

PEMANFAATAN LIMBAH FLY ASH UNTUK PENANGANAN LIMBAH CAIR AMONIA

Slamet dan Karina Kalmapusita Imas

Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia,
Kampus Baru UI, Depok, 16424, Indonesia

E-mail: slamet@che.ui.ac.id

Received: 24 Juli 2017; revised: 19 September 2017; accepted: 30 Oktober 2017

ABSTRAK

PEMANFAATAN LIMBAH FLY ASH UNTUK PENANGANAN LIMBAH CAIR AMONIA. Komposit abu terbang/TiO₂ berhasil dibuat menggunakan TiO₂ P25, abu terbang dari PT Pupuk Kaltim, dan surfaktan kationik *hexadecyltrimethylammonium bromide (HTAB)*. Komposit dikarakterisasi *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray Analysis (SEM-EDX)* serta diuji coba untuk mendegradasi amonia dalam fotoreaktor. Perbandingan massa abu terbang dan TiO₂ yang optimum adalah 2:1 (1 g/250 mL limbah cair amonia) dan dapat mengeliminasi amonia cair sebesar 79 % dalam 180 menit. pH optimum untuk mendegradasi amonia adalah pH 11. Hasil penelitian ini membuktikan bahwa abu terbang dapat dimanfaatkan untuk mendegradasi amonia cair di lingkungan dengan bantuan fotokatalis TiO₂. Pada penelitian ini juga dibahas kinetika reaksi degradasi amonia yang mengikuti model kinetika Langmuir-Hinshelwood.

Kata kunci: Abu Terbang, Amonia, Fotokatalis, TiO₂

ABSTRACT

UTILIZATION OF FLY ASH AS LIQUID AMMONIA WASTE TREATMENT. *In this experiment, the Fly Ash/TiO₂ composite was produced using TiO₂ P25, fly ash from PT Pupuk Kaltim, and a cationic surfactant, Hexadecyltrimethylammonium Bromide (HTAB). The catalyst was characterized by Scanning Electron Microscopy equipped with Energy Dispersive X-Ray Analysis (SEM-EDX) and tested for ammonia degradation at photoreactor. The optimum mass ratio of fly ash and TiO₂ was 2:1 (1g/250mL liquid waste), allowing reduction of aqueous ammonia concentration up to 79% for 180 minutes of reaction. Optimum pH for ammonia degradation is 11. The result of this experiment showed that modified fly ash can be used as liquid ammonia waste treatment. The results also showed that the reaction kinetics for ammonia degradation using fly ash/TiO₂ catalyst follows Langmuir-Hinshelwood kinetics.*

Keywords: Ammonia, Fly Ash, Photocatalyst, TiO₂

PENDAHULUAN

Pada Inpres No.2 tahun 2010 mengenai revitalisasi industri pupuk, PT Pupuk Indonesia melakukan revitalisasi dengan melakukan penghematan bahan baku dan energi. Substitusi dari gas bumi menjadi batubara sebagai sumber bahan bakar pabrik menjadi salah satu langkah penghematan bahan baku dan energi. Dengan adanya pengembangan pembakaran batubara, maka pengolahan limbah dari pembakarannya menjadi hal yang perlu diperhatikan lebih lanjut. Menurut PP No. 85 tahun 1999, tentang pengolahan limbah bahan berbahaya dan beracun (B3), untuk PLTU yang menggunakan bahan bakar batubara, maka *fly ash* dan *bottom ash* dikategorikan sebagai limbah B3 karena mengandung oksida logam berat, sehingga penggunaannya harus sesuai dengan ketentuan di dalamnya (Wardhani,

Sutisna, dan Dewi 2012). Pembakaran batu bara menghasilkan sisa pembakaran berupa limbah padat abu dasar 25 % (*bottom ash*) dan abu terbang 75 % (*fly ash*) (Lestiani, Santoso, dan Adventini 2013). Pengolahan dan penyimpanan limbah abu terbang yang terbentuk memerlukan biaya yang besar, sehingga pemanfaatan abu terbang menjadi salah satu solusi yang bisa dilakukan. Saat ini, aplikasi dari abu terbang ini banyak dipelajari di teknik sipil, sebagai adsorben untuk logam berat, molekul organik, pewarna dari limbah cair, dan produksi zeolit (Li *et al.* 2008). Dominasi kandungan SiO₂ dan Al₂O₃, menyebabkan abu terbang memiliki kemampuan adsorpsi seperti halnya zeolit yang memiliki komponen yang sama, meski memiliki kisi yang berbeda.

Amonia merupakan senyawa anorganik yang banyak digunakan sebagai bahan baku dasar pupuk. Menurut *Department of Health New York*, apabila kadar amonia melebihi batas baku mutu, dapat menyebabkan iritasi pada alat pernafasan, seperti *bronchiolar* dan *alveolar edema*, selain itu, apabila terpapar di lingkungan, dapat menyebabkan kerusakan ekosistem, seperti semakin subur nya enceng gondok di sungai (eutrofikasi). Oleh karena itu, perlu perlakuan tambahan untuk menghindari efek buruk dari amonia.

Telah banyak metode yang dilakukan untuk menyisihkan limbah cair amonia misalnya *breakpoint chlorination*, nitrifikasi-denitrifikasi, membran, dan lumpur aktif. Proses tersebut memiliki batasan, contohnya untuk metode *ion exchange*, amonia dieliminasi dari air limbah namun perlakuan lanjut masih dibutuhkan untuk degradasi amonia. *Breakpoint chlorination* menimbulkan produk samping yang berbahaya sehingga diperlukan perlakuan lanjut untuk menghilangkan klorin. Sementara itu kekurangan dari proses nitrifikasi-denitrifikasi yaitu terbatas pada pH dan temperatur tertentu serta cenderung membutuhkan perlakuan tambahan untuk bakteri yang digunakan (Pretzer, Carlson, dan Boyd 2008).

