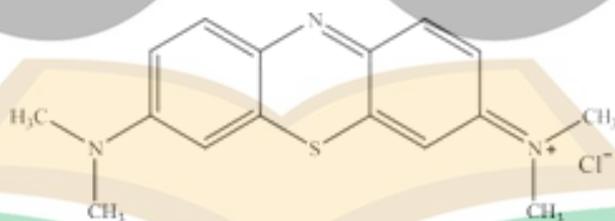


www.itk.ac.id
BAB 2
TINJAUAN PUSTAKA

Pada bab 2 tinjauan pustaka akan dijelaskan mengenai referensi yang berkaitan dengan penelitian ini. Bab 2 meliputi beberapa aspek bahasan, diantaranya : *Methylene Blue*, Cangkang telur ayam, *Advance Oxidation Process* (AOPs), Proses fenton, Katalis, *Impregnation*, Adsorpsi, FTIR, SEM, XRD, UV-Vis, dan penelitian terlebih dahulu.

2.1. *Methylene Blue* (MB)

Methylene blue (MB) merupakan senyawa kimia dengan rumus molekul $C_{16}H_{18}N_3SCl$ dan memiliki nama kimia *3,7-bis (dimetilamino)-phenazathionium chloride tetramethylthionine 16 chloride*. Berdasarkan strukturnya *methylene blue* merupakan pewarna thiazine kationik yang merupakan senyawa kimia *heterocyclic aromatic* dimana struktur *methylene blue* digambarkan pada Gambar 2.1 (Miclescu dkk., 2010). *Methylene blue* memiliki berat molekul 319,86 gr/mol, dengan titik lebur pada $105^{\circ}C$ dan daya larut sebesar $4,36 \times 10^4$ mg/L. Senyawa *methylene blue* dilarutkan, dalam air atau alkohol akan menghasilkan larutan berwarna biru (Palupi, 2006).



Gambar 2.1 Struktur *Methylene blue* (Miclescu dkk., 2010)



Gambar 2.2 Methylene Blue (Mitolab, 2017)

Methylene blue cenderung digunakan sebagai pewarna tekstil. Hal tersebut dikarenakan *methylene blue* cukup murah dan mudah didapat (Hamdaoui dan Chiha, 2006). Secara umum *methylene blue* merupakan pewarna kain katun. Dalam industri tekstil *methylene blue* biasa digunakan sebagai pewarna kain mori, kain katun, sutra dan tanin (Hamdaoui dan Chiha, 2006)

Methylene blue memiliki peranan dalam bidang industri tekstil. Limbah zat warna yang dihasilkan oleh industri tekstil ini merupakan senyawa organik *non-biodegradable* yang dapat menyebabkan pencemaran. Limbah cair tersebut merupakan sisa proses pencelupan kain ke dalam zat warna. Jika pewarna ini terdapat dalam jumlah yang banyak, maka *methylene blue* dapat mencemarkan lingkungan khususnya pada lingkungan perairan. *Methylene blue* dapat menghalangi cahaya yang masuk ke dalam air sehingga dapat menyebabkan terganggunya ekosistem. Paparan dalam jangka panjang terhadap *methylene blue* dapat menyebabkan mual, anemia, dan hipertensi jika *methylene blue* masuk kedalam tubuh manusia. Untuk itulah diperlukan suatu penanganan limbah yang tepat. (Wijaya, 2006) (Foo, 2011).

Adapun teknologi pengolahan air limbah dengan biaya yang relatif murah telah dilakukan untuk mengatasi permasalahan air limbah pewarna sintetis *methylene blue*. Adsorpsi dengan menggunakan karbon aktif biasanya dilakukan, akan tetapi menurut Aleboyeh dkk (2003), proses tersebut bersifat non destruktif, karena hanya memindahkan zat warna dari limbah cair ke media padat yang memerlukan penanganan lebih lanjut. Sebagai alternatif dikembangkan metode teknologi *Advanced Oxidation Processes* (AOP). Kelebihan metode ini adalah

www.itk.ac.id
dapat mendegradasi senyawa-senyawa berbahaya yang bersifat *non-biodegradable* dalam limbah melalui proses oksidasi (Malato dkk, 2002).

2.2. Cangkang Telur Ayam

Di Indonesia mayoritas penduduknya mengonsumsi telur sebagai sumber protein hewani. Tiap tahunnya Indonesia menghasilkan hampir 170 ton limbah cangkang telur (Novalius, 2019). Menurut data BPS (2019), pada tahun 2017-2019 produksi telur di Kalimantan Timur mengalami kenaikan. Pada 2017 sebesar 10.171.32 ton, sedangkan pada tahun 2019 mencapai 13 834.74 ton. Sehingga dapat disimpulkan bahwa produksi telur di Kalimantan Timur sangat besar sehingga menghasilkan limbah cangkang telur yang sangat besar pula. Limbah cangkang telur selama ini hanya menjadi sampah, dan belum banyak diolah secara maksimal, cangkang telur hanya dimanfaatkan sebagai pakan unggas, pupuk organik, dan bahan baku kerajinan tangan.

Pembuangan limbah cangkang telur dengan cara yang tidak tepat dapat berbahaya bagi manusia dan ekosistem karena pertumbuhan jamur yang terjadi pada cangkang telur. Bahkan pembuangan cangkang telur di lingkungan TPA (Tempat Pembuangan Akhir) dapat pula menjadi masalah karena dapat meningkatkan jumlah hama yang mengganggu. Sehingga diperlukan pemanfaatan limbah cangkang telur untuk mengurangi permasalahan lingkungan yang terjadi yaitu dengan cara memanfaatkannya sebagai *catalyst support* alternatif (Waheed, 2020). Cangkang telur mengandung CaCO_3 murni (94%), MgCO_3 (1%), Ca_3PO_4 (1%), dan bahan organik lain (4%). Cangkang telur memiliki pori yang sedikit berkembang. Agar cangkang telur dapat diaplikasikan secara efektif menjadi *catalyst support* diperlukan proses kalsinasi terhadap cangkang telur yang bertujuan untuk meningkatkan pori dan menghasilkan CaO murni (Wei, 2019).

