

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Limbah Industri Pulp dan Kertas

Kegiatan industri yang semakin beragam menghasilkan zat cair limbah yang mengandung senyawa toksik bagi manusia dan lingkungan. Salah satunya yaitu limbah industri pulp dan kertas yang sebagian besar dihasilkan dari proses pembuatan pulp dan diikuti dengan proses pemutihan (*bleaching*) (Mandeep dkk., 2020). Proses *bleaching* merupakan bagian penting dari pembuatan kertas dan memiliki berpengaruh besar pada sistem mutu industri pulp dan kertas. Pulp yang diputihkan memiliki kualitas kecerahan, kelembutan dan kebersihan yang superior dibandingkan dengan pulp yang tidak diputihkan. Langkah ini diperlukan untuk pembuatan banyak produk seperti percetakan, tisu, kertas saniter, produk adsorben, dll. Proses *bleaching* pulp kimia adalah prosedur yang dilakukan dengan dua atau lebih bahan kimia untuk mencapai kecerahan pulp yang tinggi. Dalam proses pemutihan fenol, resin dan lignin yang ada dalam kayu bereaksi dengan senyawa berbasis khlorin dan klor dan diubah menjadi polutan yang sangat beracun. Khlorin dan hipoklorit digunakan untuk pemutihan pulp kimia selama bertahun-tahun karena lebih murah dan menghasilkan pulp dengan kecerahan tinggi. Pemutihan dengan khlorin dan turunan khlorin mengalami banyak reaksi kimia yang menghasilkan polutan yang sangat beracun dan tidak dapat terurai secara hayati (Sharma dkk., 2020).

Proses *bleaching* yang menghasilkan senyawa paling beracun dimana digunakan khlorin yang dapat menghasilkan *chlorinated organic compounds*. Air limbah industri *pulp and paper* juga berpotensi mengandung senyawa organik toksik yang dapat mencemari lingkungan. Senyawa lignin pada limbah cair *pulp and paper* berada dalam bentuk klorolignin yang berasal dari proses *bleaching*, dimana senyawa tersebut termasuk dalam senyawa organik terklorinasi yang sulit didegradasi (Yasmidi dan Roosmini, 2008). Baku mutu yang digunakan untuk pengelolaan baku mutu limbah cair industri pulp dan *paper* ini adalah baku mutu melalui Keputusan Gubernur Sumatera Selatan Nomor 8 Tahun 2012 mengenai Baku Mutu Limbah Cair Bagi Kegiatan Industri, Hotel, Rumah Sakit,

Domestik, dan Pertambangan Batubara. Parameter-parameter yang diukur sebagai berikut:

Tabel 2.1 Baku Mutu Limbah Cair Industri Pulp dan *Paper*

Proses/ Produk	Parameter						
	BOD5			COD		Residu Tersuspensi	
	Debit (m ³ /ton)	Kadar Maksimum (mg/ton)	Beban Pencemaran Maksimum (kg/ton)	Kadar (mg/l)	Beban Pencemaran Maksimum (kg/ton)	Kadar (mg/ton)	Beban Pencemaran Maksimum (kg/ton)
A. Pulp							
1. Kraf dikelantang	85	100	8,5	350	29,75	100	8,5
2. Pulp larut	95	100	9,5	300	28,5	100	9,5
3. Kraf yang tidak dikelantang	50	75	3,75	200	10,0	60	3,0
4. Mekanik (CMP dan Ground Wood)	60	50	3,0	120	7,2	75	4,5
5. Semi-Kimia	70	100	7,0	200	14,0	100	7,0
6. Pulp Soda	80	100	8,0	300	24,0	100	8,0
7. Deink Pulp (dari kertas bekas)	60	100	6,0	300	18,0	100	6,0
B. Kertas							
1. Halus	50	100	5,0	200	10,0	100	5,0
2. Kasar	40	90	3,6	175	7,0	80	3,2
3. Sparet	175	60	10,5	100	17,5	45	7,8
4. Kertas yang dikelantang	35	75	2,6	160	5,6	80	2,8
pH	6,0 – 9,00						