Salah satu metode yang berpotensi untuk secara simultan mengatasi permasalahan limbah abu terbang dan limbah cair amonia adalah dengan memodifikasi abu terbang sebagai adsorben untuk limbah cair amonia. Menurut penelitian (Zhao *et al.* 2015) abu terbang dapat menyerap amonia dengan beberapa faktor yang mempengaruhi daya adsorpsi oleh *fly ash*, yaitu rasio SiO₂ terhadap Al₂O₃, residu karbon, kandungan uap air dan senyawa volatil, dan temperatur pembakaran batubara. Disisi lain, teknologi adsorpsi memiliki kelemahan yaitu tidak dapat mendegradasi limbah menjadi senyawa yang lebih aman namun hanya memindahkan limbah ke permukaan adsorben dan perlu dilakukan regenerasi agar adsorben dapat digunakan kembali.

Salah satu upaya yang dapat dilakukan untuk meningkatkan kinerja adsorben dalam mengatasi limbah cair amonia adalah teknologi fotokatalisis. Adanya fotokatalis pada adsorben berbahan baku abu terbang, akan meningkatkan efektivitas adsorpsi dengan cara mendegradasi zat teradsorpsi dengan regenerasi secara *in-situ*. Kelebihan dari teknologi fotokatalisis adalah efisiensi yang tinggi, harga yang lebih murah, tidak beracun, serta tidak menimbulkan polusi (Shavisi, Sharifnia, Zendezhaban, *et al.* 2014). Terdapat beberapa semikonduktor, yaitu TiO₂, ZnO, Si, SnO₂, CdS, dan SiC, namun, TiO₂ banyak digunakan sebagai fotokatalis karena efisiensi yang tinggi, murah, non-toksik, inert

secara kimia dan biologi, dan stabil terhadap cahaya (Singh *et al.* 2015).

Penelitian sebelumnya telah membuktikan bahwa komposit abu terbang/TiO₂ dapat dimanfaatkan sebagai media degradasi *methylene blue*, surfaktan dodecylbenzene-sulfonate-SDBS, dan Cu²⁺ (Visa, Andronic, dan Duta 2015), *Escheria Coli* (Singh *et al.* 2015), serta Bemacid Red sebesar 93%, dan juga Bemacid Blue sebesar 77% selama 240 menit (Duta dan Visa 2015).

Pada penelitian ini, dilakukan pemanfaatan limbah abu terbang hasil industri pupuk sebagai adsorben karena kandungan SiO₂ dan Al₂O₃ dan dimodifikasi menggunakan TiO₂ yang digunakan sebagai regenerasi *in-situ* pada penanganan limbah cair amonia. Perbandingan komposisi antara abu dan TiO₂ dan pengaruh pH dilakukan untuk mengetahui kondisi operasi optimum untuk degradasi amonia. Karakterisasi SEM-EDX juga dilakukan untuk mengetahui morfologi komposit yang dibuat.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Pembentukan komposit abu terbang/TiO₂ dilakukan menggunakan abu terbang dari PT Pupuk Kaltim, TiO₂ P25, air demin, dan surfaktan kationik *Hexadecyltrimethylammonium Bromide (HTAB)* serta NaOH padat (Merck). Limbah amonia yang digunakan dalam uji degradasi komposit abu terbang/TiO₂ adalah limbah sintesis menggunakan larutan amonia 37% (Merck). Untuk pengukuran konsentrasi amonia, digunakan reagen Nessler 1 dan Nessler 2. Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah SEM-EDX JEOL JED-2300, fotoreaktor, dan amonia meter *medium range* Martini.

Metode

Pre-treatment abu terbang

Pada tahap awal penelitian, diperlukan *pre-treatment* abu terbang untuk mendapatkan abu terbang yang bersih dari pengotor seperti debu dan meningkatkan luas kontak antara limbah amonia dan permukaan abu terbang yang nantinya akan dilapisi oleh lapisan film TiO₂. *Pre-treatment* dilakukan dengan mencuci abu terbang selama 2 jam menggunakan air demin dengan perbandingan massa abu terbang dan air adalah 1:10 selanjutnya dikeringkan selama 1 jam pada suhu 110 °C.

Pembentukan komposit abu terbang/TiO₂

Setelah dilakukan *pre-treatment* awal, abu terbang yang sudah dicuci dimasukkan ke dalam NaOH 2 M sebanyak 100 mL bersama dengan TiO₂ P25, dengan variasi rasio massa abu

terbang:TiO₂ adalah 0:1, 2:1, 3:1, dan 6:1. Untuk meredakan antara TiO₂ P25 dan abu terbang digunakan surfaktan kationik *Hexadecyltrimethylammonium bromide (HTAB)* ke dalam sol abu terbang/TiO₂ pada konsentrasi di bawah *critical micelle concentration (CMC)* (CMC_{HTAB}=298 mg/L) sebanyak 25 mg. Penggunaan surfaktan ini untuk mengontrol muatan permukaan dan sebagai agen *template* potensial pada konsentrasi di bawah *CMC* (CMC_{HTAB}=298 mg/L) (Visa, Andronic, dan Duta 2015).

Surfaktan *HTAB* berperan sebagai promotor ikatan antara abu terbang dan TiO₂. Penggunaan surfaktan *HTAB* ini membantu pembentukan material silika mesopori (MCM), dengan abu terbang sebagai prekursor silika. Menurut penelitian Misran *et al.* (2007), material silika mesopori dapat dihasilkan dari proses kondensasi polimerisasi dengan prekursor abu terbang dan memiliki hasil yang mirip dengan hasil yang dihasilkan dari sumber silika murni atau *tetraethyl orthosilicate (TEOS)*. Selain itu, rantai panjang pada surfaktan akan meningkatkan ukuran pori dari material adsorben (Visa dan Chelaru, 2014).

Sol abu terbang/TiO₂ diaduk menggunakan *magnetic stirrer* dan dengan alat *reflux* selama 5 jam pada suhu 100 °C. Proses hidrotermal dari abu terbang dan *HTAB* pada larutan basa membentuk interaksi permukaan, termasuk pelarutan, rekristalisasi dari komponen abu terbang (Blissett dan Rowson 2012) dan aluminosilikat terbentuk dengan adanya reaksi antara NaOH dengan silika dan kuarsa.

