

**Degradasi Limbah Cair Industri Tempe
Menggunakan Granul Fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}$ -Bentonit/Alginat**

SKRIPSI

oleh :

**ALDILA KHOIRUN NISAA'
145090200111030**



**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2018**

repository.ub.ac.id

**Degradasi Limbah Cair Industri Tempe
Menggunakan Granul Fotokatalis TiO₂-N-Bentonit/Alginat**

SKRIPSI

Sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar
Sarjana sains dalam bidang Kimia

oleh :

**ALDILA KHOIRUN NISAA'
145090200111030**



**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2018**

LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

**Degradasi Limbah Cair Industri Tempe
Menggunakan Granul Fotokatalis TiO₂-N-Bentonit/Alginat**

Oleh:

ALDILA KHOIRUN NISAA'
145090200111030

Setelah diseminarkan di depan Majelis Penguji
pada tanggal 04 JAN 2018
dan dinyatakan memenuhi syarat untuk memperoleh
gelar Sarjana Sains dalam bidang Kimia

Pembimbing I

Pembimbing II


Dra. Sri Wardhani, M.Si
NIP. 19680226 1992032 001


Drs. Dinar Purwonugroho, M.Si
NIP. 19600610 1992031 002


Mengetahui,
Ketua Jurusan Kimia
Fakultas MIPA Universitas Brawijaya


Masruri, S.Si., M.Si, Ph.D.
NIP.19731020 2002121 001

LEMBAR PERNYATAAN

Saya yang bertandatangan di bawah ini:

Nama : Aldila Khoirun Nisaa'
NIM : 145090200111030
Jurusan : Kimia
Penulis Skripsi Berjudul :

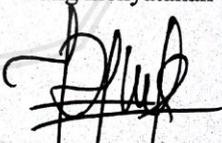
Degradasi Limbah Cair Industri Tempe Menggunakan Granul Fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}$ -Bentonit/Alginat

Dengan ini menyatakan bahwa :

1. Isi dari skripsi yang saya buat adalah benar-benar karya sendiri dan tidak menjiplak karya orang lain, selain nama-nama yang tercantum di isi dan tertulis di daftar pustaka dalam skripsi ini.
2. Apabila di kemudian hari ternyata skripsi yang saya tulis terbukti hasil jiplakan, maka saya akan bersedia menanggung segala resiko yang akan saya terima.

Demikian pernyataan ini dibuat dengan segala kesadaran.

Malang, Desember 2017
Yang menyatakan



Aldila Khoirun Nisaa'
145090200111030

Degradasi Limbah Cair Industri Tempe

Menggunakan Granul Fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}$ -Bentonit/Alginat

ABSTRAK

Fotodegradasi adalah penguraian senyawa dengan adanya cahaya oleh semikonduktor. Proses fotodegradasi dapat diaplikasikan untuk menurunkan nilai COD limbah cair tempe yang mencemari lingkungan. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui aktivitas fotokatalis granul $\text{TiO}_2\text{-N}$ -bentonit/alginat hasil sintesis pada pengaruh konsentrasi $\text{TiO}_2\text{-N}$, pengaruh rasio fotokatalis dan limbah, pengaruh lama penyinaran, dan pengaruh pH terhadap proses degradasi. $\text{TiO}_2\text{-N}$ disintesis dengan metode sonikasi dengan urea sebagai sumber N, kemudian $\text{TiO}_2\text{-N}$ diimpregnasikan ke dalam bentonit teraktivasi. Fotokatalis disintesis dengan alginat kemudian ditetaskan menggunakan *syringe pump* ke dalam CaCl_2 3 % (w/v) sehingga terbentuk granul. Karakterisasi fotokatalis menggunakan Spektrofotometer FT-IR, XRD, dan DRS. Hasil karakterisasi FT-IR $\text{TiO}_2\text{-N}$ menunjukkan serapan Ti-N pada bilangan gelombang $519,58 \text{ cm}^{-1}$. Karakterisasi TiO_2 dengan XRD menunjukkan jenis anatase dan terimpregnasi pada granul fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}$ -bentonit/alginat. Energi *band gap* hasil karakterisasi dengan DRS untuk TiO_2 murni 3,12 eV, $\text{TiO}_2\text{-N}$ sebesar 3,02 eV, dan fotokatalis granul $\text{TiO}_2\text{-N}$ -bentonit/alginat 2,55 eV. Penurunan nilai COD limbah cair tempe optimum pada konsentrasi $\text{TiO}_2\text{-N}$ 0,4 (g/g bentonit) dengan rasio fotokatalis dan limbah cair tempe 6:1. Lama penyinaran optimum selama penyinaran 3 jam dengan pH optimum 6. Penurunan nilai COD optimum yaitu 58,17 %.

Kata kunci: fotodegradasi, $\text{TiO}_2\text{-N}$ -bentonit/alginat, granul, fotokatalis, limbah cair tempe

Degradation of Tempe Waste Water Using Granule Photocatalyst TiO₂-N-Bentonite/Alginate

ABSTRACT

Photodegradation is the decomposition of compounds in the presence of light by semiconductors. The photodegradation process can be applied to decrease the COD value of tempe waste water that pollutes the environment. The aim of this research is to know the activity of granule photocatalyst of TiO₂-N-bentonite/alginate in the influence of TiO₂-N concentration, the influence of photocatalyst and tempe waste water ratio, the duration effect of exposure, and the effect of pH on the degradation process. TiO₂-N is synthesized by sonication method with urea as the source of N, then TiO₂-N impregnated with activated bentonite. The photocatalyst was synthesized with alginate then dripped with a syringe pump into 3%(w/v) CaCl₂ to form granules. Photocatalyst characterization using FT-IR, XRD and DRS Spectrophotometer. The TiO₂-N spectrum of FT-IR characterization show Ti-N at wave number 519.58 cm⁻¹. Characterization of TiO₂ with XRD showed anatase type and impregnated on granule photocatalyst TiO₂-N-bentonite/alginate. The band gap energy characterized using DRS for value of TiO₂ 3.12 eV, TiO₂-N of 3.02 eV, and the granule photocatalyst of TiO₂-N-bentonite/alginate 2.55 eV. The decrease of the COD value of optimum tempe liquid waste at a concentration of TiO₂-N 0.4 (g/g bentonite) with a ratio of photocatalyst and liquid waste tempe 6:1. Duration of optimum irradiation during 3 h irradiation with optimum pH, 6. The decrease of optimum COD value was 58.17%.

