujian efisiensi dan aktivitas nanokomposit KAZA- TiO_2 dilakukan menggunakan senyawa senyawa 4,4'-dikloro bifenil yang merupakan salah satu varian PCBs dan merupakan senyawa POPs. Berdasarkan Peraturan Pemerintah RI No. 18 Tahun 1999 tentang Pengelolaan Limbah Bahan Berbahaya dan Beracun, batasan kandungan senyawaan PCBs dalam ekstraksi air limbah sehingga air limbah tersebut dikatakan beracun adalah 0,05 ppm. Nilai ini termasuk rendah dibandingkan batasan untuk senyawa lainnya yang berkisar antara 0,004-500 ppm, hal ini disebabkan karena PCBs bersifat persisten dan karsinogenik. Senyawa POPs juga dicurigai sebagai senyawa yang termasuk dalam kelompok *endocrine disrupter compounds* (EDCs) yang bekerja dengan mempengaruhi hormon endokrin dan dapat menyebabkan gangguan pada sistem reproduksi, kesetimbangan dan imunitas. Akibat yang dapat ditimbulkan POPs pada manusia dapat berupa penurunan imunitas pada anak dan janin, peningkatan infeksi, perkembangan abnormal, kerusakan syaraf, tumor dan kanker. Paparan POPs dapat diteruskan kepada generasi selanjutnya melalui plasenta ibu hamil dan ASI Ibu yang menyusui (SLHI, 2007). Keberadaan senyawa organoklorin pada air

susu ibu juga teramati di Hongkong sejak tahun 1976 (Ip and Phillips, 1989). Di negara Jepang, PCBs memegang peranan penting dalam sejarah penyusunan kebijakan mengenai bahan kimia, disebabkan karena kecelakaan Yusho pada tahun 1968 yang melibatkan kontaminasi PCBs yang menyebabkan gangguan kesehatan yang serius pada korban yang mengkonsumsi makanan terkontaminasi PCBs (Yoshida et al, 2009).

Pada penelitian ini juga akan dilakukan variasi terhadap sumber foton yang digunakan untuk mengaktivasi TiO_2 . Sumber foton yang digunakan dapat berupa sinar UV dan gamma (Yu et.al.,2007). Kedua sumber foton tersebut bersinergi dengan fotokatalis untuk memicu terbentuknya radikal hidroksil yang merupakan oksidator kuat dalam mendegradasi polutan organik. Radikal hidroksil inipun dapat terbentuk melalui mekanisme radiolisis air dengan adanya sinar gamma, sehingga diharapkan keberadaan radikal hidroksil dalam jumlah yang tepat dapat meningkatkan efisiensi proses degradasi polutan organik yang sulit terdegradasi tersebut.

1.2. Perumusan Masalah

Penyisihan polutan organik yang sulit terdegradasi (*Persistent Organic Pollutants*, POPs) memerlukan kombinasi dari berbagai proses yang biasanya dilakukan secara terpisah. Pada penelitian ini dilakukan kombinasi antara proses adsorpsi, fotokatalis dan radiasi gamma menggunakan nanokomposit KAZA- TiO_2 sebagai metode terintegrasi untuk membantu mempercepat proses penyisihan POPs. Oleh karena itu perlu dikaji:

- bagaimana perbandingan komponen penyusun nanokomposit KAZA- TiO_2 yang optimum sehingga dapat meningkatkan aktivitas dan efisiensi TiO_2 sebagai fotokatalis?;
- apakah variasi kondisi operasi dan kombinasi proses adsorpsi, fotokatalis dan radiasi gamma yang diusulkan dapat secara efektif mempercepat penyisihan POPs di lingkungan?

1.3. Tujuan Penelitian

Dari uraian di atas, maka tujuan dari penelitian ini adalah:

- memperoleh nanokomposit adsorben-fotokatalis yang memiliki aktivitas dan efisiensi fotokatalitik yang tinggi untuk mengadsorpsi dan mendegradasi polutan organik yang sulit terdegradasi, sehingga dapat meregenerasi diri;
- memperoleh kondisi optimum kombinasi proses fotokatalis dengan sinar UV dan atau gamma untuk mendegradasi polutan organik yang sulit terdegradasi.

1.4. Manfaat Penelitian

Hasil penelitian ini diharapkan dapat membantu mengurangi masalah yang disebabkan oleh polutan organik yang sulit terdegradasi yang dikandung dalam limbah industri ataupun sebagai cemaran di air dengan cara menurunkan konsentrasi polutan, dalam penelitian ini adalah 4,4'-dikloro bifenil sebagai salah satu senyawa varian PCBs, melalui mekanisme adsorpsi polutan organik oleh karbon aktif dan zeolit alam sebagai adsorben dan fotodegradasi polutan teradsorpsi oleh TiO_2 yang diaktivasi oleh sinar UV dan atau gamma menjadi senyawa yang lebih sederhana dan tidak berbahaya..

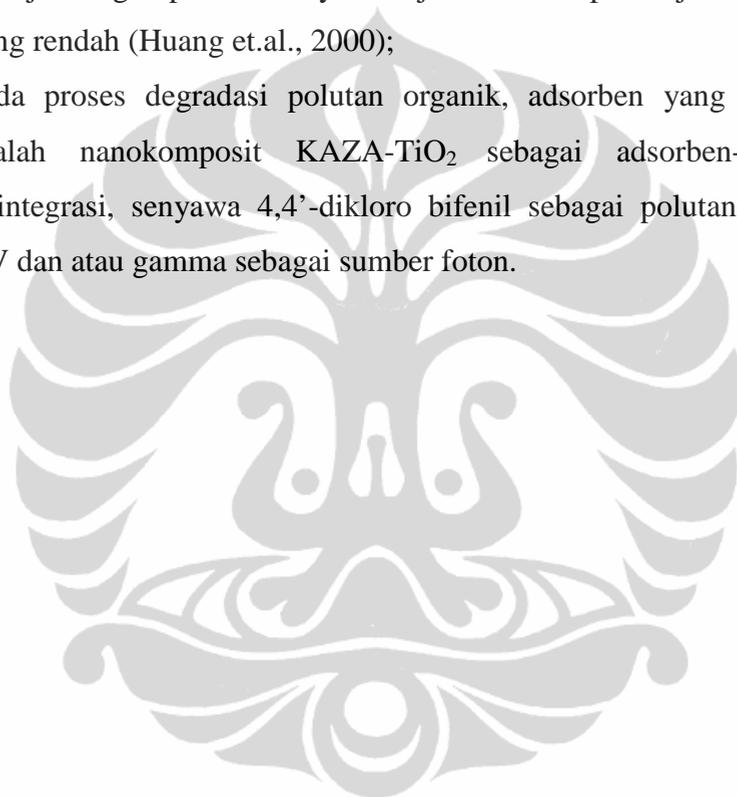
1.5. Batasan Penelitian

Batasan penelitian:

- Metode yang digunakan untuk mensintesis nanokomposit adsorben karbon aktif-zeolit alam- TiO_2 (KAZA- TiO_2) adalah sol gel dengan bahan dasar karbon aktif serbuk, zeolit alam Bayah, dan titanium tetraisopropoxide (TTiP) sebagai precursor TiO_2 . Pemilihan karbon aktif sebagai penyangga bertujuan untuk meningkatkan daya adsorpsi nanokomposit terhadap polutan organik yang bersifat non polar, sedangkan penggunaan karbon aktif dalam bentuk serbuk bertujuan untuk meningkatkan kecepatan adsorpsi (Hung, et.al., 2006). Penggunaan zeolit sebagai penyangga pada nanokomposit KAZA- TiO_2

berfungsi untuk meningkatkan daya adsorpsi nanokomposit terhadap molekul air yang bersifat polar yang diharapkan dapat memperkaya pembentukan radikal hidroksil selama proses fotokatalitik, sedangkan pemilihan zeolit alam yang berasal dari daerah Bayah didasarkan pada kandungan Fe_2O_3 -nya yang rendah, yaitu 1,38% (Herry, 2007) sehingga dapat meningkatkan daya adsorpsi dari zeolit tersebut (Nishizawa et al, 1984). Pemilihan TTiP sebagai precursor TiO_2 bertujuan agar perubahannya menjadi TiO_2 dapat terjadi pada suhu yang rendah (Huang et.al., 2000);

- Pada proses degradasi polutan organik, adsorben yang digunakan adalah nanokomposit KAZA- TiO_2 sebagai adsorben-fotokatalis terintegrasi, senyawa 4,4'-dikloro bifenil sebagai polutan dan sinar UV dan atau gamma sebagai sumber foton.



BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Karbon Aktif

Karbon aktif merupakan istilah yang digunakan untuk golongan bahan penyerap berbentuk kristal, yang memiliki struktur pori internal yang besar sehingga membuat karbon tersebut memiliki daya adsorpsi yang lebih besar (Strand, 2001). Karbon aktif dibuat berdasarkan paten Ostrejikos tahun 1900 dan 1902. Kurang lebih 150 juta ton kubik karbon aktif pulverized, 150 juta ton kubik berbentuk granule dan 30 ribu ton kubik berbentuk pellet atau batang diproduksi setiap tahunnya.

Pori pada karbon aktif terbagi menjadi 3 jenis, yaitu: 1). Mikro, pori dengan ukuran jari-jari kurang dari 1 nm, 2). Meso, pori dengan ukuran jari-jari antara 1-25 nm dan 3). Makro, pori dengan ukuran jari-jari lebih besar dari 25 nm. Pori makro digunakan untuk transport cairan ke dalam karbon, sedangkan adsorpsi terjadi pada pori meso dan mikro. Pembentukan pori pada karbon aktif terjadi pada saat proses aktivasi karbon.

Metode yang bisa digunakan untuk mengaktivasi karbon adalah: 1). secara kimia dan 2). menggunakan uap. Pada dasarnya, aktivasi secara kimia digunakan untuk mengaktivasi karbon yang berbahan dasar kayu dan batu. Bahan dasar berbentuk potongan dicampur dengan bahan pengaktivasi dan penarik air seperti asam fosfat atau seng klorida. Aktivasi terjadi pada suhu rendah, antara 500-800°C. Asam fosfat menyebabkan kayu mengembang dan struktur selulosa kayu terbuka. Selama aktivasi, asam fosfat berfungsi sebagai penstabil. Hasilnya akan terbentuk karbon aktif yang sangat porous dan dipenuhi asam fosfat. Selanjutnya dilakukan pencucian, sehingga diperoleh karbon aktif yang bebas asam fosfat dan air hasil cucian tersebut dapat digunakan untuk produksi selanjutnya. Aktivasi menggunakan uap digunakan untuk karbon yang berasal dari bahan dasar batu bara, batok kelapa, dan kompos. Bahan dasar tersebut diubah menjadi karbon dengan pemanasan dan selanjutnya uap air dengan suhu lebih dari 130°C ditiupkan pada karbon yang bersuhu 1000°C, maka akan terbentuk pori. Untuk bahan dasar yang keras, pori yang terbentuk adalah jenis mikro sedangkan untuk

bahan dasar yang lunak, maka pori yang terbentuk adalah jenis meso. Pori yang terbentuk akan semakin banyak dan besar jika proses tersebut dilakukan dalam jangka waktu yang lama. Luas permukaan karbon aktif komersial berkisar antara 500 sampai 1400 m²/g (Hung et al., 2006)

Tabel 2.1. berikut ini berisi mengenai parameter yang digunakan untuk menjelaskan karakteristik karbon aktif:

Tabel 2.1. Sifat-sifat Karbon Aktif

Sifat	Keterangan
Ukuran partikel	Laju adsorpsi akan meningkat seiring dengan menurunnya ukuran partikel
Volume pori	Merupakan ukuran volum total dari makropori dan mikropori pada partikel karbon. Diukur dalam satuan cm ³ /g
Angka iod	Mengacu pada jumlah miligram iod yang teradsorp selama uji standar. Bertujuan untuk mengukur volum pori yang memiliki ukuran diameter 10-28 Å. Karbon yang memiliki persentase yang tinggi untuk ukuran pori pada rentang tersebut, akan sesuai jika digunakan untuk mengadsorp senyawa dengan berat molekul yang rendah
Angka molase	Mengacu pada jumlah miligram molase yang teradsorp selama uji standar. Bertujuan untuk mengukur volum pori yang memiliki diameter lebih besar dari 28 Å. Karbon yang memiliki persentase yang tinggi untuk ukuran pori pada rentang tersebut, akan sesuai jika digunakan untuk mengadsorp senyawa dengan berat molekul yang tinggi
Angka abrasi	Mengukur kemampuan karbon untuk bertahan selama penanganan dan perpindahan lumpur. Sifat ini memiliki keterbatasan, karena teknik pengukuran memiliki keterberulangan yang rendah
Kerapatan curah	Berguna untuk menentukan volum yang ditempati oleh sejumlah berat karbon

Sumber: Hung et.al, 2006

Efektivitas karbon aktif sebagai adsorben untuk penyisihan polutan organik dalam air akan meningkat seiring dengan meningkatnya luas permukaan. Selain luas permukaan karbon, berikut ini beberapa faktor yang mempengaruhi daya adsorpsi karbon (Hung et al., 2006), yaitu:

- a. Struktur molekul adsorbat, pada umumnya senyawa rantai cabang akan lebih teradsorp dibandingkan dengan senyawa rantai lurus;
- b. Kelarutan, adsorbat yang memiliki gugus fungsi polar dan larut baik dalam air akan menurunkan daya adsorpsi karbon terhadap adsorbat tersebut;
- c. Ionisasi, perubahan dalam ionisasi molekul adsorbat sangat mempengaruhi daya adsorpsi. Adsorbat yang berada dalam bentuk ionnya akan menurunkan daya adsorpsi karbon terhadap adsorbat tersebut;
- d. Suhu, adsorpsi umumnya merupakan reaksi eksotermis, sehingga daya adsorpsi akan meningkat dengan menurunnya suhu, tetapi untuk larutan air efek ini dapat diabaikan;
- e. Komposisi adsorbat, untuk air limbah yang mengandung berbagai jenis senyawa terlarut, maka adsorpsi sangat dipengaruhi oleh ukuran molekul relatif, afinitas dan konsentrasi zat terlarut.

2.2. Zeolit Alam

Zeolit merupakan batuan yang terdiri dari aluminium, silikon, and oksigen. Zeolit terbentuk secara alami diberbagai bagian di dunia yang mengalami aktivitas vulkanik berada dekat dengan air. Zeolit pertama kali ditemukan oleh Baron Axel Fredrick Cronstedt, seorang ahli mineral berkebangsaan Swedia pada tahun 1756 (EPA Technical Bulletin, 1998). Sampai saat ini lebih dari 50 mineral membentuk zeolit alam sudah diketahui, tetapi hanya sembilan diantaranya yang sering ditemukan, yaitu klinoptilolit, mordenit, analsim, khabasit, erionit, ferierit, heulandit, laumonit dan filipsit. Di Indonesia zeolit alam dapat ditemukan antara lain di daerah Banten, Jawa Barat, Lampung, Yogyakarta dan Malang dengan jenis mineral zeolit berupa mordernit dan klipnoptilolit.

Zeolit merupakan kristal anorganik yang memiliki ukuran diameter pori berkisar 1-20 Å. Struktur zeolit dapat digambarkan sebagai kerangka SiO_2 yang tersubstitusi dengan AlO_2^- , sehingga dihasilkan muatan negatif pada kerangka

senyawa kimia yang ada dalam zeolit alam Bayah adalah seperti tercantum dalam Tabel 2.2. berikut:

Tabel 2.2. Kandungan Senyawa Kimia dalam Zeolit Alam Bayah

Senyawa Kimia	Kandungan (%)
SiO ₂	64,55
AlO ₂	12,83
Fe ₂ O ₃	1,38
CaO	1,64
MgO	0,71
K ₂ O	2,81
Na ₂ O	0,33
TiO ₂	0,22
Hilang dibakar	15,18

Sumber: Herry, 2007

Pemanfaatan zeolit diberbagai bidang didasarkan pada keistimewaannya berupa kemampuan untuk berfungsi sebagai (EPA Technical Bulletin, 1998):

1. penukar ion yang selektif;
2. adsorben molekul, karena memiliki luas permukaan internal yang besar;
3. katalis asam berbentuk padat. Zeolit dapat berfungsi sebagai asam kuat saat hidrasi menggantikan sebuah atom hydrogen untuk elektron valensi tambahan atau pertukaran isoelektronik dengan aluminum terjadi;
4. penapis molekul karena zeolit memiliki ukuran pori yang seragam;
5. material yang bersifat metastable; zeolit stabil selama berada pada temperature dan pH yang sesuai dan pada rentang tersebut maka zeolit tidak terpengaruh oleh perubahan suhu, tekanan dan radiasi pengion.

Contoh pemanfatan zeolit antara lain adalah untuk pengolahan limbah, pengurangan kesadahan air, builder pada detergen, *catalytic cracker*, *dryer*, *adsorber* gas ammonia, SO₂, dan CO₂ dan pemurnian gas. Untuk pengolahan air limbah, zeolit alam dapat digunakan untuk penyisihan dan perolehan kembali NH₄,

Penyisihan dan penyimpanan radionuklida dan logam berat, serta penyisihan senyawa organik (Torosyan et.al., 2007).

Kendala dalam pemanfaatan zeolit alam adalah karena banyaknya pengotor yang terkandung dalam zeolit alam yang dapat mengganggu kinerjanya. Berdasarkan penelitian, kinerja zeolit alam sebagai adsorben dipengaruhi oleh kandungan pengotor besi dalam zeolit alam tersebut. Semakin rendah kandungan pengotor besi, maka kinerja zeolit alam akan semakin baik (Nishikawa et.al., 1984)

2.3. Titanium Oksida

Titanium oksida dikenal juga sebagai titanium (IV) oksida atau titania merupakan oksida titanium yang terjadi secara alami dengan rumus kimia TiO_2 . Bentuk mineral titanium oksida adalah rutil, anatase dan brookite. Rutil merupakan bentuk yang paling stabil. Anatase dan brookit dapat berubah menjadi rutil dengan pemanasan. Sifat titanium oksida dapat dilihat pada Tabel 2.3. berikut:

Tabel 2.3. Sifat Fisika dan Kimia Titanium Oksida

Rumus molekul	: TiO_2
Massa molar	: 79,866 g/mol
Bentuk	: padatan putih
Kerapatan	: 4,23 g/cm ³
Titik leleh	: 1843°C
Titik didih	: 2972°C
Kelarutan dalam air	: tidak larut
Indeks bias	: 2,488 (anatase) 2,583 (brookite) 2,609 (rutil)

Titanium oksida dapat digunakan sebagai pewarna putih karena memiliki indeks bias yang tinggi dan fotokatalis, khususnya dalam bentuk anatase. Sifat fotokatalitik titanium oksida pertama kali ditemukan oleh Akira Fujishima pada tahun 1972. Sebagai fotokatalis, TiO_2 dapat digunakan dalam detoksifikasi dan remediasi air limbah.

Fotokatalis yang ideal haruslah memiliki kestabilan dan fotoaktivitas yang tinggi, relatif murah dan tidak beracun. Agar dapat digunakan untuk mendegradasi senyawa organik, maka potensial redoks $\text{H}_2\text{O}/\bullet\text{OH}$ $E^\circ = -2.8 \text{ V}$ (IAEA, 2008) harus berada dalam rentang bandgap semikonduktor. Diantara beberapa semikonduktor yang ada, TiO_2 merupakan semikonduktor yang paling menjanjikan untuk dapat digunakan sebagai fotokatalis dalam mendegradasi polutan organik (Beydoun et.al, 1999).

Beberapa metode yang dapat digunakan untuk mempersiapkan TiO_2 , yaitu:

1. Metode fasa cair, yang termasuk dalam metode ini adalah metode sol-gel, hidrotermal dan solvotermal, serta deposisi fase cair.
2. Metode fasa gas, yang termasuk dalam metode ini adalah metode SPD (*spray pyrolysis deposition*), *sputtering* dan *molecular beam epitaxy*.