Selanjutnya, sol abu terbang/TiO₂ dipisahkan menggunakan alat sentrifugal dengan *kecepatan* 2000 rpm, dan dipanaskan selama 15 menit pada suhu 115 °C untuk menguapkan senyawa organik, kemudian dikalsinasi pada suhu 260 °C selama 5 jam.

Uji Kinerja komposit abu terbang/TiO₂

Uji kinerja fotokatalis dilakukan dengan mengamati kinerja fotokatalis abu terbang/TiO₂ terhadap konsentrasi amonia dengan berbagai kondisi menggunakan fotoreaktor dengan ukuran 38,5 cm x 48 cm x 36 cm. Reaktor tersebut bersifat tertutup dan dilengkapi dengan sumber foton berupa lampu UV *black lamp* sebanyak 4 buah. Uji kinerja degradasi dilakukan selama 180 menit. Pengambilan data konsentrasi dilakukan pada keadaan awal, 30 menit sebelum lampu dinyalakan, dan menit ke-30, ke-60, ke-90, ke-120, ke-150, dan ke-180 setelah lampu dinyalakan. Variabel yang diperhatikan dalam penelitian ini adalah

komposisi abu terbang/ TiO₂, konsentrasi awal limbah amonia, dan pH awal limbah amonia.

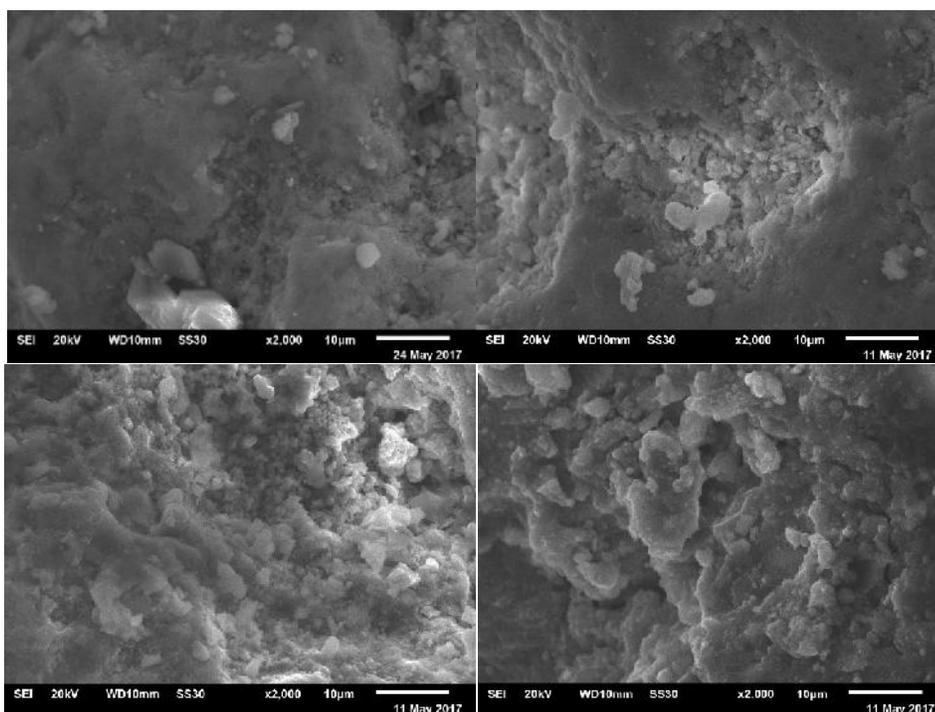
Pada saat uji pengaruh pH awal limbah terhadap degradasi amonia, dilakukan variasi pada pH 3, pH 6, pH 8, pH 10, pH 11, dan pH 12 menggunakan komposit yang optimum. Variasi ini dilakukan dengan penambahan larutan NaOH 2 M ataupun HCl 2 M. Reaksi dilakukan pada suhu lingkungan dan tekanan atmosferik. Uji pengaruh konsentrasi dilakukan dengan variasi konsentrasi awal limbah sebesar 500 ppm, 890 ppm, 1300 ppm, 2000 ppm, dan 2500 ppm. Data degradasi amonia dengan variasi konsentrasi digunakan untuk menentukan kinetika reaksi dan hubungan antara konsentrasi awal dan waktu degradasi amonia. Untuk mengukur konsentrasi amonia, digunakan amonia meter *medium range* dengan reagen NH₃-1 dan reagen NH₃-2.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi SEM – EDX Komposit Abu Terbang/TiO₂

Karakterisasi *SEM-EDX* dilakukan di Universitas Negeri Jakarta dengan alat JEOL JED 2300. Tujuan dilakukan karakterisasi *SEM* adalah untuk mengetahui perubahan morfologi apabila dilakukan perlakuan dengan H₂O, abu terbang perlakuan NaOH, dan komposit abu terbang/TiO₂, sedangkan karakterisasi *EDX* dilakukan untuk mengetahui komposisi komposit yang telah dibuat. Hasil karakterisasi *SEM* untuk ketiga sampel tersebut dapat dilihat pada Gambar 1.

Hasil karakterisasi *SEM* untuk delapan gambar tersebut menunjukkan perbedaan morfologi antara abu terbang yang sudah dilakukan perlakuan tertentu dan komposit abu terbang/TiO₂. Gambar 1a menunjukkan morfologi permukaan abu terbang tanpa perlakuan apapun. Pada gambar tersebut terlihat bahwa permukaannya bulat halus, sama seperti pada penelitian yang dilakukan (Astuti *et al.* 2012). Selanjutnya pada Gambar 1b, abu terbang dengan perlakuan H₂O, morfologi permukaan abu terbang masih memiliki permukaan yang kurang berpori namun sudah mulai terlihat peningkatan kekasaran. Hal ini karena pada perlakuan pencucian abu terbang dengan air demin akan meluruhkan beberapa senyawa pada permukaan abu terbang dan debu yang terbawa saat pengambilan sampel. Untuk memperjelas komponen yang terbawa oleh pencucian air demin, akan dibahas pada hasil karakterisasi *EDX*.



