

Synthesis of TiO₂/Vulcanic Ash as Photocatalyst for Batik Wastewater Treatment in Household Scale

Sintesis TiO₂/Abu Vulkanik sebagai Fotokatalis untuk Pengolahan Limbah Cair Batik pada Skala Rumah Tangga

Rico Nurillahi¹, Dwi Nur Halimah², Gusti Dwi Apriliani dan Is Fatimah^{*}

*Program Studi Kimia, Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Islam Indonesia
Jl. Kaliurang KM.14,5, Yogyakarta 55584, Indonesia*

^{*} Corresponding author: isfatimah@uii.ac.id

Diterima: 6 Mei 2020, Direvisi: 28 Mei 2020, Diterbitkan 10 Juni 2020

Abstract

The TiO₂/Vulcanic ash as a photocatalyst for batik waste treatment has been conducted in this study. This has been synthesized in this study. Titanium precursor has been dispersed into volcanic ash powder suspension followed by drying and calcination. Characterization of material was conducted by using X-Ray Diffraction (XRD), X-Ray Fluorescence (XRF), Fourier Transform InfraRed (FT-IR) and spectrophotometer UV-Visible. The material was applied in batik's waste water photooxidation at varied treatment of the addition of H₂O₂ and potassium peroxodisulphate as oxidant. In this research, from varied treatment it is concluded that with addition of potassium peroxodisulphate has better effectivity than using H₂O₂. TiO₂/Vulcanic Ash is a potential material that can be developed for batik's wastewater treatment under photooxidation mechanism with low-cost treatment and friendly for environmental.

Keywords: volcanic ash, TiO₂, photocatalyst, batik waste

Abstrak

Fotokatalis TiO₂/abu vulkanik telah dibuat pada penelitian ini untuk pengolahan limbah batik. Bahan fotokatalis dibuat dengan mendispersi prekursor titanium ke dalam suspensi serbuk abu vulkanik dilanjutkan dengan pengeringan dan kalsinasi. Identifikasi material dilakukan dengan instrumen X-Ray Diffraction (XRD), X-Ray Fluorescence (XRF), Fourier Transform InfraRed (FT-IR) dan spektrofotometer UV-Visible. Material katalis diaplikasikan pada fotooksidasi air limbah batik pada variasi perlakuan penambahan H₂O₂ dan kalium peroksodisulfat sebagai oksidan. Dalam penelitian ini, dari berbagai perlakuan diperoleh hasil bahwa penambahan kalium peroksodisulfat memiliki efektivitas yang lebih baik dibandingkan dengan penggunaan H₂O₂. TiO₂ /abu vulkanik merupakan material potensial yang dapat dikembangkan untuk pengolahan air limbah batik dengan mekanisme fotooksidasi dengan biaya yang murah dan ramah lingkungan.

Kata kunci: abu vulkanik, TiO₂, fotokatalis, limbah batik

PENDAHULUAN

United Nations Educational Scientific and Cultural Organization (UNESCO) telah menobatkan batik sebagai warisan budaya dunia oleh sejak

tahun 2009. Pengakuan oleh *United Nations Educational Scientific and Cultural Organization (UNESCO)* telah mendorong banyaknya industry batik yang berkembang. Sejalan dengan

berkembangnya industry batik tersebut tentunya juga akan menimbulkan permasalahan bagi lingkungan terutama dari limbah hasil sisa produksi batik.

Industri batik merupakan salah satu penghasil limbah cair yang berasal dari proses pencelupan (*dyeing*), pencucian (*washing*), pengukuran (*sizing*), pencetakan (*printing*), dan penyempurnaan (*finishing*) (Abdullah dkk., 2011). Limbah cair industri batik mempunyai karakteristik warna keruh yang sukar terurai, bersifat resisten, berbusa, pH tinggi, konsentrasi COD tinggi, dan terdapat kandungan logam berat. Senyawa logam berat yang bersifat racun yang terdapat pada buangan industri batik adalah logam krom (Cr), Timbal (Pb), Nikel (Ni), tembaga (Cu), dan mangan (Mn) yang berdampak buruk bagi manusia dan lingkungan sekitar.