Metode berbeda yang digunakan dalam preparasi fotokatalis TiO_2 akan menghasilkan perbedaan pula dalam struktur kristal, ukuran dan morfologi permukaan fotokatalis yang dihasilkan. Demikian pula halnya dengan waktu hidup rekombinasi dan transfer muatan antarfasanya, dimana seluruh faktor di atas akan berpengaruh pada fotoaktivitas TiO_2 (Tomovska, et.al., 2008).

Ukuran partikel merupakan faktor yang secara berarti berpengaruh pada efisiensi fotokatalis. Salah satu cara yang dapat dilakukan untuk meningkatkan sistem katalitik TiO_2 agar memiliki reaktivitas yang tinggi adalah dengan meningkatkan luas permukaan dan kapasitas adsorpsinya. Hal ini dapat dicapai dengan membuat TiO_2 dalam ukuran nano dan penggunaan penyangga.

Fotokatalis nanokristal adalah partikel semikonduktor yang memiliki ukuran partikel beberapa nanometer (Beyndoun et.al, 1999). Fotokatalis dengan ukuran nano memiliki sifat antara bentuk molekular dan ruahnya. Beberapa penyangga yang telah digunakan untuk menyangga TiO_2 nano adalah gelas, silika, stainless steel, serat tekstil, Al_2O_3 , quartz, kertas, karbon aktif dan zeolit. TiO_2 nano yang terdispersi dengan baik pada adsorben yang berbeda seperti karbon aktif, zeolit dan silika menunjukkan peningkatan pada luas permukaan dan fotoreaktivitasnya.

2.4. Nanokomposit Karbon Aktif- Zeolit Alam-TiO₂

Nanokomposit didefinisikan sebagai material multiphase yang salah satu atau lebih fasenya memiliki ukuran 100 nm atau kurang (Cammarata, 2004). Nanokomposit Karbon aktif-Zeolit alam-TiO₂ merupakan gabungan antara adsorben, karbon aktif dan zeolit alam, serta fotokatalis, TiO₂.

Pada penelitian ini akan dilakukan sintesis nanokomposit KAZA-TiO₂ dengan menggunakan metode sol gel. Metode sol-gel merupakan proses yang melibatkan transisi sistem dari cairan sol menjadi padatan gel. Agar hasil sintesis nanokomposit memiliki sifat fotokatalitik yang baik, maka perlu diperhatikan perbandingan antara jenis anatase/rutile dari kristal TiO₂ yang terbentuk. Oleh karena itu perlu adanya parameter yang harus dikendalikan selama proses sintesis, yang dapat mempengaruhi terbentuknya pembentukan struktur kristal TiO₂, yaitu: jenis precursor TiO₂, jenis pelarut, katalis, waktu aging, perbandingan molar antara air dengan alkoksida. (Jasiorski et al, 2008)

Dalam proses penyisihan polutan organik, nanokomposit KAZA-TiO₂ berperan dalam mengadsorp polutan tersebut. Secara garis proses adsorpsi yang terjadi terdiri dari beberapa tahapan, (Hung et al., 2006) yaitu:

- a. Difusi lapisan tipis, perpindahan molekul polutan (adsorbat) dari fase curah larutan ke permukaan partikel adsorben. Pada tahap ini, adsorbat harus melalui lapisan tipis pelarut yang meliputi partikel adsorben;
- b. Difusi pori, perpindahan adsorbat ke daerah adsorpsi di dalam pori adsorben;
- c. Tahap adsorpsi, adsorbat terikat pada permukaan adsorben.

Keberadaan karbon aktif dan zeolit alam sebagai penyangga TiO₂ pada nanokomposit KAZA-TiO₂, diharapkan akan meningkatkan daya adsorpsi TiO₂ terhadap polutan organik. Nilai ekonomis dari proses adsorpsi bergantung pada selektivitas dan kapasitas adsorben. Disebabkan oleh selektivitas yang tinggi dan kapasitas yang rendah, sistem kemisorpsi baik digunakan untuk menyisihkan pengotor dalam jumlah yang sedikit, sedangkan untuk larutan ruah, maka

digunakan adsorpsi fisika. Pada proses katalitik, maka adsorpsi fisika dan kemisorpsi menjadi sangat penting.

Permukaan adsorben seperti karbon aktif dan zeolit dengan kandungan silika tinggi pada dasarnya bersifat nonpolar, meskipun untuk adsorben karbon, oksidasi dapat memberikan pengaruh pada tingkat kepolaran permukaan. Pada adsorben nonpolar, maka gaya van der Waals menjadi dominan dan afinitas relatif sangat ditentukan oleh ukuran dan polaritas molekul serta dimensi pori. Pengaruh sifat permukaan menjadi hal kedua, sehingga untuk adsorbat tertentu, afinitas adsorben yang mengandung karbon atau zeolit dengan silika tinggi dengan ukuran pori yang serupa juga akan serupa. Afinitas adsorben nonpolar terhadap air relatif rendah dan sebaliknya terhadap sebagian besar senyawa organik. Adsorben dengan sifat tersebut digolongkan sebagai hidrofobik.

Sedangkan untuk zeolit yang kaya akan aluminium akan memiliki gaya listrik intrakristalin kuat, sehingga gaya elektrostatik adsorpsi sangatlah penting, khususnya untuk adsorbat polar atau quadrupolar. Adsorben dengan sifat tersebut digolongkan sebagai hidrofilik sebab dapat mengadsorpsi dengan kuat molekul polar seperti air. Dengan mengontrol perbandingan antara Si/Al, maka selektivitas pada adsorben zeolit dapat diatur untuk pemisahan tertentu (Ruthven, 2008)

2.5. Karakterisasi Nanokomposit KAZA-TiO₂

2.5.1. BET

Istilah BET diambil dari huruf pertama dari Burnauer, Emmett dan Teller, suatu metode yang secara meluas digunakan untuk mengukur luas permukaan dan porositas suatu material padat dan melibatkan penggunaan persamaan BET, yaitu:

$$\frac{1}{W[(P_0/P)-1]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \dots\dots\dots(2.1)$$

Keterangan:

W = berat gas yang diadsorpsi pada tekanan relatif P₀

W_m = berat adsorbat pada lapisan tunggal yang menutupi permukaan

C = konstanta BET, berhubungan dengan energi adsorpsi pada lapisan pertama yang teradsorpsi yang menggambarkan interaksi antara adsorben/adsorbat

. Dengan mengetahui luas permukaan dan porositas, maka dapat diperoleh informasi mengenai struktur, perubahan struktur, arsitektur permukaan dan penentuan keasaman permukaan material katalis. Teknik adsorpsi gas dilakukan dengan menambahkan sejumlah volum gas (adsorbat), biasanya nitrogen, pada material padat dalam tempat sampel pada temperatur kriogenik.

Prinsip yang digunakan pada BET adalah adsorpsi secara fisika untuk memperoleh isothermal adsorpsi dan desorpsi. Metode biasa digunakan untuk menentukan luas permukaan material padat adalah metode BET *Multiple Point*, *Single Point* dan *Multi Point/Single Point Ratio*. Pada penelitian ini akan dibatasi dengan penggunaan metode BET *Multiple Point* untuk menentukan luas permukaan nanokomposit KAZA-TiO₂.

Metode BET *Multiple Point*

Pada metode ini dibuat plot linier antara $1/[W(P_0/P)-1]$ dengan P/P_0 yang jika digunakan nitrogen sebagai adsorbat maka nilai P/P_0 berkisar antara 0,05 sampai 0,35. dan nilai ini akan bergeser ke tekanan relatif yang lebih rendah untuk bahan mikropori. Luas permukaan dapat diperoleh dengan metode ini melalui persamaan sebagai berikut:

$$S_t = \frac{W_m NA_{CS}}{M} \dots\dots\dots(2.2)$$

dimana $W_m = \frac{1}{s+i}$ dengan $s = \frac{C-1}{W_m C}$ dan $i = \frac{1}{W_m C}$.

Keterangan:

N = bilangan Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$ molekul/mol)

M = berat molekul adsorbat

C = konstanta BET, untuk nitrogen berkisar antara 50 sampai 250

A_{CS} = tampang lintang luas adsorbat, untuk lapisan tunggal nitrogen hcp pada suhu 77K adalah $16,2 \text{ \AA}^2$.

s = slope atau kemiringan garis

i = intersep atau titik potong dengan sumbu y

2.5.2. XRD (X-Ray Diffraction)

Prinsip dari *X-ray Diffractometer* (XRD) adalah difraksi gelombang sinar X dimana sinar-X mengalami hamburan setelah bertumbukan dengan atom kristal dalam sampel. Pola difraksi yang dihasilkan merepresentasikan struktur kristal. Metode yang biasa dipakai adalah memplot intensitas difraksi XRD terhadap sudut difraksi 2θ . Intensitas akan meninggi pada nilai 2θ dimana terjadi difraksi, Intensitas yang tinggi tersebut dalam grafik terlihat membentuk puncak-puncak pada nilai 2θ tertentu.

Dari analisa pola difraksi dapat ditentukan parameter kisi, ukuran kristal, dan identifikasi jenis kristal. Parameter kisi dapat diketahui dengan menggunakan Bragg's Law (Braun, 1987):

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

Keterangan:

- λ = panjang gelombang sinar-X
- d = jarak antar kisi
- θ = sudut difraksi

Ukuran kristal dapat diketahui dengan pendekatan menggunakan persamaan Scherrer (Speakman, S.A,-):

$$L = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \dots\dots\dots(2.4)$$

Keterangan:

- L = ukuran kristal
- K = konstanta Scherrer (0,89)
- λ = panjang gelombang sinar-X (Cu $K\alpha$ = 1,514 nm)
- B = lebar pada setengah tinggi puncak (rad) pada 2θ
- θ = sudut difraksi

Sedangkan untuk mengetahui jenis kristal, maka kita dapat melihat pada data base dengan cara menyamakan nilai 2θ pada difraktogramnya. Persentase jenis kristal anatase dan rutil yang terbentuk dapat diketahui dengan menghitung

persentase kandungan kristal yang berbentuk rutilite melalui persamaan berikut (Jung and Park, 2001):

$$\% \text{Rutile} = \frac{1}{\left(\frac{A}{R}\right) \times 0.884 + 1} \times 100 \dots\dots\dots(2.5)$$

Keterangan:

A = Intensitas integral anatase

R = Intensitas integral rutilite

2.5.3. SEM-EDX (*Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray*)

Scanning Electron Microscope (SEM) merupakan salah satu jenis mikroskop elektron yang dapat menghasilkan berbagai gambar dengan memfokuskan berkas electron energi tinggi pada permukaan sampel dan mendekteksi signal hasil interaksi elektron dengan permukaan sampel. Jenis signal yang terjadi dalam SEM adalah elektron sekunder, X-ray karakteristik, dan elektron hasil hamburan balik. Mikroskop elektron menggunakan berkas elektron terfokus untuk menghasilkan perbesaran yang jauh lebih tinggi dari yang dapat dihasilkan oleh mikroskop konvensional.

SEM-EDX adalah SEM yang dipasangkan dengan EDX (*Energy Dispersive X-ray Spectrometry*), sehingga selain dapat melihat struktur material, SEM EDX dapat digunakan untuk mengetahui komposisi kandungan unsur dalam sampel dari energi dan luas area dari spektrum X-ray karakteristik yang dihasilkan oleh sampel.

2.5.4. FT-IR (*Fourier Transform-Infra Red*)

Vibrasi ikatan pada molekul terjadi dalam berbagai rentang frekuensi, tergantung pada unsur dan jenis ikatannya. Setiap ikatan memiliki beberapa frekuensi spesifik tertentu untuk dapat bervibrasi yang terkait dengan kondisi ikatan pada keadaan dasar dan tereksitasi. Untuk menyebabkan peningkatan frekuensi vibrasi molekular maka pengeksitasian ikatan dilakukan dengan pemberian energi pada ikatan berupa cahaya. Setiap transisi antara dua keadaan membutuhkan cahaya dengan energi tertentu yang sesuai dengan beda energi

antara dua keadaan tersebut, biasanya keadaan dasar dengan keadaan tereksitasi tingkat pertama.

Berbeda dengan konvensional (*"continuous wave"*) IR spektrometer, dimana sampel langsung dikenai radiasi elektromagnetik dan dilakukan monitoring pada intensitas radiasi yang diteruskan oleh sampel, maka pada Fourier Transform (FT) IR radiasi elektromagnetik yang berasal dari sumber dipecah terlebih dahulu menjadi dua berkas menggunakan cermin yang mengandung perak, dimana cermin yang pertama berupa cermin tetap dan yang kedua cermin yang dapat bergerak dalam selang waktu tunda tertentu.

Penggunaan FT-IR adalah untuk analisis kualitatif sampel dengan melihat pola atau jenis ikatan yang ada dalam sampel dari spektrum (*"fingerprints"*) yang dihasilkan dan dapat pula untuk analisis kuantitatif karena radiasi elektromagnetik yang diabsorpsi sebanding dengan konsentrasi komponen dalam sampel.

2.6. Polutan Organik yang Sulit Terdegradasi (*Persistent Organic Pollutants*, POPs)

Polutan organik yang sulit terdegradasi (*Persistent Organic Pollutants*, POPs) merupakan senyawa kimia yang diproduksi dan dilepaskan ke lingkungan akibat kegiatan manusia. Beberapa POPs merupakan senyawa kimia yang khusus disintesis untuk digunakan pada kegiatan pertanian, seperti pestisida atau produk samping yang tidak diinginkan pada proses pembakaran. Dua belas macam POPs, biasa dikenal sebagai *Dirty Dozen*, yang telah ditetapkan berdasarkan konvensi Stockholm adalah:

- Aldrin, Dieldrin, Endrin, Chlordane, DDT, Heptachlor, Mirex, Toxaphene, dan Hexachlorobenzene (HCB)
- Bifenil terpoliklorinasi, Polychlorinated Biphenyls (PCBs)
- Dioksin dan furan

Karakteristik senyawa tersebut adalah memiliki waktu hidup yang panjang di lingkungan, baik udara, air, tanah dan biota, kemampuannya terbioakumulasi sehingga dapat mencapai tingkat yang membahayakan bagi kehidupan organisme dan potensi untuk berpindah secara meluas melalui udara, air atau spesies yang bermigrasi, sehingga POPs dapat ditemukan di seluruh belahan dunia dan

Universitas Indonesia

mengganggu ekosistem serta dapat membahayakan kesehatan manusia walaupun berada jauh dari sumber lepasan. Sumber utama POPs adalah daerah pembuangan limbah, insinerasi dan daerah pertanian yang secara intensif menggunakan pestisida.

Penyebaran POPs di lingkungan sangat dipengaruhi oleh sifat fisika dan kimia, proses transformasi dan mobilitas POPs. Sifat fisika dan kimia POPs sangat penting untuk memperkirakan perilaku POPs di lingkungan. Sifat ini antara lain kelarutan dalam air, tekanan uap, dan koefisien partisi oktanol/air (KoW). Kelarutan POPs dalam air berguna untuk memperkirakan mobilitas dan deposisi POPs ke dalam sediment pada lingkungan perairan. Tekanan uap merupakan indikator yang penting untuk mengetahui potensi POPs berada dalam bentuk uapnya, sedangkan koefisien partisi oktanol/air (KoW) mengindikasikan kemungkinan perpindahan POPs dari tanah ke air atau organisme serta potensi untuk terjadinya bioakumulasi (Koumanova, 2008).

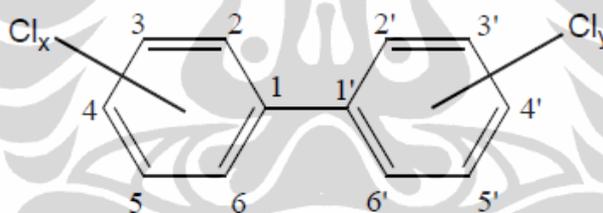
2.6.1. Distribusi POPs di Lingkungan Aquatik

Perairan merupakan reservoir utama untuk POPs dan hasil metabolitnya. Pestisida memasuki perairan melalui berbagai cara antara lain: penggunaan langsung untuk pengendalian hama, buangan limbah urban dan industri, limpasan dari lokasi tertentu seperti lahan pertanian, lepasan melalui tanah, deposisi aerosol dan partikulat karena hujan, absorpsi fasa gas pada antarmuka udara-air. Masukan utama POP termasuk PCBs dan PCDD/PCDFs ke dalam limbah urban pada prinsipnya berasal dari deposisi atmosferik dan limpasan. Karena sifatnya yang sangat hidrofobik, polutan tersebut secara efektif akan dapat disisihkan selama pengolahan limbah dan terikat pada lumpur. Perhatian khusus harus diberikan pada kualitas air tanah, karena ada kemungkinan terjadinya lepasan selama kegiatan pertanian dan mencapai sumber air tanah. Hal ini menjadi berbahaya bila air tanah tersebut digunakan sebagai air baku untuk minum. Proses yang sesuai yang dapat diterapkan untuk menyisihkan POPs dan hasil metabolitnya antara lain ozonasi, oksidasi basah, fotokatalitik yang dikombinasikan dengan adsorpsi menggunakan karbon aktif (Koumanova, 2008).

2.6.2. Bifenil terpoliklorinasi atau *polychlorinated biphenyls* (PCBs)

Bifenil terpoliklorinasi atau *polychlorinated biphenyls* (PCBs) merupakan golongan senyawa kimia dimana 2-10 atom klor dapat terikat pada molekul bifenil, walaupun pada prakteknya molekul bifenil yang mengandung satu atom klor pun digolongkan ke dalam PCBs. PCBs merupakan senyawa organik sintetik yang banyak digunakan pada peralatan listrik sebagai media insulasi dielektrik. PCBs digolongkan sebagai senyawa yang bersifat karsinogen bagi manusia. PCBs sangat persisten di lingkungan dan dapat terakumulasi melalui rantai makanan. Senyawa tersebut sangat tidak larut dalam air dan terakumulasi pada jaringan lemak dalam tubuh. Produk PCBs sangatlah bervariasi sesuai dengan kandungan klorin yang dimilikinya. Berdasarkan jumlah dan posisi atom klor yang terikat pada molekul bifenil, maka akan diperoleh 209 jenis senyawa yang termasuk ke dalam golongan PCBs.

Secara umum struktur kimia PCBs adalah sebagai berikut:

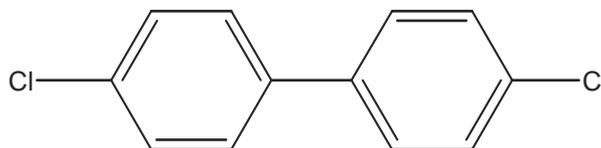


Gambar 2.2. Struktur kimia PCBs

dengan sifat fisika dan kimia yang dapat dilihat pada *Toxicological Profile for PCBs*, ATSDR, 2000.

Di lingkungan, kemudahan PCBs untuk didegradasi atau ditransformasi bergantung pada tingkat klorinasi molekul bifenil dan pola substitusi isomer. Di udara, proses transformasi utama yang terjadi adalah reaksi antara PCBs dengan radikal hidroksil, sedangkan di air fotolisis merupakan satu-satunya proses degradasi kimia yang dapat terjadi secara alamiah. Untuk di tanah dan sedimen, maka biodegradasi merupakan proses degradasi utama yang dapat terjadi baik pada kondisi aerob maupun anaerob (ATSDR, 2000). Pada penelitian ini akan digunakan 4,4'-dikloro bifenil yang merupakan salah satu jenis PCBs. 4,4'-

Dikloro bifenil memiliki 2 atom klor pada posisi para. Berikut ini adalah struktur kimia senyawa 4,4'-dikloro bifenil:

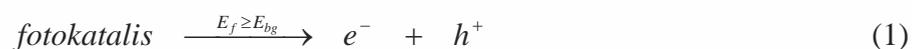


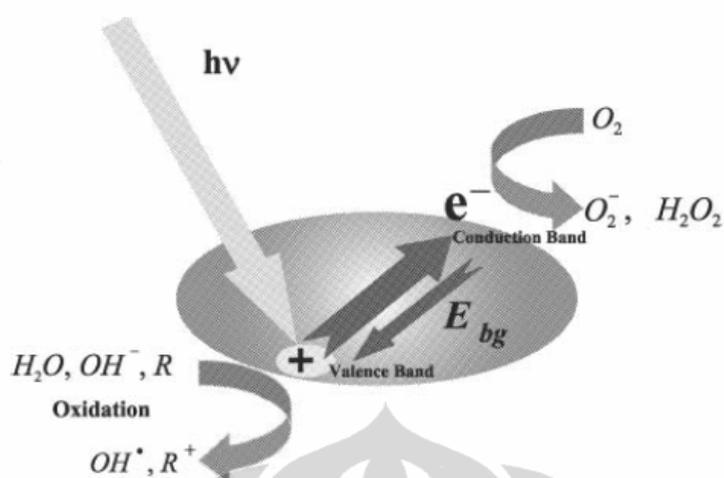
Gambar 2.3 Struktur Kimia 4,4'-Dikloro Bifenil

2.7. Proses Fotokatalitik

Fotokatalisis heterogen merupakan metode alternatif yang menjanjikan untuk penyisihan polutan organik dalam air. Degradasi polutan organik dalam air menggunakan dispersi titanium dioksida yang diiradiasi merupakan penelitian dasar dan terapan yang sedang berkembang.