Gambar 1. Berbagai perbesaran untuk (a) Abu terbang tanpa *treatment*, (b) Abu terbang *treatment* air, (c) Abu terbang *treatment* NaOH, (d) Komposit Abu Terbang/TiO₂.

Hasil SEM untuk abu terbang dengan perlakuan NaOH menunjukkan, Gambar 1c, permukaan abu terbang terlihat semakin kasar. Morfologi ini menunjukkan dengan adanya perlakuan NaOH, luas permukaan abu terbang semakin besar. Hal ini juga terjadi pada penelitian yang dilakukan oleh (Astuti *et al.* 2012) yang menggunakan abu terbang untuk adsorpsi metil violet dimana terjadi larutnya komponen pada permukaan abu terbang sehingga menyebabkan permukaannya semakin kasar, sedangkan pada komposit abu terbang/TiO₂, Gambar 1d, terbentuk gumpalan-gumpalan yang lebih besar bila dibandingkan dengan kondisi permukaan abu terbang dengan perlakuan NaOH, karena rongga pada permukaan tersebut telah tertutupi oleh TiO₂.

Pada tahap persiapan katalis TiO₂/abu terbang, terdapat perlakuan untuk membersihkan abu terbang yaitu dengan air demin, ini dilakukan untuk membersihkan permukaan abu terbang debu yang tersisa pada abu terbang, selain itu komponen seperti K₂O, Na₂O, MgO, dan CaO juga terlarut dari permukaan abu terbang ke dalam larutan (Visa dan Duta 2013).

Selanjutnya, abu terbang di masukan ke dalam NaOH yang selanjutnya dicampurkan dengan TiO₂ P25. Daya adsorpsi abu terbang mengalami peningkatan dengan perlakuan basa. Hal ini dikarenakan adanya peningkatan kandungan SiO₂ dan terlarutnya Ca membentuk senyawa Ca yang lain pada abu terbang. Pada Tabel 1 terlihat bahwa terdapat penurunan Ca

dan Al setelah abu terbang dilakukan perlakuan dengan NaOH, namun terjadi peningkatan fraksi Si. Hal ini mungkin terjadi karena dengan perlakuan NaOH, Ca akan larut dan membentuk senyawa lain. Hal ini ditandai dengan kenaikan pH saat dilakukan pencucian, dimana terjadi peningkatan pH dari 10 menjadi 13.

Merujuk pada penelitian yang dilakukan oleh Visa (2016), Pengthamkeerati, Satapanajaru dan Chularuengsook (2008), bahwa dengan adanya perlakuan basa, akan terjadi reaksi pembentukan NaP1 ditandai dengan meningkatnya Na pada hasil karakterisasi EDX *treatment* abu terbang menggunakan NaOH. Reaksi antara abu terbang dan NaOH yang terjadi adalah sebagai berikut:



Mekanisme untuk pembentukan NaP1 menurut (M. Visa and Chelaru 2014) melalui tiga tahap, yaitu: (1) terlarutnya Si⁴⁺ dan Al³⁺ dari abu terbang; (2) kondensasi ion silikat dan aluminat pada larutan basa untuk menghasilkan gel aluminosilikat; dan (3) kristalisasi gel aluminosilikat untuk membentuk kristal zeolit.

Ion OH⁻ pada larutan basa berkontribusi sebagai tahap pelarutan Si⁴⁺ dan Al³⁺ dari abu terbang, sedangkan Na⁺ pada larutan basa berkontribusi pada proses kristalinitas zeolit NaP1 (Visa 2016). Zeolit NaP1 memiliki kapasitas pertukaran ion yang besar dihitung

dari komposisinya. Zeolit ini dapat meningkatkan keefektifan penyerapan kation berbahaya seperti ion amonium (Watanabe *et al.* 2014). Menurut penelitian oleh (Watanabe *et al.* 2014), zeolit tipe NaP1 memiliki kemampuan adsorpsi ion amonium yang paling baik apabila perbandingan SiO₂ dan Al₂O₃ yang kecil. Peningkatan hidroksisolidat pada abu terbang tidak selalu membawa pengaruh positif pada abu terbang.

Hidroksisolidat memiliki diameter pori yang kecil dan dapat menutupi permukaan abu terbang dan juga komponen amorph (Astuti *et al.* 2012) selain pembentukan hidroksisolidat menyebabkan penurunan ukuran pori dan penurunan luas permukaan spesifik (Astuti *et al.* 2011). Penurunan luas spesifik ini dapat menyebabkan berkurangnya kemampuan adsorpsi amonia pada permukaan katalis. Selain itu juga dengan meningkatnya kapasitas pertukaran ion menyebabkan *hole* tertarik sehingga pemecahan air membentuk radikal hidroksida berkurang.

Pada lingkungan basa, permukaan abu terbang membentuk sisi aktif (SiO⁻) dan (AlO⁻). Pada penelitian yang dilakukan oleh (Pollema *et al.* 1992), sisi aktif yang terbentuk pada permukaan abu terbang, dapat mengikat ion logam. Kemiripan muatan metal dan ion amonium yang merupakan ion positif pada larutan, memungkinkan terjadinya ikatan dengan ion amonium yang juga bersifat sebagai kationik, seperti pada reaksi 2 dan 3.



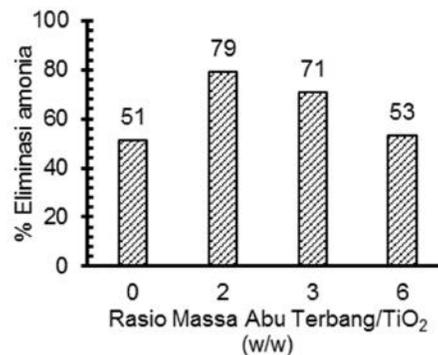
Pada Tabel 1, komposit abu terbang/TiO₂ menunjukkan adanya peningkatan persentase Ti bila dibandingkan dengan abu terbang *pre-*

treatment. Dapat dilihat pada perlakuan dengan NaOH, komponen didominasi oleh Si, O, dan Ca, sedangkan pada komposit abu terbang/TiO₂ didominasi oleh Ti sebesar 27% dan oksigen.

