

SINTESIS DAN KARAKTERISASI KOMPOSIT TiO_2 /ZEOLIT SEBAGAI FOTOKATALIS PADA DEGRADASI AMONIA DI DALAM AIR LIMBAH

Adhi Setiawan^{1,*}, Chelvin Sugiarto¹, Novi Eka Mayangsari¹, Muhamad Ari², Indri Santiasih³
¹Program Studi Teknik Pengolahan Limbah, Politeknik Perkapalan Negeri Surabaya, Jl. Teknik Kimia Kampus ITS Sukolilo Surabaya, 60111
²Program Studi Teknik Pengelasan, Politeknik Perkapalan Negeri Surabaya, Jl. Teknik Kimia Kampus ITS Sukolilo Surabaya, 60111
³Program Studi Teknik K3, Politeknik Perkapalan Negeri Surabaya, Jl. Teknik Kimia Kampus ITS Sukolilo Surabaya, 60111

*E-mail: adhistw23@gmail.com

Diterima: 17 November 2021

Direvisi: 9 Juli 2022

Disetujui: 13 Oktober 2022

ABSTRAK

Amonia merupakan salah satu polutan air limbah yang dapat menyebabkan deplesi oksigen serta eutrofikasi jika tidak diolah secara tepat. Fotokatalis menggunakan zeolite- TiO_2 merupakan metode yang efektif untuk mendegradasi senyawa amonia di dalam air limbah. Penelitian ini bertujuan untuk menganalisis karakteristik komposit zeolite- TiO_2 serta mengetahui pengaruh penggunaan komposit tersebut dalam menurunkan kadar amonia di dalam air limbah. Penelitian dilakukan secara eksperimen dengan proses batch pada variasi pH dan waktu iradiasi. Data penurunan konsentrasi amonia terhadap waktu digunakan untuk menganalisis kinetika reaksi degradasi amonia. Proses sintesis zeolit dari abu terbang menggunakan metode hidrotermal. Sintesis komposit zeolit- TiO_2 dilakukan dengan perbandingan komposisi yaitu 1:2. Karakterisasi komposit TiO_2 /zeolite dilakukan menggunakan metode SEM-EDX dan XRD. Hasil penelitian menunjukkan komposit zeolit abu terbang- TiO_2 memiliki morfologi berbentuk granular, serta memiliki diameter rata-rata mencapai $0,257 \mu\text{m}$. Pola difraksi sinar X terdeteksi puncak berupa zeolite X dan TiO_2 . Efisiensi penyisihan amonia tertinggi diperoleh pada pH 11 dengan waktu iradiasi selama 120 menit yaitu sebesar 91,60%. Proses penyisihan amonia dengan iradiasi sinar UV berlangsung mengikuti model kinetika orde dua dengan nilai k sebesar $0,1215 (\text{mol}\cdot\text{menit})^{-1}$. Penyisihan amonia pada kondisi gelap berlangsung mengikuti model kinetika orde nol nilai k sebesar $0,0031 \text{ mol}\cdot\text{menit}^{-1}$.

Kata kunci: Amonia, abu terbang, fotokatalis, zeolit, TiO_2 .

ABSTRACT

Ammonia is a wastewater pollutant that can cause oxygen depletion and eutrophication if not treated properly. The Photocatalyst using zeolite- TiO_2 was effective method for degrading ammonia compounds in wastewater. This study aimed to analyze the characteristics of the zeolite- TiO_2 composite and determine the effect of using the composite in reducing ammonia levels in wastewater. The research were conducted experimentally with a batch process on variations in pH and irradiation

time. Data on the decrease in ammonia concentration with time was used to analyze the kinetics of the ammonia degradation reaction. The process of synthesizing zeolite from fly ash using the hydrothermal method. The synthesis of zeolite-TiO₂ composites was carried out with a composition ratio of 1:2. Characterization of TiO₂/zeolite composites was carried out using SEM-EDX and XRD methods. The results showed that fly ash-TiO₂ zeolite composite has a granular morphology, and has an average diameter of 0.257 μm . X-ray diffraction pattern detected peaks in the form of zeolite X and TiO₂. The highest ammonia removal efficiency was obtained at pH 11 with an irradiation time of 120 minutes, which was 91.60%. The process of removing ammonia by UV irradiation followed a second-order kinetic model with a k value of 0.1215 (mol.min)⁻¹. The removal of ammonia in dark conditions followed a zero-order kinetic model with a k value of 0.0031 mol.min⁻¹.

Keywords: Ammonia, fly ash, photocatalyst, zeolite, TiO₂.

PENDAHULUAN

Amonia merupakan salah satu parameter air limbah yang diatur di dalam regulasi. Senyawa tersebut dapat mencemari lingkungan jika dalam kondisi tidak terkontrol dan dengan konsentrasi yang melebihi baku mutu. Menurut *Environmental Protection Agency* (EPA) ketika amonia ada di air pada tingkat yang cukup tinggi, organisme akuatik akan mengakumulasi racun di jaringan internal dan darah sehingga dapat menimbulkan kematian. Selain itu, jumlah amonia yang terlalu berlebihan dapat menyebabkan eutrofikasi yang berakibat pada turunnya kadar oksigen di dalam air (Slamet dan Imas, 2017).