Pengolahan limbah batik cair selama ini telah dilakukan dengan proses adsorpsi. Namun, metode ini memiliki kelemahan yaitu kurang selektif untuk limbah cair yang kandungannya sangat kompleks, selain itu juga tidak mudah untuk diregenerasi pasca penggunaan (Fatimah dan Setiaji, 2001). Metode adsorpsi juga memerlukan biaya yang cukup mahal dalam pengolahannya sehingga diperlukan metode lain yang dapat memperhatikan factor efisiensi dan optimalisasi dalam pengolahan limbah batik cair. Sebagai alternatif,

dikembangkan metode fotodegradasi dengan menggunakan bahan fotokatalisis. Dengan metode fotodegradasi ini, zat warna dan polutan akan diurai menjadi komponen-komponen yang lebih sederhana, karena proses degradasi yang sempurna akan menghasilkan CO₂ dan H₂O yang aman untuk lingkungan (Qodri, 2011). Untuk mengatasi limbah batik salah satunya dapat menggunakan metode fotodegradasi. Fotodegradasi adalah proses degradasi suatu senyawa yang melibatkan energi cahaya atau foton. Proses fotodegradasi dapat berlangsung melalui bantuan material fotokatalis. Jenis fotokatalis yang banyak digunakan adalah semikonduktor. Ketika material fotokatalis menerima energi yang cukup, maka akan terjadi loncatan elektron dari pita valensi ke pita konduksi. Akibat dari loncatan ini adalah terbentuknya *hole* (lubang elektron) pada pita valensi dan kelebihan electron pada pita konduksi. *Hole* yang terbentuk akan berinteraksi dengan molekul air yang kemudian dapat membentuk radikal hidroksil (OH). Radikal yang terbentuk memiliki sifat yang reaktif yang selanjutnya dapat mengalami reaksi penguraian senyawa organik target (Maldotti dkk., 2000). Di berbagai literatur Beberapa literatur menyebutkan bahwa di antara material fotokatalis yang ada, fotokatalis TiO₂ adalah fotokatalis yang paling efektif dengan nilai *band gap*

(energi celah pita) 3,2 eV. Selain itu, TiO₂ juga bersifat tidak beracun, harganya murah dan mudah didapatkan karena kelimpahan di alam cukup tinggi. Titanium dioksida atau dikenal dengan Titania merupakan oksida dari titanium. Penggunaan titania sebagai fotokatalis memiliki keunggulan seperti sifat optik yang baik, tidak larut dalam air, memiliki luas permukaan yang besar, stabilitas mekanik dan termal yang baik dan ramah lingkungan (Pang dkk., 2012).

Pada penelitian terdahulu telah dilaporkan potensi TiO₂ teremban pada beberapa padatan untuk aplikasi fotodegradasi zat warna, antara lain penelitian yang dilakukan oleh Fatimah dkk (2015), Fatimah (2013), Chong, dkk (2015). Pengembangan TiO₂ pada material silika alumina meliputi lempung dan zeolite memberikan keuntungan peningkatan aktivitas fotokatalisis, selain dari peningkatan nilai ekonomisnya.

Pada penelitian ini akan dilakukan pembuatan dan karakterisasi fotokatalis TiO₂/abu vulkanik. Selanjutnya fotokatalis akan digunakan untuk pengolahan limbah batik yang diperoleh dari Desa Wukirsari, Sleman, DIY.

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi Titanium butoksida (C₁₆H₃₆O₄Ti), isopropanol, H₂O₂

diperoleh dari Merck (Germany). Sampel abu vulkanik diperoleh dari Desa Kinahrejo, Kabupaten, D.I. Yogyakarta, dan limbah batik diperoleh dari sentra batik di Desa Wukirsari Yogyakarta.

Alat yang digunakan dalam penelitian ini meliputi alat gelas, reaktor fotokatalis, *furnace thermo scientific*, oven Memmert UN 110. Peralatan instrumen meliputi untuk karakterisasi Difraction Sinar- X (XRD) Shimadzu X6000, X-Ray Fluorescence (XRF), Spektrofotometer UV-Vis HITACHI U-2010, FTIR Nicolet Avatar.