Pengaruh Perbandingan Abu Terbang dan TiO₂

Pengaruh perbandingan abu terbang dan TiO₂ dilakukan untuk mengetahui perbandingan abu terbang dan TiO₂ yang optimum. Hasil uji degradasi amonia dengan pengaruh rasio massa abu terbang dan TiO₂ dapat dilihat pada Gambar 2.

Pada Gambar 2 dapat dilihat bahwa dengan adanya abu terbang, dapat meningkatkan degradasi amonia. Bila TiO₂ dikompositkan dengan abu terbang, dengan perbandingan massa abu terbang: TiO₂ adalah 2:1 (w/w), dalam waktu 180 menit, dapat mendegradasi amonia sebesar 79%, namun, penggunaan TiO₂ dengan jumlah banyak, belum tentu meningkatkan degradasi amonia.



Gambar 2. Perbandingan eliminasi amonia dengan variasi rasio massa abu terbang dan TiO₂.

Tabel 1. Hasil karakterisasi EDX untuk abu terbang treatment H₂O, NaOH, dan komposit abu terbang/TiO₂.

Jenis Atom	% Massa			
	Abu terbang	Treatment H ₂ O	Treatment NaOH	Abu Terbang: TiO ₂ = 2:1 (w/w)
O	59,4	42,5	51,4	53,3
Mg	4,05	3,96	4,01	0,78
Al	7,32	9,63	5,63	3,51
Si	7,52	10,5	14,5	8,18
Ca	8,14	19,5	11,4	3,03
Fe	10,6	14,0	7,25	1,87
Ti	0,44	-	0,48	26,6
S	0,70	-	0,52	-
Na	-	-	4,87	2,79
C	1,91	-	-	-

Fenomena ini dapat terjadi karena adanya peningkatan opasitas medium (Pollema *et al.* 1992). Hal ini dibuktikan pada percobaan yang dilakukan dengan menggunakan 1 gram TiO₂ P25 dalam 250 mL limbah amonia selama 3 jam didapatkan hasil degradasi sebesar 51,23%. Hal ini disebabkan adanya efek *shading* yang disebabkan oleh banyaknya katalis pada larutan sehingga foton tidak mengenai TiO₂ seluruhnya.

Disisi lain, dengan bertambahnya rasio massa abu terbang dan TiO₂ yang digunakan, juga menyebabkan penurunan eliminasi, karena berkurangnya peran fotokatalis.

Pengaruh Konsentrasi Limbah Amonia

Pada penelitian ini dilakukan variasi terhadap konsentrasi awal amonia untuk mengetahui pengaruhnya terhadap kinerja degradasi katalis abu terbang/TiO₂. Konsentrasi amonia yang dilakukan pada penelitian ini adalah 500 ppm, 850 ppm, 1300 ppm, 2000 ppm, dan 2500 ppm. Variasi ini dilakukan karena pada kondisi lapangan, limbah cair amonia berkisar antara 500 ppm sampai dengan 1000 ppm. Untuk melakukan penelitian ini, digunakan katalis dengan perbandingan massa abu terbang/TiO₂ adalah 2:1 (w/w) dalam 250 mL limbah amonia.

Hasil regresi dari kelima data percobaan digunakan untuk mengetahui model kinetika reaksi degradasi amonia menggunakan abu terbang/TiO₂. Merujuk pada penelitian yang dilakukan oleh Putra (2015), Mohammadi, Sharifnia, dan Shavisi (2016), (Zendehzaban, Sharifnia, dan Hosseini 2013), dan (Zhu *et al.* 2004), degradasi amonia mengikuti model kinetika Langmuir-Hinshelwood, sehingga Model Langmuir-Hinshelwood digunakan untuk mengetahui kinetika reaksi dari degradasi amonia menggunakan fotokatalisis pada penelitian ini.

Dengan membuat grafik hubungan antara $1/C_0$ terhadap $1/(-r_A)_0$ dihasilkan r^2 yang bernilai 0.9812. Kemudian dari persamaan yang didapatkan, dapat ditentukan parameter kinetika konstanta laju reaksi (k) dan konstanta kesetimbangan adsorpsi (K_a). Nilai konstanta laju reaksi (k) yang didapatkan adalah 9.921 ppm/ (g katalis, menit) dan konstanta kesetimbangan adsorpsi amonia (K_a) adalah 0.0021 ppm⁻¹, sehingga persamaan Langmuir-Hinshelwood yang didapatkan untuk fotodegradasi amonia adalah

$$-\frac{dC_A}{dt} = -r_A = \frac{0.02093 C_A}{(1+0.0021C_A)} \quad (4)$$

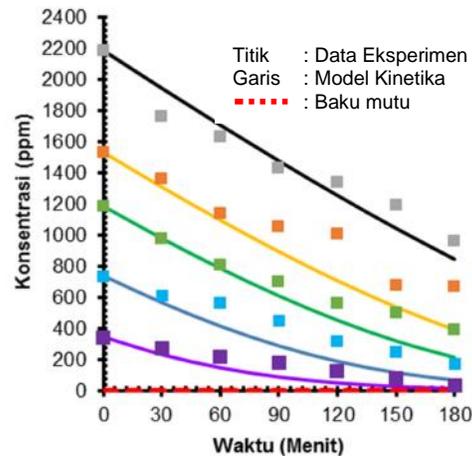
Dimana C_A adalah konsentrasi A pada waktu tertentu dan r_a adalah laju reaksi. Dengan

mengintegrasikan persamaan 4, didapatkan persamaan 5.

$$t = 47.784 \ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right) + 0.1008 (C_{A0} - C_A) \quad (5)$$

Dimana t adalah waktu reaksi, C_{A0} adalah konsentrasi awal A. Setelah itu dibuat grafik hasil perhitungan menggunakan persamaan 5 dan dibandingkan dengan hasil percobaan. Perbandingan data percobaan dan perhitungan dengan persamaan kinetika Langmuir-Hinshelwood dapat dilihat pada Gambar 3.