Salah satu metode yang dapat digunakan untuk mengurangi konsentrasi amonia di dalam air limbah adalah metode fotokatalisis menggunakan TiO₂ (Mohammadi *et al.*, 2016). Metode ini bekerja dengan menghasilkan spesi yang sangat reaktif yaitu radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$) yang dapat mendegradasi polutan di dalam air limbah menjadi molekul kecil tidak berbahaya. Kelebihan yang dimiliki oleh metode ini adalah biaya operasi yang relatif rendah dan ramah lingkungan, tidak selektif terhadap polutan tertentu, memiliki efisiensi tinggi, harga relatif lebih murah, tidak beracun, dan tidak menghasilkan produk pencemar (Zendezhaban *et al.*, 2013). Namun, penggunaan fotokatalis TiO₂ memiliki keterbatasan antara lain laju rekombinasi yang cepat dari pasangan electron-hole yang difotogenerasi, panjang gelombang eksitasi yang pendek, selektivitas yang rendah, serta sulit untuk direcovery (Guesh *et al.*, 2016; Lum *et al.*, 2017).

Beberapa penelitian saat ini telah dilakukan untuk memperbaiki kinerja

fotokatalis TiO₂ dengan menentukan jenis support dari katalis TiO₂ yang sesuai. Kuwahara dan Yamashita (2011) melakukan penelitian tentang degradasi fotokatalitik organik yang diencerkan dalam air dan udara menggunakan TiO₂ yang dirancang dengan zeolit dan bahan silika mesopori. Takeuchi *et al.* (2009) menggunakan nanopartikel TiO₂ di dalam zeolit mordenit hidrofobik untuk proses oksidasi fotokatalitik gas asetaldehida. Hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa oksidasi fotokatalitik yang tinggi disebabkan faktor hidrofobisitas yang tinggi dari zeolit mordenit. You-ji dan Wei (2011) juga menggunakan komposit TiO₂-zeolite untuk fotokatalitik dari polutan RhB.

Selain amonia, abu terbang juga merupakan limbah yang berpotensi mencemari lingkungan. Sebanyak 80-90% dari limbah yang dihasilkan dari proses pembakaran batu bara adalah abu terbang. Di sisi lain, abu terbang memiliki kandungan alumina (Al₂O₃) dan Silika (SiO₂) dengan jumlah tinggi (Andarini *et al.*, 2018). Tingginya kandungan mineral tersebut menjadikan abu terbang berpotensi untuk dimanfaatkan sebagai bahan pembuatan zeolit. Pembuatan zeolit dengan bahan abu terbang merupakan salah satu langkah dalam meningkatkan nilai guna abu terbang sebagai langkah untuk menekan dampak negatif yang ditimbulkan oleh abu terbang.

Penggunaan TiO₂ yang diimpregnasikan dengan material zeolit abu terbang merupakan cara yang dapat dilakukan untuk meningkatkan efektivitas metode fotokatalisis dalam mendegradasi senyawa amonia yaitu menghambat laju rekombinasi hole dan elektron, mengurangi potensi terjadinya aglomerasi dengan mempertahankan

disperse katalis, meningkatkan kemampuan adsorpsi polutan, serta mempermudah dalam *recovery* katalis (Gilja *et al.*, 2019). Berdasarkan uraian tersebut, penggunaan komposit TiO₂-zeolit abu terbang berpotensi sebagai bahan fotokatalis dalam mendegradasi polutan dalam air limbah. Bahkan, pada beberapa penelitian sebelumnya tidak membahas secara detail pemanfaatan zeolit abu terbang sebagai material pendukung katalis TiO₂ dalam mendegradasi polutan amonia di dalam air limbah.

Dalam penelitian ini akan dilakukan sintesis zeolite dan karakterisasi komposit zeolite abu terbang dengan TiO₂ serta pengujian kemampuannya dalam mendegradasi limbah amonia dalam berbagai kondisi pH dan waktu kontak. Data yang diperoleh dari hasil pengujian pengaruh waktu kontak terhadap degradasi amonia digunakan untuk menganalisis kinetika reaksi fotokatalis. Hasil penelitian diharapkan dapat menjadi metode alternatif dalam mendegradasi komponen amonia dalam air limbah serta sebagai landasan pemanfaatan limbah abu terbang.

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Beberapa peralatan yang digunakan yaitu cawan porselen, *furnace*, botol polipropilen, oven, *hot plate and magnetic stirrer*, peralatan *Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-Ray* (SEM-EDX) Hitachi SU-3500 *X-Ray Diffraction* (XRD) X'Pert Pro PANanalytical, dan Spektrofotometer UV-Vis Agilent Cary 60. Bahan yang digunakan pada penelitian ini bahan antara lain limbah abu terbang dari industri pengolahan susu di Jawa Timur, TiO₂ (Merck), akuades, NaOH (Merck), etanol 96% (SAP), HCl 37% (Merck), dan NH₄OH 25% (Merk).

Pembuatan Komposit Zeolit-TiO₂

Pembuatan komposit zeolit-TiO₂ dilakukan terdiri dari tiga tahapan antara lain preparasi abu terbang, sintesis zeolite, serta sintesis komposit. Preparasi abu terbang bertujuan untuk menurunkan kontaminan berupa mineral logam dan zat organik yang terkandung di dalamnya. Proses tersebut dilakukan dengan mencampurkan HCl 1M dengan abu terbang perbandingan 2 mL/g. Abu

terbang kemudian dicuci untuk menetralkan pH dan dilanjutkan dengan pengeringan menggunakan oven pada suhu 110°C selama 2 jam. Abu terbang yang diperoleh selanjutnya dipanaskan di dalam *furnace* pada suhu 500°C selama 1 jam serta dilanjutkan dengan proses pengayakan pada ukuran 100 mesh sehingga diperoleh ukuran yang seragam.