Berdasarkan penelitian (Sree, 2020) limbah cangkang telur memiliki komposisi CaO yang dihasilkan dari dekomposisi CaCO_3 . CaO biasanya digunakan sebagai katalis pada degradasi zat warna berbahaya, bahan pengikat cat, dan lain-lain. CaO merupakan katalis heterogen yang paling ideal dalam mendegradasi zat warna berbahaya. CaO memiliki luas permukaan yang tinggi, memiliki jumlah pori yang banyak pada permukaannya, dan memiliki nilai *yield* yang tinggi sebagai

katalis (Awogbemi, 2018). Menurut (Ummartyotin, 2015), untuk dapat menghasilkan CaO murni dari limbah cangkang telur, diperlukan proses kalsinasi dengan menggunakan temperatur 900-1000°C. Kalsinasi dengan temperatur tinggi diperlukan untuk mendapatkan dekomposisi CaCO₃ dari limbah cangkang telur menjadi CaO yang efektif dengan menggunakan reaksi eksotermik yang ditunjukkan pada reaksi dibawah ini.



2.3 Advance Oxidation Process (AOPs)

Advance oxidation process (AOPs) merupakan teknologi yang biasa digunakan sebagai pemurnian air alternatif dengan menggunakan oksigen reaktif seperti hidrosil radikal ($\bullet\text{OH}$) yang mampu menghilangkan polutan organik berbahaya. AOPs secara general adalah teknologi yang paling baik diantara metode pemurnian air lainnya seperti adsorpsi dengan menggunakan karbon aktif. Namun metode adsorpsi dengan karbon aktif juga memiliki kekurangan yaitu hanya dapat memindahkan limbah zat warna ke media lain, sehingga apabila *adsorbent* telah melewati batas jenuh maka dibutuhkan penggantian adsorbent agar kemampuan penyerapannya tetap baik (Cundari, 2016). Oleh karena itu, diperlukan metode alternatif yang lebih efisien yaitu metode *Advance Oxidation Processes* (AOPs). Teknologi AOPs dapat menghasilkan hidrosil radikal ($\bullet\text{OH}$) dengan menggunakan salah satu atau kombinasi dari ozon, hidrogen peroksida (H₂O₂). Hidrosil radikal merupakan pereaksi oksidasi terkuat kedua setelah *fluorine* dan juga mampu mendegradasi lebih cepat dibandingkan ozon. (Babuponnsunami, 2013).

Efisiensi teknologi AOPs dapat ditingkatkan dengan penggunaan katalis yang sesuai. Berdasarkan penggunaan katalisnya teknologi AOPs diklasifikasikan menjadi dua jenis yaitu homogen dan heterogen. Penggunaan katalis yang ekonomis dan ramah lingkungan serta dapat digunakan secara berulang akan dapat meningkatkan pemanfaatan teknologi AOPs (Atalay, 2016).

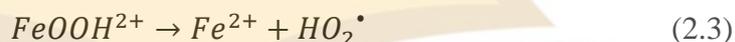
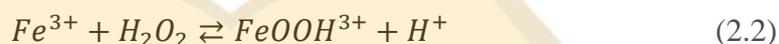
Pada mekanisme adsorpsi *methylene blue* menggunakan katalis Fe₂O₃/material berpori dengan penambahan reagen Fenton (H₂O₂) memberikan

hasil yang lebih signifikan. Hal ini dikarenakan sifat oksidatif yang sangat kuat dari radikal hidroksil (OH^*) yang dihasilkan dari hidrogen peroksida. Radikal hidroksil tersebut akan bereaksi dengan ion Fe untuk menguraikan senyawa *methylene blue*. Sehingga kapasitas adsorpsi akan lebih besar (Hudaya, T.dkk., 2011).

2.4 Proses Fenton

Fenton termasuk dalam *Advanced oxidation processes* (AOPs) (Babuponnusami, 2013). Fenton salah satu metode *advance* paling efektif dalam proses degradasi pada banyak jenis polutan pada air limbah (Xu, 2020). Proses fenton dapat dilakukan pada kondisi temperature kamar dan tekanan atmosfer. Dibandingkan dengan teknologi oksidasi lainnya seperti fotolisis yang dikombinasikan dengan oksidan kuat, reaksi Fenton memberikan keuntungan yang signifikan. Biaya yang dikeluarkan akan berkurang karena penggunaan H_2O_2 yang murah. Radiasi matahari dapat dimanfaatkan untuk melakukan tahapan fotokimia pada reaksi fotofenton sehingga degradasi senyawa organik dapat dilakukan dalam waktu yang singkat (Wang dan Xu, 2012).

Fenton berkaitan dengan reaksi seperti hydrogen peroksida (H_2O_2) dengan ion besi (Babuponnusami, 2013). Pada metode Fenton, hidrogen peroksida (H_2O_2) berfungsi sebagai oksidator dan besi sebagai katalisator. Radikal hidroksil (OH^*) dapat dihasilkan dari reaksi antara ion besi (*aqueous*) dan *hydrogen peroxide* (H_2O_2). Dari reaksi tersebut menunjukkan adanya oksidasi besi menjadi ion besi untuk menguraikan H_2O_2 menjadi radikal hidroksil (persamaan 1-8).



(Perez dan Benito, 2004)

Radikal hidroksil yang dihasilkan dari reaksi Fenton dapat mendegradasi polutan pada air limbah seperti zat pewarna tekstil (persamaan 9 dan 10), hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Tasaki dkk (2007). Semakin banyaknya radikal bebas OH^\bullet yang terbentuk maka semakin banyak pula senyawa pewarna yang terdegradasi (Perdana, 2014).