Tiga komponen yang harus ada pada reaksi fotokatalitik heterogen, yaitu foton dengan panjang gelombang yang sesuai, permukaan katalis yang biasanya merupakan semikonduktor, dan zat pengoksidasi yang kuat. Proses fotokatalitik heterogen diawali dengan adanya foton yang memiliki energi yang sama atau lebih besar dari energi bandgap (E_{bg}) dari katalis mencapai permukaan katalis dan menghasilkan eksitasi molekular. E_{bg} didefinisikan sebagai perbedaan energi antara pita valensi yang terisi dengan pita konduksi yang kosong pada fotokatalis dalam orde beberapa electron volt. Eksitasi molekular ini akan menyebabkan elektron bergerak ke pita konduksi yang memiliki energi lebih tinggi (E_{cb}) dan hole positif pada pita valensi yang berenergi lebih rendah (E_{vb}) seperti pada persamaan (1) dan Gambar 2.8. (Lasa et.al., 2005):





Gambar 2.4. Skema Pembentukan Elektron-hole pada Partikel Fotokatalis.

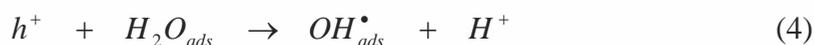
Reaksi fotokatalitik didahului dengan serangkaian kejadian kimia yang mengikuti langkah awal pembentukan pasangan elektron-hole. Selanjutnya elektron-hole, h^+ digunakan untuk proses oksidasi dan penangkapan elektron e^- untuk proses reduksi dan potensi pembentukan anion superoksida dan hidrogen peroksida dari oksigen. Proses tersebut akan berkompetisi dengan proses rekombinasi antara elektron dan elektron-hole, kebalikan dari persamaan (1), yang dapat menyebabkan penurunan efisiensi proses dan terbuangnya energi yang disediakan oleh foton. Proses rekombinasi merupakan faktor utama yang membatasi efisiensi proses fotokatalitik.

Reaksi fotokatalitik heterogen dapat dijelaskan sebagai serangkaian tahap, yaitu:

TiO_2 yang tereksitasi oleh foton akan menghasilkan elektron dan elektron-hole.



Terjadi transfer elektron dari adsorbat (RX_{ad}), air atau ion OH_{ad} ke elektron-hole.



Penggunaan zeolit yang merupakan adsorben yang bersifat hidrofilik diharapkan dapat meningkatkan adsorpsi air, sehingga berdasarkan persamaan (4) radikal hidroksil yang terbentuk juga akan meningkat.

Jika konsentrasi OH⁻ tinggi, maka air dapat terdisosiasi menjadi ion-ionnya



Molekul oksigen merupakan spesies penerima elektron pada reaksi transfer elektron



Selanjutnya anion superoksida dapat menjalani reaksi berikut:



Konversi hidrogen peroksida dengan adanya foton dapat menghasilkan radikal OH lebih banyak lagi



Akhirnya radikal OH mengoksidasi polutan yang terserap pada permukaan partikel TiO₂



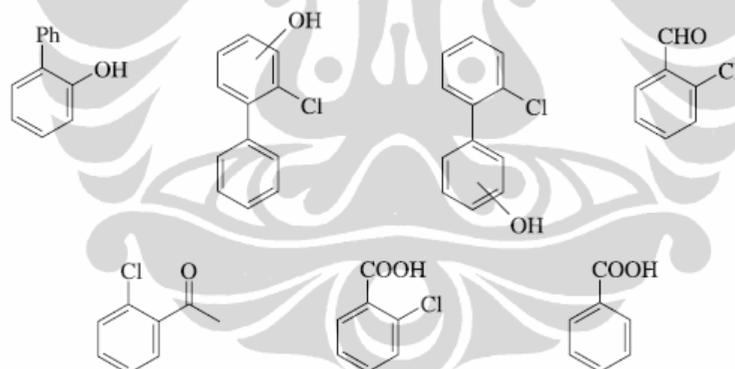
Radikal OH bersifat sangat reaktif dan menyerang molekul polutan sehingga dapat mendegradasi polutan menjadi asam mineral, karbon dioksida dan air. Penggunaan karbon aktif yang merupakan adsorben hidrofobik diharapkan dapat meningkatkan daya adsorpsi terhadap polutan organik yang bersifat non polar, sehingga semakin banyak polutan yang dapat kontak dan didegradasi oleh radikal hidroksil sesuai dengan persamaan (11).

Ada 2 penjelasan mengenai reaksi fotokatalitik. Pendapat pertama mengatakan bahwa reaksi berlangsung melalui oksidasi tidak langsung dengan pembentukan ikatan antara permukaan dan radikal hidroksil (persamaan 5 dan 11).

Pendapat yang lain mengatakan bahwa oksidasi terjadi secara langsung pada hole di pita valensi (persamaan 3). Bukti menyatakan bahwa produk intermediate yang terbentuk mengandung struktur terhidrolasi selama degradasi fotokatalitik senyawa aromatik terhalogenasi, dimana intermediate terhidroksilasi juga ditemukan jika senyawa aromatik serupa bereaksi dengan sumber radikal bebas yang telah diketahui. Lebih lanjut, studi ESR memastikan keberadaan radikal hidroksil dan hidro-peroksi pada larutan TiO_2 dalam air.

Fotodegradasi PCBs pada permukaan TiO_2 dalam air terjadi melalui pembentukan radikal hidroksil yang dapat mensubstitusi atom hidrogen atau klor yang terikat pada molekul bifenil sehingga terbentuk senyawaan fenol yang dapat mengalami oksidasi lebih lanjut. Fotokimia yang dikatalisis oleh TiO_2 dapat memineralisasi PCBs menjadi H_2O , CO_2 and HCl (Pagni and Dabestani, 2005).

Gambar 2.5. memperlihatkan contoh produk antara senyawa 2 klorobifenil yang menjalani fotodegradasi oleh TiO_2 dalam air dengan dan tanpa adanya oksigen.



Gambar 2.5. Produk Antara Fotodegradasi 2 Kloro Bifenil dalam Air oleh TiO_2

2.8. Proses Iradiasi dengan Radiasi Pengion

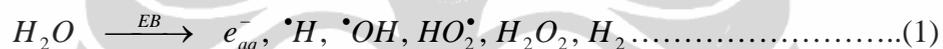
Penggunaan teknologi radiasi untuk remediasi lingkungan telah banyak dilakukan. Penerapannya antara lain pada pengolahan limbah cair atau remediasi cemaran air.

Proses radiasi pada limbah cair merupakan proses non kimia dan digunakan untuk pembentukan secara cepat partikel reaktif yang dapat berinteraksi dengan sejumlah polutan. Radikal yang terbentuk merupakan zat pengoksidasi atau pereduksi yang dapat mengubah polutan pada limbah cair.

Untuk pengolahan limbah cair, proses radiasi memberikan keuntungan sebagai berikut: dapat menghasilkan spesies pengoksidasi dan pereduksi yang kuat, jalur konversi polutan yang bervariasi, merupakan proses yang terkendali, pilihan peralatan dan teknologi yang luas, dan dapat digunakan bersama metode lainnya.

2.8.1. Radiolisis Air

Iradiasi dengan energi tinggi akan menghasilkan transformasi radiolisis secara cepat melalui transfer energi dari foton energi tinggi atau elektron dipercepat ke elektron orbital molekul air. Energi yang terserap akan mengganggu sistem elektron pada molekul dan menyebabkan putusya ikatan antar atom. Elektron terhidrasi (e_{aq}^-), atom H, radikal $\cdot OH$ dan $HO_2\cdot$, H_2O_2 dan H_2 merupakan produk radiolisis paling penting.



Reaktivitas yang tinggi merupakan karakteristik dari produk radiolisis air. Produk tersebut dapat bereaksi dengan cepat dengan pengotor yang ada dalam air. Waktu yang dibutuhkan untuk bereaksi kurang dari 1 mikrodetik. Reaktivitas dari produk yang terbentukpun berbeda. Radikal $\cdot OH$ dan $HO_2\cdot$ dan H_2O_2 bersifat sebagai oksidator, sedangkan atom H dan e_{aq}^- bersifat sebagai reduktor. Radikal $\cdot OH$ yang merupakan spesies terbesar yang terbentuk pada radiolisis air merupakan oksidator yang sangat kuat melebihi kekuatan oksidator lainnya seperti Cl_2 , O_2 , $HOCl$, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ dan O_3 . Beberapa sifat lainnya dari produk hasil radiolisis air dapat dilihat pada Tabel 2.4.berikut:

Tabel 2.4. Proses Pembentukan dan Sifat Spesies Oksidator Hasil Radiolisis Air

Proses pembentukan dan Sifat Spesies Oksidator	Spesies Oksidator		
	Radikal hidroksil $\cdot OH$ ($\cdot O^-$)	Hidrogen peroksida H_2O_2	Radikal perhidroksil $HO_2\cdot$
Pembentukan	$H_2O^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + \cdot OH$ $H_2O \xrightarrow{EB} \cdot H + \cdot OH$	$2\cdot OH \rightarrow H_2O_2$ $2HO_2\cdot \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$\cdot OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2\cdot$ $\cdot H + O_2 \rightarrow HO_2\cdot$
Hasil yang terbentuk (molekul/100 eV)	3,0 pada pH 4 2,0 pada pH 7 3,0 pada pH 13 ($\cdot O^-$)	0,8 pada pH 4 0,75 pada pH 7	0.02 pada pH 4
Koefisien difusi D ($10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)	2,3	1,3	1,7
Potensial redoks standar E° (V)	2,1 ($OH_{aq}^- \leftrightarrow \cdot OH + e^-$) 2,8 ($H_2O \leftrightarrow \cdot OH + H^+ + e^-$)	0,7 ($H_2O_2 \leftrightarrow O_2 + 2H^+ + e^-$) 1,5 ($H_2O_2 \leftrightarrow HO_2 + H^+ + e^-$)	0.4 ($HO_2\cdot \leftrightarrow O_2 + H^+ + e^-$)

Sumber: IAEA, 2008

Tabel 2.5. Proses Pembentukan Sifat Spesies Reduktor Hasil Radiolisis Air

Proses Pembentukan dan Sifat Spesies Reduktor	Spesies Reduktor	
	Elektron Terhidrasi e_{aq}^-	$\cdot H$
Pembentukan	$H_2O \xrightarrow{EB} H_2O^+ + e^-$ $e^- + nH_2O \rightarrow e_{aq}^-$	$e_{aq}^- + H_2O \rightarrow \cdot H + OH^-$ $e_{aq}^- + H_3O^+ \rightarrow \cdot H + H_2O$ $H_2O \xrightarrow{EB} \cdot H + \cdot OH$
Hasil yang terbentuk (molekul/100 eV)	2,8 pada pH 7 3,8 pada pH 13	0,6 pada pH 7 3,8 pada pH 2 0,15 pada pH 13
Koefisien difusi D ($10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)	4,96	7,0
Potensial redoks standar $E^\circ(\text{V})$	-2,87 ($e_{aq}^- \leftrightarrow H_2O + e^-$)	-2,3 ($H\cdot \leftrightarrow H_{aq}^+ + e^-$)

Sumber: IAEA, 2008

2.8.2. Jalur Utama Degradasi Polutan

Dalam mendegradasi polutan, proses radiasi berjalan pada laju yang lebih cepat dari proses konvensional. Proses degradasi berlangsung efektif jika kisaran konsentrasi polutan antara 100 ppm atau kurang. Kisaran konsentrasi tersebut membutuhkan dosis radiasi sekitar 1 kGy agar dapat menghilangkan bau, warna, rasa dan kekeruhan.

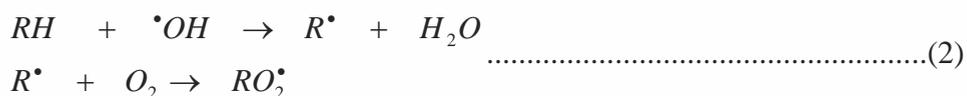
Proses radiasi air tercemar kontaminan khusus boleh jadi membutuhkan kondisi khusus pula untuk mencapai jenis transformasi yang dominan-reduksi, oksidasi, adisi atau penyisihan gugus fungsi, agregat dan sebagainya. Secara umum transformasi polutan melibatkan beberapa jalur, yaitu: oksidasi rantai, pembentukan senyawa yang tidak larut, koagulasi koloid dan peningkatan polutan yang biodegradable. Berikut ini akan dijelaskan setiap jalur utama degradasi polutan:

a. Oksidasi Rantai

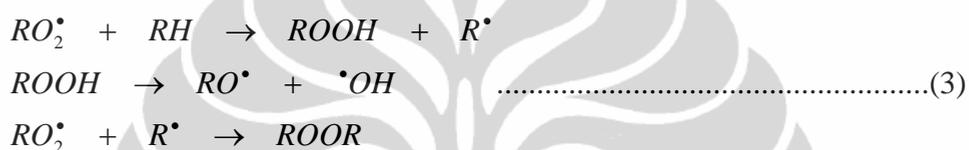
Oksidasi rantai merupakan proses yang paling efisien dalam proses radiasi limbah cair. Penjenuhan limbah dengan udara sangat dibutuhkan untuk

berlangsungnya oksidasi rantai. Oksidasi radiolisis pada dosis sedang memicu terbentuknya gugus karbonil, karboksil, hidroksil dan atau peroksida pada senyawa organik. Kondisi iradiasi tertentu dibutuhkan untuk memperoleh oksidasi rantai berbagai polutan. Mekanisme umum proses oksidasi rantai adalah sebagai berikut:

Inisiasi:



Propagasi:

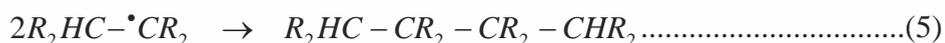


Terminasi:

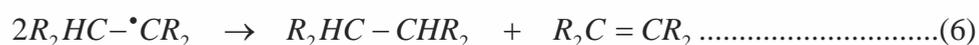


b. Pembentukan Senyawa yang Tidak Larut

Berbagai senyawa organik dapat ditransformasi menjadi senyawa yang tidak atau sedikit larut selama iradiasi, karena terbentuknya produk iradiasi dengan berat molekul yang tinggi. Pembentukan produk ini dapat terjadi karena adanya rekombinasi radikal antara selama transformasi radiolisis polutan:



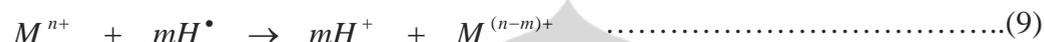
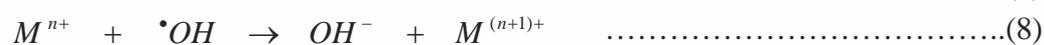
atau



Radikal polutan yang terbentuk dapat menjalani dimerisasi atau disproporsionasi. Dalam air dimerisasi mendominasi karena efek sangkar dan delokalisasi energi yang cepat oleh adanya redistribusi sepanjang ikatan C-C atau transfer molekul di dalam medium. Rekombinasi radikal berkompetisi dengan adisi radikal pada hidrokarbon tak jenuh.

c. Koagulasi Koloid

Paparan oleh radiasi berenergi tinggi dapat menyebabkan stabilisasi dan koagulasi larutan koloid. Efek koagulasi tersebut dapat terjadi pada larutan koloid yang mengandung logam, hidroksida, sulfida, karbon, protein dan polimer. Hal ini terjadi karena adanya interaksi antar muatan dan reaksi kimia produk radiolisis air pada misel.



radikal $\bullet OH$ dan e_{aq}^- menurunkan stabilitas muatan positif koloid. Efek radikal $\bullet OH$ tersebut dipengaruhi oleh muatan utama misel dan kemampuan mengabsorpsi ion OH^- . Kehadiran atom H pada limbah berbentuk koloid yang diiradiasi tersebut menstabilkan muatan positif koloid tetapi menyebabkan koagulasi pada koloid yang bermuatan negatif.

d. Peningkatan Polutan yang Biodegradable

Beberapa bahan seperti surfaktan keras, lignin, dan pestisida tidak dapat terdegradasi menggunakan metode biokimia konvensional, oleh karena itu bahan tersebut tidak dapat terdekomposisi dengan metode tersebut. Mekanisme oksidasi radiolitik yang telah disebutkan di atas dapat mentransformasi berbagai jenis polutan. Beberapa penelitian telah membuktikan, bahwa bahan yang sebelumnya diolah menggunakan radiasi akan lebih dapat didegradasi menggunakan metode biokimia. Dosis yang dibutuhkan untuk mengiradiasi bahan tersebut berkisar antara 1-2 kGy agar dapat terjadi transformasi sempurna dari bahan yang nonbiodegradable menjadi bahan yang biodegradable.

2.8.3. Sumber Radiasi Pengion

Secara garis besar, jenis radiasi pengion dibedakan menjadi dua kelompok besar, yaitu yang berupa partikel seperti alpha, beta dan neutron serta yang berupa gelombang elektromagnetik seperti sinar-X dan gamma. Sedangkan berdasarkan cara pembentukan radiasinya, sumber radiasi dapat dibedakan menjadi dua

kelompok, yaitu sumber radiasi yang berasal dari isotop radioaktif dan pembangkit radiasi.

Sumber radiasi yang biasa digunakan dalam pengolahan limbah yang termasuk dalam kelompok isotop radioaktif adalah Cs-137 dan Co-60. Sedangkan sumber radiasi yang termasuk kelompok kedua adalah pembangkit sinar-X dan pemercepat elektron. Sumber radiasi tersebut dipilih karena kemampuannya yang besar untuk menembus suatu bahan.