Abu terbang yang telah dipreparasi selanjutnya dilarutkan dengan larutan NaOH 3.5 M dengan volume 10 ml tiap gram abu terbang. NaOH merupakan sumber basa yang lebih efektif dalam pembentukan zeolit. Campuran tersebut kemudian diaging selama 8 jam pada suhu normal dengan tujuan untuk mempercepat proses kristalisasi zeolit dan meningkatkan jumlah inti kristal yang terbentuk. Hasil aging dimasukkan di dalam botol polipropilen dan diproses secara hidrotermal pada suhu 100°C selama 5 jam agar terjadi interaksi antara natrium silikat dan natrium aluminat. Reaksi tersebut akan menghasilkan inti kristal yang semakin besar. Hasil proses hidrolisis selanjutnya disaring untuk memisahkan padatan dengan *mother liquor*. Padatanzeolit kemudian dicuci dan dikeringkan dengan menggunakan oven pada suhu 110°C selama 2 jam.

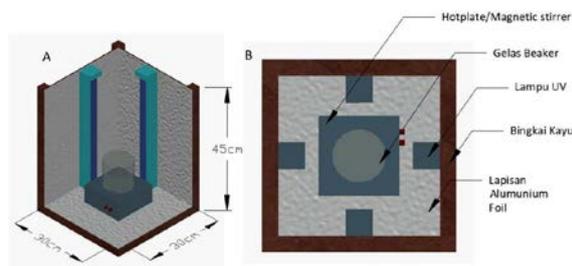
Zeolit yang telah disintesis kemudian dicampur dengan TiO₂ dengan perbandingan massa sebesar 1:2. Campuran tersebut selanjutnya ditambahkan etanol 96% dengan jumlah 2 mL untuk setiap gram massa campuran. Suspensi selanjutnya dihomogenkan dengan pengadukan selama 5 jam dilanjutkan dengan pengeringan di dalam oven pada suhu 110°C selama 5 jam. Komposit yang terbentuk selanjutnya dipanaskan pada suhu 300°C selama 2 jam serta dilanjutkan dengan pengayakan pada ukuran 100 mesh sehingga diperoleh produk yang homogen.

Karakterisasi Abu terbang dan Komposit

Morfologi dan komposisi unsur dari abu terbang dan komposit dianalisis menggunakan SEM-EDX. Diameter rata-rata partikel abu terbang dan komposit zeolit-TiO₂ yang diperoleh dari hasil SEM dihitung menggunakan software *imageJ*. Derajat kristalinitas dan fase dari abu terbang dan komposit yang telah disintesis di analisis menggunakan metode XRD pada interval sudut 2θ 10°–60°.

Pengujian Efektifitas Komposit

Pengujian efektifitas fotokatalis dilakukan dengan mengamati kinerja komposit TiO₂-zeolit abu terbang dalam menurunkan konsentrasi amonia dengan konsentrasi awal sebesar 25 mg/L. Tahap pertama pengujian dilakukan dalam pH 5, 7, 9, dan 11 dengan waktu reaksi selama 30 menit untuk mengetahui kondisi pH optimum dalam reaksi fotokatalis. Desain reaktor proses fotokatalis sebagaimana dapat diamati pada Gambar 1. Pengujian dilakukan dalam reaktor tertutup yang dilengkapi dengan 4 lampu UV light T5 BLB 6 W. Reaktor ini berbahan kayu berbentuk kubus dengan dimensi 30 x 30 x 45 cm serta di setiap sisi bagian dalam dilapisi dengan aluminium foil.



Gambar 1. Desain reaktor UV (A) tampak Samping (B) tampak Atas

Tahap kedua pengujian dilakukan dengan range waktu 5-120 menit dengan pH efektif yang telah diperoleh sebelumnya untuk mengetahui pengaruh lama waktu iradiasi. Tahap ini juga dilakukan dalam kondisi tanpa iradiasi untuk mengetahui kemampuan adsorpsi dari katalis. Data penyisihan amonia dengan variasi waktu kontak kemudian digunakan untuk menentukan kinetika reaksi fotokatalis.

Analisis kadar amonia sebelum dan setelah proses fotokatalis diuji menggunakan spektrofotometer UV-Vis berdasarkan SNI 06-2479-1991 menggunakan reagen Nesler (BSN, 1991). Efisiensi penyisihan amonia dari proses fotokatalis dapat dihitung menggunakan persamaan (1) sebagai berikut:

$$\text{Penyisihan Ammonia (\%)} = \frac{C_o - C_e}{C_o} \cdot 100\% \quad (1)$$

Dengan C_o dan C_e masing-masing merupakan konsentrasi amonia sebelum dan setelah proses fotokatalis (mg/L).

Analisis Kinetika Reaksi

Data variasi waktu proses degradasi amonia pada proses fotokatalis digunakan untuk menganalisis kinetika reaksi kimia fotokatalis. Kinetika reaksi fotokatalis menggunakan model kinetika reaksi kimia orde nol, orde satu, dan orde dua dengan persamaan (2-4) sebagai berikut (Alakhras *et al.*, 2020):

$$C_t = C_o - k_o t \quad (2)$$

$$\ln C_t = \ln C_o - k_1 t \quad (3)$$

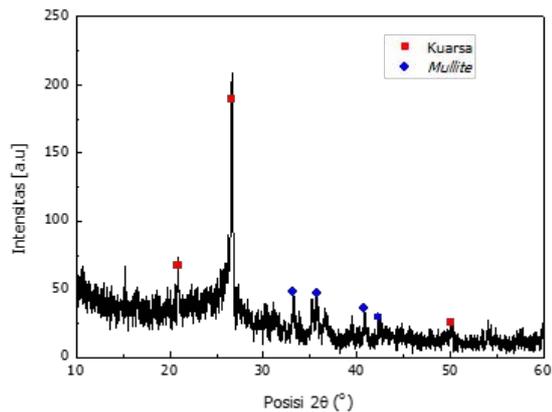
$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_o} + k_2 t \quad (4)$$

Dengan C_o dan C_t masing-masing merupakan konsentrasi awal amonia dan konsentrasi amonia pada waktu tertentu (mol/L), t merupakan waktu reaksi fotokatalis (menit). Nilai k_o merupakan konstanta kecepatan reaksi orde nol (mol/L.menit), k₁ merupakan konstanta laju reaksi orde satu (1/s), k₂ merupakan konstanta laju reaksi orde dua (L/mol.s). Nilai konstanta k_o, k₁, dan k₂ masing-masing diperoleh slope dari regresi linear data C_t vs t, Ln C_t vs t, dan 1/C_t vs t. Pemilihan model kinetika ditentukan berdasarkan hasil regresi linear dipilih dengan koefisien korelasi (R²) yang mendekati 1.