Keywords: *photodegradation, TiO₂-N / bentonite-alginate, granules, photocatalyst, tempe waste water*

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT yang telah memberikan anugerah kelancaran dan kemudahan dalam penelitian serta penulisan skripsi dengan judul **“Degradasi Limbah Cair Industri Tempe Menggunakan Fotokatalis TiO₂-N-Bentonit/Alginat”**.

Penulisan skripsi ini dapat terselesaikan dengan baik dengan adanya bantuan dan kerjasama dari berbagai pihak. Oleh karena itu penulis menyampaikan terimakasih kepada:

1. Dra. Sri Wardhani, M.Si., selaku Pembimbing I dan Drs. Danar Purwonugroho, M.Si., selaku Pembimbing II, atas segala bimbingan, perhatian dan kesabaran yang diberikan kepada penulis.
2. Barlah Rumhayati, S.Si., M.Si., Ph.D., selaku Penasehat Akademik atas segala nasehat, pengarahan, dukungan, dan semangat yang diberikan kepada penulis.
3. Siti Mutrofin, S.Si, M.Sc selaku dosen penguji seminar proposal dan kemajuan yang telah memberikan saran.
4. Masruri, S.Si., M.Si., Ph.D., selaku Ketua Jurusan Kimia Universitas Brawijaya, staf pengajar, dan semua karyawan Jurusan Kimia atas semua fasilitas dan bantuan yang diberikan.
5. Kedua orang tua penulis yaitu Bapak Moch. Kholili dan Ibu Sri Rahayu, S.H., serta adik penulis Bilqis, atas doa, motivasi, nasehat dan segala hal yang diberikan kepada penulis.
6. Seluruh teman-teman kimia angkatan 2014, rekan-rekan seperjuangan khususnya Cessa, Suci, Demara, Inca, Ayu, dan Nabilah atas bantuan, dukungan, dan motivasi yang diberikan.
7. Seluruh pihak dan instansi yang membantu terselesaikannya penelitian dan skripsi ini.

Penulis mengharapkan masukan, kritik dan saran yang bersifat membangun untuk lebih melengkapi penulisan skripsi ini, karena penulis menyadari skripsi ini masih jauh dari sempurna. Penulis juga berharap skripsi ini dapat bermanfaat bagi perkembangan ilmu pengetahuan dan menambah wawasan bagi pembacanya.

Malang, 15 Desember 2017

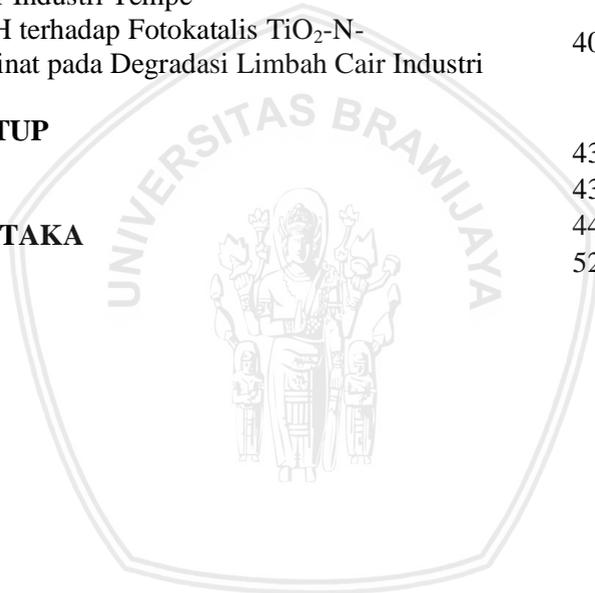
Penulis

vi

DAFTAR ISI

COVER	i
LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI	ii
LEMBAR PERNYATAAN	iii
ABSTRAK	iv
ABSTRACT	v
KATA PENGANTAR	vi
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR TABEL	ix
DAFTAR GAMBAR	x
BAB I PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah	3
1.3 Batasan Masalah	3
1.4 Tujuan Penelitian	3
1.5 Manfaat Penelitian	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Limbah Cair Tempe	5
2.2 Semikonduktor TiO ₂	6
2.3 Dopan	8
2.4 Bentonit	9
2.5 Alginat	11
2.6 Granul	13
2.7 Chemical Oxygen Demand (COD)	13
2.8 Proses Fotodegradasi menggunakan Fotokatalis	14
2.9 Karakterisasi Granul Fotokatalis TiO ₂ -N-Bentonit/ Alginat	16
2.10 Hipotesis	19
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	20
3.1 Tempat dan Waktu Penelitian	20
3.2 Alat dan Bahan Penelitian	20
3.3 Tahapan Penelitian	20
3.4 Prosedur Kerja Penelitian	21

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	26
4.1 Preparasi Limbah Cair Tempe	26
4.2 Aktivasi Bentonit dan Sintesis Granul Fotokatalis TiO_2 -N-Bentonit/ Alginat	28
4.3 Karakterisasi	35
4.4 Uji Aktivitas Fotokatalis	37
4.5 Pengaruh Konsentrasi TiO_2 -N dalam Fotokatalis	38
4.6 Pengaruh Rasio Fotokatalis TiO_2 -N-Bentonit/Alginat dan Limbah Cair Industri Tempe Terhadap Degradasi Nilai COD Limbah Cair Industri Tempe	
4.7 Pengaruh Lama Penyinaran pada Degradasi Nilai COD Limbah Cair Industri Tempe	39
4.8 Pengaruh pH terhadap Fotokatalis TiO_2 -N-bentonit/alginate pada Degradasi Limbah Cair Industri Tempe	40
BAB V PENUTUP	
5.1 Kesimpulan	43
5.2 Saran	43
DAFTAR PUSTAKA	44
LAMPIRAN	52



DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Baku Mutu Air Limbah	5
Tabel 2.2 Perbedaan Struktur Kristal Anatase dan Rutil	7
Tabel 2.3 Komposisi Kimia Bentonit	10
Tabel 2.4 Sifat Fisik dan Kimia Na-alginat dan Ca-alginat	13
Tabel 2.5 Senyawa Radikal dengan dengan Nilai Potensial	15
Tabel 4.1 Data Serapan FT-IR	31
Tabel 4.2 Perbandingan nilai 2θ TiO_2 dengan JCPDS	33
Tabel 4.3 Data difraktogram TiO_2 -N-bentonit	35



DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Diagram alir proses pembuatan tempe	6
Gambar 2.2	Struktur TiO_2	7
Gambar 2.3	Semikonduktor tipe p dan n	9
Gambar 2.4	Struktur Bentonit	9
Gambar 2.5	Struktur Na-alginat	11
Gambar 2.6	(a) Polimer Natrium Alginat (b) Polimer Natrium Alginat dengan CaCl_2	12
Gambar 2.7	Proses eksitasi dan de-eksitasi pada TiO_2	16
Gambar 2.8	Difraktogram montmorilonit	18
Gambar 2.9	Difraktogram TiO_2	19
Gambar 4.1	Spektrum TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-N}$	30
Gambar 4.2	Spektrum Bentonit teraktivasi, $\text{TiO}_2\text{-N}$ -bentonit, dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ -bentonit/alginat	30
Gambar 4.3	Difraktogram bentonit	33
Gambar 4.4	Difraktogram TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-N}$	34
Gambar 4.5	Difraktogram $\text{TiO}_2\text{-N}$ -bentonit	34
Gambar 4.6	Kurva hubungan perlakuan fotokatalis terhadap penurunan nilai COD (%) limbah cair industri tempe	36
Gambar 4.7	Diagram hubungan massa $\text{TiO}_2\text{-N}$ fotokatalis terhadap penurunan nilai COD (%) limbah cair industri tempe	37
Gambar 4.8	Diagram hubungan rasio fotokatalis dan volume LCT terhadap penurunan nilai COD (%) limbah cair industri tempe	39
Gambar 4.9	Diagram hubungan lama penyinaran terhadap penurunan nilai COD (%) limbah cair industri tempe	40
Gambar 4.10	Diagram hubungan pH terhadap penurunan nilai COD (%) limbah cair industri tempe	41

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Indonesia merupakan negara penghasil tempe terbesar di dunia sekaligus pasar kedelai terbesar di Asia. Konsumsi kedelai di Indonesia sebanyak 50 % untuk produksi tempe, 40 % produksi tahu, dan 10 % dalam bentuk produk lain seperti tauco, kecap, dan lain-lain. Beberapa kota di Indonesia memproduksi tempe, baik dalam skala besar seperti pabrik maupun skala kecil, *home industry*. Saat ini konsumsi tempe rata-rata per orang per tahun di Indonesia, diperkirakan mencapai sekitar 6,45 kg [1].

Proses produksi tempe memerlukan banyak air yang digunakan untuk pencucian, perendaman, dan perebusan kedelai. Limbah cair dari produksi tempe dibuang langsung ke perairan disekitarnya. Limbah tersebut akan mencemari lingkungan karena menimbulkan bau busuk dari gas H_2S , amoniak, ataupun fosfin yang dihasilkan dari penguraian limbah organik tersebut. Pada musim kemarau ketika debit air berkurang, bau yang dihasilkan lebih menyengat. Ketidakseimbangan lingkungan baik fisik, kimia, maupun biologis di perairan akibat limbah dari proses produksi tempe akan mempengaruhi kualitas air dan kehidupan organisme di perairan tersebut [2].

Limbah tersebut dapat diolah dengan beberapa metode untuk mengurangi pencemaran lingkungan. Salah satu parameter adanya gangguan pencemaran adalah COD (*Chemical Oxygen Demand*). Metode yang telah dilakukan untuk menurunkan nilai COD diantaranya bioremediasi yang mengurangi hingga 73,1 %, namun membutuhkan suplai oksigen dan lahan yang cukup untuk membuat unit pengolahan [4]. Proses koagulasi-flokulasi dengan koagulan biji asam jawa memiliki efisiensi *removal* COD sebesar 81,72 %, tetapi diperlukan penelitian lebih lanjut untuk memperoleh metode yang lebih efektif [5]. Salah satu metode alternatif yang potensial untuk pengolahan limbah organik secara simultan adalah fotodegradasi secara fotokatalitik [6].

Fotodegradasi adalah proses penguraian senyawa organik menjadi senyawa yang lebih sederhana sehingga lebih aman untuk lingkungan. Penguraian menggunakan bantuan energi foton [7].

Reaksi secara fotokatalitik membutuhkan katalis yang aktif ketika disinari cahaya [8]. Salah satu katalis yang dapat aktif dibawah sinar ultraviolet adalah TiO_2 .

Titanium dioksida (TiO_2) adalah salah satu jenis fotokatalis yang paling efektif karena memiliki aktivitas fotokatalis yang tinggi, stabilitas kimia yang tinggi, dan merupakan semikonduktor dengan energy *band gap* lebar serta memiliki energi *band gap* ($E_g = 3,2 \text{ eV}$) yang dapat diaktivasi oleh sinar ultraviolet [9].

Beberapa peneliti telah melakukan penelitian membuat matriks fotokatalis agar dapat bekerja secara optimal dibawah sinar ultraviolet. Salah usaha yang dilakukan dengan menambahkan dopan pada matrik kristal. Tujuan penambahan untuk memperoleh semikonduktor yang memiliki energi celah lebih rendah dari energi tanpa modifikasi. Modifikasi dengan dopan nitrogen menjadi salah satu contoh yang dapat menunjukkan aktivitas fotokatalitik secara signifikan pada berbagai jenis reaksi dibawah daerah sinar tampak [10].

TiO_2 memiliki daya adsorpsi yang lemah dalam mendegradasi senyawa target sehingga diperlukan modifikasi dengan mengembankan pada suatu mineral yang memiliki kemampuan adsorpsi cukup tinggi sehingga daya adsorpsi semikonduktor tersebut meningkat [11]. Pengemban yang banyak digunakan adalah bentonit, karena bentonit merupakan alumina silikat yang memiliki pori dan luas permukaan besar, dapat menyerap zat organik maupun anorganik, sebagai katalis berbagai reaksi, serta sebagai penukar kation [12].