(Tasaki, 2007)

2.5 Katalis

Katalis merupakan zat yang mampu meningkatkan laju suatu reaksi kimia agar reaksi tersebut dapat berjalan lebih cepat. Berdasarkan fasanya, katalis dibedakan menjadi dua yaitu katalis homogen dan heterogen. Katalis homogen adalah katalis yang berada pada fase yang sama (*liquid*) dengan reaktan. Sedangkan katalis heterogen adalah katalis yang berada pada fase yang berbeda dengan reaktannya (dapat berupa padatan, cairan yang tidak dapat bercampur ataupun gas) (Helwani, Z. 2009).

2.5.1. Katalis Homogen

Katalis homogen adalah katalis yang berada pada fasa yang sama seperti reaktan dan produk. Beberapa contoh misalnya oksidasi SO_2 oleh NO_2 (uap-uap), hidrolisis ester oleh asam (cair-cair), dan dekomposisi potasium klorat dengan MnO_2 (padat-padat). Menurut Husin dkk (2011), pemisahan antara produk dengan katalis sulit karena berada pada satu fasa, penggunaan katalis ini hanya sekali saja dan tidak dapat didaur ulang. Katalis homogen ini memiliki kelemahan yaitu operasi pada fase cair dibatasi pada kondisi suhu dan tekanan, sehingga peralatan lebih kompleks dan sulit dilakukan secara komersial (Widyawati, 2007).

2.5.2. Katalis Heterogen

Katalis heterogen adalah katalis yang berada dalam fasa yang berbeda dengan reaktan, biasanya katalis heterogen berupa padatan dan interaksi pada permukaan padat-gas atau padat-cair (Ulyani., 2008). Dalam katalis heterogen, zat padat yang bertindak sebagai katalis dapat mengikat sejumlah gas atau cairan pada permukaannya berdasarkan adsorpsi.

www.itk.ac.id

Katalis heterogen memiliki keuntungan dibandingkan dengan katalis homogen yaitu: mudah dipisahkan dari produk reaksi, lebih tahan terhadap asam lemak bebas yang terkandung di dalam bahan baku tanpa melalui reaksi saponifikasi sehingga memungkinkan untuk melakukan reaksi transesterifikasi dengan bahan baku yang mengandung kadar asam lemak bebas yang tinggi, baik bahan baku yang berasal dari hewan maupun yang berasal dari tumbuhan. (Drelinkiewicz, A., 2014).

2.6 Impregnation

Impregnasi didefinisikan sebagai salah satu metode dalam preparasi katalis yang paling sederhana dan cepat. Metode impregnasi dilakukan dengan cara mengadsorpsi garam prekursor yang mengandung komponen aktif logam di dalam larutan pada padatan pengemban (*material support*). Tujuan dari impregnasi adalah untuk memenuhi pori pengemban dengan larutan garam logam dengan konsentrasi tertentu. Metode impregnasi memiliki beberapa keuntungan, yaitu sangat cocok untuk katalis dengan persen berat komponen aktif katalis yang kecil, yaitu komponen aktif yang termasuk logam transisi namun diinginkan terdistribusi sempurna sehingga diperoleh luas permukaan komponen aktif yang besar. Secara umum, impregnasi dapat dilakukan melalui tahapan-tahapan berikut.

- Bahan pengemban dicuci kemudian dipanaskan dalam oven untuk menguapkan zat pengotornya. Adanya zat pengotor dapat menghalangi penetrasi larutan impregnan ke dalam bahan pengemban.
- Kemudian bahan pengemban katalis dikontakkan dengan larutan garam logam atau impregnan.
- Selanjutnya larutan impregnan berlebih dihilangkan.
- Kemudian dikeringkan di dalam oven pada suhu 105 – 120°C.
- Setelah kering dikalsinasi pada suhu tertentu untuk menguapkan pelarut dan dekomposisi garam logam.

2.7 Adsorpsi

www.itk.ac.id

Salah satu metode dalam penghilangan kontaminan, seperti logam berat pada air limbah adalah adsorpsi (Rios dkk, 1999). Metode adsorpsi ini banyak digunakan dalam penanganan air limbah karena beberapa kelebihanannya, yaitu proses yang mudah, hemat energi dan efektivitas biaya (Bonilla dkk, 2017). Adsorpsi merupakan proses penyerapan suatu zat pada suatu permukaan zat lainnya. Dimana zat yang menyerap disebut adsorben dan zat yang terserap disebut adsorbat. Adsorben merupakan zat padat yang dapat menyerap komponen tertentu dari suatu fase fluida. Adsorpsi adalah metode untuk mencapai deposisi yang konsisten dari komponen aktif pada komponen pendukung (*support*). Partikel atau bubuk akan mengadsorpsi ion garam logam (Bagheri, 2017). Kebanyakan adsorben adalah bahan-bahan yang sangat berpori dan adsorpsi berlangsung terutama pada dinding pori-pori atau pada letak-letak tertentu di dalam partikel tersebut (Ali, 2017). Pada dasarnya adsorben dibagi menjadi tiga bagian yaitu adsorben yang dapat mengadsorpsi secara fisik (karbon aktif, silica gel, dan zeolite), adsorben yang mengadsorpsi secara kimia (*calcium chloride, metal hydride, dan complex salts*) dan adsorben yang mengadsorpsi secara kimia dan fisik (*composite adsorbent*). Proses adsorpsi dapat digambarkan sebagai proses dimana molekul meninggalkan larutan dan menempel pada permukaan zat adsorben akibat kimia dan fisika (Reynolds, 1982). Berikut merupakan mekanisme adsorpsi terbagi menjadi 4 tahap yaitu:

- 1) Transfer molekul-molekul zat terlarut yang teradsorpsi menuju lapisan film yang mengelilingi adsorben.
- 2) Difusi zat terlarut yang teradsorpsi melalui lapisan film (*film diffusion process*).
- 3) Difusi zat terlarut yang teradsorpsi melalui kapiler atau pori dalam adsorben (*pore diffusion process*).
- 4) Adsorpsi zat terlarut yang teradsorpsi pada dinding pori atau permukaan adsorben (proses adsorpsi sebenarnya) (Reynolds, 1982).