Menggunakan persamaan 5 yang didapatkan dari penurunan rumus yang dilakukan, dapat ditentukan waktu yang dibutuhkan untuk mendegradasi amonia dari variasi konsentrasi awal. Hasil perhitungan waktu yang dibutuhkan untuk mendegradasi amonia dari variasi konsentrasi awal limbah hingga mencapai baku mutu dapat dilihat pada Tabel 2.



Gambar 3. Perbandingan antara persamaan kinetika Langmuir-Hinshelwood degradasi amonia dan data eksperimen.

Tabel 2. Estimasi waktu degradasi amonia dengan variasi konsentrasi awal mencapai nilai baku mutu

Konsentrasi awal amonia (ppm)	Waktu degradasi amonia hingga baku mutu (menit)
500	347
600	366
700	383
800	400
900	416
1000	431

Berdasarkan Keputusan Kementerian Negara Lingkungan Hidup Nomor KEP-51/MENLH/10/1995, ambang baku mutu amonia yaitu 1 mg/L untuk golongan I dan 5 mg/L untuk golongan II. Dari Tabel 2, dibuat grafik hubungan antara konsentrasi awal limbah amonia dan waktu degradasi amonia hingga baku mutu.

Persamaan yang didapatkan dari Tabel 2 adalah

$$y = 5.9948x - 1591.2 \quad (6)$$

Dimana y adalah waktu degradasi amonia hingga batas baku mutu (menit) dan x adalah konsentrasi awal limbah amonia (ppm). Persamaan 6 menjelaskan bahwa untuk menyisihkan amonia pada limbah yang memiliki variasi konsentrasi 500 ppm hingga 1000 ppm hingga mencapai nilai baku mutu nilai baku mutu adalah berkisar antara 6 jam sampai 7 jam.

Pengaruh pH Awal Limbah Amonia

Pada penelitian ini dilakukan variasi pH awal limbah amonia, ini dilakukan karena pada kondisi lapangan, limbah cair memiliki variasi pH yang dapat mempengaruhi kinerja fotodegradasi dari katalis abu terbang/TiO₂. Katalis yang digunakan pada percobaan pengaruh limbah adalah fotokatalis dengan perbandingan massa abu terbang/TiO₂ adalah 2:1 sebanyak 1 g pada 250 mL limbah, sedangkan limbah memiliki konsentrasi awal 500 ppm. Pengaruh pH awal limbah terhadap eliminasi amonia dapat dilihat pada Gambar 4.

Dapat dilihat pada kedua Gambar 4, bahwa kinerja degradasi berjalan optimum pada pH basa, tepatnya pH 11. Hasil ini serupa dengan penelitian yang dilakukan oleh (Zendezhaban, Sharifnia, dan Hosseini 2013) dan (Mohammadi, Sharifnia, dan Shavisi 2016) dimana degradasi larutan amonia optimum dengan komposit LECA/TiO₂ dan LECA/TiO₂/ZnO terjadi pada pH 11. Selain itu, penelitian yang dilakukan oleh (Nemoto *et al.* 2007) dan (Shavisi, Sharifnia, Hosseini, *et al.* 2014) menggunakan komposit Pt/TiO₂ dan TiO₂/Perlite didapatkan degradasi amonia optimum terjadi pada pH 11.

Kondisi basa dalam fotodegradasi menjadi suasana yang baik, karena pada pH yang tinggi, pembentukan radikal •OH akibat oksidasi OH⁻ semakin banyak terjadi (Shavisi, Sharifnia, dan Mohamadi 2016) seperti pada persamaan 7.



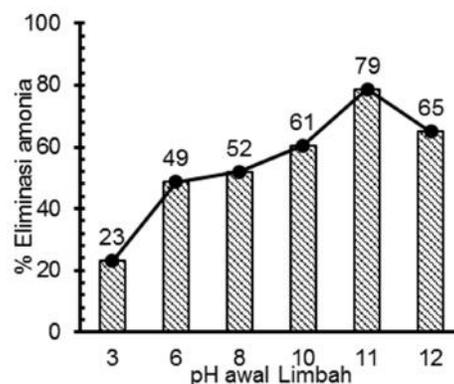
pH *zero point charge* (pH_{zpc}) dari TiO₂ adalah 6,3, di bawah pH ini (asam) akan terbentuk muatan positif pada permukaan katalis dan pada pH di atas angka tersebut (basa) akan menyebabkan permukaan katalis bermuatan

negatif. Saat komposit berada pada suasana basa, muatan pada permukaan katalis abu terbang/TiO₂ bersifat negatif, ini menyebabkan interaksi antara katalis dengan ion amonium menyebabkan adsorpsi yang kuat (Shavisi, Sharifnia, Hosseini, *et al.* 2014). Disisi lain, pada pH asam, interaksi elektrostatis antara muatan positif pada permukaan katalis dan ion ammonium terjadi secara lemah (Mohammadi, Sharifnia, dan Shavisi 2016) dan terjadi gaya tolak menolak (Mohammadi, Sharifnia, dan Shavisi 2016).

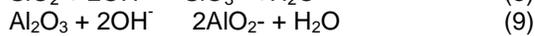
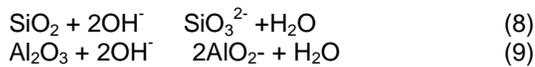
Menurunnya eliminasi amonia pada pH asam terjadi karena adanya kompetisi antara ion NH₄⁺ dan H⁺ pada permukaan adsorben dan menyebabkan penurunan kapasitas adsorpsi amonia pada permukaan aktif katalis (Sharifnia *et al.* 2016).

Peningkatan pH larutan tidak selamanya membuat fotodegradasi amonia semakin optimum. Seperti yang dapat dilihat pada Gambar 4 bahwa pada pH 12, persen eliminasi amonia hanya mencapai 65%. Menurut (Nemoto *et al.* 2007) serta Brouwers dan Eijk (2003), konsentrasi proton pada pH tinggi sangat rendah, elektron tersebut cenderung terakumulasi pada TiO₂, sehingga kesempatan terjadinya rekombinasi semakin besar antara elektron dan *hole*.