Fotokatalis TiO_2 dapat dibuat dengan bentuk granul untuk mempermudah proses fotodegradasi. Pembuatan granul dilakukan dengan penambahan alginat. Alginat merupakan material tidak beracun, mudah digunakan, tidak memerlukan perlengkapan khusus saat preparasi, tidak bersifat toksik, dan ekonomis [13]. Alginat banyak digunakan sebagai bahan pengental, pembentuk gel, dan pengemulsi [14].

Menurut beberapa penelitian, proses fotodegradasi dipengaruhi oleh beberapa faktor diantaranya konsentrasi fotokatalis, variasi katalis, variasi pengemban, variasi senyawa atau limbah yang didegradasi, konsentrasi limbah, pH, suhu, dan lama penyinaran [9-11].

1.2 Rumusan Masalah

Permasalahan yang dapat dirumuskan berdasarkan uraian latar belakang, yaitu :

1. Bagaimana karakteristik fotokatalis granul $\text{TiO}_2\text{-N}$ -bentonit/alginat dengan *Fourier Transformation Infra Red* (FT-IR), UV-Vis *Diffuse Reflectance Spectroscopy* (DRS), dan difraktogram *X-Ray Diffraction* (XRD)?
2. Bagaimana pengaruh konsentrasi $\text{TiO}_2\text{-N}$ pada bentonit dan rasio fotokatalis granul $\text{TiO}_2\text{-N}$ -bentonit/alginat dengan limbah cair tempe terhadap degradasi nilai COD?
3. Bagaimana pengaruh lama penyinaran dan pH limbah cair tempe terhadap degradasi nilai COD?

1.3 Batasan Masalah

Batasan masalah penelitian ini antara lain:

1. Limbah cair tempe yang digunakan berasal dari pembuatan tempe berskala *home industry* di Jalan Ki Ageng Gribig Kelurahan Lesanpuro, Kecamatan Kedungkandang, Kota Malang.
2. Dopan N yang digunakan berasal dari urea *farmasi grade*.
3. Alginat yang digunakan jenis *farmasi grade* Ocean Fresh.
4. TiO_2 sebagai fotokatalis berasal dari TiO_2 *pro analyst*.
5. Perbandingan $\text{TiO}_2\text{:N}$ adalah 20:3.
6. Pengemban fotokatalis digunakan bentonit dengan ukuran ≥ 200 *mesh*.
7. Jenis lampu UV yang digunakan Sankyo 10 watt dengan λ 352 nm.
8. Reaktor UV yang digunakan terbuat dari bahan kayu dengan lapisan *aluminium foil* yang berukuran 40 x 40 x 40 cm^3 .
9. Pengukuran degradasi limbah dilakukan dengan menggunakan analisa COD.

1.4 Tujuan Penelitian

Tujuan dilakukannya penelitian ini yaitu :

1. Mengetahui karakteristik fotokatalis granul $\text{TiO}_2\text{-N}$ -bentonit/alginat dengan *Fourier Transformation Infra Red* (FT-IR), UV-Vis *Diffuse Reflectance Spectroscopy* (DRS), dan difraktogram *X-Ray Diffraction* (XRD)

2. Mengetahui pengaruh konsentrasi $\text{TiO}_2\text{-N}$ pada bentonit dan rasio fotokatalis granul $\text{TiO}_2\text{-N}$ -bentonit/alginat dengan limbah cair tempe terhadap degradasi nilai COD.
3. Mengetahui pengaruh lama penyinaran dan pH limbah cair tempe terhadap degradasi nilai COD.

1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat penelitian ini adalah dapat mengetahui dan mempelajari efektivitas fotokatalis granul $\text{TiO}_2\text{-N}$ -bentonit/alginat dalam mendegradasi limbah cair tempe dengan berbagai konsentrasi $\text{TiO}_2\text{-N}$. Selain itu memberikan informasi pengaruh rasio fotokatalis dengan limbah cair tempe, lama penyinaran, dan variasi pH limbah menggunakan fotokatalis granul $\text{TiO}_2\text{-N}$ -bentonit/alginat.



BAB II TINJAUAN PUSTAKA

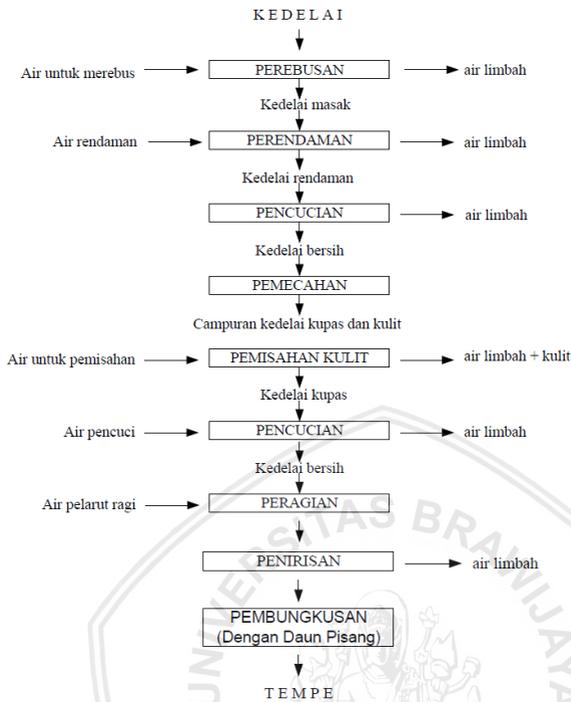
2.1 Limbah Cair Tempe

Proses pembuatan tempe melalui beberapa tahapan. Hampir setiap tahapannya menghasilkan limbah, baik limbah padat maupun limbah cair. Limbah cair yang dihasilkan berupa limbah rendaman dan rebusan yang langsung dibuang ke perairan. Limbah cair hasil rebusan dibuang ke perairan dengan suhu 75 °C yang dapat mengganggu ekosistem perairan dengan menurunnya kadar oksigen terlarut. Menurunnya kadar oksigen terlarut juga disebabkan adanya kandungan bahan organik dan mikroorganisme dalam air limbah kedelai sehingga nilai COD meningkat. Berdasarkan penelitian yang dilakukan, nilai COD limbah tempe sebesar 7.000-10.000 mg/L. Apabila suplai oksigen terus menurun, keseimbangan ekologi air terganggu bahkan dapat menyebabkan kematian ikan dan biota perairan lainnya [3].