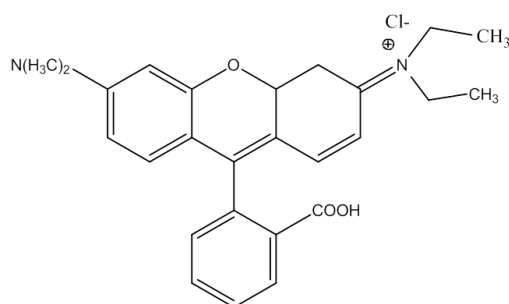
(Sumber : Peraturan Gubernur Sumatera Selatan No.8 Tahun 2012)

Pada penelitian ini menggunakan parameter pada proses pulp larut yang merupakan produk pulp putih dan sangat murni dengan menggunakan pemasak kimiawi yang kuat. Pulpnya digunakan untuk rayon dan produk lain yang mensyaratkan hamper tidak mengandung lignin.

2.2 Zat Warna Rhodamin B

Banyak industri menggunakan pewarna dan pigmen sintetis. Pewarna reaktif, pewarna anionik atau kationik, paling sering digunakan karena memiliki warna cerah, tahan luntur, warna yang sangat baik, dan aplikasi yang mudah. Namun, banyak pewarna reaktif beracun bagi organisme dan dapat menyebabkan kerusakan langsung pada kehidupan akuatik (Citronnelle dkk., 2015). Salah satu zat warna yang digunakan adalah Rhodamin B yang dapat menghasilkan warna

yang menarik dengan hasil warna yang dalam dan sangat bercahaya jika dilarutkan dalam air dan etanol. Rhodamin B adalah bahan kimia yang digunakan sebagai bahan pewarna dasar dalam tekstil dan kertas. Di dalam Rhodamin B terdapat ikatan dengan khlorin (Cl) yang menyebabkan senyawa ini reaktif dan berbahaya. Ditemukannya bahaya yang sama antara Rhodamin B dan khlorin membuat adanya kesimpulan bahwa atom khlorin yang ada pada Rhodamin B yang menyebabkan terjadinya efek toksik bila masuk ke dalam tubuh manusia. Rhodamin B juga merupakan zat yang larut dalam alkohol, HCl, dan NaOH. Rumus molekul dari Rhodamin B adalah $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ dengan berat molekul sebesar 479,06 g/mol (Aristanti dkk., 2019). Rumus molekul Rhodamin B dapat dilihat pada Gambar 2.1



Gambar 2.1 Struktur Molekul Rhodamin B

Selain terdapat ikatan Rhodamin B dengan Khlorin terdapat juga ikatan konjugasi. Ikatan konjugasi dari Rhodamin B inilah yang menyebabkan Rhodamin B bewarna merah. Ditemukannya bahaya yang sama antara Rhodamin B dan Khlorin membuat adanya kesimpulan bahwa atom Khlorin yang ada pada Rhodamin B yang menyebabkan terjadinya efek toksik bila masuk ke dalam tubuh manusia. Atom Cl yang ada sendiri adalah termasuk dalam halogen, dan sifat halogen yang berada dalam senyawa organik akan menyebabkan toksik dan karsiogenik (Masthura, 2019).

2.3 Fotokatalis

2.3.1 Oksida Seng (ZnO)

Dalam beberapa tahun terakhir, beberapa penelitian telah mengungkapkan bahwa nanopartikel ZnO sebagai fotokatalis yang lebih unggul daripada TiO₂ (Rahmayeni dkk., 2017). ZnO merupakan fotokatalisis yang ramah lingkungan, dengan kata lain dapat digunakan untuk pengolahan air dan air limbah. Bersamaan

dengan ini, ZnO memiliki efisiensi yang besar untuk menghilangkan dan mendegradasi total pencemar lingkungan (Kumari dkk., 2019). ZnO adalah semikonduktor tipikal dengan celah pita lebar 3,37 eV, energi pengikat eksitasi besar 60 meV pada suhu kamar, biaya yang sangat rendah dibandingkan dengan oksida logam lainnya, fotosensitifitas tinggi dan stabilitas lingkungan sehingga banyak digunakan sebagai fotokatalis untuk mengurangi polutan organik yang ada di air dan udara. ZnO menawarkan kekuatan pendorong yang tinggi untuk proses reduksi dan oksidasi karena sifat kimia dan fisiknya yang unik (Si dkk., 2015).