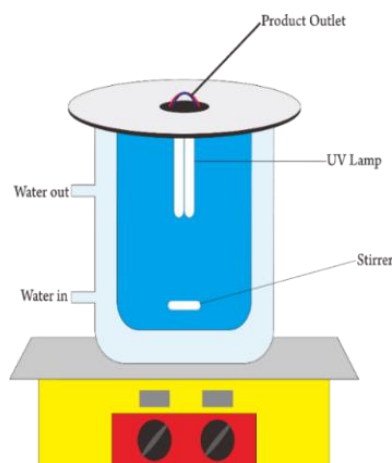
Pengambilan dan Penyiapan Sampel Limbah Batik

Limbah cair batik diambil dari sentra batik di Desa Wukirsari, Sleman, DIY. Limbah cair yang sudah diambil kemudian disaring untuk menghilangkan pengotor atau suspensi lain (seperti malam) yang berpotensi mengganggu proses analisis.

Preparasi Fotokatalis

Preparasi fotokatalis TiO₂ teremban pada abu vulkanik (selanjutnya disebut TiO₂/AV) dilakukan dengan metode impregnasi. Sebanyak 1 mL larutan titanium butoksida dilarutkan dalam 20 mL campuran isopropanol: air (1:1) dilanjutkan dengan pengadukan selama 2 jam. Selanjutnya larutan yang terbentuk diteteskan perlahan-lahan ke dalam suspensi abu vulkanik yang berisi 10 gram abu vulkanik dan 50 mL akuades

dilanjutkan pengadukan selama 4 jam. Uap dari suspensi yang diperoleh kemudian diuapkan pada temperature 100°C untuk menghilangkan kadar air. Padatan kering yang diperoleh dikalsinasi pada temperature 500 °C selama 2 jam.



Gambar 1. Ilustrasi Reaktor Fotokatalisis

Karakterisasi material dilakukan menggunakan instrumentasi X-Ray Fluorescence (XRF) dan X-Ray Diffraction (XRD) yang digunakan untuk mengetahui persentase kandungan unsur dalam material abu vulkanik dan pada material TiO₂/AV serta Spektrofotometer Uv-Vis untuk mengukur absorbansi sampel.

Fotodegradasi Limbah Batik

Proses pengolahan limbah batik dengan TiO₂/AV yaitu diawali dengan mengambil limbah batik cair sebanyak 250 mL dan diencerkan sebanyak 2x kemudian ditambahkan dengan fotokatalis TiO₂/AV sebanyak 0,5 gram. Selanjutnya, ditambahkan H₂O₂ dan kalium peroksodisulfat sebagai oksidator

sebanyak 2 mL dalam reaktor fotokatalisis dengan bantuan sinar Uv dengan variasi waktu penyinaran 0, 15, 30, 45, 60, 120 dan 180 menit.

PEMBAHASAN

Sintesis material komposit TiO₂/AV menggunakan melalui proses impregnasi. Sintesis material komposit TiO₂/AV menggunakan melalui proses impregnasi. Prinsip impregnasi sendiri adalah memasukkan katalis logam ke dalam rongga-rongga penganan dengan cara merendam penganan ke dalam prekursor logam aktif disertai dengan pengadukan dan pemanasan.

X-Ray Fluorescence (XRF) yang digunakan untuk mengetahui presentase komposisi unsur-unsur yang terkandung pada senyawa abu vulkanik murni dan pada material fotokatalis TiO₂/AV yang telah disintesis. Berdasarkan Tabel 1 dapat diketahui bahwa unsur yang lebih mendominasi adalah unsur Si dan Fe dimana pada sampel abu vulkanik murni dengan senyawa oksida SiO₂ memiliki presentase 42% sedangkan pada senyawa oksida Fe₂O₃ memiliki presentase 23,8% sehingga dapat dipastikan bahwa material abu vulkanik memiliki kandungan SiO₂ yang tinggi. Pada kandungan Ti-AV atau hasil pengembunan dapat terlihat bahwa unsur yang lebih mendominasi ialah senyawa yang sama yaitu Si dan Fe

dengan senyawa oksida SiO_2 yang memiliki presentase 38,9% dan senyawa oksida Fe_2O_3 memiliki presentase 20% walaupun terdapat penurunan namun hal tersebut menunjukkan bahwa telah terjadinya ikatan dengan Titanium dengan

senyawa oksida TiO_2 yang menunjukkan bahwa proses pengembunan tersebut telah berhasil terbentuk, dimana dari hasil yang diperoleh juga menunjukkan terjadinya peningkatan presentase kandungan unsur Ti dari 2,21% menjadi 10,7%.