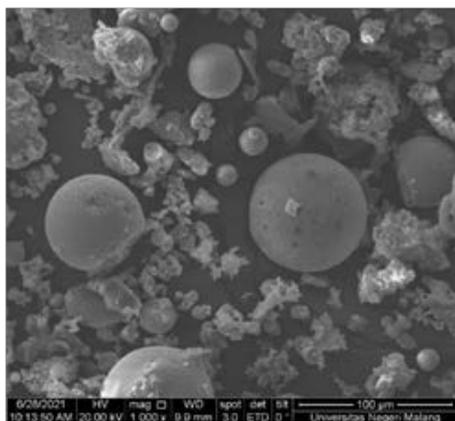
HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi Abu Terbang

Berdasarkan pola difraktogram pada Gambar 2 dari sampel abu terbang terdeteksi puncak yang muncul pada daerah 2θ = 20,837; 26,644°; dan 50,076°. Berdasarkan referensi (*Powder Diffraction File*) PDF 15-0776 puncak-puncak tersebut merupakan karakteristik dari puncak mineral kuarsa (SiO₂). Pola difraktogram menunjukkan puncak yang merupakan karakteristik dari mineral *mullite* berdasarkan PDF 46-1045. Puncak tersebut berada pada daerah 33,224°; 40,853°; dan 42,798°. Hasil analisa XRD menunjukkan bahwa sampel abu terbang yang diuji memiliki kandungan kuarsa dan mullite. Kedua kandungan mineral tersebut merupakan parameter suatu material dapat digunakan untuk pembuatan zeolit sintesis.



Gambar 2. XRD abu terbang



Gambar 3. SEM abu terbang

Gambar 3 menunjukkan hasil SEM dari sampel abu terbang. Sampel abu terbang memiliki morfologi permukaan yang didominasi dengan bentuk struktur berupa *spherical*, permukaan yang halus, dan sedikit aglomerasi di beberapa titik karena ukuran partikel yang kecil sehingga mudah untuk saling menempel. Hasil analisis menunjukkan bahwa partikel abu terbang memiliki diameter rata-rata sebesar 13,156 μm . Menurut beberapa penelitian yang telah mengamati morfologi abu terbang memperoleh hasil yang serupa yakni partikel cenderung berbentuk bulat dan memiliki permukaan yang halus (Kim *et al.*, 2005; Reddy *et al.*, 2018; Slamet dan Imas, 2017). Hasil EDX pada Tabel 1 menunjukkan bahwa unsur dominan yang menyusun abu terbang adalah oksigen dan Karbon yaitu sebesar 38,12% dan 24,23%. Unsur Karbon merupakan pengotor dalam zeolit sehingga konsentrasinya perlu diturunkan melalui proses preparasi sampel (Amelia *et al.*, 2018). Unsur oksigen merupakan unsur yang dapat

dijumpai pada ikatan organik, hidroksil, maupun pada ikatan *mullite* dan kuarsa.

Tabel 1. Komposisi kimia abu terbang

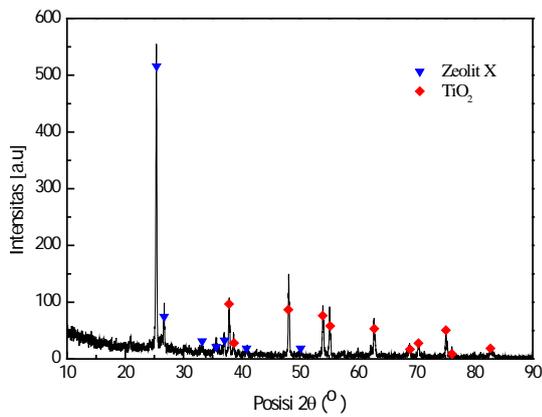
Unsur	Komposisi (% wt)
Oksigen (O)	38,12
Karbon (C)	24,24
Silikon (Si)	13,73
Aluminium (Al)	10,36
Besi (Fe)	7,44
Kalsium (Ca)	3,47
Titanium (Ti)	1,67
Sulfur (S)	0,78
Magnesium (Mg)	0,19

Unsur Silika (Si) dan Aluminium (Al) sebagai unsur penyusun zeolit memiliki jumlah mencapai 13,73% dan 10,36%. Jumlah tersebut relatif lebih besar daripada penelitian yang dilakukan oleh Setiawan *et al.* (2021) yang melakukan karakterisasi abu terbang industri pembangkit listrik dengan jumlah Silika dan Aluminium sebesar 10,65% dan 5,26%. Semakin besar nilai Al dan Si yang dimiliki oleh suatu material, maka material tersebut semakin berpotensi untuk dijadikan sebagai bahan pembuatan zeolit. Menurut hasil pengujian tersebut, sampel abu terbang yang digunakan termasuk tipe C dengan nilai Al mendekati 10,64% (Gamage *et al.*, 2011). Sampel abu terbang memiliki unsur-unsur lain dengan jumlah lebih kecil yaitu Fe (7,44%); Ca (3,47%); Ti (1,67%); S (0,78%); dan Mg (0,19%). Unsur-unsur tersebut merupakan jenis pengotor yang akan menghambat proses sintesis zeolit karena dapat menutupi permukaan pori dan menghambat proses modifikasi zeolit yang akan digunakan sebagai komposit