Selain itu, penurunan degradasi amonia pada pH tinggi, terjadi akibat adanya penurunan sifat adsorpsi abu terbang. Hal ini karena pada pH 12, komponen pada abu terbang seperti SiO₂ dan Al₂O₃ mulai terlarut dan menyebabkan luas permukaan abu terbang akan berkurang sehingga konversi penyisihan amonia turun (Putra 2015). Berdasarkan literatur, untuk pH > 12, beberapa komponen pada permukaan abu terbang akan terhidrasi dengan reaksi 8 dan reaksi 9 (Astuti *et al.* 2011).



Gambar 4. Pengaruh pH terhadap persen eliminasi amonia



Kondisi pH dan temperatur mempengaruhi kesetimbangan $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$. Amonia memiliki nilai $\text{pK}_a = 9,26$ pada suhu ruang sehingga pada kondisi basa, atau pada pH yang lebih besar dari nilai pK_a amonia, amonia lebih banyak ditemukan dalam bentuk NH_3 yang memiliki sifat mudah menguap. Oleh karena itu, eliminasi amonia pada $\text{pH} > 10$ bukan disebabkan oleh adanya aktivitas fotokatalisis saja, melainkan terdapat aktivitas penguapan.

KESIMPULAN

Fotokatalis abu terbang/ TiO_2 yang berasal dari TiO_2 P25, abu terbang, dan surfaktan *Hexadecyltrimethylammonium Bromide (HTAB)* berhasil disintesis, dengan perbandingan massa optimum antara abu terbang: TiO_2 adalah 2:1 (w/w). Modifikasi abu terbang dengan penambahan TiO_2 dapat mengeliminasi amonia 79% dalam 3 jam. Abu terbang dengan penambahan TiO_2 dapat dimanfaatkan untuk mengatasi pencemaran limbah cair amonia pada lingkungan.

pH optimum untuk menyisihkan amonia menggunakan komposit abu terbang/ TiO_2 adalah pada pH 11. Kinetika reaksi degradasi amonia menggunakan komposit abu terbang/ TiO_2 mengikuti kinetika Langmuir-Hinshelwood dengan nilai konstanta laju reaksi (k) sebesar 9.921 ppm/(g katalis, menit) dan nilai konstanta kesetimbangan adsorpsi (K_a) sebesar 0,0021 ppm⁻¹. Komposit abu terbang/ TiO_2 dapat mendegradasi amonia hingga batas baku mutu (1 ppm) selama 6 jam sampai 7 jam untuk konsentrasi awal limbah sebesar 500 ppm hingga 1000 ppm.

DAFTAR PUSTAKA

- Astuti, W., A. Prasetya, E.T. Wahyuni, dan I.M. Bendiyasa. 2011. "The Adsorption of Lead from Aqueous Solutions Using Coal Fly Ash: Effect of." *World Academy of Science, Engineering and Technology* 5 (6): 805–10.
- Astuti, W., E.T. Wahyuni, A. Prasetya, dan I.M. Bendiyasa. 2012. "The Effect of Coal Fly Ash Treatment with NaOH on the Characters and Adsorption Mechanism toward Methyl Violet in The Solution" 38: 155–60.
- Blissett, R. S., dan N. A. Rowson. 2012. "A Review of the Multi-Component Utilisation of Coal Fly Ash." *Fuel* 97. Elsevier Ltd: 1–23. doi:10.1016/j.fuel.2012.03.024.

- Brouwers, H.J.H., dan R J Van Eijk. 2003. "Chemical Reaction of Fly Ash." *11th International Congress on the Chemistry of Cement.*, no. May: 791–800.
- Duta, A., dan M. Visa. 2015. "Simultaneous Removal of Two Industrial Dyes by Adsorption and Photocatalysis on a Fly-Ash- TiO_2 Composite." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 306. Elsevier B.V.: 21–30. doi:10.1016/j.jphotochem.2015.03.007.
- Lestiani, D.D, M. Santoso, dan N. Adventini. 2013. "Karakteristik Unsur Pada Abu Dasar dan Abu Terbang Batu Bara Menggunakan Analisis Aktivasi Neutron Instrumental." *Jurnal Sains Dan Teknologi Nuklir Indonesia* 11 (1). doi:10.17146/JSTNI.2010.11.1.586.
- Li, L., S. Wang, Z. Zhu, X. Yao, dan Z. Yan. 2008. "Catalytic Decomposition of Ammonia over Fly Ash Supported Ru Catalysts." *Fuel Processing Technology* 89 (11). Elsevier B.V.: 1106–12. doi:10.1016/j.fuproc.2008.05.002.
- Menteri Negara Lingkungan Hidup. 1995. Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup Nomor : KEP-51/MENLH/10/1995 Tentang Baku Mutu Limbah Cair Bagi Kegiatan Industri
- Misran, H., R. Singh, S. Begum, dan M.A. Yarmo. 2007. "Processing of Mesoporous Silica Materials (MCM-41) from Coal Fly Ash." *Journal of Materials Processing Technology* 186 (1–3). Elsevier: 8–13. doi:10.1016/J.JMATPROTEC.2006.10.032.
- Mohammadi, Z., S. Sharifnia, dan Y. Shavisi. 2016. "Photocatalytic Degradation of Aqueous Ammonia by Using TiO_2 -ZnO/LECA Hybrid Photocatalyst." *Materials Chemistry and Physics* 184. Elsevier B.V: 1–8. doi:10.1016/j.matchemphys.2016.09.031.
- Nemoto, J., N. Gokan, H. Ueno, dan M. Kaneko. 2007. "Photodecomposition of Ammonia to Dinitrogen and Dihydrogen on Platinized TiO_2 Nanoparticles in an Aqueous Solution." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 185 (2–3): 295–300. doi:10.1016/j.jphotochem.2006.06.024.
- Pengthamkeerati, P., T. Satapanajaru, dan P. Chularuengsook. 2008. "Chemical Modification of Coal Fly Ash for the Removal of Phosphate from Aqueous Solution." *Fuel* 87 (12): 2469–76. doi:10.1016/j.fuel.2008.03.013.
- Pollema, Cy.H., E.B. Milosavljevi, J.L. Hendrix, L. Soluji, dan J.H. Nelson. 1992. "Photocatalytic Oxidation of Aqueous Ammonia (Ammonium Ion) to Nitrite or Nitrate at TiO_2 Particles." *Monatshefte Für*