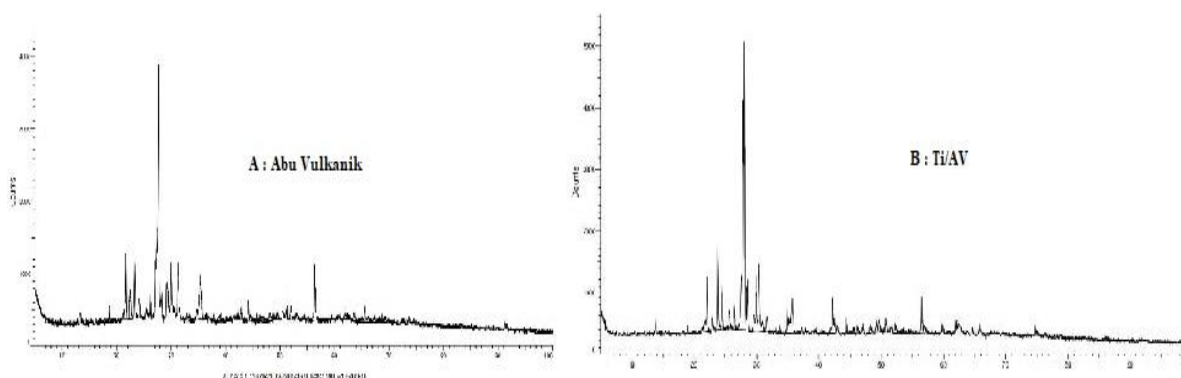
Tabel 1. Presentase Kandungan Abu Vulkanik dan Ti/Abu Vulkanik

Unsur	Senyawa	Persentase Kandungan	
	Oksida	AV	Ti/AV
Al	Al_2O_3	11	11
Si	SiO_2	42	38,9
P	P_2O_5	1,2	1,1
K	K_2O	3,22	2,68
Ca	CaO	15,4	14,9
Ti	TiO_2	2,21	10,7
V	V_2O_5	0,12	0,03
Mn	MnO	0,59	0,561
Fe	Fe_2O_3	23,8	20

X-Ray Fluorescence (XRF) yang digunakan untuk mengetahui presentase komposisi unsur-unsur yang terkandung pada senyawa abu vulkanik murni dan pada material fotokatalis TiO_2/AV yang telah disintesis. Berdasarkan Tabel 1 dapat diketahui bahwa unsur Si dan Fe dominan dalam sampel tersebut. Kedua unsur berasal dari oksida SiO_2 dan Fe_2O_3 yang masing-masing memiliki persentase 42% dan 23,8%. Dari hasil analisis tersebut dapat dipastikan bahwa material abu vulkanik memiliki kandunga SiO_2 yang tinggi. Pada material komposit yaitu TiO_2 -

AV, hasil karakterisasi menunjukkan Si termasuk unsur yang dominan. Hasil ini mengkonfirmasi bahwa proses pengembunan TiO_2 dengan Si yang terdapat dalam abu vulkanik berhasil dilakukan.

Karakterisasi dengan XRD bertujuan untuk menentukan kritanilitas dan kemurnian dari material yang belum dan sudah diimpregnasi. Hasil difraktogram sampel abu vulkanik dan Ti/AV ditunjukkan pada Gambar 3. Rentang sudut theta yang digunakan pada karakterisasi dengan XRD ini yaitu antara 5 – 100°.