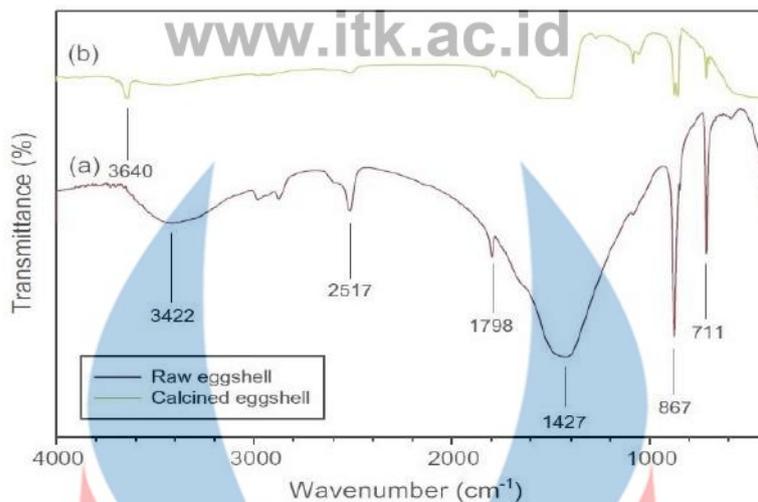
Adapun faktor – faktor yang dapat mempengaruhi proses adsorpsi antara lain yaitu ukuran molekul adsorbat, kepolaran zat, kemurnian adsorben, luas permukaan

dan volume pori adsorben serta gugus fungsi atom yang ada pada permukaan adsorben (Ginting, 2008).

2.8 *Fourier Transform Infra-Red (FTIR)*

FTIR (*Fourier Transform Infrared*) merupakan salah satu metode spektroskopi inframerah yang dilengkapi dengan transformasi *Fourier* untuk menganalisis hasil spektrumnya. Metode spektroskopi yang digunakan dalam FTIR adalah metode absorpsi, yaitu metode yang didasarkan pada perbedaan penyerapan radiasi inframerah. Suatu materi dapat terabsorpsi oleh inframerah apabila telah memenuhi dua syarat, yaitu kesesuaian antara frekuensi radiasi inframerah dengan frekuensi vibrasi molekul sampel dan perubahan momen dipol selama bervibrasi (Chatwal, 1985). Pada data FTIR, ukuran puncak (*peak*) menggambarkan jumlah atau intensitas senyawa yang terdapat pada sampel. Data hasil FTIR berupa grafik intensitas dan frekuensi. Intensitas menunjukkan tingkatan jumlah senyawa, sedangkan frekuensi menunjukkan jenis senyawa yang terdapat dalam suatu sampel (Alfaruqy, 2008).

Spektroskopi FTIR (*fourier transform infrared*) merupakan salah satu teknik analitik yang sangat baik dalam proses identifikasi struktur molekul suatu senyawa. Komponen utama spektroskopi FTIR adalah interferometer Michelson yang mempunyai fungsi menguraikan (mendispersi) radiasi inframerah menjadi komponen-komponen frekuensi. Penggunaan interferometer Michelson tersebut memberikan keunggulan metode FTIR dibandingkan metode spektroskopi inframerah konvensional maupun metode spektroskopi yang lain. Diantaranya adalah informasi struktur molekul dapat diperoleh secara tepat dan akurat (memiliki resolusi yang tinggi). Keuntungan yang lain dari metode ini adalah dapat digunakan untuk mengidentifikasi sampel dalam berbagai fase (gas, padat atau cair). Kesulitan-kesulitan yang ditemukan dalam identifikasi dengan spektroskopi FTIR dapat ditunjang dengan data yang diperoleh dengan menggunakan metode spektroskopi yang lain (Sankari, 2010).

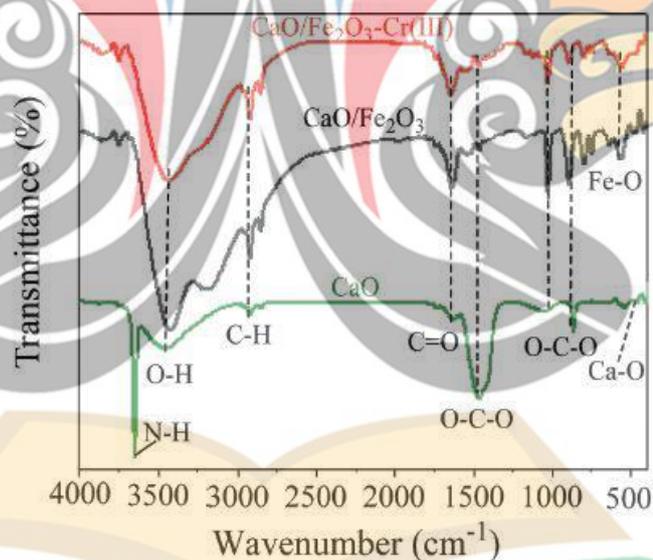


Gambar 2.3 Spektrum FTIR dari (a) cangkang telur mentah dan (b) CaO cangkang telur pada 700°C (Mohammadi, 2014)

Gambar 2.3 menunjukkan hasil analisis FTIR yang dilakukan pada (a) cangkang telur mentah dan (b) cangkang yang dikalsinasi pada suhu 700°C selama 2 jam. Perbandingan kedua spektrum tersebut menunjukkan beberapa perbedaan yang berhubungan dengan perubahan gugus fungsi permukaan setelah kalsinasi. Spektrum kulit telur mentah menunjukkan puncak peregangan yang lebar pada 1427 dan 3422 cm^{-1} masing-masing terkait dengan C-H *bonding* dan O-H *vibration*. Puncak tajam dan intens yang diamati pada 711 dan 867 cm^{-1} mewakili mode C-O *stretching* dan *bending* dari mode *bending* CaCO_3 (Krithiga, 2011) Puncak yang terletak pada 2517 cm^{-1} menunjukkan adanya HCO_3 dan puncak lemah pada 1798 cm^{-1} kemungkinan berasal dari ikatan C=O dari karbonat. Spektrum cangkang telur yang dikalsinasi menunjukkan penurunan dalam intensitas puncak yang terdeteksi dalam sampel cangkang telur mentah yang menunjukkan bahwa sebagian besar gugus fungsi permukaan hancur saat perlakuan panas. Puncak lemah yang ada pada 3640 cm^{-1} sesuai dengan mode OH *stretching* dari molekul air yang teradsorpsi oleh CaO (Mohammadi, 2014).