Pada penelitian ini akan digunakan Co-60 sebagai sumber radiasi. Co-60 dihasilkan dengan mengiradiasi isotop stabil Co-59 dengan neutron dalam sebuah reaktor nuklir. Co-59 diiradiasi dalam bentuk pelet atau disk tipis agar diperoleh material aktif yang seragam. Wadah Co-60 terbuat dari logam yang berfungsi untuk menahan radiasi beta yang juga dipancarkan oleh Co-60. Dibandingkan dengan Cs-137, Co-60 memiliki energi dan daya tembus tinggi. Berikut sifat radioisotop Co-60:

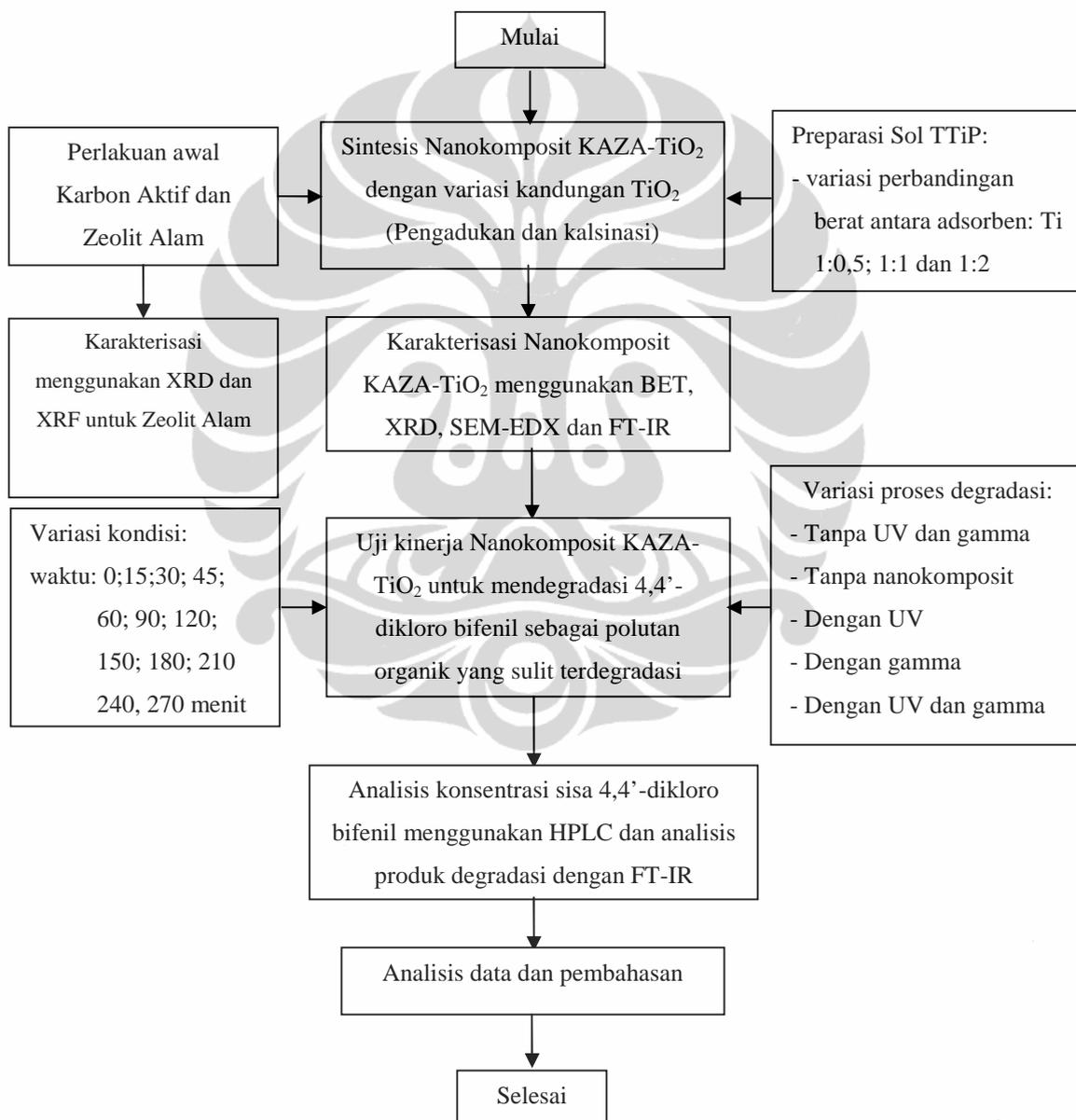
Waktu paro	: 5,272 tahun
Jenis dan energi radiasi (MeV)	: β_{\max} 0,313; β_{rerata} 0,094 γ 1,173 dan 1,332

2.8.4. Kombinasi dengan Metode Lain

Proses radiasi dapat mengubah sifat berbagai polutan seperti kelarutan, volatilitas, absorpsivitas dan reaktivitas. Produk yang terbentuk melalui iradiasi dapat bersifat lebih mudah untuk dioksidasi, direduksi atau dibiodegradasi oleh metode konvensional. Oleh karena efek sinergis inilah, maka proses radiasi diharapkan dapat dikombinasikan dengan metode konvensional untuk mendegradasi polutan.

BAB 3 METODE PENELITIAN

Secara garis besar prosedur kerja dalam penelitian ini terdiri dari 5 tahapan, yaitu sintesis nanokomposit KAZA-TiO₂ dengan metode sol gel, karakterisasi dan uji kinerja nanokomposit KAZA-TiO₂ hasil sintesis, analisis hasil dan sisa degradasi polutan organik dan analisis data serta pembahasan. Tahapan kerja tersebut dapat dilihat pada Gambar 3.1. berikut:



Gambar 3.1. Diagram alir tahapan kerja sintesis dan uji kinerja nanokomposit KAZA-TiO₂

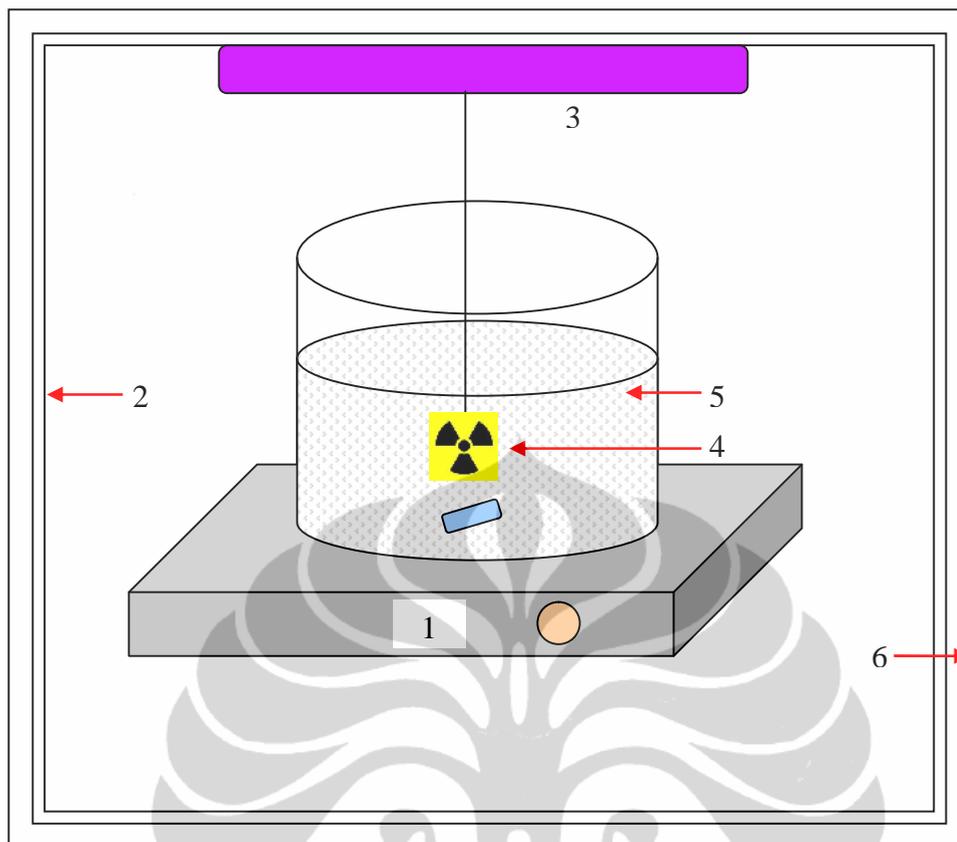
3.1. Bahan dan Peralatan

3.1.1. Bahan:

- Karbon aktif yang diperoleh dari PT Harum Sari, Kramat Jakarta
- Zeolit alam Bayah yang diperoleh dari CV Bayah Mandiri, Bintaro
- Titanium Tetraisopropoxide [TTiP] 97% yang diperoleh dari Sigma Aldrich
- Etanol absolut yang diperoleh dari Merck
- Larutan asam klorida 6M
- Larutan asam klorida (HCl) 2N
- Larutan amonium klorida (NH₄Cl) 0,1M
- Air demineralisasi
- 4,4'-Dikloro bifenil sebagai sumber polutan buatan PCB yang diperoleh dari Sigma Aldrich
- Metanol untuk kromatografi cair yang diperoleh dari Merck

3.1.2. Peralatan:

- Ball mill untuk menggerus karbon aktif dan zeolit alam
- Mesh screening -325 dan -400 untuk menyeragamkan ukuran butir karbon aktif dan zeolit alam
- Sistem refluk
- Tanur
- Penyaring vacuum
- Reaktor UV yang menggunakan 5 buah lampu UV jenis *black lamp* (@ 10 watt) dan dilengkapi dengan, pengaduk magnet dan Co-60 dengan aktivitas 2 mCi sebagai sumber gamma. Skema reaktor dapat dilihat pada Gambar 3.2 berikut:



Gambar 3.2. Fotoreaktor: 1. *magnetic stirrer*; 2. reflektor; 3. lampu UV; 4. Co-60; 5. nanokomposit; 6. penahan Pb

- BET merk NOVA Quantrachrome Instrument
- Shimadzu X-Ray Diffractometer 7000 dengan ICDD database
- Analytical Scanning Electron Microscope JEOL JSM-6390A
- FT-IR merk Shimadzu
- HPLC merk Jasco dengan kolom C-18 dengan diameter 5 mm dan panjang 15 cm dilengkapi dengan *sample loop* 20 μ l dan detektor UV-Visible

3.2. Prosedur Kerja

3.2.1. Sintesis Nanokomposit KAZA-TiO₂

Sintesis nanokomposit KAZA-TiO₂ dilakukan dengan metode sol gel. Pada proses sintesis ini perbandingan berat Karbon Aktif dan Zeolit Alam dibuat tetap 70:30. Variasi akan dilakukan terhadap berat Ti yang digunakan.

3.2.1.1. Perlakuan Awal Karbon Aktif

Karbon aktif yang diperoleh dari PT Harum Sari, Kramat Jakarta digerus dengan menggunakan ball mill dan diayak agar diperoleh ukuran partikel karbon aktif yang seragam, yaitu 325-400 mesh. 100 g karbon aktif berukuran 325-400 mesh tersebut dicuci dengan menggunakan 300 ml air demineral dan disaring menggunakan penyaring vacuum. Perlakuan tersebut diulang sampai pH air buangan lebih dari 6. Karbon aktif dikeringkan di dalam oven pada suhu 110° selama 4 jam untuk menghilangkan kandungan airnya dan diberikan perlakuan termal pada suhu 400°C selama 2 jam. Selanjutnya karbon aktif dapat digunakan untuk sintesis nanokomposit KAZA-TiO₂.

3.2.1.1. Perlakuan Awal Zeolit Alam Bayah

Zeolit alam Bayah yang diperoleh dari CV Bayah Mandiri, Bintaro digerus dengan menggunakan ball mill dan diayak agar diperoleh ukuran partikel zeolit alam yang seragam, yaitu 325-400 mesh. 100 g zeolit alam Bayah berukuran 325-400 mesh tersebut direndam dalam 300 ml larutan HF 2% sambil diaduk selama 10 menit. Saring dan cuci dengan air demineral sampai pH filtrat konstan. Untuk mengurangi pengotor Fe₂O₃ yang akan mengurangi kemampuan adsorpsi zeolit alam (Nishikawa et.al., 1998), maka ke dalam residu ditambahkan 300 mL larutan HCl 6M dan direfluks selama 30 menit. Saring dan cuci dengan air demineral. Sampai pH konstan. Rendam zeolit alam dalam 300 ml larutan NH₄Cl 0,1M selama 5 hari sambil diaduk dan dipanaskan pada suhu 90°C 3 jam/hari dan kalsinasi dilakukan pada suhu 500°C selama 5 jam (Slamet et.al.,2008). Selanjutnya zeolit alam dikarakterisasi menggunakan XRD dan XRF dan digunakan untuk sintesis nanokomposit KAZA-TiO₂.

3.2.1.3. Preparasi Sol Titanium Tetraisopropoxide (TTiP)

Larutan TTiP 97% diencerkan dengan menambahkan etanol, sehingga konsentrasinya menjadi 50%v/v. Larutan TTiP 50%v/v ditambahkan ke dalam larutan HCl 2N, sambil diaduk dengan cepat, sehingga perbandingan molar antara H^+/Ti sama dengan 5. Aduk terus selama 3 jam dan diamkan selama 3 jam sebelum ditambahkan ke dalam adsorben KA-ZA. Preparasi sol TTiP dilakukan untuk setiap variasi berat Ti/g adsorben yang akan dilakukan, seperti dapat dilihat pada Tabel 3.1. berikut:

Tabel 3.1. Variasi Perbandingan Berat Adsorben dengan TiO_2 pada sintesis Nanokomposit

No.	Berat KA (gram)	Berat ZA (gram)	Berat TiO_2 (gram)	Volum TTiP 97% (ml)	Keterangan Sampel
I.	2,34	1,0	-	-	KZT-0
II.	2,34	1,0	1,67	6,4	KZT-0,5
III.	1,17	0,5	1,67	6,4	KZT-1
IV.	0,58	0,25	1,67	6,4	KZT-2
V.	-	-	1,67	6,4	TiO_2

Volum TTiP yang diperoleh pada tabel di atas, dihitung berdasarkan persamaan berikut:

$$Volum\ TTiP = \frac{Berat\ Ti}{(BM\ Ti / BM\ TTiP) \times [TTiP] \times \rho\ TTiP} \dots\dots\dots(3.1)$$

Diketahui:

BM Ti : 48 g/mol
 BM TTiP : 284,22 g/mol
 [TTiP] : 97%
 ρ_{TTiP} : 0,96 g/ml

Sintesis nanokomposit KAZA- TiO_2 dilakukan dengan menambahkan adsorben karbon aktif dan zeolit alam dengan perbandingan berat 7:3. ke dalam

campuran sol TTiP yang sebelumnya diaduk lagi selama 30 menit. Selanjutnya dilakukan pengadukan terhadap adsorben yang telah ditambahkan sol tersebut selama 10 jam pada suhu 80°C. Karbon aktif dan Zeolit yang telah dilapisi TiO₂ tersebut disaring dan dicuci dengan 5 ml larutan 50%v/v etanol-air, selanjutnya dikeringkan pada suhu 110°C selama 2 jam dan dikalsinasi pada suhu 400°C selama 1 jam.

3.2.2. Karakterisasi Nanokomposit KAZA-TiO₂

Mengkarakterisasi hasil sintesis KAZA-TiO₂ dengan metode sol gel menggunakan BET, XRD, SEM-EDX dan FT-IR.

3.2.3. Pengujian Kinerja Nanokomposit KAZA-TiO₂

a. Fotodegradasi Polutan Organik: 4,4'-dikloro bifenil

Pengujian efisiensi dan aktivitas fotokatalitik nanokomposit KAZA-TiO₂ dilakukan dengan menggunakan KAZA-TiO₂ untuk mendegradasi polutan organik 4,4'-dikloro bifenil yang terlarut dalam air. Proses degradasi dilakukan dengan menggunakan 125 mg nanokomposit KAZA-TiO₂ hasil sintesis ke dalam 50 ml larutan polutan sintetik dengan konsentrasi awal 10 ppm pada sebuah fotoreaktor batch yang dilengkapi 5 buah lampu UV jenis black lamp (@ 10 watt) dan pengaduk magnetik. Variasi kondisi degradasi dilakukan sumber dan waktu irradiasi, seperti tercantum pada Tabel 3.2.

Tabel 3.2. Variasi Proses Degradasi Polutan Organik 4,4'-Dikloro Bifenil

Sumber Foton	Kode Sampel	Waktu Irradiasi (menit)
Tanpa Sinar UV dan gamma	KZT-0,5	0; 10; 20; 30; 40; 50; 60; 70; 80; 90
Sinar UV		0; 15; 30; 45; 60; 90; 120; 150; 180; 210; 240 dan 270
Sinar Gamma	TiO ₂	
Sinar UV dan Gamma		

Selain variasi di atas juga akan dilakukan pengujian untuk fotodegradasi menggunakan sinar UV dan radiasi gamma tanpa nanokomposit.

b. Analisis Hasil Fotodegradasi Polutan Organik: 4,4'-dikloro bifenil

Konsentrasi sisa 4,4'-dikloro bifenil dianalisis menggunakan HPLC dengan kondisi pengukuran seperti berikut:

Fasa gerak : metanol:air = 90:10

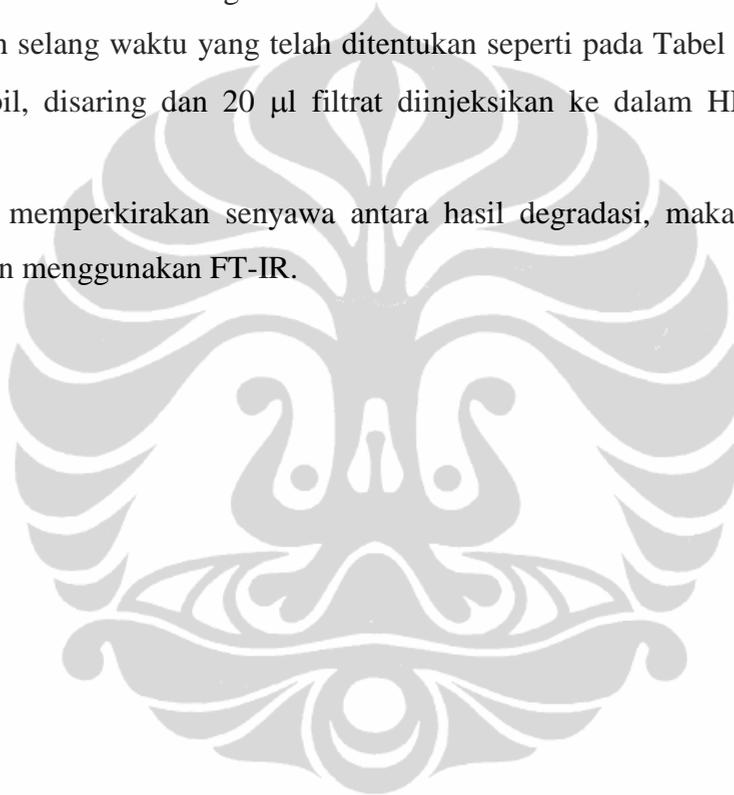
Laju alir : 1 ml/menit

Volum sampel : 20 μ l

Detektor : UV dengan $\lambda = 265$ nm

Setelah selang waktu yang telah ditentukan seperti pada Tabel 3.2, 0,5 ml sampel diambil, disaring dan 20 μ l filtrat diinjeksikan ke dalam HPLC untuk dianalisis.

Untuk memperkirakan senyawa antara hasil degradasi, maka dilakukan analisis dengan menggunakan FT-IR.



BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1. Sintesis Nanokomposit KAZA-TiO₂

4.1.1. Perlakuan Awal Karbon Aktif

Perlakuan awal pada karbon aktif bertujuan untuk mengurangi pengotor yang terkandung di dalamnya. Perlakuan awal yang dilakukan adalah dengan mencuci karbon aktif menggunakan air demineralisasi. Air buangan hasil pencucian tersebut diukur tingkat keasamannya menggunakan pH indikator universal dan diperoleh pH 3 untuk air cucian yang pertama. Hal ini menandakan bahwa karbon aktif tersebut menggunakan asam pada saat proses pengaktifannya. Selanjutnya, pencucian terhadap karbon aktif terus dilakukan berulang kali sampai diperoleh pH air buangan di atas 6 agar tidak mempengaruhi pada proses selanjutnya.

Pengeringan karbon aktif yang telah dicuci dan disaring, dilakukan di dalam oven dengan suhu 110°C selama 4 jam. Hal ini bertujuan untuk menghilangkan air yang terkandung di dalamnya. Selanjutnya karbon aktif di kalsinasi pada suhu 400° selama 2 jam. Karbon aktif yang berhasil diperoleh kembali adalah 85,6 g dan selebihnya hilang dalam proses, baik dalam pelarutan, penyaringan maupun perlakuan termal.

4.1.2. Perlakuan Awal Zeolit Alam Bayah

Perlakuan awal pada zeolit alam Bayah (ZAB) selain bertujuan untuk mengurangi pengotor yang terkandung di dalamnya juga bertujuan untuk meningkatkan perbandingan Si/Al. Dengan meningkatnya perbandingan Si/Al, maka diharapkan kepolaran ZAB akan menurun sehingga diperoleh zeolit yang dapat lebih bercampur baik dengan TTiP, yang merupakan senyawa organo logam, sebagai precursor TiO₂, tetapi masih cukup polar untuk mengikat H₂O. Sedangkan penurunan kandungan pengotor, terutama Fe, maka akan meningkatkan kemampuan adsorpsi zeolit tersebut (Nishikawa et.al., 1984).