Gambar 2. (A) difraktogram sampel abu vulkanik dan (b) difraktogram Ti/AV

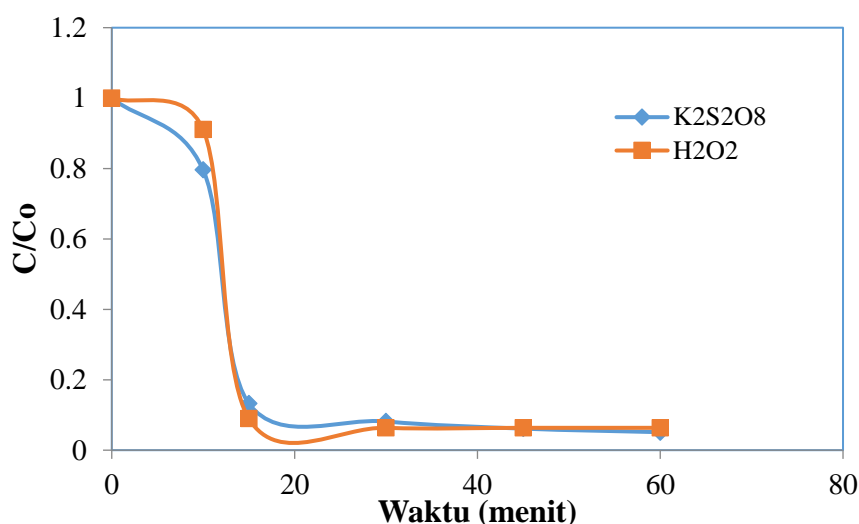
Hasil dari karakterisasi XRD menunjukkan fasa amorf dari abu vulkanik dengan kandungan utama mineral *quartz* dan *mullite* (Kusumastuti, 2012). Hal tersebut juga sesuai dengan hasil yang diperoleh dari hasil pengujian. Hasil difraktogram pada Gambar 3, dapat dilihat puncak-puncak yang bersudut tajam (fase kristalin) hanya terjadi pada sudut (2θ) berkisar 21° , *quartz* 27° dan mullite berkisar 36° . Dengan demikian maka sebagian besar SiO_2 di dalam abu vulkanik bersifat amorf. Bentuk amorf ini sangat penting dalam sintesis karena pada tahap pembentukan kristal, gel amorf akan mengalami penataan ulang pada strukturnya oleh adanya pemanasan sehingga dapat terbentuk embrio inti kristal yang stabil (Hadi, 2009). Kemudian dari hasil karakterisasi XRD pada material Ti/AV menunjukkan bahwa TiO_2 telah termobilisasi pada SiO_2 didalam abu

vulkanik sehingga terbentuk fase anatase yang sempurna

Hasil komposit Ti-Abu vulkanik yang terbentuk kemudian dilakukan fotodegradasi. Fotodegradasi merupakan proses degradasi atau peruraian senyawa organik yang diinisiasi oleh cahaya. Proses fotodegradasi memerlukan suatu fotokatalis, yang umumnya merupakan bahan semikonduktor. Reaksi fotodegradasi membutuhkan empat komponen utama yaitu: senyawa target, fotokatalis, cahaya (foton) dan oksigen. Dalam penelitian ini, digunakan cahaya yang bersumber dari lampu UV dengan daya 40 watt dan panjang gelombang 358 nm, senyawa target yang diamati pada proses fotodegradasi ini adalah larutan limbah batik, larutan H_2O_2 pekat sebagai oksidator dan fotokatalis Ti-Abu vulkanik. Fotodegradasi limbah batik cair dengan katalis Ti-Abu vulkanik selama proses penyinaran sinar UV berlangsung

dilakukan dalam ruang gelap, dilakukan pengadukan dengan *magnetic stirrer* agar reaksi fotodegradasi berlangsung secara merata. Penyinaran dilakukan dengan variasi waktu 0, 15, 30, 60, 90, 120 dan 180 menit untuk mempelajari aktivitas fotokatalitiknya sebagai fungsi waktu. Larutan yang tercampur dengan katalis diambil larutan filtratnya setelah mengalami proses pengendapan selama 24

jam, selanjutnya dianalisis dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum. Pada penelitian ini dilakukan 2 variasi pengujian yaitu dengan adanya penambahan oksidator H_2O_2 dan penambahan oksidator kalium peroksodisulfat. Hasil kinetika reaksi dari aktivitas fotokatalis keduanya disajikan pada grafik pada Gambar 3.



Gambar 3. Pengaruh waktu penyinaran terhadap proses fotodegradasi limbah batik

Gambar 3 menunjukkan bahwa konsentrasi sampel limbah batik seiring dengan bertambahnya waktu penyinaran sinar UV maka konsentrasinya semakin menurun. Dalam penelitian ini menggunakan radikal (H_2O_2) sehingga akan terjadi pemutusan ikatan secara homolitik yang akan menjadi 2 hidroksil radikal $2\cdot OH$ sehingga radikal inilah yang akan mengoksidasi limbah batik. Radikal-radikal OH, baik yang berasal dari Ti/AV