Pada gambar 2.4 ditunjukkan hasil yang diperoleh dari analisis FTIR untuk kalsium oksida (CaO) dan $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ sebelum dan setelah adsorpsi ion krom (III). Terlihat pada gambar 2.4 puncak yang tajam dan lebar diamati di rentang panjang

gelombang 3642 dan 3451 cm^{-1} untuk CaO dibuat dari kulit telur, menunjukkan vibrasi kelompok N-H dan O-H hadir dalam struktur dari CaO. Beberapa puncak juga diidentifikasi di kisaran panjang gelombang 1639 , 1475 , 1062 , 876 cm^{-1} , menunjukkan vibrasi kelompok fungsional C=O dan C-O-O, masing-masing. Puncak kecil pada panjang gelombang 473 cm^{-1} dapat dianggap berasal dari keberadaan Ca-O sebagai struktur kalsium oksida. Beberapa puncak juga diubah dalam struktur CaO setelah pembentukan katalis CaO / Fe₂O₃. Perubahan ini bisa terjadi untuk pembentukan katalis Fe₂O₃ dalam struktur dari CaO. Juga, puncak tajam ditunjukkan pada jarak tersebut dari 577 cm^{-1} dapat digunakan untuk vibrasi Fe-O yang ada dalam struktur komposit. Perubahan dari mencapai puncaknya dalam struktur CaO setelah menggunakan CaO / Fe₂O₃ sebagai adsorben dapat dihasilkan interaksi antara kelompok fungsional dan ion Cr (III) yang diteliti dalam penelitian terbaru. (Keshavarz, 2020)



Gambar 2.4 Analisis FTIR untuk CaO, CaO/Fe₂O₃ sebelum dan setelah adsorpsi Cr (III) (Keshavarz, 2020)

2.9. Scanning Electron Microscope (SEM)

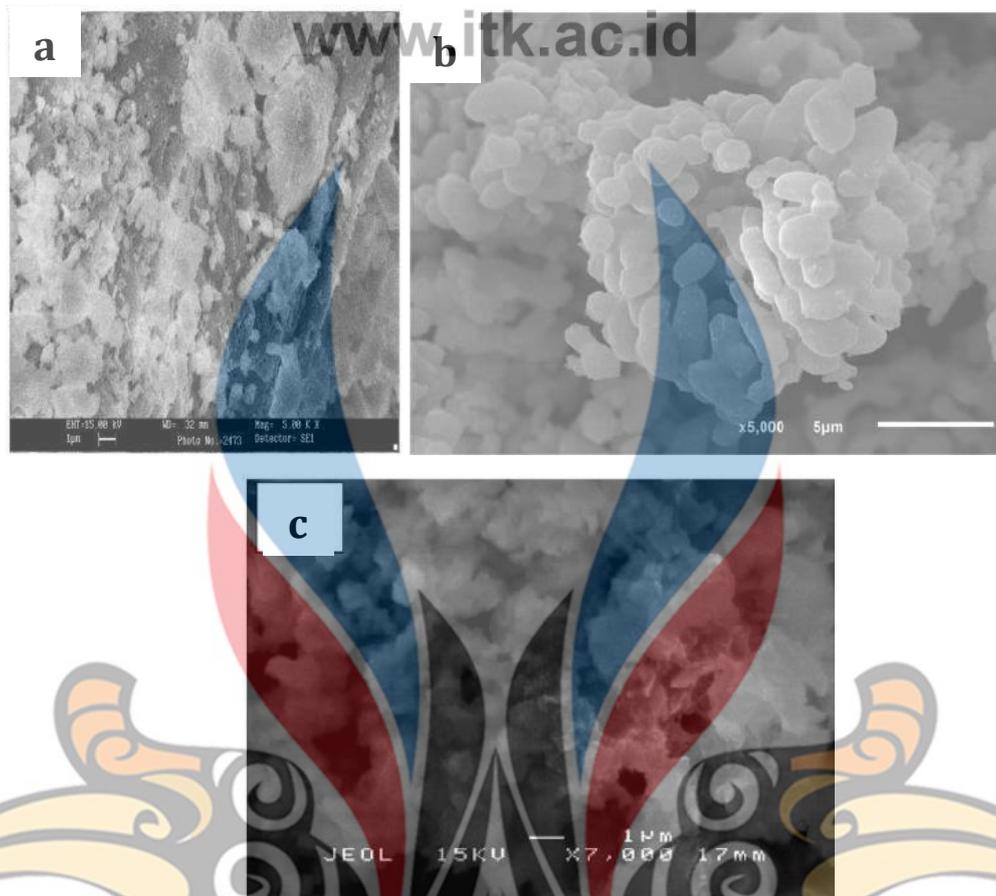
Scanning Electron Microscope (SEM) merupakan salah satu tipe mikroskop elektron yang mampu menghasilkan gambar beresolusi tinggi dari sebuah

www.itk.ac.id

permukaan sampel. Selama ini SEM dikembangkan untuk mengatasi batasan-batasan pada mikroskop optik dan meningkatkan perbesaran dan resolusi jauh lebih besar dari sistem optikal. SEM merupakan alat yang sangat kuat untuk menguji dan menginterpretasikan mikro-struktur dari suatu material, dan digunakan secara luas pada material-material sains Mikroskop ini digunakan untuk mempelajari struktur permukaan objek, yang secara umum diperbesar antara 1.000-40.000 kali (Ayyad, 2011)