- Chemie Chemical Monthly* 123 (4). Springer-Verlag: 333–39. doi:10.1007/BF00810945.
- Pretzer, L.A., P.J. Carlson, dan J.E. Boyd. 2008. "The Effect of Pt Oxidation State and Concentration on the Photocatalytic Removal of Aqueous Ammonia with Pt-Modified Titania." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 200 (2–3). Elsevier: 246–53. doi:10.1016/J.JPHOTOCHEM.2008.07.016.
- Presiden Republik Indonesia. 1999. Peraturan Pemerintah No. 85 Tahun 1999 Tentang Perubahan Atas Peraturan Pemerintah No. 18 Tahun 1999 Tentang Pengelolaan Limbah Bahan Berbahaya dan Beracun
- Presiden Republik Indonesia. 2010. Instruksi Presiden Republik Indonesia Nomor 2 Tahun 2010 Tentang Revitalisasi Industri Pupuk
- Putra, W.M. 2015. "Rekayasa Fotokatalis C-N-TiO₂ Yang Diimobilisasi Pada Batu Apung Untuk Penyisihan Limbah Cair Amonia." Skripsi. Universitas Indonesia.
- Sharifnia, S., M.A. Khadivi, T. Shojaeimehr, dan Y. Shavisi. 2016. "Characterization, Isotherm and Kinetic Studies for Ammonium Ion Adsorption by Light Expanded Clay Aggregate (LECA)." *Journal of Saudi Chemical Society* 20. King Saud University: S342–51. doi:10.1016/j.jscs.2012.12.003.
- 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 (1). The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry: 278–83. doi:10.1016/j.jiec.2013.03.037.
- Shavisi, Y., S. Sharifnia, dan Z. Mohamadi. 2016. "Solar-Light-Harvesting Degradation of Aqueous Ammonia by CuO/ZnO Immobilized on Pottery Plate: Linear Kinetic Modeling for Adsorption and Photocatalysis Process." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4 (3). Elsevier B.V.: 2736–44. doi:10.1016/j.jece.2016.04.035.
- Shavisi, Y., S. Sharifnia, M. Zendezhaban, M. Lobabi Mirghavami, dan S. Kakehazar. 2014. "Application of Solar Light for Degradation of Ammonia in Petrochemical Wastewater by a Floating TiO₂/LECA Photocatalyst." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 (5). The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry: 2806–13. doi:10.1016/j.jiec.2013.11.011.
- Singh, P., B. Pant, M. Park, S.H. Chae, S.J. Park, M. Ei-newehy, S.S. Al-deyab, dan H.Y. Kim. 2015. "Preparation and Photocatalytic Activity of Fly Ash Incorporated TiO₂ Nano Fibers for Effective Removal of Organic Pollutants" 41: 1771–77. doi:10.1016/j.ceramint.2014.09.123.
- Visa, M. 2016. "Synthesis and Characterization of New Zeolite Materials Obtained from Fly Ash for Heavy Metals Removal in Advanced Wastewater Treatment." *Powder Technology* 294 (June). Elsevier: 338–47. doi:10.1016/J.POWTEC.2016.02.019.
- Visa, M., dan A.M. Chelaru. 2014. "Hydrothermally Modified Fly Ash for Heavy Metals and Dyes Removal in Advanced Wastewater Treatment." *Applied Surface Science* 303. Elsevier B.V.: 14–22. doi:10.1016/j.apsusc.2014.02.025.
- Visa, M., L. Andronic, dan A. Duta. 2015. "Fly Ash-TiO₂ Nanocomposite Material for Multi-Pollutants Wastewater Treatment." *Journal of Environmental Management* 150. Elsevier Ltd: 336–43. doi:10.1016/j.jenvman.2014.10.026.
- Visa, M., dan A. Duta. 2013. "TiO₂/Fly Ash Novel Substrate for Simultaneous Removal of Heavy Metals and Surfactants." *Chemical Engineering Journal* 223. Elsevier B.V.: 860–68. doi:10.1016/j.cej.2013.03.062.
- Wardhani, E., M. Sutisna, and A. H. Dewi. 2012. "Evaluasi Pemanfaatan Abu Terbang (Fly Ash) Batubara Sebagai Campuran Media Tanam Pada Tanaman Tomat (Solanum Lycopersicum)," no. 1: 44–56.
- Watanabe, Y., H. Yamada, T. Ikoma, J. Tanaka, G.W. Stevens, dan Y. Komatsu. 2014. "Preparation of a Zeolite NaP1/hydroxyapatite Nanocomposite and Study of Its Behavior as Inorganic Fertilizer." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 89 (7): 963–68. doi:10.1002/jctb.4185.
- Zendezhaban, M., S. Sharifnia, and S.N. Hosseini. 2013. "Photocatalytic Degradation of Ammonia by Light Expanded Clay Aggregate (LECA)-Coating of TiO₂ Nanoparticles." *Korean Journal of Chemical Engineering* 30 (3): 574–79. doi:10.1007/s11814-012-0212-z.

- Zhao, Y.L., W.J Yang, J.H Zhou, Z.H. Wang, J.Z. Liu, and K.F Cen. 2015. "Experimental Study on Ammonia Adsorption by Coal Ashes." *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 43 (3). Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences: 266–72. doi:10.1016/S1872-5813(15)30006-2.
- Zhu, X.D., S.R. Castleberry, M.A Nanny, and E.C. Butler. 2004. "Effect of pH on the Photocatalytic Oxidation of Aqueous Ammonia and Nitrite in Titanium Dioxide Suspensions." *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 228 (10): U546–U546.