Air limbah kedelai bersifat asam antara pH 3,5 – 5,2, karena pada tahap perendaman terjadi proses pengasaman. Selain mengganggu kehidupan biota perairan disekitarnya, juga bersifat korosif dan dapat menyebabkan pengkaratan pada pipa-pipa besi. Gambar 2.1 merupakan diagram alir proses pembuatan tempe dan limbah yang dihasilkan. Air limbah yang dibuang ke perairan harus memenuhi baku mutu air limbah yang telah ditetapkan seperti pada Tabel 2.1[5].

Tabel 2.1: Baku Mutu Air Limbah [5]

BAKU MUTU AIR LIMBAH UNTUK INDUSTRI KECAP, TAHU, DAN TEMPE			
Parameter	Kecap	Tahu	Tempe
	Kadar maksimum (mg/L)	Kadar maksimum (mg/L)	Kadar maksimum (mg/L)
BODS	150	150	150
COD	300	300	300
TSS	100	100	100
pH		6,0-9,0	
Volume air limbah maksimum (m ³ /ton kedelai)	10	20	10



Gambar 2.1: Diagram alir proses pembuatan tempe [5]

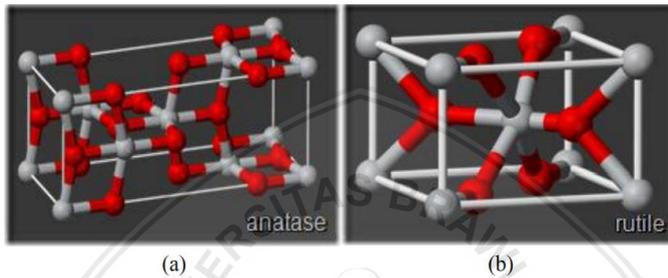
2.2 Semikonduktor TiO_2

Fotodegradasi adalah proses penguraian suatu senyawa zat organik menggunakan bantuan energi foton. Proses ini menggunakan fotokatalis yang umumnya bersifat semikonduktor dan dapat mengurangi senyawa berbahaya bagi lingkungan [15]. Fotokatalis dari bahan semikonduktor dapat diaktifkan dengan sinar ultraviolet untuk menguraikan konsentrasi senyawa organik [16]. Kelebihan metode fotodegradasi antara lain lebih hemat dalam biaya dan energi, selain itu limbah setelah degradasi tidak berbahaya.

Salah satu bahan fotokatalis yang bersifat semikonduktor adalah TiO_2 . Titanium dioksida (TiO_2) adalah salah satu jenis fotokatalis yang paling efektif karena tidak beracun, murah, memiliki aktivitas fotokatalis yang tinggi, berlimpah, memiliki stabilitas kimia pada interval pH yang besar (0 sampai 14), serta

merupakan semikonduktor dengan energy *band gap* lebar. Aktivitas TiO_2 lebih tinggi dibandingkan semikonduktor CdS, SnO_2 , dan ZnO [8].

Pada proses fotokatalisis, struktur anatase lebih aktif dibanding struktur rutil. Perbedaan keduanya terletak pada distorsi struktur oktahedron. Anatase memiliki distorsi yang lebih besar sehingga strukturnya asimetris, berbeda dengan rutil yang struktur oktahedronnya sedikit distorsi orthorombik. Perbedaan struktur keduanya dapat dilihat pada Gambar 2.2 [9].



Gambar 2.2: Struktur TiO_2 a) anatase b) rutil [17]

Perbedaan struktur kristal ini menyebabkan perbedaan densitas dan struktur pita elektronik, yang terlihat pada Tabel 2.2.

Tabel 2.2: Perbedaan Struktur Kristal Anatase dan Rutil [17]

Faktor Perbedaan	Sistem Kristal	
	Anatase	Rutil
Energi celah/ E_g (eV)	3,2	3
Massa jenis/ ρ (g/cm^3)	3,894	4,25
Jarak Ti-Ti (\AA)	3,97 dan 3,04	3,57 dan 2,96
Jarak Ti-O (\AA)	1,934 dan 1,980	1,949 dan 1,980

Semikonduktor TiO_2 mengabsorpsi sinar UV yang memiliki energi hampir sama dengan celah energinya yaitu 3-3,2 eV, sehingga energi foton digunakan oleh elektron berpindah dari pita valensi ke pita konduksi [9]. Elektron yang telah berada di pita konduksi akan bebas bergerak, termasuk ke permukaan partikel dan berpindah ke spesi penangkap elektron disekitar partikel. Lubang positif yang bentuk diisi oleh air atau ion OH^- menghasilkan radikal

OH. Lubang positif dan radikal hidoksil ini merupakan spesi yang sangat reaktif menyerang molekul-molekul organik, dan dapat mendegradasi zat organik menjadi CO₂ dan H₂O [9]. Penurunan energi *band gap* akan meningkatkan proses eksitasi pada pita valensi menuju pita konduksi. Namun, semakin besar kemungkinan *hole* dan elektron untuk berekombinasi [19].

2.3 Dopan

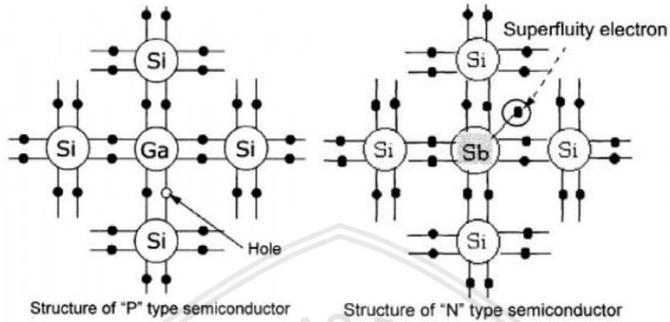
Aktivitas fotokatalitik dari TiO₂ dapat ditingkatkan dengan penambahan suatu dopan. *Doping* merupakan suatu proses memasukkan atom lain yang disebut dopan untuk memperbaiki sifat-sifat bahan sesuai kebutuhannya. Elemen dopan tersebut akan membentuk matriks katalis baru dengan energi celah lebih rendah [10].