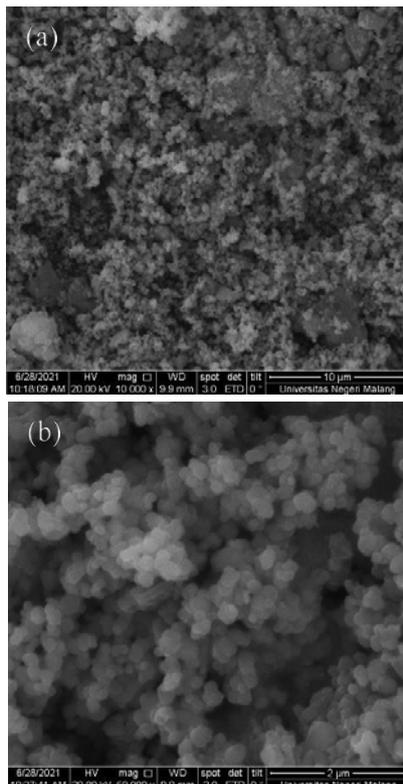
Karakterisasi Komposit

Pola difraktogram XRD komposit dianalisis dengan menginterpretasikan sudut (2θ) dari puncak-puncak yang timbul terhadap pola puncak pada Zeolit X yang tertera pada referensi PDF 38-0237 dan TiO_2 yang tertera pada Referensi PDF 21-1272. Analisis puncak komponen TiO_2 dan zeolit X dapat menjadi referensi tingkat keberhasilan proses impregnasi kedua komponen tersebut. Pola difraksi sinar X pada difraktogram komposit dapat dilihat pada Gambar 4. Hasil XRD menunjukkan bahwa terdapat beberapa puncak

yang muncul pada daerah 2θ sekitar $37,840^\circ$; $38,625^\circ$; $48,084^\circ$; $53,959^\circ$; $55,102^\circ$; $62,728^\circ$; $68,833^\circ$; $70,379^\circ$; $75,091^\circ$; $76,114^\circ$; dan $82,737^\circ$ yang merupakan puncak dari material TiO_2 . Hasil pengujian XRD muncul puncak lain pada sekitar daerah $25,351^\circ$; $26,676^\circ$; $33,244^\circ$; $35,600^\circ$; $37,028^\circ$; $40,897^\circ$; dan $50,118^\circ$ yang merupakan nilai puncak dari zeolit X. Adanya puncak TiO_2 yang terdeteksi mengindikasikan bahwa proses impregnasi telah berhasil dilakukan.



Gambar 4. XRD komposit zeolit- TiO_2



Gambar 5. SEM komposit zeolit- TiO_2 dengan perbesaran (a) 10.000x (b) 50.000x

Hasil identifikasi morfologi komposit dapat dilihat pada Gambar 5. Berdasarkan hasil pengujian SEM menunjukkan bahwa komposit zeolit abu terbang- TiO_2 memiliki morfologi berbentuk granular, seragam, serta memiliki diameter rata-rata mencapai $0,257 \mu\text{m}$. Pada beberapa titik TiO_2 mengalami aglomerasi sehingga berpotensi menyebabkan impregnasi TiO_2 tidak terjadi secara merata pada permukaan zeolit. Terjadinya aglomerasi disebabkan karena TiO_2 memiliki ukuran partikel yang halus sehingga memiliki kecenderungan untuk saling menempel. Proses aglomerasi juga dapat terjadi karena penggunaan metode impregnasi menggunakan suhu tinggi (Supriyanto *et al.*, 2014). Data hasil pengujian EDX dari komposit zeolit dengan TiO_2 disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Komposisi kimia komposit zeolit- TiO_2

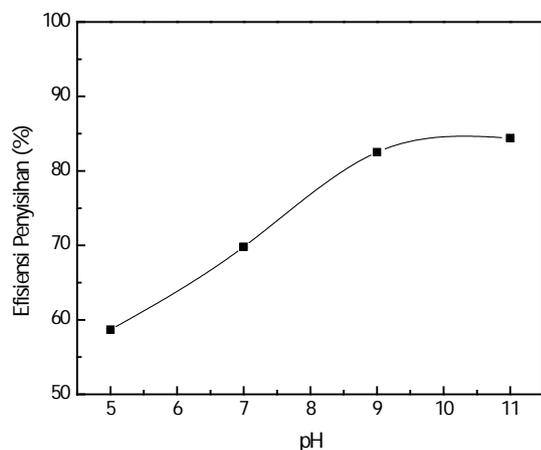
Unsur	Komposisi (% wt)
Oksigen (O)	39,22
Silikon (Si)	1,00
Aluminium (Al)	1,37
Titanium (Ti)	57,98
Natrium (Na)	0,43

Berdasarkan Tabel 2 unsur dominan yang menyusun abu terbang adalah Titanium (Ti) yaitu sebesar 57,98%. Tingginya kadar Ti dikarenakan rasio massa penggunaan Ti terhadap zeolit adalah 0,5. Tingginya rasio massa tersebut menyebabkan tingginya nilai unsur Titanium yang muncul pada karakterisasi komposit. Unsur Oksigen, Aluminium, dan Silika merupakan unsur dengan jumlah besar selanjutnya dengan nilai 39,22%; 1,37%; dan 1,00%. Unsur Oksigen dapat ditemukan pada ikatan TiO_2 serta pada ikatan aluminium dan silika sebagai unsur utama penyusun zeolit (Widayat *et al.*, 2012). Terjadi penurunan unsur Al dan Si setelah proses sintesis zeolit dan proses penambahan TiO_2 . Hal tersebut dikarenakan terlarutnya kedua unsur tersebut pada proses sintesis. Unsur natrium sebesar 0,43% muncul dikarenakan adanya penggunaan NaOH selama proses sintesis zeolit. Pada penelitian ini, komposit sintesis memiliki rasio molar Si/Al sebesar 0,706. Berdasarkan rasio tersebut, jenis zeolit yang digunakan dapat dikategorikan sebagai zeolit X karena

memiliki kadar Si/Al rendah yakni kurang dari 1.