Perlakuan awal pada ZAB meliputi perendaman dan pengadukan dalam HF 2% selama 10 menit yang bertujuan untuk menghilangkan pengotor yang

berupa kuarsa (SiO_2), merefluks ZAB dalam HCl 6M yang bertujuan untuk mendealuminasi ZAB, sehingga diperoleh kenaikan perbandingan Si/Al serta perendaman dan pemanasan ZAB dalam larutan NH_4Cl 0,1M yang bertujuan untuk mengganti semua H^+ menjadi NH_4^+ . Selanjutnya ZAB yang telah dicuci dan disaring, dikeringkan di dalam oven dengan suhu 110°C selama 4 jam. Hal ini bertujuan untuk menghilangkan air yang terkandung di dalamnya. Kemudian ZAB di kalsinasi pada suhu 500° selama 5 jam. Perolehan ZAB kembali setelah melalui seluruh proses adalah sebesar 75,8 g atau 75,8%. Sisanya hilang dalam proses.

Kandungan unsur dalam ZAB yang telah mendapat perlakuan awal dianalisis menggunakan X-Ray Fluorescence (XRF), seperti yang tercantum dalam Tabel 4.1.

Tabel 4.1. Kandungan unsur dalam ZAB sebelum dan setelah mendapat perlakuan awal

Unsur	Konsentrasi (%w)	
	Sebelum perlakuan	Setelah perlakuan
Na	0,317	0,031
Mg	0,388	0,127
Al	20,570	13,403
Si	71,470	82,167
S	0,186	0,074
Cl	0,111	0,030
K	2,750	2,324
Ca	2,104	0,481
Ti	0,139	0,137
Fe	1,865	1,198
Rb	0,009	0,009
Sr	0,033	0,007
Zr	0,015	0,013
Sn	0,006	-
Ba	0,039	-

Dari Tabel 4.1. diketahui bahwa kandungan Fe pada ZAB yang telah mendapat perlakuan awal menurun sebesar 35,8% dari kandungan awalnya. Sedangkan perbandingan Si/Al mengalami peningkatan dari 3,5 menjadi 6,0. Hasil tersebut mengindikasikan ZAB yang telah mendapat perlakuan awal dapat digunakan sebagai penyangga yang lebih sesuai untuk pembuatan nanokomposit Karbon Aktif-Zeolit Alam- TiO_2 (KAZA- TiO_2).

4.1.3. Preparasi Sol-Gel Titanium Tetraisopropoxide (TTiP)

Sol TTiP dibuat dengan melarutkan TTiP ke dalam etanol absolut yang bertujuan untuk mengurangi hidrolisis TTiP, selanjutnya larutan tersebut ditambahkan ke dalam HCl 2N sambil diaduk cepat. Penggunaan HCl bertujuan untuk menghindari pengendapan ion Ti^{4+} dan agar pembentukan inti kristal lebih cepat serta menghindari pertumbuhan kristal. Dengan adanya pemanasan pada suhu $80^{\circ}C$ dan diaduk, maka akan terbentuk gel $Ti(OH)_4$ yang akan melapisi dan terdistribusi merata pada penyangga. Selanjutnya dilakukan pengeringan padatan pada suhu $110^{\circ}C$ selama 2 jam untuk menghilangkan air untuk kemudian dikalsinasi pada suhu $400^{\circ}C$ selama 1 jam untuk mengubah gel $Ti(OH)_4$ menjadi kristal TiO_2 .

Dilakukan variasi terhadap perbandingan berat antara penyangga, yang terdiri dari karbon aktif dan zeolit alam, dengan TiO_2 pada pembuatan nanokomposit KAZA- TiO_2 . Hasil yang diperoleh dari sintesis nanokomposit dengan berbagai variasi perbandingan penyangga dan TiO_2 dapat dilihat pada Tabel 4.2 berikut:

Tabel 4.2. Pembuatan nanokomposit KAZA- TiO_2 dengan berbagai komposisi

Kode Sampel	Berat KA (gram)	Berat ZA (gram)	Berat TiO_2 (gram)	Berat Nanokomposit (gram)	Rendemen
KZT-0	2,34	1,0	-	1,38	41,32%
KZT-0,5	2,34	1,0	1,67	3,31	66,20%
KZT-1	1,17	0,5	1,67	2,39	71,56%
KZT-2	0,58	0,25	1,67	2,04	81,60%
TiO_2	-	-	1,67	1,61	92,41%

Dari Tabel 4.2. dapat dilihat, bahwa rendemen nanokomposit akan menurun jika kandungan penyangga bertambah. Hal ini mengindikasikan bahwa penyangga, karbon aktif dan zeolit, lebih banyak hilang dalam proses.

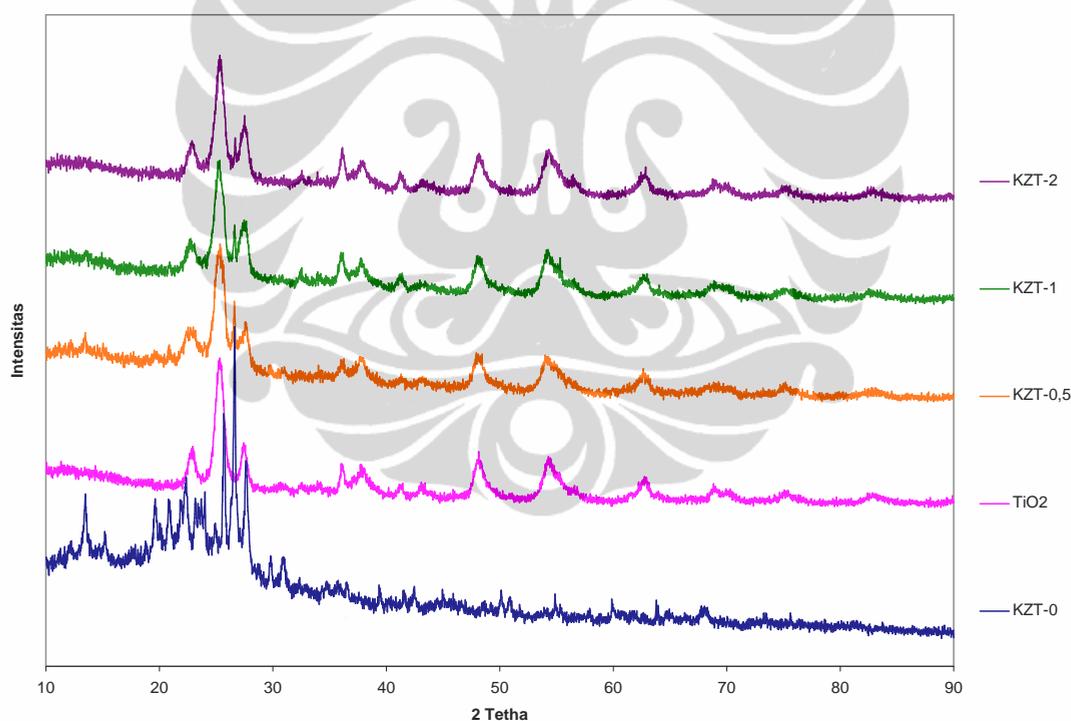
4.2. Karakterisasi Nanokomposit KAZA-TiO₂

4.2.1. X-Ray Diffraction (XRD)

Karakterisasi nanokomposit KAZA-TiO₂ menggunakan XRD bertujuan untuk mengetahui jenis dan komposisi kristal TiO₂ serta memperkirakan ukuran kristal TiO₂ hasil sintesis yang telah dilakukan. Dengan menggunakan XRD juga dapat diketahui keutuhan struktur dan jenis zeolit dari ZAB.

Analisis XRD dilakukan menggunakan Shimadzu X-Ray Diffractometer 7000 dengan ICDD database, yang dioperasikan pada tegangan 40 kV dan arus 30 mA dengan Cu sebagai target. Pemindai dilakukan dari nilai 2θ 10° sampai dengan 90° dengan kecepatan 2°/menit.

Analisis menggunakan XRD pada nanokomposit hasil sintesis menghasilkan difraktogram seperti pada Gambar 4.1 berikut:



Gambar 4.1. Difraktogram Nanokomposit KAZA-TiO₂

Dari Gambar 4.1 dapat diketahui bahwa ZAB merupakan zeolit yang termasuk dalam jenis Mordenite (MOR). Hal ini ditandai dengan munculnya puncak pada posisi 2θ 13,8° , 25,7° dan 27,6°. Keberadaan puncak-puncak tersebut menandakan bahwa struktur zeolit masih terjaga. Selain itu juga

terkandung kuarsa yang ditandai dengan munculnya puncak pada posisi 2θ $26,6^\circ$. Intensitas puncak-puncak pada posisi tersebut pada setiap sampel menandakan kandungan ZAB di dalam masing-masing sampel. Diketahui bahwa kandungan ZAB pada sampel KZT-0 lebih besar dibandingkan pada KZT-0,5, KZT-1, dan KZT-2. Hal ini sesuai dengan komposisi awal sintesis.

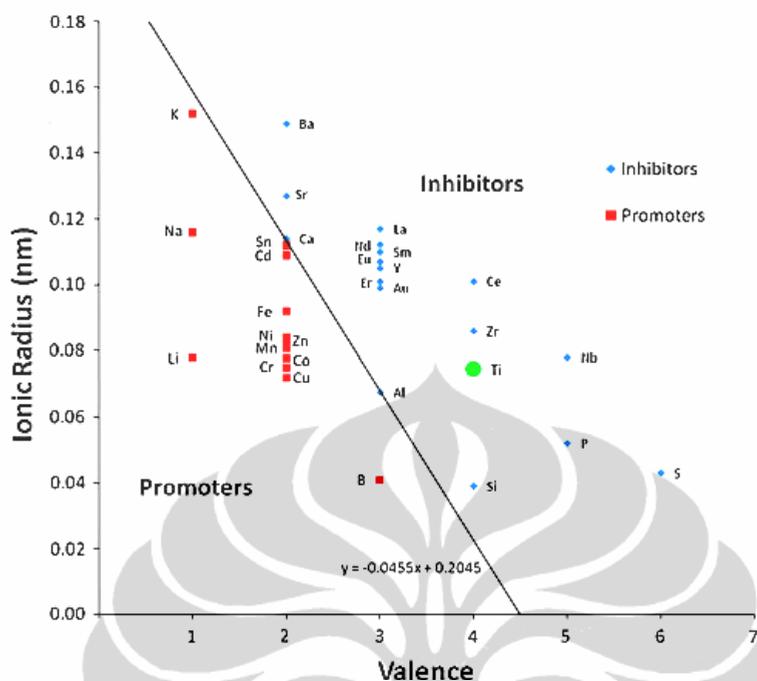
Jenis, komposisi dan ukuran kristal dari TiO_2 yang dihasilkan pada nanokomposit KAZA- TiO_2 juga dapat diketahui dari hasil analisis menggunakan XRD tersebut, seperti yang tercantum dalam Tabel 4.2 di bawah ini. Untuk meyakinkan tidak adanya interferensi dari ZAB, maka perhitungan komposisi dan ukuran kristal TiO_2 pada nanokomposit KAZA- TiO_2 dilakukan pada beberapa posisi 2θ , seperti tercantum pada Lampiran 1. Hasil yang tercantum pada Tabel 4.2. merupakan rerata dari perhitungan pada beberapa posisi 2θ tersebut.

Tabel 4.3. Karakterisasi Nanokomposit KAZA- TiO_2 dengan XRD

Kode Sampel	Komposisi Kristal TiO_2		Ukuran Kristal (nm)
	Anatase	%	
KZT-0.5	Anatase	70	14
	Rutile	30	49
KZT-1	Anatase	60	15
	Rutile	40	48
KZT-2	Anatase	63	15
	Rutile	37	45
TiO_2	Anatase	73	16
	Rutile	27	54

Jenis kristal TiO_2 yang terbentuk pada nanokomposit KAZA- TiO_2 adalah anatase dan rutile. Hal ini dapat diketahui dari munculnya puncak pada 2θ $25,3^\circ$ (1 0 0) untuk anatase dan 2θ $27,4^\circ$ (1 1 0) untuk rutile. Komposisi kristal anatase dan rutile diperoleh dengan menggunakan persamaan 2.5. Sedangkan ukuran kristal yang tercantum pada Tabel 4.2. diperoleh dari perhitungan menggunakan persamaan Scherrer dengan nilai β pada 2θ $25,3^\circ$ (1 0 0) untuk anatase dan 2θ $27,4^\circ$ (1 1 0) untuk rutile.

Dari Tabel 4.2 dapat diketahui bahwa keberadaan karbon aktif dan ZAB sebagai penyangga sedikit mempengaruhi komposisi kristal TiO_2 , tetapi tidak ukuran kristal TiO_2 yang terbentuk. Banyak faktor yang dapat menyebabkan terbentuknya kristal jenis rutile pada sintesis TiO_2 . Faktor utama terjadinya transformasi tersebut adalah karena perlakuan termal pada saat kalsinasi. Kalsinasi dilakukan pada suhu 400°C selama 1 jam untuk semua sampel. Perbedaan berat pada setiap sampel menyebabkan distribusi panas yang berbeda pada masing-masing sampel, sehingga dapat mencetus perubahan jenis kristal dari anatase ke rutile. Selain itu, faktor lain yang dapat meningkatkan terjadinya perubahan kristal anatase menjadi rutile adalah karena adanya impuritas yang berupa ion logam (Hanaor and Sorrell, 2010). Dalam pembuatan nanokomposit KAZA- TiO_2 ini, salah satu bahan penyusunnya adalah ZAB. Hasil pengukuran dengan menggunakan XRF di atas, diketahui bahwa ZAB masih banyak mengandung logam-logam selain Si dan Al. Logam-logam yang berada dalam bentuk ionnya, yang ada pada ZAB tersebut, dapat berperan sebagai promotor ataupun inhibitor bagi perubahan kristal dari anatase ke rutile yang bersifat irreversibel. Semakin besar kandungan ion logam tersebut, maka akan semakin banyak jumlah rutile yang terbentuk sampai mencapai nilai maksimumnya (Grzmil et.al., 2004). Kation yang dapat berperan sebagai promotor atau inhibitor dapat diketahui dari Gambar 4.2. berikut:



Gambar 4.2. Kurva distribusi logam-logam yang dapat berperan sebagai promotor atau inhibitor perubahan kristal anatase ke rutile berdasarkan valensi dan jari-jari ion

Sumber: Hanaor and Sorrell, 2010

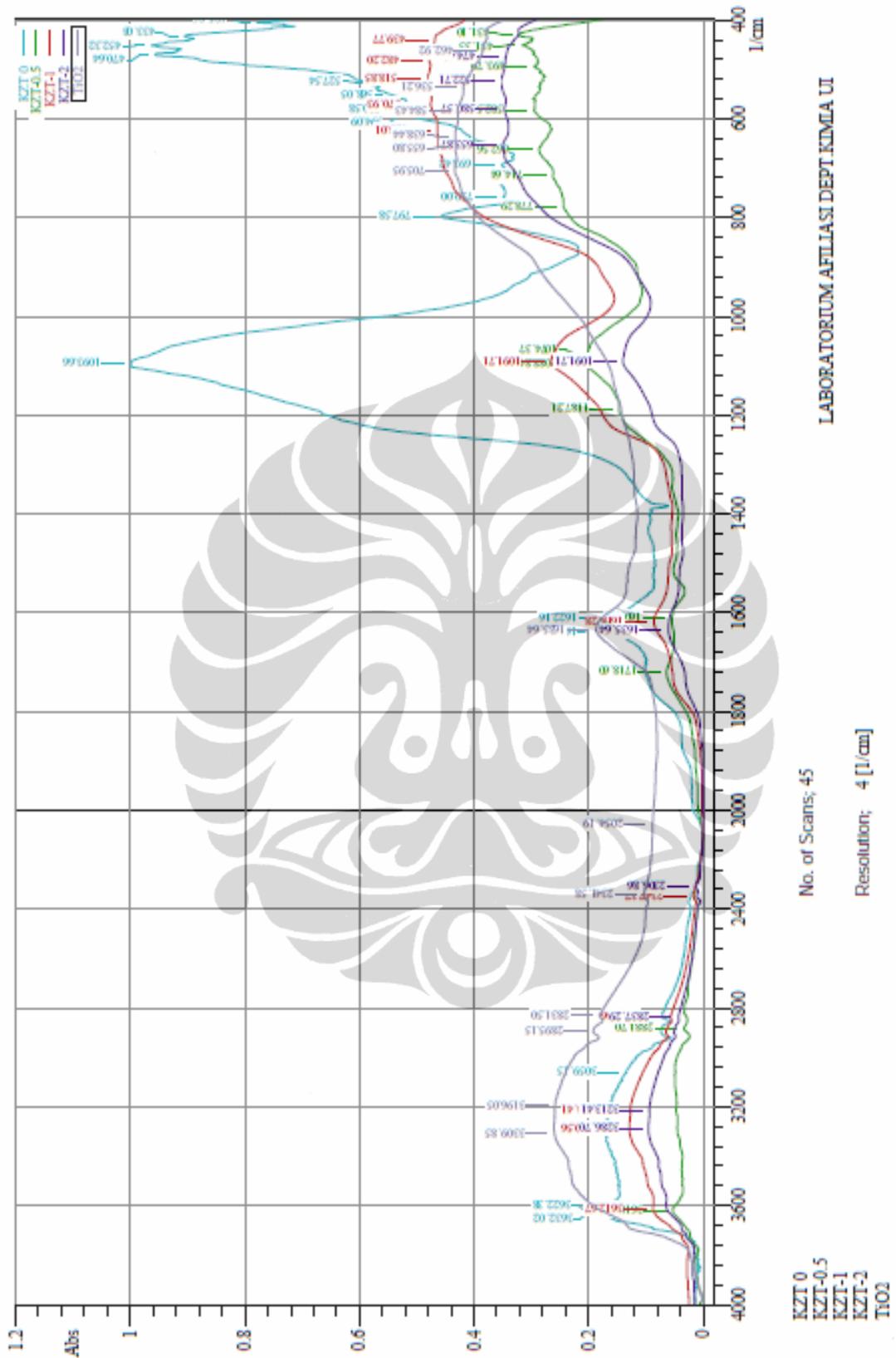
Berdasarkan Gambar 4.2. di atas dan hasil analisis kandungan ZAB menggunakan XRF, maka didapati bahwa logam-logam yang terkandung dalam ZAB sebagian besar berperan sebagai promotor dalam mengubah kristal anatase menjadi rutile, sehingga jenis kristal TiO_2 yang terbentuk pada nanokomposit KAZA- TiO_2 adalah campuran antara anatase dan rutile.

4.2.2. Fourier Transform-Infra Red (FT-IR)

Analisis dengan menggunakan FT-IR bertujuan untuk mengetahui ikatan kimia yang terjadi pada nanokomposit KAZA- TiO_2 . Analisis dilakukan menggunakan FT-IR merk Shimadzu, dengan meletakkan sejumlah padatan nanokomposit KAZA- TiO_2 , yang telah dicampur dengan kristal KBr dan kemudian dihaluskan, ke dalam tempat sampel. Pemindai dilakukan dari panjang

gelombang 4000cm^{-1} sampai dengan 400cm^{-1} . Hasil analisis nanokomposit KAZA-TiO₂ dengan menggunakan FT-IR dapat dilihat pada Gambar 4.2

Dari Gambar 4.2. dapat diketahui, bahwa pada sampel KZT-0 yang hanya terdiri dari karbon aktif dan ZAB muncul puncak pada 3622cm^{-1} dan 3632cm^{-1} yang berasal dari vibrasi tarikan O–H. Sedangkan puncak pada 1635cm^{-1} dan 1622cm^{-1} berturut-turut berasal dari tekukan O–H (Song and Pratsinis, 2000) dan tarikan O–H dari deformasi air kristal (Wang and Zhao, 2003). Puncak yang sangat kuat terdapat pada posisi 1093cm^{-1} yang merupakan vibrasi tarikan Si–O dan merupakan ciri dari struktur internal tetrahedral pada zeolit yang memiliki rentang antara $1250\text{-}920\text{cm}^{-1}$ untuk tarikan asimetrisnya. Sedangkan puncak pada 797cm^{-1} merupakan ciri dari struktur eksternal pada zeolit yang memiliki rentang antara $820\text{-}750\text{cm}^{-1}$ untuk tarikan simetrisnya (Karge,-). Puncak pada 759cm^{-1} berasal dari vibrasi deformasi Al–OH, sedangkan puncak pada 470cm^{-1} dan 433cm^{-1} berasal dari vibrasi deformasi Si–O. Dari keterangan di atas, sesuai dengan analisis menggunakan XRD, bahwa struktur zeolit pada sampel masih terjaga.