Efisiensi dari TiO₂ dapat ditingkatkan melalui penurunan energi *band gap* dengan menyisipkan dopan seperti Cr, Fe, Co, Mo, N dan C [18]. Urea merupakan hidrokarbon dengan kandungan nitrogen yang tinggi, mudah didapat, serta relatif murah sehingga cukup potensial digunakan sebagai sumber nitrogen. Pembuatan TiO₂-N dari urea diharapkan menurunkan energi *band gap* fotokatalis [10].

Penambahan dopan N pada TiO₂ akan mesubstitusi atom O pada N yang mengakibatkan berubahnya muatan pada semikonduktor TiO₂. Semikonduktor memiliki dua tipe yaitu tipe p (positif) dan n (negatif) yang dibedakan berdasarkan elektron valensi. Semikonduktor p terbentuk karena adanya substitusi material yang memiliki elektron valensi lebih sedikit dengan material yang digantikan. Substitusi dilakukan melalui empat lapisan luar elektron. Bila kedua jenis material tersebut bertemu satu dengan lainnya, maka atom silikon dari kedua jenis atom ini tidak bisa berbagi elektron sehingga arus listrik dapat mengalir dengan mudah dimana lowongan ini disebut *hole*. Tipe semikonduktor tersebut adalah positif karena jumlah elektron yang lebih sedikit sehingga muatan listrik bersifat positif [51].

Sedangkan semikonduktor tipe n dibuat dengan substitusi material yang memiliki elektron valensi lebih banyak dibanding material yang digantikan. Elektron bebas yang tersisa digunakan untuk berikatan dengan silikon. Satu elektron tetap bertahan sebagai

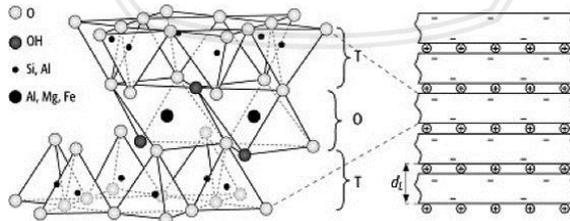
kelebihan di dalam oktet, sehingga daya hantar elektron tersebut bisa bergerak bebas melalui elektron yang tertinggal. Semikonduktor tersebut disebut tipe negatif karena arus listriknya diasumsikan adalah negatif. Gambar 2.3 merupakan ilustrasi jenis semikonduktor. [51].



Gambar 2.3: Semikonduktor tipe p dan n [51]

2.4 Bentonit

Silikat yang banyak digunakan sebagai pengemban adalah bentonit. Bentonit merupakan lempung yang memiliki kandungan utama mineral monmorilonit. Mineral monmorilonit dalam bentonit sebesar 70-80 %. Komponen lain yang terkandung berupa mineral kaolinit, illit, kuarsa, kristobalit, plagioklas, dan beberapa mineral lain [20]. Bentonit memiliki rumus kimia $(OH)_4Si_8Al_4O_{20} \cdot xH_2O$, termasuk golongan smektit. Struktur monmorilonit terdiri dari dua lapisan oktahedra, tersusun atas alumina yang diapit oleh lapisan tetrahedral silika. Struktur bentonit dapat dilihat pada Gambar 2.4 [21].



Gambar 2.4: Struktur Bentonit [21]

Bentonit dibedakan berdasarkan sifatnya yaitu Na-bentonit dan Ca-bentonit. Na-bentonit berwarna putih atau krem dalam keadaan

kering, sedangkan pada keadaan basah dan terkena sinar matahari bewarna mengkilap. Na-bentonit memiliki kandungan Na^+ yang besar ada antar lapisnya, bersifat mengembang hingga delapan kali dan akan tersuspensi bila didispersikan ke dalam air. Suspensi Na-bentonit memiliki pH 8,5-9,8. Pada Ca-bentonit, kandungan Ca^{2+} dan Mg^{2+} relatif lebih banyak bila dibandingkan dengan kandungan Na^+ . Sifat Ca-bentonit sedikit menyerap air dan jika didispersikan ke dalam air tidak terbentuk suspensi, namun mempunyai sifat menghisap yang baik secara alami setelah pengaktifan. Suspensi Ca-bentonit mempunyai pH 4-7. Bentonit jenis ini bewarna abu-abu, biru, kuning, merah, dan coklat. Komposisi senyawa kimia bentonit secara umum terdapat pada Tabel 2.3 [21].

Tabel 2.3: Komposisi Kimia Bentonit [22]

Komposisi kimia	Na-bentonit (%)	Ca-bentonit (%)
SiO_2	61,3-61,4	62,12
Al_2O_3	19,8	17,33
Fe_2O_3	3,9	5,3
CaO	0,6	3,68

Bentonit dapat digunakan sebagai penyangga katalis, sedangkan bentonit yang telah dimodifikasi dapat digunakan sebagai katalis. Penyerapan ion atau molekul pada permukaan adsorben disebut adsorpsi. Bentonit merupakan salah satu adsorbat yang dapat digunakan sebagai bahan adsorpsi karena memiliki kation-kation yang dapat ditukarkan. Adanya kation yang dapat dipertukarkan memungkinkan bentonit untuk memisahkan logam berat dari air atau senyawa organik kationik melalui mekanisme pertukaran ion. Namun kemampuan adsorpsi bentonit terbatas sehingga perlu diaktifkan dengan asam kuat untuk menghasilkan bentonit dengan kemampuan adsorpsi yang lebih tinggi [23]. Hasil penelitian menunjukkan adanya kation organik akan meningkatkan kinerja bentonit sebagai adsorben senyawa-senyawa organik [21].