Pengaruh pH Pada Penyisihan Amonia

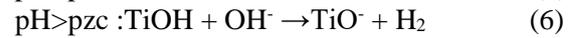
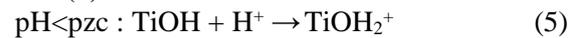
Nilai pH larutan pada proses fotokatalisis berpengaruh dalam efektivitas degradasi polutan (Habib *et al.*, 2013). Hasil pengujian efektivitas komposit dalam kondisi pH berbeda dapat dilihat pada Gambar 6. Pada penelitian ini, nilai efisiensi penyisihan amonia semakin meningkat seiring meningkatnya nilai pH. Berdasarkan hasil proses fotokatalisis, nilai persentase penyisihan tertinggi yang diperoleh yaitu sebesar 84,40% pada pH 11. Nilai pH yang tinggi mengakibatkan meningkatnya reaktifitas interaksi antara fotokatalis dengan polutan yang ada pada air limbah sehingga meningkatkan laju degradasi amonia (Mohammadi *et al.*, 2016). Faktor lain disampaikan oleh Márquez *et al.* (2012) yang menyatakan jika reaksi terjadi pada pH tinggi, maka akan terjadi kelebihan anion OH⁻. Ion tersebut akan memfasilitasi fotogenerasi dari radikal.



Gambar 6. Pengaruh pH terhadap efisiensi penyisihan amonia

Material TiO₂ memiliki nilai pH *point of zero charge* (pH_{pzc}) sebesar 6,3 (Shavisi *et al.*, 2014). Dalam kondisi dibawah atau diatas pH_{pzc}, permukaan TiO₂ mengalami reaksi protonasi atau deprotonasi sehingga terbentuk muatan pada permukaan katalis. Saat kondisi reaksi berada pada pH > pzc, muatan pada permukaan komposit bersifat negatif yang menyebabkan terjadinya interaksi antara komposit dengan ion amonium. Perbedaan karakteristik ion tersebut akan menyebabkan terjadinya gaya tarik adsorpsi yang lebih kuat daripada pada kondisi asam. Reaksi

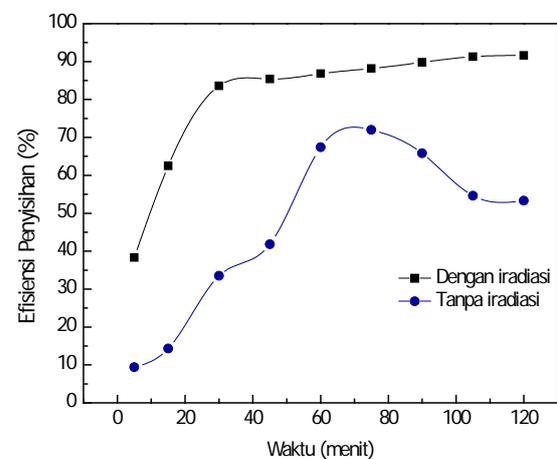
pembentukan muatan pada permukaan TiO₂ dapat dituliskan sebagaimana persamaan (5) dan (6) berikut:



Pada kondisi pH reaksi lebih tinggi daripada pH_{pzc}, muatan pada permukaan komposit bersifat negatif yang menyebabkan terjadinya interaksi antara komposit dengan ion amonium. Perbedaan karakteristik ion tersebut akan menyebabkan terjadinya gaya tarik adsorpsi yang lebih kuat daripada pada kondisi asam (Shavisi *et al.*, 2014).

Pengaruh Waktu Iradiasi

Intensitas waktu iradiasi pada proses fotokatalisis berperan signifikan karena berdampak pada besar interaksi antara sinar UV dengan fotokatalisis untuk menghasilkan radikal •OH. Hasil pengujian efektivitas komposit dengan waktu iradiasi berbeda dapat dilihat pada Gambar 7.



Gambar 7. Pengaruh waktu iradiasi terhadap efisiensi penyisihan amonia

Waktu iradiasi efektif terjadi ketika sampel diiradiasi selama 120 menit yang menghasilkan persentase penyisihan ammonia sebesar 91,60%. Efisiensi penyisihan amonia dalam air limbah mengalami peningkatan seiring bertambahnya waktu iradiasi yang digunakan. Hal tersebut sesuai dengan hasil penelitian yang dilakukan oleh Shavisi *et al.* (2014) dan Mohammadi *et al.* (2016) yang menyatakan jika semakin lama waktu iradiasi yang digunakan maka akan ada lebih banyak waktu kontak bagi komposit untuk mendegradasi komponen amonia sehingga efisiensi penyisihan yang didapatkan akan

semakin meningkat. Interaksi yang intens dan semakin lama tersebut akan meningkatkan efektifitas fotodegradasi sehingga semakin banyak komponen amonia yang terdegradasi.

Nilai efisiensi penyisihan pada kondisi gelap lebih kecil daripada efisiensi penyisihan pada kondisi dengan iradiasi sinar UV. Menurut penelitian yang dilakukan oleh Mohammadi *et al.* (2016) dan Guadalupe *et al.* (2021), proses penyisihan pada kondisi gelap memiliki efisiensi penyisihan relative lebih rendah daripada kondisi dengan iradiasi sinar UV. Hal tersebut dikarenakan terjadinya proses fotodegradasi amonia pada sampel yang diiradiasi sinar UV sedangkan pada kondisi gelap tidak terjadi proses fotodegradasi namun lebih didominasi oleh proses adsorpsi amonia.