Prinsip dasar SEM didasarkan atas sebuah peristiwa interaksi antara sinar elektron dengan spesimen padatan. Gambar atau foto yang dihasilkan oleh SEM memiliki penampilan tiga dimensi serta berguna dalam menentukan struktur permukaan dari sebuah sampel. Sebuah filament (electron gun) pada scanning electron microscope digunakan untuk membangkitkan sinar elektron pada sebuah vakum yang dihasilkan dalam sebuah kamar dimana sampel disimpan untuk dianalisis. Sinar tersebut diarahkan dengan akurat oleh lensa kondensor elektromagnetik, difokuskan oleh lensa objektif, dipindai melewati permukaan sampel oleh gulungan pendeteksi elektromagnetik. Metode penggambaran yang utama ialah dengan mengumpulkan elektron sekunder yang dilepaskan oleh sampel. Elektron sekunder dideteksi oleh sebuah material kilau yang menghasilkan kilat cahaya dari elektron-elektron. Selanjutnya kilat cahaya dideteksi dan diperkuat oleh sebuah photomultiplier tube. Dengan menghubungkan posisi pemindaian sampel dengan sinyal yang dihasilkan, maka dihasilkan gambar atau foto berwarna hitam putih (Ayyad, 2011).

Gambar 2.3 (a) menunjukkan tampak morfologi cangkang telur dan gambar 2.3, dimana partikel nya tidak seragam (b) menunjukkan tampak permukaan yang lebih seragam dan berbentuk batang yang saling terhubung cangkang telur (c) menunjukkan tampak permukaan $\text{CaO/Fe}_2\text{O}_3$ memiliki bentuk yang tampak seperti jaringan yang tidak teratur dan terikat bersama karena efek impregnasi. Pada 2.3 diatas terlihat katalis $\text{CaO/Fe}_2\text{O}_3$ (Ezzah-Mahmudah dkk, 2016)



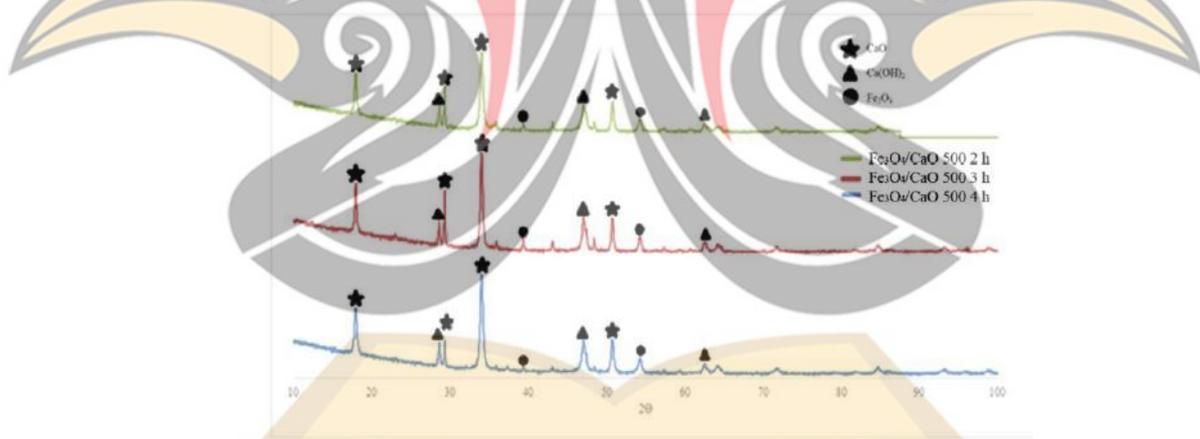
Gambar 2.5 Hasil pengujian SEM a) Raw Eggshell b) Calsined Eggshell c) CaO/Fe₂O₃

2.10. X-Ray Diffraction (XRD)

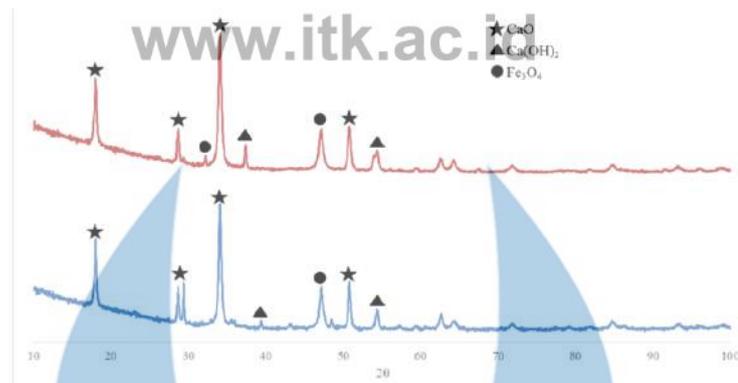
X-Ray Diffraction (XRD) merupakan suatu teknik pengujian yang digunakan untuk menentukan unsur dan senyawa kimia, struktur kristal, parameter kisi, volume kisi dan lain-lain. Teknik pengujian ini tidak akan merusak material yang akan diuji (Smallman Bishop, 2000). Berkas sinar-X yang dihamburkan tersebut ada yang saling menghilangkan dan saling menguatkan. Hamburan tersebut akan saling menghilangkan apabila fasenya berbeda, sedangkan apabila fasenya sama hamburan tersebut akan saling menguatkan. Berkas sinar-X yang saling menguatkan inilah yang disebut sebagai berkas difraksi. Teknik pengukuran menggunakan difraksi sinar-X dilakukan untuk mengetahui fase kristalin dari suatu materi dengan menentukan parameter kisi dan struktur kristal serta untuk mendapatkan ukuran dari suatu kristal. Prinsip dasar XRD adalah mendifraksi sinar

yang melewati celah kristal. Difraksi cahaya oleh kristal terjadi apabila difraksi tersebut berasal dari radius yang memiliki panjang gelombang yang sama dengan jarak antar atom, yaitu sekitar 1 Å. Radiasi yang digunakan adalah radiasi sinar-X, elektron, dan neutron (Mikrajuddin et al., 2009)