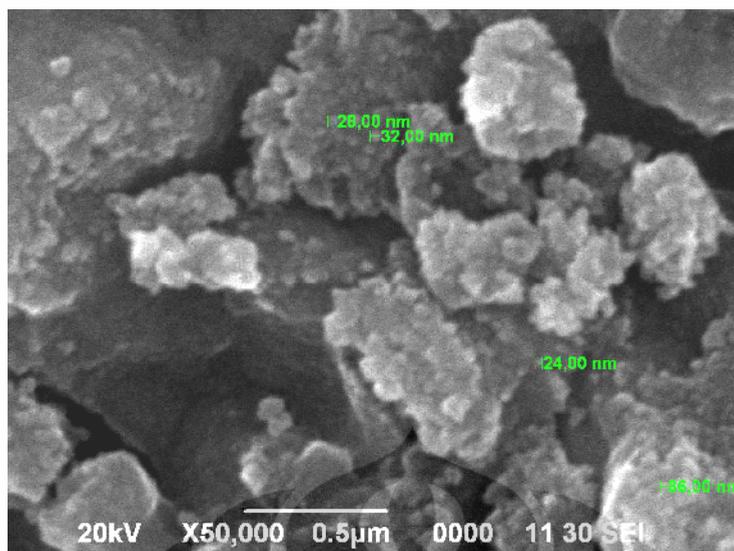
Gambar 4.3. Spektrum FT-IR Nanokomposit KAZA-TiO₂

Pada sampel TiO_2 muncul puncak pada 3309cm^{-1} yang berasal dari tarikan O–H dan 3196cm^{-1} yang merupakan ikatan Ti–O–H yang kuat (Bezrodna et.al., 2004). Tidak munculnya puncak pada posisi $1440\text{--}1355\text{cm}^{-1}$ serta 1160cm^{-1} dan 1063cm^{-1} yang berturut-turut merupakan tarikan C–H dan C–O dari TTiP, menandakan bahwa tidak adanya fasa organik yang tertinggal (Song and Pratsinis, 2000). Puncak pada 1635cm^{-1} berasal dari tekukan O–H. Ikatan antara Ti–O pada TiO_2 terlihat dengan munculnya puncak pada daerah $900\text{--}400\text{cm}^{-1}$ (Wang and Zhao, 2003). Dari spektrum FT-IR yang dihasilkan tidak terlihat jelas jenis kristal TiO_2 yang terbentuk. Berdasarkan literatur vibrasi anatase akan terlihat pada 732cm^{-1} dan 756cm^{-1} (Zaharesu et.al., 2003), sedangkan rutile ditandai dengan munculnya puncak pada 693cm^{-1} dan 525cm^{-1} (Song and Pratsinis, 2000).

Untuk sampel nanokomposit KZT-0,5, KZT-1 dan KZT-2, ketiganya memiliki pola spektrum yang serupa dan merupakan gabungan antara spektrum sampel KZT-0 dan TiO_2 . Tidak munculnya puncak pada posisi 950cm^{-1} pada ketiga spektrum nanokomposit menandakan bahwa tidak terjadinya substitusi atom Si atau Al oleh atom Ti (Karge,-).

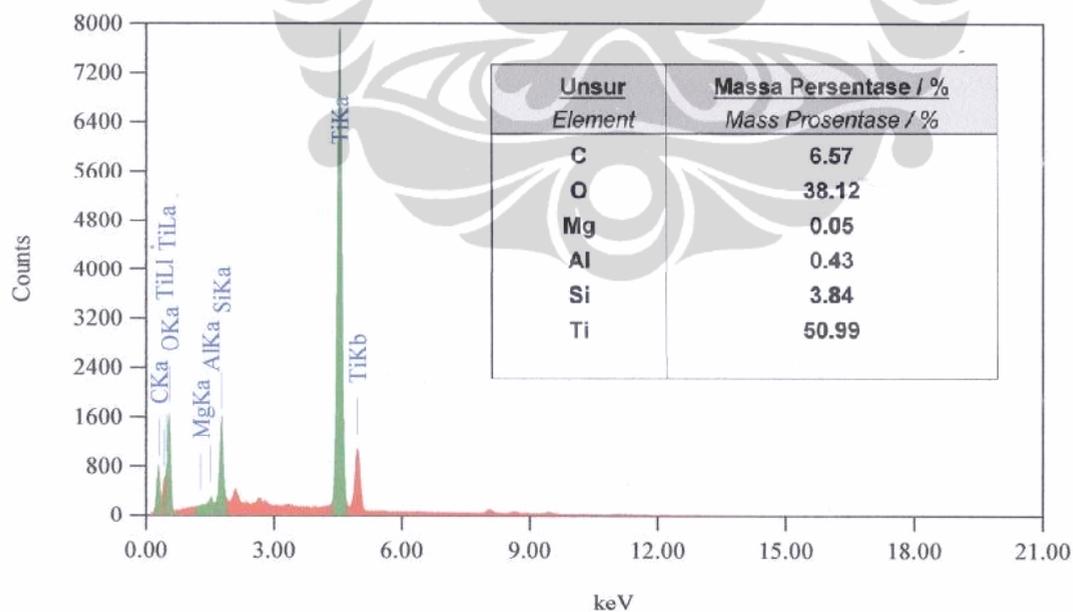
4.2.3. Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX)

Analisis menggunakan SEM-EDX bertujuan untuk memperoleh informasi mengenai morfologi permukaan, komposisi dan distribusi unsur pada nanokomposit KAZA- TiO_2 . Peralatan SEM-EDX yang digunakan adalah Analytical Scanning Electron Microscope JEOL JSM-6390A yang dioperasikan pada tegangan 20 kV. Hasil analisis untuk sampel KZT-2 dapat dilihat pada Gambar 4.3 berikut:



Gambar 4.4. Analisis sampel KZT-2 menggunakan SEM-EDX perbesaran 50.000x

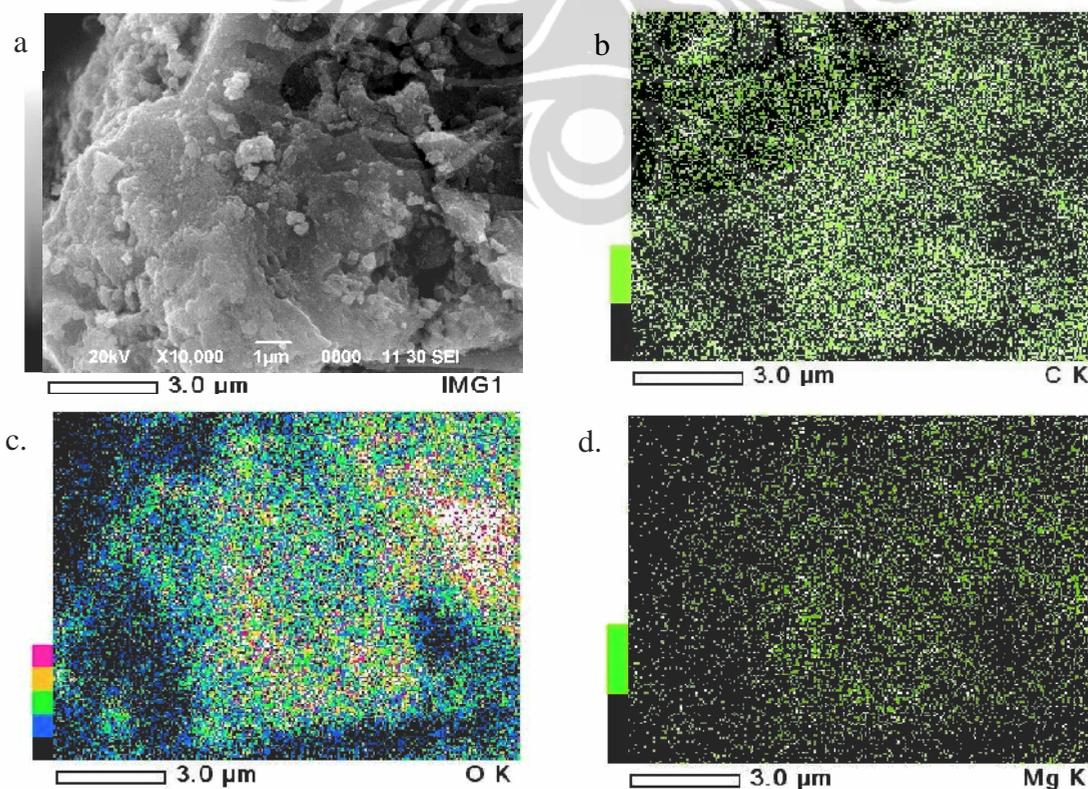
Dari Gambar 4.3. di atas dapat terlihat bahwa TiO_2 berbentuk sferis dengan ukuran 24-36 nm. Dengan menggunakan EDX dapat diketahui komposisi nanokomposit KZT-2 seperti berikut:



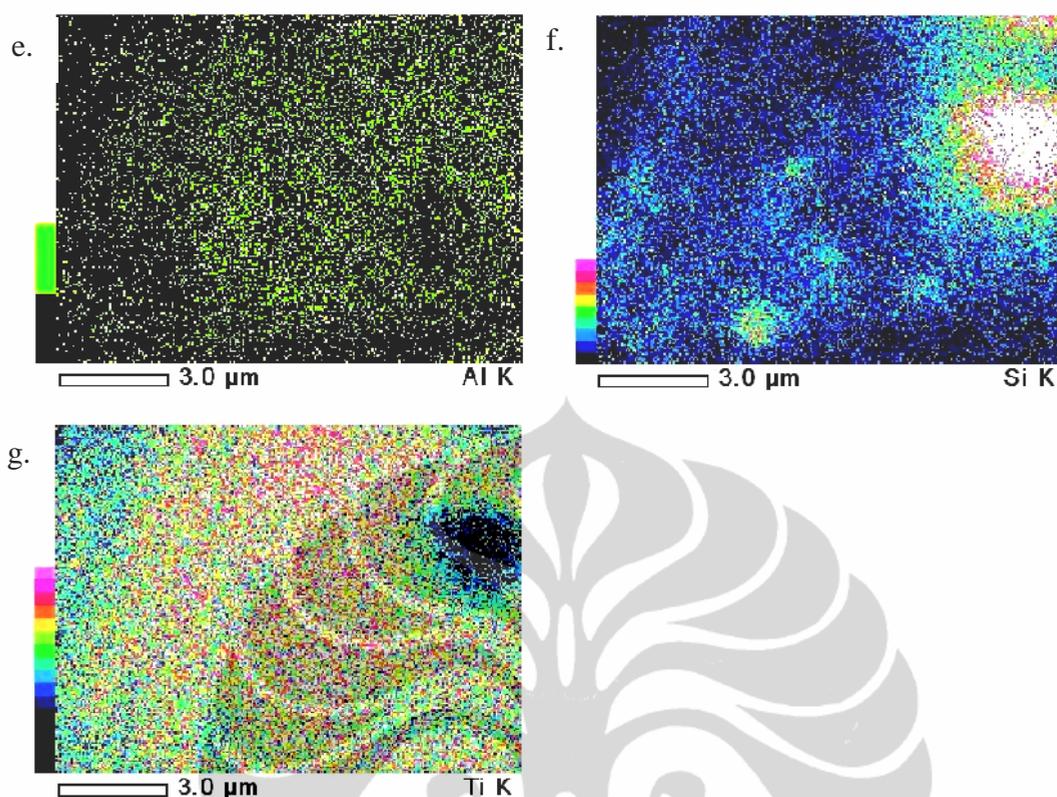
Gambar 4.5. Komposisi unsur pada sampel KZT-2 berdasarkan analisis menggunakan EDX

Analisis semikuantitatif yang dilakukan menggunakan EDX menyatakan bahwa sampel KZT-2 mengandung lebih banyak TiO_2 dibandingkan dengan adsorbennya. Perbandingan berat antara adsorben dan TiO_2 berdasarkan EDX adalah 1:6, sedangkan perbandingan awal adalah 1:2. Terjadi juga perubahan komposisi karbon aktif dan ZAB yang komposisi semula adalah 7:3 menjadi 5:7. Pada ZAB terjadi kenaikan perbandingan Si/Al sebelum sintesis nanokomposit dan setelah sintesis dari 6,0 menjadi 8,9. Perubahan komposisi unsur penyusun nanokomposit KZT-2 menjelaskan penurunan rendemen pada pembuatan nanokomposit, yaitu hilangnya fraksi adsorben selama proses sintesis.

Distribusi unsur penyusun nanokomposit dapat diketahui dengan melakukan pemetaan menggunakan SEM-EDX. Dari pemetaan yang dilakukan pada sampel KZT-2, diperoleh gambar seperti tercantum pada Gambar 4.6. Pada gambar terlihat bahwa TiO_2 terdistribusi secara merata pada penyangga karbon aktif dan sedikit terdistribusi pada zeolit. Hal ini dikarenakan pada saat sintesis TiO_2 masih dalam bentuk precursornya, yaitu TTiP yang merupakan senyawaan organo logam, dimana Ti masih terikat pada 4 buah rantai hidrokarbon isopropoksida, sehingga bersifat tidak terlalu polar. Oleh karena itu TTiP akan lebih terdistribusi baik pada karbon aktif dibandingkan pada ZAB.



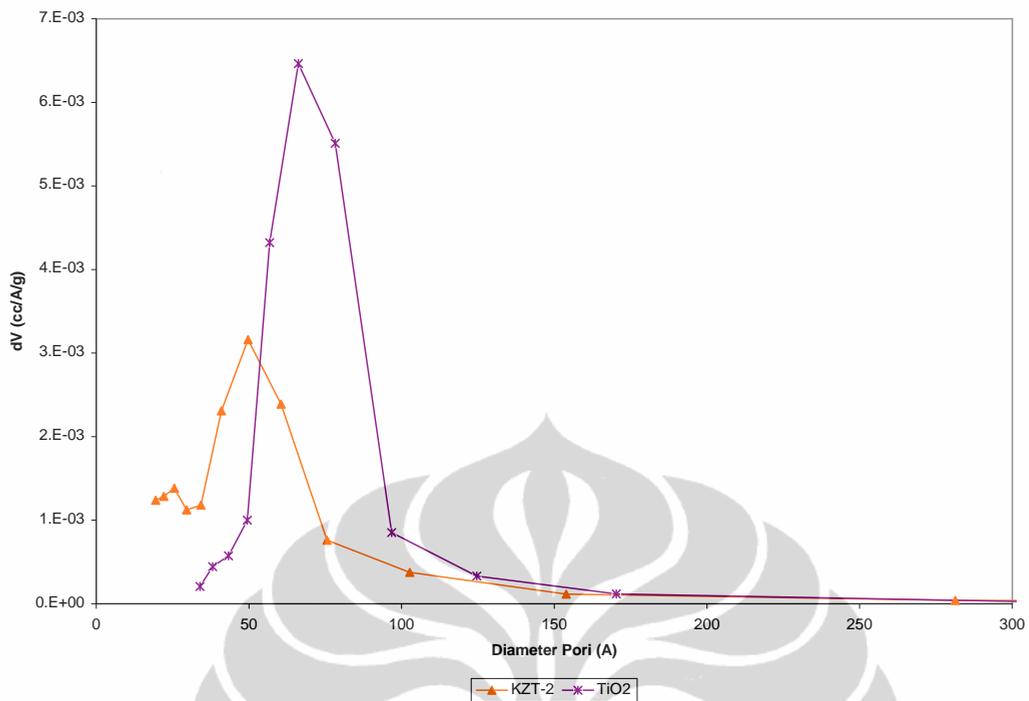
Universitas Indonesia



Gambar 4.6. Pemetaan distribusi unsur penyusun nanokomposit KZT-2 menggunakan SEM-EDX: a. Gambar SEM nanokomposit KZT-2 perbesaran 10.000x; b. Distribusi karbon; c. Distribusi oksigen; d. Distribusi magnesium; e. Distribusi aluminium; f. Distribusi silikon; dan g. Distribusi titanium

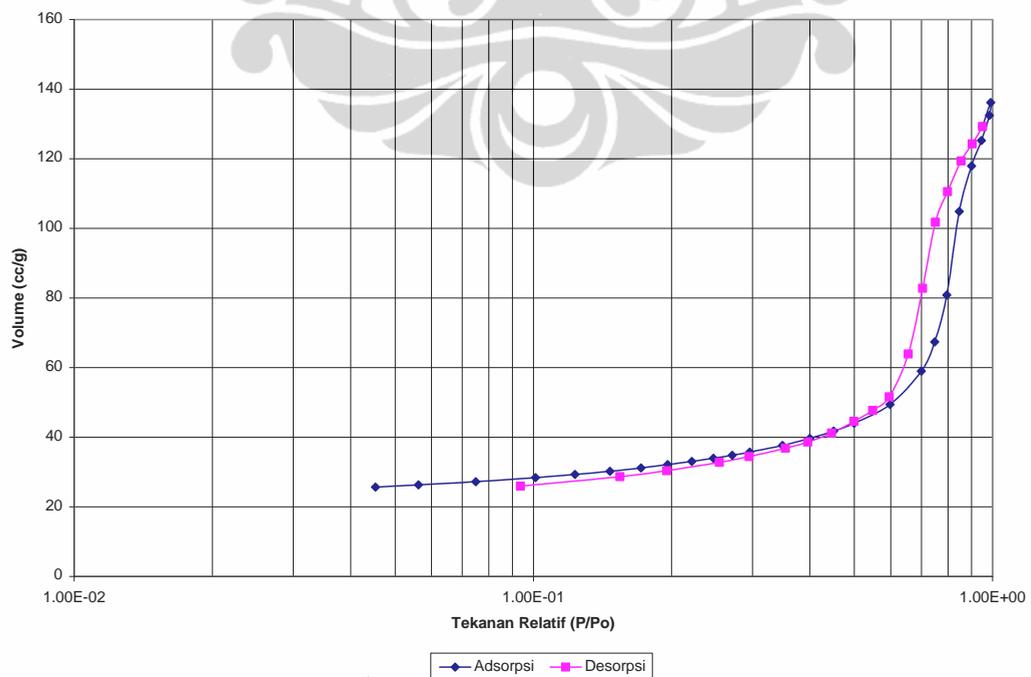
4.2.4. Adsorpsi/Desorpsi N_2

Analisis menggunakan BET bertujuan untuk mengetahui luas permukaan, ukuran dan distribusi pori pada nanokomposit KAZA-TiO₂. Peralatan yang digunakan adalah NOVA Quantachrome Instrument. Dari analisis menggunakan metode Multi-Point BET diperoleh luas permukaan untuk sampel KZT-2 adalah 107 m²/g dengan volum dan diameter pori, yang didapat dari metode BJH desorpsi, berturut-turut adalah 0,15 cm³/g dan 50 Å. Sedangkan luas permukaan untuk sampel TiO₂ adalah 79 m²/g dengan volum dan diameter pori berturut-turut adalah 0,24 cm³/g dan 66 Å. Distribusi pori untuk nanokomposit KZT-2 dan TiO₂ dapat dilihat pada Gambar 4.6 berikut:

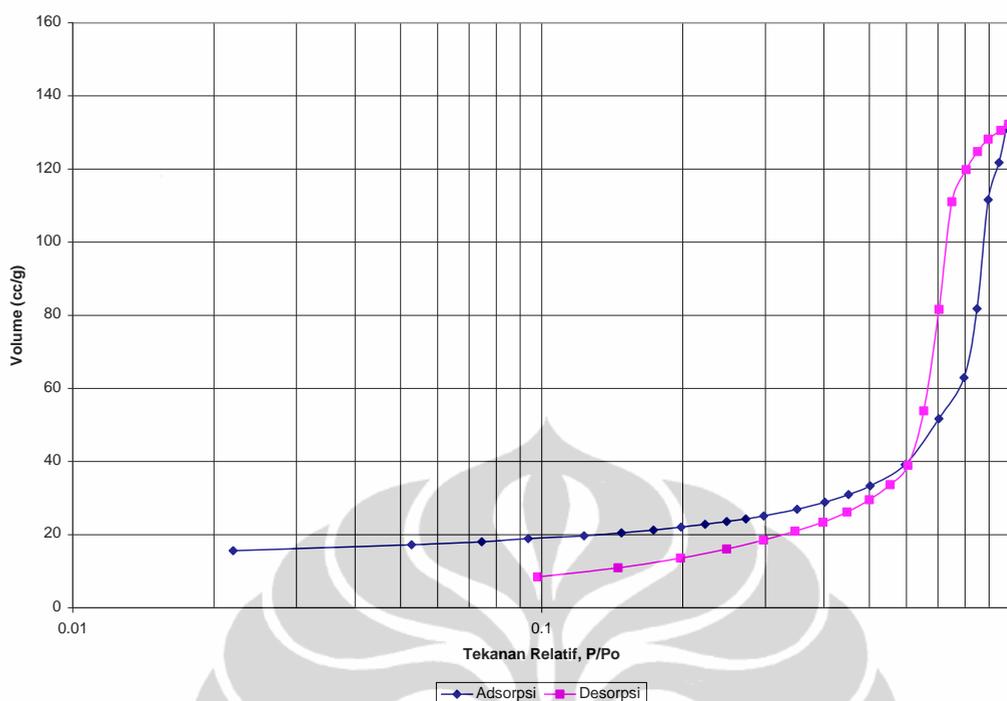


Gambar 4.7. Kurva Distribusi Pori Metode BJH Nanokomposit KZT-2 dan TiO₂

Dari kurva adsorpsi/desorpsi seperti tercantum pada Gambar 4.7. untuk sampel KZT-2 dan Gambar 4.8. untuk TiO₂, dapat dilihat bahwa kedua sampel memiliki kurva adsorpsi isotermal tipe V dan merupakan material yang memiliki pori meso dengan bentuk silinder.