Peningkatan adsorpsi bentonit dapat ditingkatkan dengan proses aktivasi secara kimia dengan menggunakan asam dan fisika dengan pemanasan di *furnace* [24]. Pemanasan pada suhu 100-200 °C menyebabkan bentonit kehilangan molekul air yang mengisi ruang antar lapis. Pemanasan diatas suhu 500-700 °C menyebabkan proses

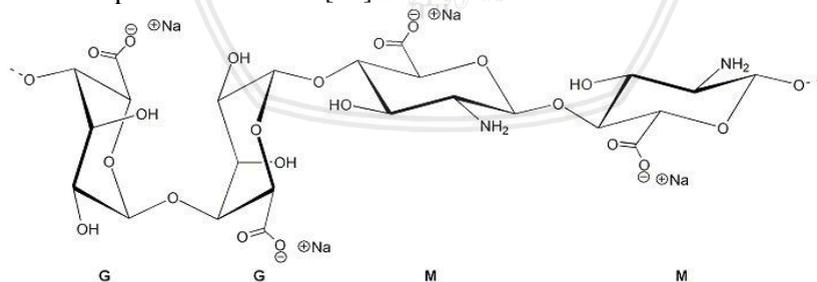
pengeluaran molekul air dari rangkaian kristal sehingga dua gugus – OH yang berdekatan saling melepaskan satu molekul air.

2.5 Alginat

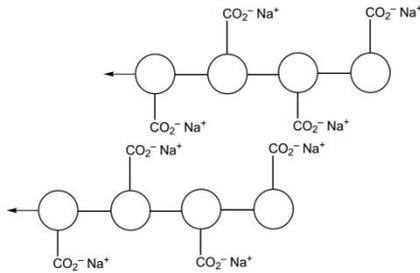
Natrium alginat berasal dari asam alginat, merupakan garam natrium [25]. Garam tersebut dapat diperoleh dari ganggang cokelat, merupakan polimer linier yang terdiri dari asam 1,4- β -D-manuronat dan residue asam 1,4- α -L-guluronat [26]. Rumus molekul natrium alginat dapat ditulis $(C_6H_7O_6Na)_n$ dengan berat molekul 198,11 g/mol dengan struktur seperti pada Gambar 2.5. pH natrium alginat 7,2 dalam 1 % larutan air dengan titik lebur lebih dari 300 °C. Natrium alginat memiliki viskositas beragam bergantung pada konsentrasi, temperatur, pH, serta ada tidaknya ion logam [25].

Garam natrium jenis ini berupa padatan berupa serbuk dengan warna putih kekuningan hingga coklat, tidak memiliki bau ataupun rasa. Natrium alginat membentuk koloid kental dalam air yang stabil pada pH 4 hingga 10, sedangkan pada pH dibawah 3 akan mengendap [49]. Natrium alginat bersifat sebagai pembentuk gel dan pengental, selain itu juga bermanfaat sebagai pengisi, pengikat, dan penghancur [25]. Manfaat lain dari natrium alginat antara lain mudah dalam penggunaan, tidak membutuhkan perlengkapan khusus saat pengadukan, tidak bersifat toksik, serta ekonomis [26].

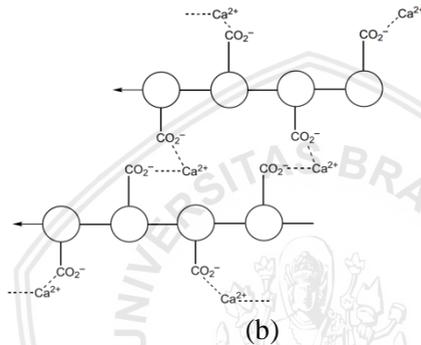
Natrium alginat salah satu bentuk garam yang mudah larut dalam air dan ketika membentuk gel tidak larut dalam air karena berinteraksi dengan kation divalen salah satunya Ca^{2+} dengan interaksi pada Gambar 2.6 [50].



Gambar 2.5: Struktur Na-alginat [52]



(a)



(b)

Gambar 2.6: (a) Polimer Natrium Alginat (b) Polimer Natrium Alginat dengan CaCl_2 [50]

Reaksi natrium alginat dengan kation Ca^{2+} membentuk kalsium alginat yang membentuk sifat baru. Hasil reaksi membentuk ikatan cross linking dengan jaringan 3 dimensi [53,54]. Sifat fisik dan kimia dari natrium alginat dan kalsium alginat seperti pada Tabel 2.4

Sifat mekanik dari natrium alginat telah di uji coba pada material lain dengan mengkombinasi keduanya. Beberapa penelitian telah dilakukan menggunakan natrium alginat, diantaranya kombinasi natrium alginat dengan polietilen oksida untuk mengurangi fosfor dari limbah cair [27]. Lumpur alum dikombinasi dengan alginat untuk mengurangi kandungan fosfat didalamnya [28]. Lebih dari 90 % kandungan fosfat dan lebih dari 50 % ion amonium telah direduksi selama proses pengolahan air limbah menggunakan 10 % (w/v) granul kalsium alginat termodifikasi [29].

Tabel 2.4: Sifat fisik dan kimia Na-alginat dan Ca-alginat [55,56]

Sifat	Na-alginat	Ca-alginat
Wujud	Padat	Padat
Warna	Putih gading	Putih hingga kuning kecoklatan
Bau	Tidak berbau	Tidak berbau
Kelarutan	Larut dalam air dingin dan panas	Tidak larut dalam air
pH	4,0 – 10,0	6,0 – 9,5
Stabilitas	Temperatur normal	Temperatur dan tekanan normal
Rumus kimia	$(C_6H_7O_6Na)_n$	$(C_{12}H_{14}CaO_{12})_n$

2.6 Granul

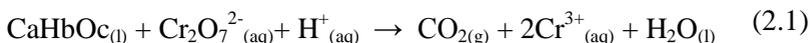
Granul adalah sediaan multiunit berbentuk *agglomerate* dari partikel kecil serbuk. Granul merupakan hasil dari proses granulasi yang bertujuan untuk meningkatkan aliran serbuk dengan jalan membentuknya menjadi bulatan atau agregat dalam bentuk yang beraturan. Granulasi dapat dilakukan dengan metode basah dan metode kering [30].