Berdasarkan penelitian yang dilakukan (Helwani dan Wong, 2020), pada gambar 2.6 dapat dilihat bahwa semua katalis ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CaO}$) menunjukkan puncak yang serupa disetiap waktu kalsinasi sehingga berada pada fasa kristal yang sama. Namun, intensitas puncak ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CaO}$) yang diperoleh sedikit meningkat seiring dengan waktu kalsinasi yang meningkat pada waktu 3 jam. Terdapat pula adanya $\text{Ca}(\text{OH})_2$ yang dihasilkan oleh proses reaksi antara kalsium oksida dan sejumlah kecil udara di atmosfer. Dan waktu rekalsinasi yang semakin lama menyebabkan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ terurai menjadi CaO Sehingga dapat disimpulkan kalsinasi memiliki dampak positif seiring dengan bertambahnya waktu kalsinasi pada keaktifan permukaan katalis. Dari data dapat disimpulkan katalis $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CaO}$ optimal pada waktu kalsinasi 3 jam.



Gambar 2.6 Pola XRD pada kalsinasi temperature 500°C dengan variasi waktu 2, 3, 4 jam (Helwani dkk, 2020)



Gambar 2.7 Pola XRD dengan waktu kalsinasi (3 jam) pada temperature kalsinasi 600°C dan 700°C (Helwani dkk, 2020)

Dari datas hasil XRD ditunjukkan temperatur kalsinasi optimal pada temperatur 600°C selama 3 jam. Pada gambar 2.7 Berdasarkan difraktogram XRD yang diperoleh dari tiga sampel katalis yang disintesis pada percobaan ini dapat diketahui bahwa pembentukan kristal CaO meningkat dengan meningkatnya temperatur dan waktu kalsinasi akibat temperatur tinggi yang menyebabkan pertumbuhan kristal CaO yang menutupi pori-pori katalis Fe₃O₄. (Helwani, 2020).

Ukuran luas permukaan dapat ditingkatkan apabila Fe₃O₄ masuk ke pori-pori CaO dan bergabung satu sama lain dimana akan memiliki ketahanan terhadap temperatur tinggi dan struktur kristal CaO akan mengecil dengan peningkatan temperatur yang menyebabkan luas permukaannya meningkat (Wong, 2015).

2.11. UV – Vis Spectrophotometer

Spektrofotometri Sinar Tampak (UV-Vis) adalah pengukuran energi cahaya oleh suatu sistem kimia pada panjang gelombang tertentu (Day, 2002). Sinar ultraviolet (UV) mempunyai panjang gelombang antara 200-400 nm, dan sinar tampak (visible) mempunyai panjang gelombang 400-750 nm. Pengukuran spektrofotometri menggunakan alat spektrofotometer yang melibatkan energi elektronik yang cukup besar pada molekul yang dianalisis, sehingga spektrofotometer UV-Vis lebih banyak dipakai untuk analisis kuantitatif dibandingkan kualitatif. Spektrum UV-Vis sangat berguna untuk pengukuran secara kuantitatif. Konsentrasi dari analit di dalam larutan bisa ditentukan dengan

mengukur absorban pada panjang gelombang tertentu dengan menggunakan hukum Lambert-Beer (Rohman, 2007).

Prinsip kerja spektrofotometer adalah penyerapan cahaya pada panjang gelombang tertentu oleh bahan yang diperiksa. Tiap zat memiliki absorbansi pada panjang gelombang tertentu yang khas. Panjang gelombang dengan absorbansi tertinggi digunakan untuk mengukur kadar zat yang diperiksa. Banyaknya cahaya yang diabsorpsi oleh zat berbanding lurus dengan kadar zat. Setelah dimasukan blangko, memastikan ketepatan pengukuran, kadar yang hendak diukur dibandingkan terhadap kadar yang diketahui (standar).

2.12. Penelitian Terdahulu

Berikut adalah rangkuman hasil penelitian terdahulu yang memiliki keterkaitan dengan penelitian yang telah dilakukan.

Tabel 2.1 Penelitian terdahulu

No	Nama dan Tahun Publikasi	Hasil
1	Zuchra Helwani, dkk 2020	Metode : Preparasi Katalis Fe_3O_4 / CaO yaitu dengan sampel Fe_3O_4 digrintir sehingga menghasilkan ukuran partikel sekitar 75 μm dan 150 μm . Ayakan dengan ukuran sekitar 100 dan 200 mesh. Fe_3O_4 dicuci dan dikeringkan dalam oven pada suhu 105°C. Cangkang telur ayam dicuci dengan air destilasi untuk menghilangkan kotoran dan selanjutnya dioven pada suhu 105°C selama 24 jam untuk menghilangkan air yang menempel. Cangkang telur yang telah dikeringkan digiling dan diayak dengan ukuran 75 dan 150 μm . Cangkang telur dikalsinasi dalam tungku pada suhu 900°C selama 2,5 jam untuk menghasilkan CaO . CaO dan Fe_3O_4 yang diperoleh ditimbang berdasarkan perbandingan berat CaO dan magnetit sekitar 60:40 (wt.). Untuk membuat katalis bermuatan CaO 30% berat, 18 g bubuk cangkang telur yang telah dikalsinasi dilarutkan dalam 250 mL air dalam gelas dan diaduk menggunakan <i>magnetit stirrer</i> pada hotplate hingga