Gambar 4.8. Kurva Adsorpsi/Desorpsi Isotermal KZT-2



Gambar 4.9. Kurva Adsorpsi/Desorpsi Isotermal TiO₂

Dengan membandingkan nilai ukuran kristal yang diperoleh dari analisis menggunakan XRD dan luas permukaan yang diperoleh dari pengukuran BET, maka dapat dicari tingkat aglomerasi pada nanokomposit KZT-2 dan TiO₂. Tingkat aglomerasi dapat menjelaskan fenomena kandungan rutil yang lebih rendah pada TiO₂ hasil sintesis dengan KZT-2. Semakin tinggi tingkat aglomerasi, maka akan mendorong terjadinya nukleasi interfacial yang dapat memicu perubahan jenis kristal dari anatase ke rutil (Hsiang and Lin, 2007).

$$AN = \frac{D_{BET}^3}{D_{XRD}^3}$$

Dengan menggunakan persamaan di atas maka didapat hasil tingkat aglomerasi untuk TiO₂ adalah 103 dan KZT-2 adalah 399. Hal ini menjelaskan hasil pada Tabel 4.2. di atas yang menyatakan bahwa kandungan rutil pada TiO₂ lebih rendah, yaitu 27%, dibandingkan dengan kandungan rutil pada nanokomposit KZT-2, yaitu 37%.

4.3. Degradasi 4,4'-Dikloro Bifenil menggunakan Nanokomposit KAZA-TiO₂

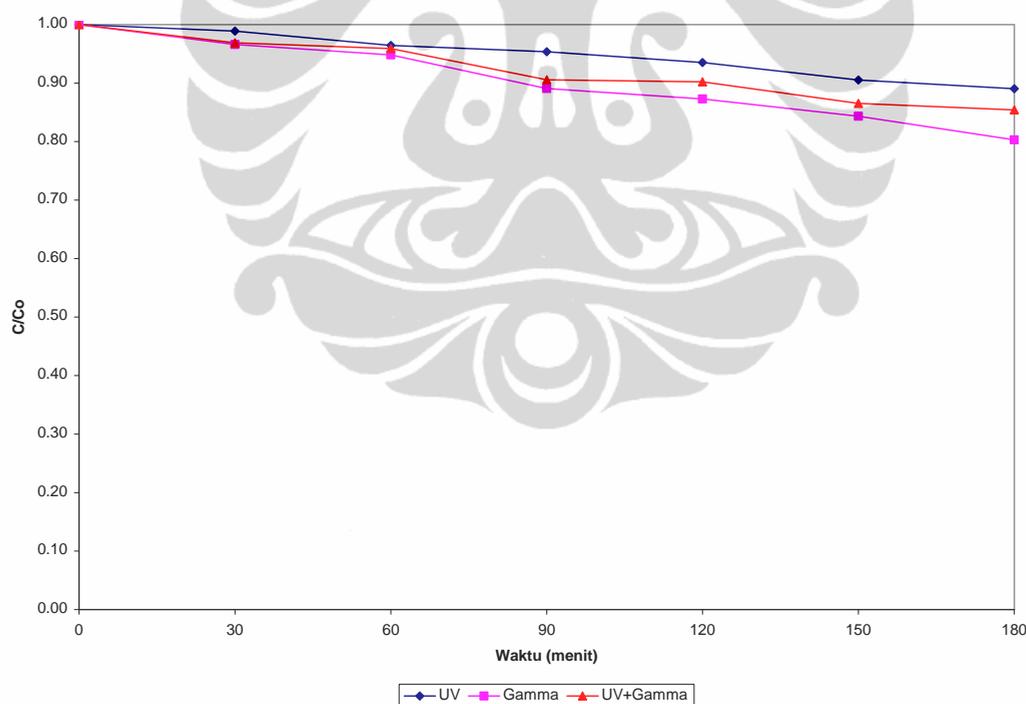
Degradasi 4,4'-dikloro bifenil (4,4'-DCB) dalam air dilakukan dengan menggunakan nanokomposit KAZA-TiO₂ dengan memvariasikan sumber foton,

yaitu UV, radiasi gamma dari Co-60 dan kombinasi keduanya. Konsentrasi awal 4,4'-DCB yang digunakan adalah tetap, yaitu 10 ppm.

Untuk mengetahui degradasi 4,4'-DCB yang berasal dari proses fotokatalisis, radiokatalisis dan radiofotokatalisis saja, maka dilakukan pengujian degradasi 4,4'-DCB hanya menggunakan sumber foton saja tanpa penambahan nanokomposit KAZA-TiO₂. Hasil pengujian tersebut dapat dilihat pada Tabel 4.3. dan Gambar 4.9 berikut:

Tabel 4.3. Degradasi 4,4'-DCB menggunakan sinar UV, radiasi gamma dan kombinasi keduanya

Sumber Foton	Sisa Konsentrasi 4,4'-DCB (ppm)	C/Co
Sinar UV	8,91	0,891
Radiasi Gamma	8,03	0,803
Kombinasi	8,54	0,854

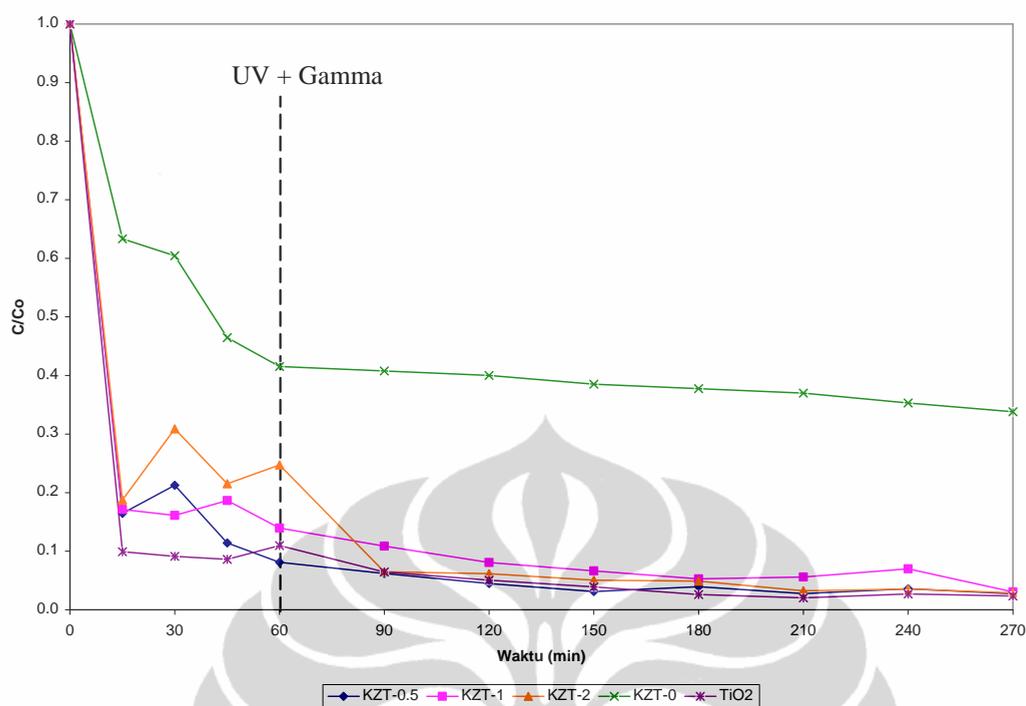


Gambar 4.10. Kurva degradasi 4,4'-DCB dengan variasi sumber foton

Dari Tabel 4.3 dan Gambar 4.9. di atas dapat dilihat, bahwa baik sinar UV, radiasi gamma dan kombinasi keduanya dapat sedikit mendegradasi 4,4'-DCB. Kemampuan sinar UV untuk mendegradasi 4,4'-DCB relatif lebih rendah

dibandingkan dengan radiasi gamma karena sinar UV memiliki energi yang lebih rendah dibandingkan gamma. Kemampuan sinar UV untuk mendegradasi 4,4'-DCB hanya melalui mekanisme pembentukan radikal hidroksil jika sinar UV bereaksi dengan air. Radikal hidroksil itulah yang selanjutnya dapat menyerang 4,4'-DCB. Sinar UV yang digunakan tidak memiliki energi yang cukup untuk dapat secara langsung mendegradasi 4,4'-DCB. Lain halnya dengan radiasi gamma yang berasal dari Co-60. Radiasi gamma tersebut memiliki cukup energi sehingga selain melalui mekanisme pembentukan radikal hidroksil, sinar gamma dapat langsung menyerang dan mendegradasi molekul 4,4'-DCB. Selain itu juga jarak antara lampu UV ke larutan lebih jauh, yaitu 10 cm, dibandingkan jarak antara sumber gamma ke larutan, sumber gamma dimasukkan ke dalam larutan, sehingga sinar UV yang sampai ke larutan lebih sedikit dibanding radiasi gamma. Kombinasi penggunaan kedua sumber foton tersebut menghasilkan kemampuan degradasi diantara sinar UV dan radiasi gamma jika digunakan sendiri secara terpisah, hal ini disebabkan karena pembentukan radikal dalam air menjadi lebih banyak sehingga memudahkan terjadi rekombinasi antar radikal yang terbentuk dan menurunkan kemampuan degradasinya.

Pengujian aktivitas dan efisiensi nanokomposit KAZA-TiO₂ hasil sintesis dengan menggunakan ketiga variasi sumber foton di atas menghasilkan data seperti tercantum dalam Gambar 4.10. sampai dengan Gambar 4.12. dan hasil seperti tercantum dalam Tabel 4.4. sampai dengan Tabel 4.6.



Gambar 4.11. Kurva degradasi 4,4'-DCB menggunakan proses radiofotokatalisis dengan nanokomposit KAZA-TiO₂ dan UV+gamma sebagai sumber foton

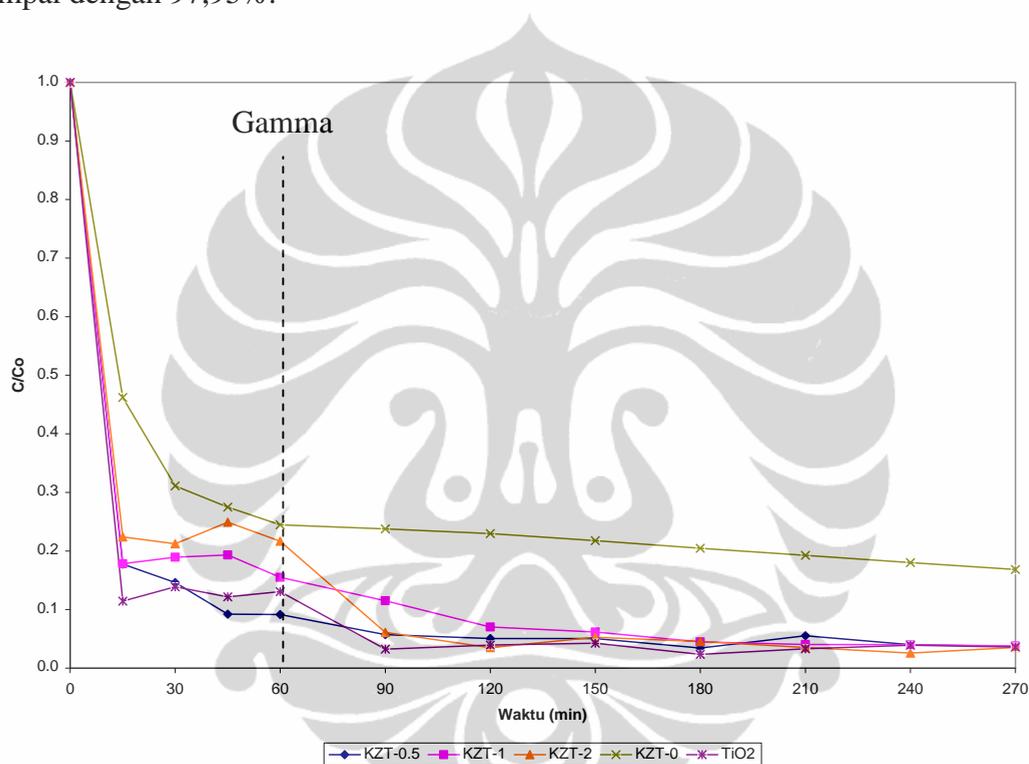
Tabel 4.4. Penyisihan dan degradasi 4,4'-DCB dengan proses radiofotokatalisis menggunakan nanokomposit KAZA-TiO₂

Kode Sampel	Sisa Konsentrasi 4,4'-DCB (ppm)	C/Co	%Degradasi ^{*)}	%Penyisihan
KZT-0,5	0,27	0,027	66	97,26
KZT-1	0,30	0,030	78	96,97
KZT-2	0,29	0,029	88	97,09
KZT-0	3,38	0,338	17	66,18
TiO ₂	0,24	0,024	78	97,95

*) Persen degradasi diperoleh dengan memperhitungkan konsentrasi 4,4'-DCB pada saat larutan mulai diberikan perlakuan sinar UV dan atau radiasi gamma.

Gambar 4.10 dan Tabel 4.4. di atas menjelaskan proses dan hasil penyisihan dan degradasi 4,4'-DCB dengan proses radiofotokatalisis menggunakan nanokomposit KAZA-TiO₂. Dari hasil di atas dapat diketahui

kemampuan degradasi dengan sinar UV dan radiasi gamma yang terbaik adalah yang menggunakan sampel KZT-2, dimana pada sampel tersebut TiO_2 terdistribusi secara merata pada adsorben dan kandungan TiO_2 pada KZT-2 merupakan komponen penyusun yang dominan dan paling banyak dibandingkan pada sampel nanokomposit yang lain, sehingga aktivitas dan efisiensinya meningkat untuk dapat mendegradasi 4,4'-DCB. Sedangkan kemampuan penyisihan semua sampel relatif sama dengan rentang penyisihan antara 96,97% sampai dengan 97,95%.

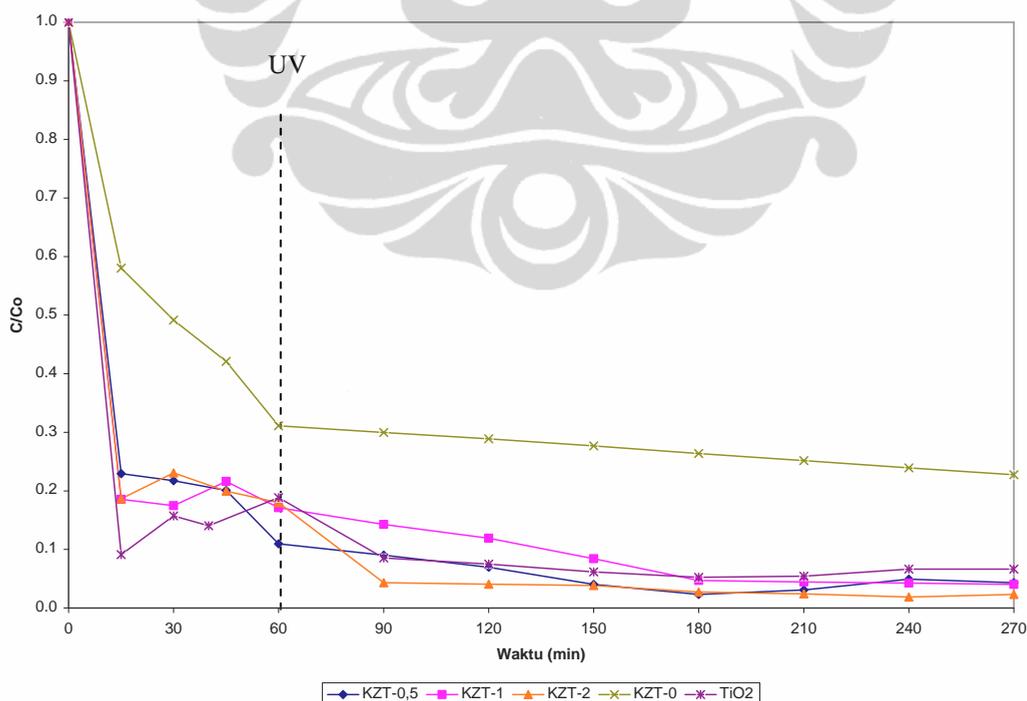


Gambar 4.12. Kurva degradasi 4,4'-DCB menggunakan proses radiokatalisis dengan nanokomposit KAZA- TiO_2 dan gamma sebagai sumber foton

Tabel 4.5. Penyisihan dan degradasi 4,4'-DCB dengan proses radiokatalisis menggunakan nanokomposit KAZA-TiO₂

Kode Sampel	Sisa Konsentrasi 4,4'-DCB (ppm)	C/Co	%Degradasi	%Penyisihan
KZT-0,5	0,43	0,043	60	95,67
KZT-1	0,40	0,040	76	95,96
KZT-2	0,23	0,023	84	97,68
KZT-0	1,68	0,168	31	83,15
TiO ₂	0,36	0,036	73	96,40

Pola yang sama dengan proses radiofotokatalisis ditunjukkan oleh kombinasi proses radiokatalisis menggunakan nanokomposit KAZA-TiO₂, hanya saja terjadi penurunan persentase degradasi. Hal ini menunjukkan bahwa mekanisme degradasi yang terjadi lebih kearah degradasi oleh radiasi gamma langsung dan pembentukan radikal hidroksil di air, dan sedikit terjadi interaksi antara gamma dengan katalis TiO₂.