Selain itu, kemampuan fotokatalitik ZnO mirip dengan TiO₂ karena mempunyai celah pita energi (*band gap energy*) yang hampir sama. Kelebihannya, ZnO biayanya lebih rendah dibandingkan TiO₂ (Ma dkk., 2011). Selain itu, ZnO dapat menyerap spektrum matahari yang lebih luas dari beberapa oksida logam semikonduktor (Osman dkk., 2016). Namun demikian, mirip dengan TiO₂, penyerapan cahaya dari ZnO juga terbatas di daerah sinar ultraviolet disebabkan celah pita energi yang besar. Untuk meningkatkan efisiensi fotodegradasi ZnO, doping logam adalah strategi yang umum. Berbagai jenis doping logam telah diuji, termasuk doping anionik, doping kationik, *rare-earth dopant* (doping dengan unsur yang jarang ditemukan di permukaan bumi), dan ko-doping (Fu dkk., 2012).

2.3.2 Nikel Ferrit Oksida (NiFe₂O₄)

Ferit biasanya memiliki struktur spinel normal dengan rumus molekul umum $[M^{2+}]_A[Fe_3^{+2}]_B O_4^{2-}$, di mana M adalah salah satu ion logam divalen seperti Ni, Cu, Zn, Co, Mg, dll (Bashir dkk., 2020). Ferit nikel (NiFe₂O₄) memiliki magnetisasi saturasi tinggi, dan celah pita sempit (1,6 eV) (Melo dkk., 2015).

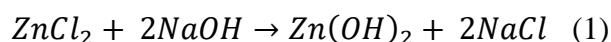
NiFe₂O₄ juga banyak digunakan pada perangkat listrik dan elektronik seperti dalam katalisis dan aplikasi elektrokimia (Bhojane dkk., 2017). Berbagai aplikasi senyawa ini disebabkan oleh sifat-sifatnya yang berharga seperti konduktivitas listrik yang tinggi, stabilitas elektrokimia yang tinggi, suhu curie tinggi, anisotropi magnetik rendah, koersif magnet rendah, dll (Bashir dkk., 2020). Pengurangan ukuran partikel menghasilkan rasio permukaan-volume yang besar

yang menghasilkan sifat-sifat yang luar biasa. Beberapa penelitian telah berhasil mensintesis NiFe_2O_4 dengan metode sintesis, seperti sol-gel, *sonochemical*, *auto-combustion*, *hydrothermal*, *wet chemistry route*, *sol-gel auto combustion* dan metode ko-presipitasi (Bashir dkk., 2020). Doping antara ZnO dan NiFe_2O_4 membentuk semikonduktor fotokatalis yang meningkatkan aktivitas di bawah cahaya tampak. Secara teoritis, ketika bahan ferit digabungkan dengan ZnO, heterojungsi terbentuk dan kemudian elektron dan *hole* yang mengalami fotogenerasi dipisahkan secara efisien, yang mengarah pada peningkatan aktivitas fotokatalitik (Su dkk., 2014).

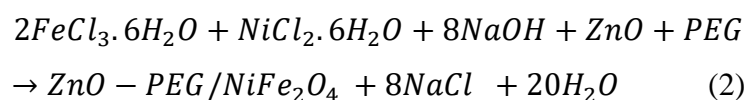
2.4 Metode Ko-Presipitasi

Metode ko-presipitasi merupakan suatu metode sintesis senyawa yang didasarkan pada pengendapan lebih dari satu substansi secara bersama ketika senyawa tersebut melewati titik jenuh. Produk dari metode kopresipitasi memiliki ukuran partikel yang lebih kecil dan lebih homogen (Nasution dan Fitri, 2018). Metode kopresipitasi merupakan metode yang paling efektif karena dapat dilakukan pada kondisi lingkungan yang normal dan dalam sintesisnya metode ini menggunakan pasangan asam dan basa, dimana asam berfungsi sebagai pelarut dan basa membawa zat terlarut ke bawah sehingga terbentuk endapan yang dikehendaki. Sintesis nanomagnetik dengan metode kopresipitasi diharapkan memiliki sifat monodispersif, dimana partikel terdistribusi secara merata atau seragam (Mairoza dan Astuti, 2016). Selain itu, metode kopresipitasi juga merupakan metode yang sederhana dan murah dalam biaya operasional, sehingga metode ini menjadi salah satu teknik pembuatan nanomagnetik yang sering digunakan (Perdana dkk., 2014).