Kinetika Reaksi Proses Fotokatalisis

Analisis kinetika reaksi dilakukan untuk mengobservasi mekanisme fotodegradasi ammonia oleh komposit zeolit abu terbang-TiO₂ dan untuk mengetahui laju reaksi proses degradasi terjadi dalam waktu tertentu. Hasil analisis kinetika reaksi dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3 Kinetika reaksi proses fotokatalisis

Kinetika	Kondisi	
	Dengan Iradiasi	Tanpa Iradiasi
Orde nol		
k_0 (mol.menit ⁻¹)	0,0025	0,0031
R^2	0,6166	0,6001
Orde satu		
k_1 (menit ⁻¹)	0,0152	0,0075
R^2	0,8094	0,5036
Orde dua		
k_2 ((mol.menit ⁻¹))	0,1215	0,0189
R^2	0,9551	0,3823

Proses penyisihan amonia yang diiradiasi sinar UV memiliki nilai R^2 sebesar 0,9551 pada kinetika reaksi orde dua dengan nilai k_2 sebesar 0,1215 (mol.menit⁻¹). Nilai Regresi tersebut lebih besar dan lebih mendekati nilai 1 daripada orde nol dan orde satu yang memiliki nilai R^2 masing-masing sebesar 0,6166 dan 0,0844. Hasil tersebut menyatakan jika reaksi penyisihan amonia

pada kondisi diiradiasi sinar UV memiliki kecenderungan memenuhi model kinetika orde dua. Hal yang sama juga terjadi pada penelitian yang dilakukan oleh (Yang *et al.*, 2012). Berdasarkan pengujian tersebut, proses degradasi bahan pencemar organik toluena dan aseton menggunakan metode fotokatalisis TiO₂/AC berlangsung mengikuti model kinetika reaksi orde dua. Hal tersebut mengindikasikan jika reaksi yang terjadi memiliki kelajuan yang sebanding dengan hasil kali konsentrasi dua reaktannya atau berbanding secara langsung dengan kuadrat konsentrasi salah satu reaktannya (Sanjaya dan Agustine, 2015). Proses degradasi amonia pada kondisi gelap memiliki kecenderungan berlangsung mengikuti model kinetika orde nol. Hal tersebut dikarenakan ordenol memiliki nilai regresi sebesar 0,6001 dengan nilai k sebesar 0,0031 mol.menit⁻¹. Nilai regresi tersebut lebih besar daripada nilai regresi pada orde satu dan orde dua yaitu sebesar 0,5036 dan 0,3823. Terjadinya perbedaan jenis orde reaksi dikarenakan pada kondisi gelap tidak terjadi reaksi fotokatalisis melainkan hanya terjadi proses adsorpsi.

KESIMPULAN

Karakterisasi abu terbang menunjukkan adanya material kuarsa dan *mullite* sehingga material tersebut berpotensi untuk digunakan sebagai bahan pembuatan zeolit. Proses sintesis komposit telah berhasil dilakukan yang ditandai dengan hasil karakterisasi yang menunjukkan ciri khas dari zeolite X dan TiO₂. Komposit tersebut memiliki efektivitas dalam mendegradasi amonia dalam air limbah. Efisiensi penyisihan amonia tertinggi diperoleh pada pH 11 dengan waktu iradiasi selama 120 menit yaitu sebesar 91,60%. Proses penyisihan amonia pada kondisi diiradiasi sinar UV memiliki kecenderungan berlangsung pada kondisi model kinetika orde dua dengan nilai k sebesar 0,1215 (mol.menit⁻¹) sedangkan penyisihan amonia pada kondisi gelap memiliki kecenderungan berlangsung mengikuti model kinetika orde nol nilai k sebesar 0,0031 mol.menit⁻¹.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada P3M PPNS yang telah mendukung dan memfasilitasi penelitian ini sehingga penelitian

dapat diselesaikan dengan baik dan tepat waktu.