		<p>mencapai suhu sekitar 70°C. Proses hidrasi digunakan untuk membentuk larutan Ca (OH)₂; larutan ini kemudian ditambahkan ke 12 g Fe₃O₄ dan diaduk selama 4 jam pada kecepatan 700 rpm sampai diperoleh larutan homogen. Lalu dikeringkan dalam oven pada suhu 105°C selama 24 jam. Kemudian dikalsinasi dalam tungku dengan variasi temperatur 500°C, 600°C, dan 700°C, dengan variasi waktu 2, 3, dan 4 jam.</p> <p>Hasil : Kekuatan dasar Fe₃O₄/CaO yang paling kuat Fe₃O₄ yaitu pada kalsinasi akhir 600°C selama 3 jam.</p>
2	Goli, Jibril (2018)	<p>Metode: cangkang telur ayam yang telah dibersihkan di oven dengan temperatur 100°C selama 24 jam lalu dibuat menjadi serbuk, di ayak dengan <i>mesh</i> 120. Kemudian di kalsinasi selama 3 jam dengan temperatur 500-110°C.</p> <p>Hasil: limbah cangkang telur yang mengandung CaCO₃ terdekomposisi menjadi CaO pada temperatur 900°C selama 3 jam yang merupakan katalis heterogen alkali yang paling aktif.</p>
3	N, Tangboriboon, dkk (2012)	<p>Metode: 1 gram bubuk kulit bebek mentah dihancurkan dan dimasukkan ke dalam krusibel alumina dan di kalsinasi dalam muffle furnace dengan berbagai temperature 300-900°C, selama 1, 3, dan 5 jam dengan kecepatan pemanasan 10°C/menit. Setelah kalsinasi, krusibel dikeluarkan dan didinginkan di udara selama 10-20 menit. Semua sampel yang telah dikalsinasi dilakukan karakterisasi dengan STA, XRD, FTIR, TEM, dan BET, analisis ukuran partikel, dan analisis impedansi.</p> <p>Hasil: Kulit telur bebek mentah atau kalsit (CaCO₃) dari bentuk rhombohedral berubah total menjadi kapur kubik berpusat muka (CaO) setelah kalsinasi pada 900°C selama 1 jam.</p>
4	Yasar, Fevzi (2019)	<p>Metode: limbah cangkang telur dibersihkan dengan air suling. Dikeringkan dalam oven pada temperatur 120oC selama 1 jam. Lapisan dalam dan kotoran lainnya pada cangkang kering dihilangkan dan kemudian digiling pada mesin penggilingan listrik hingga kira-kira 70 mm. Bubuk yang dihasilkan dioven pada temperatur 950°C selama 4 jam dan dikalsinasi untuk konversi dari CaCO₃ menjadi CaO.</p> <p>Hasil: Dalam produksi biodiesel, parameter yang mempengaruhi reaksi transesterifikasi metanol dengan</p>

		minyak lobak dan limbah kulit telur dan katalis CaO berbiaya rendah diteliti. Kondisi reaksi transesterifikasi yang paling sesuai dengan menjaga katalis 4%, waktu reaksi 1 jam dan kondisi reaksi 60°C konstan. Hasil tertinggi diperoleh 96,81% (CaO), 95,12% (cangkang telur). Nilai densitas dan viskositas biodiesel yang diperoleh pada kondisi ini ditentukan sebagai CaO: 888 kg/m ³ , 4.946mm ² /s, cangkang telur: 890 kg/m ³ , 4.954mm ² /s.
5	Candra Yulius Tahya dkk 2019	Metode : Aktivitas fotokatalitik TiO ₂ -CaO dan TiO ₂ -CaO-Fe ₂ O ₃ dievaluasi dengan degradasi larutan katekol 100 mg/L dalam pH alami untuk masing-masing katalis 0,1 g, 0,15 g, dan 0,2 g. Hasil : Adsorpsi catechol tertinggi terdapat pada TiO ₂ -CaO and TiO ₂ -CaO-Fe ₂ O ₃ 0,2 gram
6	Setyaningtyas, 2020	Metode: sebanyak 500 mL sampel Congo red dimasukkan ke dalam <i>beaker glass</i> dengan penambahan larutan H ₂ O ₂ dengan variasi konsentrasi 10, 20, 30, 40, 50, 60 dan 100 ppm. Sampel di stirrer selama 8 jam pada ruangan gelap. Kemudian diambil larutan congo red sebanyak 10 ml dan dihitung panjang gelombang maksimumnya dengan menggunakan UV Vis. Hasil: Didapatkan konsentrasi optimal H ₂ O ₂ dalam mendegradasi congo red dengan dan tanpa visible light adalah sebesar 50 ppm.
7	Liu, dkk (2015)	Metode dalam penelitian ini menggunakan Fenton dengan oksidator berupa O ₃ dan katalis Mn ₃ O ₄ dan Fe ₂ O ₃ dalam mendegradasi <i>methylene blue</i> . Pada penelitian ini memvariasikan massa katalis, yaitu sebesar 0.3, 0.5, dan 0.7 Hasil: massa optimal katalis untuk mendegradasi methylene blue adalah 0.7, dimana dengan semakin banyaknya massa katalis, tingkat degradasi methylene blue juga meningkat.
8	Mohammed, dkk (2021)	Metode: pada penelitian ini menggunakan metode AOP, yaitu photolysis dengan menggunakan sinar UV dan H ₂ O ₂ , penelitian ini mempelajari pengaruh konsentrasi H ₂ O ₂ (10%,30%,50%) sebanyak (5 ml, 10 ml, 15 ml) dalam mendegradasi <i>methylene blue</i> (10 ppm, 20 ppm, 30 ppm).

Hasil : dengan meningkatnya konsentrasi H_2O_2 maka degradasi MB juga semakin meningkat, kemudian peningkatan volume H_2O_2 dibutuhkan untuk mendegradasi MB dengan konsentrasi yang semakin tinggi. Dimana pada H_2O_2 30% dan larutan MB 10 ppm mampu mendegradasi sebesar 97%. Kemudian pada degradasi menggunakan H_2O_2 saja dan sinar UV saja tidak mampu mendegradasi MB secara signifikan, sehingga dibutuhkan kombinasi keduanya dalam mendegradasi MB.