Reaksi sintesis ZnO :

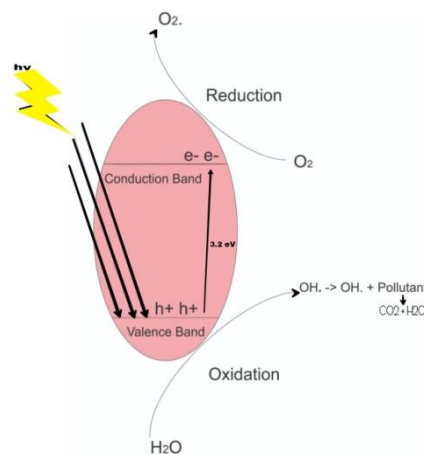


Reaksi sintesis ZnO dengan doping NiFe_2O_4 :



2.5 Fotodegradasi

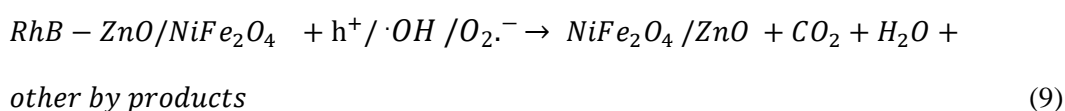
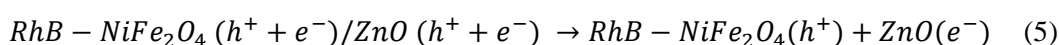
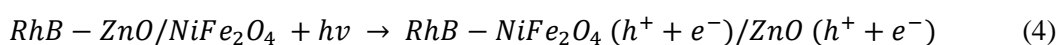
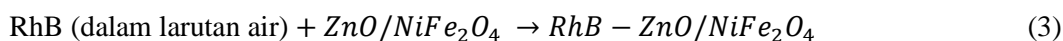
Metode fotodegradasi merupakan proses penguraian suatu senyawa dengan bantuan fotokatalis dan sinar ultraviolet (Widihati dkk., 2011). Metode fotodegradasi merupakan metode yang efektif karena dapat menguraikan senyawa zat organik berbahaya menjadi senyawa yang tidak berbahaya, seperti H_2O dan CO_2 . Metode fotodegradasi dilakukan dengan menggunakan fotokatalis yang umumnya berupa bahan semikonduktor, dengan adanya fotokatalis metode fotodegradasi mampu menguraikan limbah zat warna lebih cepat jika dibandingkan dengan penguraian secara alami. Pada oksidasi fotokatalisis, cahaya UV memberikan energi yang dapat digunakan untuk menghasilkan pasangan elektron dan lubang (*hole*). Pasangan elektron-hole akan berdifusi ke permukaan partikel oksida yang mengoksidasi polutan (Titdoy dkk., 2015). Mekanisme umum untuk fotodegradasi polutan menggunakan bahan semikonduktor ditunjukkan pada Gambar 2.2



Gambar 2.2 Mekanisme Umum Fotodegradasi Polutan Menggunakan Bahan Semikonduktor

Pada degradasi zat warna Rhodamin B, pada awalnya adsorpsi molekul warna RhB pada $ZnO/NiFe_2O_4$ ditunjukkan pada Persamaan (3). Di bawah sinar UV, elektron (e^-) di pita valensi (VB) ZnO dan $NiFe_2O_4$ akan tereksitasi ke pita konduksi (CB) untuk menghasilkan *hole* (h^+) Persamaan (4). Potensi CB dari ZnO lebih positif dari pada $NiFe_2O_4$ sedangkan VB pada $NiFe_2O_4$ lebih negatif dari pada ZnO . Oleh karena itu, fotoelektron (e^-) yang diproduksi di $NiFe_2O_4$ dipindahkan melintasi antarmuka $ZnO/NiFe_2O_4$ ke permukaan ZnO pada