DAFTAR PUSTAKA

- Alakhras, F., E. Alhajria, R. Haounati, H. Ouachtak, A.A. Addi, dan T.A. Saleh. (2020). *A comparative Study of Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Using Natural-Based zeolite composites*. *Surfaces and Interfaces*, 20: 1–8.
- Amelia, N., E.I. Marjuki dan N.H., Fithriyah. (2018). *Pembuatan Zeolit Sintetis Berteknologi Hidrotermal dari Limbah Kaca Dengan Variasi NaOH Dalam Pembuatan Larutan Natrium Silika*. Seminar Nasional Sains dan Teknologi 2018 Fakultas Teknik Universitas Muhammadiyah Jakarta, 17 Oktober: 1–7.
- Andarini, N., T. Haryati dan Z. Lutfia. (2018). *Sintesis Zeolit A dari Abu terbang (Fly Ash) Batubara Variasi Rasio Molar Si/Al*. *Jurnal Ilmu Dasar*, 19(2): 105–110.
- BSN (Badan Standardisasi Nasional). (1991). *SNI 06-2479-1991:1991 Metode Pengujian Kadar Amonium Dalam Air Dengan Alat Spektrofotometer Secara Nessler*. Jakarta
- Gamage, N., K. Liyanage, S. Fragomeni, dan S. Setunge. (2011). *Overview of Different Types of Fly ash and Their Use As a Building and Construction Material*". *International Conference of Structural Engineering, Construction and Management Sri Lanka*. 16–18 Desember: 1–9.
- Gilja, V., Z. Katancic, L.K. Krehula, V. Mandic, dan Z. Hrnjak-Murgic. (2019). *Efficiency of TiO₂ Catalyst Supported by Modified Waste Fly Ash During Photodegradation of RR45 Dye*. *Science Engineering and Composite Materials*, 26: 292–300.
- Guadalupe, J., P. López, O. Haciél, G. Pichardo, J. Alfonso, P. Escobar, D. Alejandro, D. Haro, H. Inchaurregui, L. Mario, G. Rodríguez, I.P. Nacional, U. Profesional, I. De Ingeniería, C. Zacatecas, B. El, B. Cerro, E. La Escondida, C. Cd. (2021). *Photocatalytic Degradation of Metoprolol in Aqueous Medium Using a TiO₂ /Natural Zeolite Composite*. *Fuel*, 284: 119030.
- Guesh, K., A. Mayoral, C.M. Álvarez., Y. Chebude, dan I. Diaz. (2016). *Enhanced Photocatalytic Activity of TiO₂ Supported on Zeolites Tested in Real Wastewaters from The Textile Industry of Ethiopia*. *Microporous Mesoporous Materials*, 225: 88–97.
- Habib, M.A., M.T. Shahadat, N.M. Bahadur, I.M.I. Ismail, dan A.J. Mahmood. (2013). *Synthesis and Characterization of ZnO-TiO₂ Nanocomposites and Their Application as Photocatalysts*. *International Nano Letters*, 3: 2–8.
- Kim, B., M. Prezzi, dan R. Salgado. (2005). *Geotechnical Properties of Fly and Bottom Ash Mixtures for Use in Highway Embankments*. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 131: 914–924.
- Kuwahara, Y. dan H. Yamashita. (2011). *Efficient Photocatalytic Degradation of Organics Diluted in Water and Air Using TiO₂ Designed With Zeolites and Mesoporous Silica Materials*. *Journal of Materials Chemistry*, 21: 2407–2416.
- Lum, P.T., N.A. Zakaria, dan K.Y. Foo. (2017). *Eco-Friendly and Visible Light Driven Photocatalytic Nanocomposites*. *International Malaysia-Indonesia-Thailand Symposium on Innovation and Creativity* 26–27 Juli: 1–4.
- Márquez, J.A.R., C.M. Herrera, M.L. Fuentes, dan L.M. Rosas. (2012). *Effect of Three Operating Variables on Degradation of Methylene Blue by ZnO Electrodeposited: Response surface Methodology*. *International Journal of Electrochemical Science*, 7(11): 11043–11051.
- Mohammadi, Z., S. Sharifnia, dan Y. Shavisi. (2016). *Photocatalytic Degradation of Aqueous Ammonia by Using TiO₂-ZnO/LECA Hybrid Photocatalyst*. *Materials Chemistry and Physics*, 184: 110–117.
- Reddy, C.S., S. Mohanty, dan R. Shaik. (2018). *Physical, Chemical and Geotechnical Characterization of Fly Ash, Bottom Ash, And Municipal Solid Waste from Telangana State in India*. *International Journal of Geo-*

Engineering 9: 1–23.

- Sanjaya, A.S. dan R.P. Agustine. (2015). *Studi Kinetika Adsorpsi Pb Menggunakan Arang Aktif Dari Kulit Pisang*. Jurnal Konversi, 4(1): 17–24.
- Setiawan, A., A.N. Rahmadania, dan N.E. Mayangsari. (2021). *Adsorpsi Cu(II) Menggunakan Zeolit Sintesis Kombinasi Abu Terbang dan Abu Dasar Dengan Variasi Waktu Aging*. Jurnal Riset Teknologi Industri, 15(1): 113–124.
- Shavisi, Y., S. Sharifnia, S.N. Hosseini, dan M.A. Khadivi. (2014). *Application of TiO₂/Perlite Photocatalysis for Degradation of Ammonia in Wastewater*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 20: 278–283
- Slamet, S. dan Imas, K.K. (2017). *Pemanfaatan Limbah Fly Ash Untuk Penanganan Limbah Cair Amonia*. Jurnal Kimia. dan Kemasan, 39(2): 69–78.
- Supriyanto, E., A. Holikin dan S. Suwardiyanto. (2014). *Pengaruh Thermal Annealing Terhadap Struktur Kristal dan Morfologi Bubuk Titanium Dioksida (TiO₂)*. Jurnal Ilmu Dasar, 15: 37–41.
- Takeuchi, M., J. Deguchi, M Hidaka, S. Sakai, K. Woo, P.P. Choi, J.-K. Park, dan M. Anpo. (2009). *Enhancement of The Photocatalytic Reactivity of TiO₂ Nano-Particles by A Simple Mechanical Blending With Hydrophobic Mordenite (MOR) Zeolite*. Applied. Catalysis B: Environmental, 89, 406–410.
- Widayat, W., A. Sadikky DP dan H. Anggraeni. (2012). *Proses Produksi Katalis Zeolit X dan Uji Aktifitas Dalam Proses Penukaran Ion Kalsium*. Jurnal Teknik, 33(1): 1–4.
- Yang, Q., Y. Liao, dan L. Mao. (2012). *Kinetics of Photocatalytic Degradation of Gaseous Organic Compounds on Modified TiO₂/AC Composite Photocatalyst*. Chinese Journal of Chemical Engineering, 20(3): 572–576.
- You-ji, L. dan Wei, C. (2011). *Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Using Nanocrystalline TiO₂-Zeolite Surface Composite Catalysts: Effects of Photocatalytic Condition on Degradation Efficiency*. Catalysis Science and Technology, 1(5): 802–809.
- Zendehzaban, M., S. Sharifnia, dan S.N. Hosseini. (2013). *Photocatalytic degradation of Ammonia by Light Expanded Clay Aggregate (LECA)-Coating of TiO₂ Nanoparticles*. Korean Journal of Chemical Engineering, 30: 574–579.