Gambar 4.13. Kurva degradasi 4,4'-DCB menggunakan proses fotokatalisis dengan nanokomposit KAZA-TiO₂ dan UV sebagai sumber foton

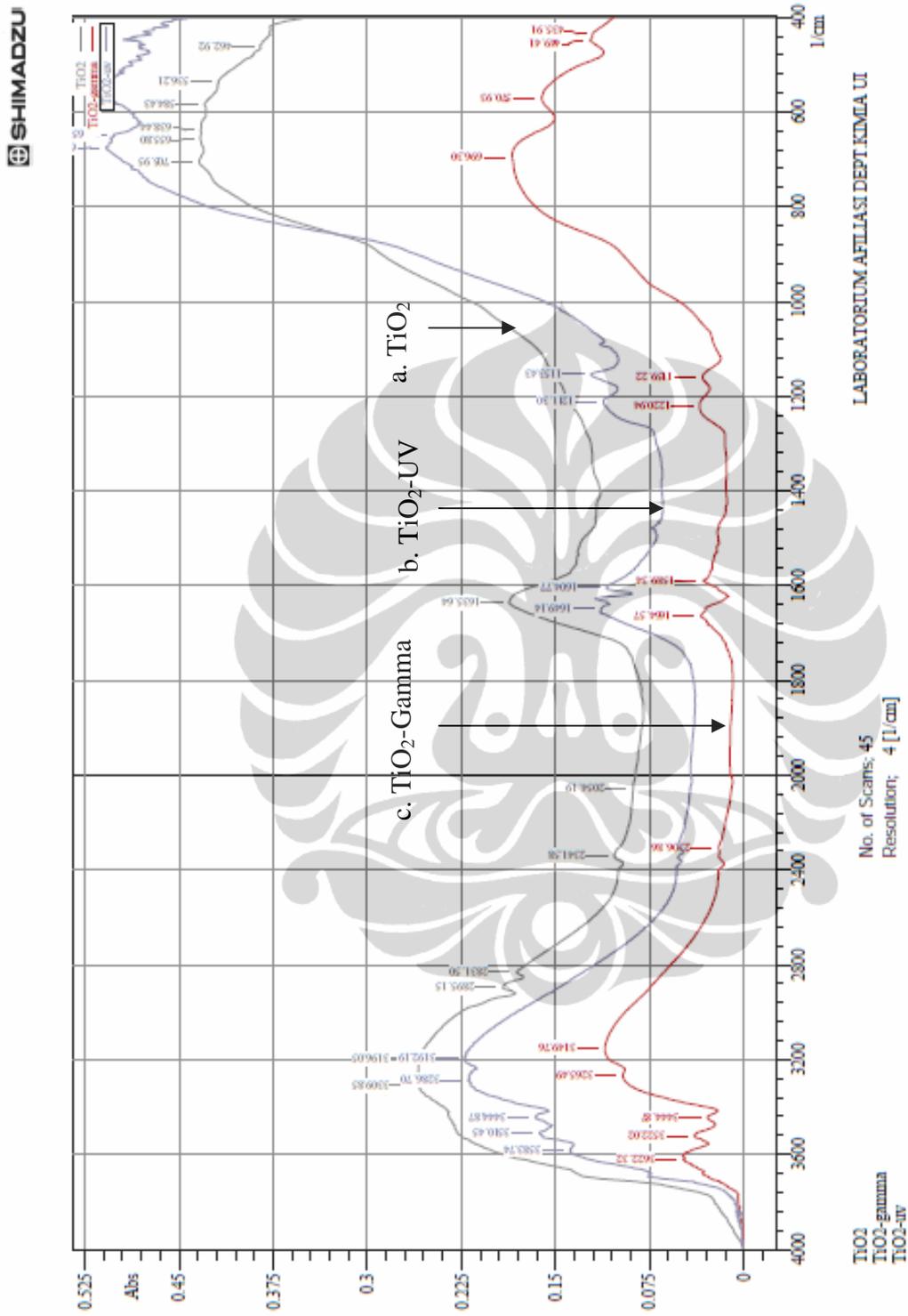
Tabel 4.6. Penyisihan dan degradasi 4,4'-DCB dengan proses fotokatalisis menggunakan nanokomposit KAZA-TiO₂

Kode Sampel	Sisa Konsentrasi 4,4'-DCB (ppm)	C/Co	%Degradasi	%Penyisihan
KZT-0,5	0,37	0,037	60	96,30
KZT-1	0,38	0,038	76	96,21
KZT-2	0,35	0,035	87	96,47
KZT-0	2,28	0,280	27	96,37
TiO ₂	0,66	0,066	65	94,57

Persen degradasi hasil kombinasi proses fotokatalisis dengan nanokomposit KAZA-TiO₂ memiliki nilai yang hampir sama dengan proses radiokatalisis. Hal tersebut dikarenakan walaupun sinar UV tidak dapat mendegradasi senyawa 4,4'-DCB secara langsung, tetapi interaksi antara sinar UV dengan katalis TiO₂ dapat berlangsung dengan baik karena energi sinar UV yang lebih rendah dibanding gamma.

Dari ketiga proses degradasi di atas, radiofotokatalisis, radiokatalisis dan fotokatalisis, dapat diketahui bahwa yang menghasilkan persen degradasi terbesar adalah yang diperoleh melalui proses radiofotokatalisis yang merupakan kombinasi antara radiokatalisis dan fotokatalisis. Hal ini dapat terjadi karena kedua sumber foton, sinar UV dan gamma, memiliki interaksi yang saling mengisi, yaitu sinar UV dominan berinteraksi baik dengan katalis TiO₂ dan radiasi gamma dominan dengan mendegradasi 4,4'-DCB secara langsung.

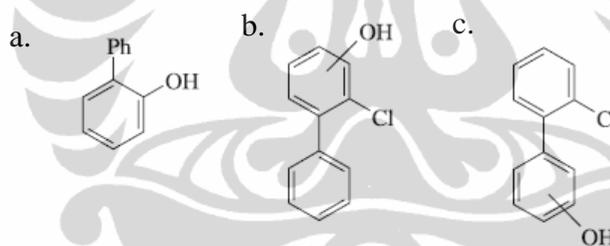
Hasil degradasi 4,4'-DCB yang terbentuk dianalisis dengan cara menyaring fotokatalis TiO₂ yang telah dipergunakan pada proses degradasi dan menganalisis produk degradasi yang masih terikat pada fotokatalis menggunakan FT-IR. Spektrum FT-IR produk degradasi tersebut dibandingkan dengan spektrum FT-IR fotokatalis yang belum digunakan. Gambar 4.14. merupakan perbandingan spektrum antara spektrum FT-IR fotokatalis yang belum digunakan dengan spektrum FT-IR fotokatalis yang telah digunakan untuk mendegradasi senyawa 4,4'-DCB.



Gambar 4.14. Spektrum FT-IR TiO₂ sebelum dan setelah digunakan pada degradasi 4,4'-DCB
 a.. TiO₂ sebelum digunakan ; b. TiO₂ setelah digunakan pada proses degradasi menggunakan sinar UV; c. TiO₂ setelah digunakan pada proses degradasi menggunakan radiasi gamma

Dari Gambar 4.14. dapat dilihat bahwa ada perbedaan pada spektrum FT-IR TiO₂ yang belum digunakan dengan spektrum FT-IR TiO₂ yang telah digunakan pada proses degradasi 4,4'-DCB baik yang menggunakan sinar UV ataupun radiasi gamma. Munculnya puncak baru pada spektrum FT-IR TiO₂ yang telah digunakan di daerah 1200cm⁻¹ dan 3610cm⁻¹ yang menandakan adanya gugus –OH fenolik. Hal ini diperkuat dengan munculnya puncak pada 1500cm⁻¹ dan 1600cm⁻¹ yang menandakan adanya inti fenil yang terikat pada gugus tidak jenuh atau gugus fungsi yang memiliki elektron bebas (Nakanishi,1962). Dari penjelasan tersebut dapat diperkirakan adanya produk degradasi dari 4,4'-DCB yang terikat pada TiO₂ mengandung gugus fenil dan –OH.

Hasil serupa diperoleh oleh Pagni and Dabestani (2005), yang menyatakan bahwa salah satu produk intermediate degradasi senyawa 2-kloro bifenil dalam air oleh TiO₂ adalah senyawaan fenol. Gambar 4.15 berikut merupakan struktur kimia dari produk intermediate hasil degradasi senyawa 2-kloro bifenil dalam air oleh TiO₂:



Gambar 4.15. Senyawaan fenol sebagai produk intermediate hasil degradasi senyawa 2-kloro bifenil dalam air oleh TiO₂
 a. 2-hidroksi bifenil; b. 2-kloro,3,4,5,6- hidroksi bifenil; c. 2-kloro, 2',3',4',5',6'-hidroksi bifenil

BAB 5 KESIMPULAN

Dari hasil dan pembahasan pada Bab 4, maka dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut:

1. Perlakuan awal yang diberikan pada karbon aktif dapat menaikkan pH air cucian karbon aktif dari 3 menjadi 6, sedangkan perlakuan awal pada zeolit alam Bayah dapat menurunkan sepertiga kandungan Fe dan meningkatkan perbandingan Si/Al dari 3,5 menjadi 6,0.
2. Pembuatan nanokomposit karbon aktif-zeolit alam-TiO₂ (KAZA-TiO₂) menghasilkan kristal TiO₂ berbentuk anatase dan rutil dengan kandungan berturut turut adalah 60 – 73% dan 40 – 27% dengan ukuran kristal berturut turut adalah 15 - 17 nm dan 37 - 52 nm.
3. Untuk nanokomposit karbon aktif-zeolit alam-TiO₂ dengan perbandingan awal 2:1:7 (KZT-2) memiliki tipe adsorpsi/desorpsi isothermal yang sama dengan TiO₂, yaitu tipe V dengan pori berbentuk silinder.
4. Penambahan karbon aktif dan zeolit pada KZT-2 dapat menaikkan luas permukaan TiO₂ dari 79 m²/g menjadi 107 m²/g.
5. Kemampuan degradasi yang terbaik, sebesar 88%, diperoleh dengan mengkombinasikan proses fotokatalis dan radiasi gamma menggunakan KZT-2 sebagai nanokomposit dengan konsentrasi awal polutan 10 ppm dan waktu reaksi 270 menit.
6. Salah satu produk intermediate hasil degradasi senyawa 4,4'-dikloro bifenil teridentifikasi sebagai senyawaan fenol.

DAFTAR PUSTAKA

1. ATSDR, 2000, *Toxicological Profile for Polychlorinated Biphenyls*, US Department of Health and Human Services, Atlanta
2. Beydoun, D., Amal, R., Low, G. and McEvoy, S., 1999, *Role of Nanoparticles in Photocatalyst*, J. Nanoparticle Research 1: 439-458
3. Braun, R.D., 1987, *Introduction to Instrumental Analysis*, Mc Graw Hill, Singapore
4. Cammarata, R.C., 2004, *Nanocomposites*, Introduction to Nanoscale Science and Technology, 199
5. Engerton, R.F., 2005, *Physical Principle of Electron Microscopy: An Introduction of TEM, SEM and AEM*, 57-119
6. EPA Technical Bulletin 1998, *Zeolite a Versatile Air Pollutant Adsorber*
7. Hanaor, Dorian A. H. and Sorrell, Charles C., 2010, *Review of Anatase to Rutile Phase Transformation*, J. Material Science
8. Herry, R.E., 2007, *Potensi dan Pemanfaatan Zeolit di Propinsi Jawa Barat*
9. Hsiang, Hsing-I and Lin, Shih-Chung, 2008, *Effects of Aging on Nanocrystalline Anatase to Rutile Phase Transformation Kinetics*, J. Ceramics Int. 34: 557-561
10. Huang, W., Tang, X., Wang, Y., Koltypin, Y., and Grdaken, A., 2000, *Selective Synthesis of Anatase And Rutile Via Ultrasound Irradiation*, Chem. Commun, 1415-1416
11. Hung, Y.T., Lo, H.H, Wang, L.K., Taricska, J.R., Li, K.H., 2006, *Powdered Activated Carbon Adsorption*, Handbook of Environmental Engineering, Volume 4: Advanced Physicochemical Treatment Process
12. IAEA, 2007, *Radiation Processing: Environmental Application*, Vienna
13. Ip, H.M.H. and Phillips, D.J.H., 1989, *Organochlorine Chemicals in Human Breast Milk in Hong Kong*, Arch. Environ. Contain. Toxicol. 18, 490-494
14. Jasiorski, M., Borak, B., Lukowiak, A., Baszczuk, A., 2008, *Active Sol-Gel Materials*, P. Innocenzi, Y. L. Zub And V. G. Kessler (Eds.), Sol-Gel Methods For Materials Processing. 125-137

15. Ji, L.Y., Yuan, M.N., Zhu, O.Y., Bin, Y.W., 2008, Preparation and Photocatalytic Activity of TiO₂-Coated Granular Activated Carbon Composites by a Molecular Adsorption-Deposition Method, *Science in China Series B: Chemistry* Vol. 51 no. 11, 1036-1043
16. Karge, Hellmut G., , Verified Synthesis of Zeolitic Material, 2nd Revised Edition: Characterization by IR spectroscopy, Germany
17. KNLH, 2007, Pengelolaan B3 dan Limbah B3, Status Lingkungan Hidup Indonesia, 251-271
18. Koumanova, B., 2008, *Distribution of POPs in Aquatic Ecosystems and Processes for Their Removal*, The Fate of Persistent Organic Pollutants in the Environment E. Mehmetli and B. Koumanova (eds.), 239–249
19. Lasa, H. de, Serrano, B., Salaires, M., 2005, *Photocatalytic Reaction Engineering*, USA
20. Liu, J., Crittenden, J.C., Hand, D.W., Perram, D.L., 1996, *Regeneration of Adsorbents Using Heterogeneous Photocatalytic Oxidation*, *J. Environ. Eng.* Vol. 122, No. 8, pp 707-713
21. Liu, Z., He, Y., Li, F. and Liu, Y., 2006, *Photocatalytic Treatment of RDX Wastewater with Nano-Sized Titanium Dioxide*, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 13 (5) 328 – 332
22. Ma, J., Sun, E.H., Su, S., Cheng, W., Li, R., 2007, *A Novel Double-Function Porous Material: Zeolite-Activated Carbon Extrudates From Elutrilithe*, *J. Porous Mater.* 15:289–294
23. Meng, X., Qian, Z., Wang, H., Gao, X., Zhang, S., Yang, M., 2008, *Sol–Gel Immobilization of SiO₂/TiO₂ On Hydrophobic Clay and Its Removal of Methyl Orange From Water*, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 46:195–200
24. Nakanishi, Koji, 1962, *Infrared Absorption Spectroscopy*, Holden-Day, Inc., San Francisco and Nankodo Company Limited, Tokyo
25. Nishizawa, J., Suzuki, R., Aizawa, K., 1984, *Adsorption by Zeolitic Composition*, United States Patent
26. Pagni, R.M. and Dabestani, R., 2005, *Recent Developments in the Environmental Photochemistry of PAHs and PCBs in Water and on Solids*, *Hdb. Env. Chem.* Vol. 2, Part M: 193–219

27. Peraturan Pemerintah RI No. 18 Tahun 1999 tentang Pengelolaan Limbah Bahan Berbahaya dan Beracun
28. Ruthven, D.M., 2008, *Fundamentals of Adsorption Equilibrium and Kinetics in Microporous Solids*, Molecular Sieves 7: 1-43
29. Slamet, Ellyana, M., Bismo, S., 2008, Modifikasi Zeolit Alam Lampung dengan Fotokatalis TiO₂ melalui Metode Sol Gel dan Aplikasinya untuk Penyisihan Fenol, J. Tek., Edisi No. 1 Tahun XXII, 59-68
30. Speakman, S.A, *Estimating Crystallite Size using XRD*, <http://prism.mit.edu/xray>, 15 Desember 2009 jam 10.00
31. Strand, G., 2001, *Activated Carbon for Purification of Alcohol*, Malmö, Sweden
32. Song, Ki Chang and Pratsinis, Soiris E., 2000, Synthesis of Bimodally Popous Titania Powder by Hydrolysis of TtūP, J. Mater. Res. Vol. 15 No. 11
33. T., Bezrodna, G., Puchkovska, V., Stymanovska, J., Baran, H., Ratajczak, 2004, *IR Analysis of H bonded H₂O on the Pure TiO₂ Surface*, J. Mol. Struct. Vol. 700 No. 1-3, 175-181
34. Tomovska, R., Marinkovski, M., Frajgar, R., 2007, *Current State of Nanostructured TiO₂-Based Catalysts: Preparation Methods, Nanotechnology-Toxicological Issues and Environmental Safety*, Simeonova et.al.(eds), 207-229
35. Torosyan, G., Isakov, A., Aleksanyan, A., Zakaryan, M., 2007, *Use of Natural Materials for Municipal Waste Water Treatment*, Water Supply in Emergency Situation, Saron et.al. (eds), 133-138
36. Undang-Undang No. 19 Tahun 2009 tentang Pengesahan *Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants* (Konvensi Stockholm Tentang Bahan Pencemar Organik yang Persisten)
37. Wang, Baoxiang and Zhao, Xiaopeng, 2003, Preparation of Kaolonite/Titania Coated Nanocomposite Particles and Their Electrorheological Properties, J. Mater. Chem., 13, 2248-2253
38. Winfield, T.W., 1989, Method 505 Revision 2.0: *Analysis of Organohalide Pesticides and Commercial Polychlorinated Biphenyl (PCB) Products in*

Water by Microextraction and Gas Chromatography, Environmental Protection Agency, USA

39. Yeritsyan, H.N., Sahakyan, A.A., Harutunyan, V.V., Nikoghosyan, S.K., Hakhverdyan, E.A., Grigoryan, N.E., 2007, *Natural Zeolites and Application in Liquid Waste Treatment*, Brilliant Light in Life and Material Sciences, Tsakanov and Wiedemann (eds.), 395-401
40. Yoshida, H., Takahashi, K., Takeda, N., Sakai, S., 2009, *Japan's Waste Management Policies for Dioxins and Polychlorinated Biphenyls*, J Mater. Cycles Waste Manag, 11: 229-243
41. Yu, C.T., Wang, C.F., Chen, T.Y., Chang, Y.T., 2008, *Synthesis and Characterization of Radiation Sensitive TiO₂/Monazite Photocatalyst*, J. Radioanal. and Nuc. Chem., Vol. 277, No.2 : 337-345
42. Zaharesu, M., Crisan, M., Preda, M., Fruth, V., Preda, S., 2003, *Al₂TiO₅ Base Ceramics Obtained by Hydrothermal Process*, J. Optoelect. and Adv. Mater. Vol. 5 No. 5, 1411-1416

Lampiran 1. Perhitungan Ukuran dan Komposisi Kristal TiO₂ pada
Nanokomposit KAZA-TiO₂

A. Perhitungan Ukuran Kristal TiO₂ Jenis Anatase

Kode Sampel	2 θ (°)	FWHM (°)	β (rad)	Intensitas Integral (cps)	Ukuran Kristal (nm)	Ukuran Kristal rerata (nm)	Persentase Kristal (%)	Persentase Kristal Rerata (%)
KZT-0,5	25,3	1,0914	0,009524	32471	15	15	70	70
	48,1	1,1200	0,009774	8358	14		70	
KZT-1	25,3	1,0157	0,008864	29746	16	15	59	60
	48,1	1,1100	0,009687	8039	14		61	
KZT-2	25,3	0,9965	0,008696	28796	16	15	65	63
	48,1	1,1200	0,009774	8589	14		62	
TiO ₂	25,3	0,9521	0,008309	29682	17	16	77	73
	48,1	1,0847	0,009466	10071	15		69	

B. Perhitungan Komposisi Kristal TiO₂ Jenis Rutile

Kode Sampel	2 θ (°)	FWHM (°)	β (rad)	Intensitas Integral (cps)	Ukuran Kristal (nm)	Ukuran Kristal rerata (nm)	Persentase Kristal (%)	Persentase Kristal Rerata (%)
KZT-0,5	27,4	0,7086	0,061840	12449	52	49	30	30
	36,1	0,8100	0,007069	3116	46		30	
KZT-1	27,4	0,8000	0,006981	17973	46	48	41	40
	36,1	0,7400	0,006458	4552	50		39	
KZT-2	27,4	0,995	0,008683	13827	37	45	35	37
	36,1	0,6942	0,006058	4720	53		38	
TiO ₂	27,4	0,7497	0,006542	7721	50	54	23	27
	36,1	0,6453	0,005631	4023	58		31	