persamaan (5). Oksigen terlarut (O_2) dalam larutan air bertindak sebagai pengikat elektron bereaksi dengan elektron untuk menghasilkan radikal bebas aktif ($\bullet OH$, $O_2\bullet^-$, dll.) (Persamaan (6) dan (7)). *hole* yang terpisah akan bereaksi dengan donor elektron (H_2O) untuk menghasilkan radikal bebas $\bullet OH$ aktif (Persamaan (8)). Selanjutnya, molekul RhB yang teradsorpsi di permukaan diikat oleh h^+ yang dihasilkan dan radikal bebas lainnya ($\bullet OH$, $O_2\bullet^-$, dll.), sehingga mengarah ke reaksi dekolorisasi dan reaksi pembukaan cincin (Persamaan (9)) (Adeleke dkk., 2018). Persamaan reaksi sebagai berikut :



Dalam proses fotodegradasi, pH dan waktu radiasi berperan untuk mengkarakterisasi jenis limbah zat warna tekstil dan menghasilkan radikal hidroksil. Radikal hidroksil ini memiliki kereaktifan yang tinggi dalam mengoksidasi reagen sehingga dengan meningkatnya jumlah radikal hidroksil, maka akan semakin banyak zat warna yang terdegradasi. Selain itu, bertambahnya waktu radiasi pada proses fotodegradasi akan meningkatkan jumlah zat warna yang terdegradasi (Widihati dkk., 2011).

2.6 Analisis Karakterisasi

Karakterisasi yang dilakukan adalah bertujuan agar data yang diperoleh menjadi data yang valid dan reliabel. Instrumen karakterisasi yang digunakan pada penelitian ini yaitu Spektrofotometri UV-Vis adalah untuk menentukan zat organik dan anorganik berdasarkan nilai absorbansi yang dihasilkan dari spektrum dengan adanya senyawa pengompleks yang dianalisisnya (Yanlinastuti &

Fatimah, 2016). Analisa *X-Ray Diffraction* (XRD) merupakan analisa yang digunakan untuk mengidentifikasi keberadaan suatu senyawa dengan mengamati pola pembiasan cahaya akibat dari berkas cahaya yang dibiaskan oleh material yang memiliki susunan atom pada kisi kristalnya (Setiabudi et al., 2012). Analisa XRD dapat digunakan untuk menghitung ukuran partikel fotokatalis dengan menggunakan persamaan *Debye-Scherrer*. Ukuran partikel dapat dihitung dengan persamaan :

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Cullity, 1978})$$

dimana D adalah ukuran kristal nanopartikel, k adalah konstanta *Scherrer* yaitu 0,9, λ adalah panjang gelombang X-Ray ($\text{Cu } \alpha = 1,5406 \text{ \AA}$), β adalah lebar penuh pada setengah maksimum dan θ adalah difraksi *Bragg* yang sesuai (Cullity, 1978). *Scanning Electron Microscopy* (SEM) prinsip kerjanya yaitu dengan memindai permukaan dari material dan pengoperasian SEM ini dilakukan dalam keadaan vakum (10^{-6} bar) sehingga, elektron hanya berinteraksi dengan sampel yang diteliti (Setiabudi et al., 2012).

2.7 Kinetika Fotodegradasi

Kinetika fotodegradasi digunakan untuk mengetahui laju yang terjadi pada adsorben terhadap adsorbat dan dipengaruhi oleh waktu. Pengujian laju dilakukan dengan menduga orde reaksinya. Analisis kinetika didasarkan pada kinetika reaksi terutama orde pertama dan orde kedua. Orde reaksi adalah jumlah pangkat konsentrasi-konsentrasi yang menghasilkan suatu garis lurus. Pada penentuan orde reaksi pada penelitian ini menggunakan metode differensial. Persamaan diferensial untuk kinetika reaksi sebagai berikut :

$$\frac{dCA}{dt} = kCA^n \quad (1)$$

$$\ln \left(-\frac{dCA}{dt} \right) = \ln (kCA^n) \quad (2)$$

$$\ln \left(-\frac{dCA}{dt} \right) = \ln k + \ln CA^n \quad (3)$$

$$\ln \left(-\frac{dCA}{dt} \right) = n \ln CA + \ln k \quad (4)$$