maupun H_2O_2 , akan terus-menerus terbentuk selama proses degradasi masih mengenai Ti/AV dan akan menyerang limbah batik yang ada pada permukaan katalis sehingga limbah batik mengalami degradasi. Setelah mengetahui hasil % terdegradasi menggunakan Ti/AV dengan penambahan H_2O_2 , Kemudian hasil tersebut dibandingkan dengan % terdegradasi menggunakan Ti/AV dengan penambahan kalium peroksodisulfat. Pada

hasil kinetika fotokatalisis juga menunjukkan bahwa katalis Ti-Abu vulkanik menggunakan oksidator potassium peroksodisulfat mempunyai hasil persentase yang lebih baik dibandingkan oksidator H_2O_2 dimana proses fotokatalisis menggunakan oksidator kalium peroksodisulfat hasil kinerja fotodegradasi dengan presentase 96,93% sedangkan dengan oksidator H_2O_2 memiliki presentase hasil 93,65%. Dari hasil perhitungan penentuan orde reaksi dari kedua variasi tersebut juga

menunjukkan keduanya memiliki orde reaksi kedua.

Gambar 4 memperlihatkan bahwa limbah batik cair setelah dilakukan fotokatalisis berubah warnanya menjadi bening. Degradasi ini disebabkan karena adanya penyinaran dengan sinar UV yang menyebabkan terbentuknya radikal OH. Semakin lama waktu penyinaran maka radikal OH semakin banyak terbentuk. Dimana radikal OH ini yang berperan untuk mengoksidasi zat warna yang terdapat pada limbah batik.



Gambar 4. Perubahan warna (a) sebelum dan (b) sesudah fotodegradasi

Pada hasil proses fotokatalisis ini juga terjadinya penurunan kadar *Chemical Oxygen Demand* (COD) dari 4270 ppm menjadi 115,7 ppm pada hasil penggunaan oksidator potassium peroksodisulfat maka dapat disimpulkan bahwa metode ini juga dapat menurunkan nilai COD sehingga limbah batik yang dibuang ke lingkungan

KESIMPULAN

adalah limbah yang aman dan tidak berbahaya sesuai dengan Baku Mutu Lingkungan yang diterbitkan oleh Kementerian Lingkungan Hidup No.51/MENLH/-10/1995 menyatakan baku mutu limbah cair COD 300 ppm.

Berdasarkan data yang telah diperoleh, dapat disimpulkan bahwa

fotokatalis $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ dari abu vulkanik dapat mendegradasi limbah batik cair dimana penggunaan oksidator kalium peroksodisulfat memiliki efektifitas yang lebih baik dibandingkan H_2O_2 dan juga dapat menurunkan kadar *Chemical Oxygen Demand* (COD) sesuai dengan Baku Mutu Lingkungan yang diterbitkan oleh Kementerian Lingkungan Hidup No.51/MENLH/10/1995.

DAFTAR PUSTAKA

Abdullah, M., Arutanti, O., Isnaeni, V.A., Fitria, I., Amalia, Maturi, Aliah, H. dan Khairurijjal. 2011. Pengolahan Fatimah, I. dan Setiaji, B. 2001. Zeolit Alam sebagai Adsorben Limbah Cair Industri Tapioka. *Prosiding The 1st Indonesian Seminar on Zeolite*. ISSN : 1411-6723. 64-70.

Maldotti, A., Andrenalli, L., Mollinari, A., Varani, G., Cerichelli, G. dan Chiarini, M. 2000. Photocatalytic Properties Of Iron-Phorpyrin Revisited In Aqueous Micellar Environmen., *Green Chemistry*. 3. 42-46.

Pang, S.C., Sze, Y.K. dan Suk, F.K. 2012. Fabricatio of Magnetite/Silica/ Titania Core-Shell Nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*. 1-6.

Qodri, A.A. 2011. *Fotodegradasi Zat Warna Remazol Yellow Fg dengan Fotokatalis Komposit $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$* . Surakarta: FMIPA Universitas Sebelas Maret.

Air Limbah dengan Material Struktur Nanometer. *Jurnal SeminarKontribusi Fisika*. INV05.

Chen, D., Qian, Z., Fengsan, Z., Xutao, D. Dan Fatang. 2012. Synthesis And Photocatalytic Performances of The TiO_2 Pillared Montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*. 235-236. 186-193.

Dastan, Davoud, N.B. dan Chaure. 2014. Influence of Surfactants on TiO_2 Nanoparticles Grown by Sol-Gel Technique. *International Journal of Materials Mechanics and Manufacturing*. 2(1).