Pada metode basah, granul dibentuk dengan cara mengikat serbuk dengan perekat sebagai pengganti pengikat. Metode tersebut membutuhkan larutan atau suspensi yang mengandung pengikat untuk ditambahkan pada campuran serbuk. Penambahan pelarut secara tidak berlebihan karena akan terbentuk bulatan lembab. Proses pengeringan untuk mengurangi kelembapan dilakukan hingga tingkat optimum. Karakteristik granul yang lebih stabil terhadap kelembapan udara lebih menguntungkan dibanding serbuk yang luas permukaannya lebih kecil [31].

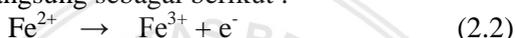
2.7 Chemical Oxygen Demand (COD)

Chemical Oxygen Demand (COD) atau merupakan jumlah oksigen ($mg\ O_2$) yang dibutuhkan untuk mengoksidasi zat-zat organik yang terdapat dalam 1 L sampel air, dengan pengoksidasi $K_2Cr_2O_7$ yang digunakan sebagai sumber oksigen (*oxidizing agent*). Metode pengukuran COD dapat dilakukan berdasarkan proses fotokatalitik dengan efisiensi kerja yang rendah [33] dibandingkan dengan prinsip elektrokimia [34].

Zat organik melalui tes COD, sebagian besar dioksidasi oleh larutan $K_2Cr_2O_7$ dalam keadaan asam yang mendidih :



Selama reaksi yang berlangsung ± 2 jam ini, uap direfluks dengan alat kondensor, agar zat organik yang bersifat volatil (mudah menguap) tidak lenyap keluar. Merkuri sulfat ($HgSO_4$) ditambahkan untuk mempercepat reaksi dan membentuk $Hg(II)$ klorida untuk mengurangi ion Cl^- sebagai pengganggu. Untuk memastikan bahwa hampir semua zat organik habis teroksidasi maka zat pengoksidasi $K_2Cr_2O_7$ masih harus tersisa sesudah direfluks. $K_2Cr_2O_7$ yang tersisa di dalam larutan tersebut digunakan untuk menentukan berapa oksigen yang telah terpakai. Sisa $K_2Cr_2O_7$ tersebut ditentukan melalui titrasi dengan besi(II) ammonium sulfat (FAS), dengan reaksi yang berlangsung sebagai berikut :

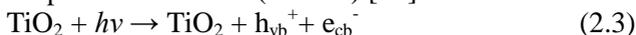


Indikator ferroin yang digunakan untuk menentukan titik akhir titrasi yaitu disaat warna hijau kebiruan larutan berubah menjadi coklat kemerahan. Indikator tersebut bekerja pada pH 4-7. Sisa $K_2Cr_2O_7$ dalam larutan blanko adalah $K_2Cr_2O_7$ awal, karena diharapkan blanko tidak mengandung zat organik yang dapat dioksidasi oleh $K_2Cr_2O_7$.

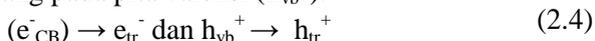
2.8 Proses Fotodegradasi menggunakan Fotokatalis

Fotodegradasi adalah proses penguraian senyawa organik menggunakan cahaya yang membutuhkan suatu fotokatalis berupa bahan semikonduktor. Proses fotodegradasi tersebut didasarkan pada prinsip fotokimia yang melibatkan katalis dan cahaya. Fotokatalis granul TiO_2 -N-bentonit/alginat mengandung oksida titan yang merupakan suatu bahan semikonduktor [32].

Berikut mekanisme proses fotokatalitik semikonduktor TiO_2 ditunjukkan pada persamaan reaksi (2.3-2.7) [32]:



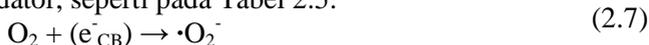
TiO_2 yang dikenai cahaya UV dengan energi $h\nu$ mengakibatkan terjadi eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi, dan meninggalkan lubang pada pita valensi (h_{vb}^+).



Sebagian elektron yang berada pada pita konduksi (e^-_{CB}) dan lubang pada pita valensi terjebak pada permukaan semikonduktor.



Lubang yang terdapat pada permukaan semikonduktor (h^+_{tr}) mengoksidasi air atau ion OH^- membentuk radikal hidroksil yang selanjutnya berperan sebagai agen detoksikasi. Terdapat beberapa jenis senyawa radikal lain yang memiliki beda potensial berbeda saat menjadi oksidator, seperti pada Tabel 2.5.

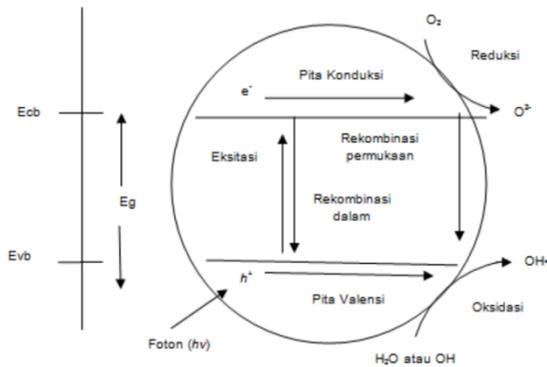


Elektron yang berada pada permukaan semikonduktor (e^-_{tr}) menangkap oksigen dan membentuk ion superoksida (O_2^-) yang dapat menguraikan senyawa polutan

Tabel 2.5: Senyawa Radikal dengan Nilai Potensial [57]

Jenis Senyawa Radikal	Potensial (V)
Flourin (F)	2,87
Hidroksil (OH)	2,86
Atom Oksigen (O)	2,42
Molekul Ozon (O ₃)	2,07
Hidrogen Peroksida	1,78
Klorin (Cl)	1,36
Klorin Dioksida (ClO ₂)	1,27
Molekul Oksigen (O ₂)	1,23

Pada Gambar 2.7 menjelaskan bila suatu semikonduktor dikenai cahaya (foton) sebesar $h\nu$ dengan h adalah konstanta Planck ($6,63 \times 10^{-34}$ Js) dan ν adalah frekuensi, maka (e^-) pada pita valensi akan mengabsorpsi energi foton tersebut dan pindah ke tingkat energi yang lebih tinggi yaitu pita konduksi, akibatnya akan meninggalkan lubang positif atau h^+ pada pita valensi. Sebagian besar elektron dan lubang berkombinasi kembali di dalam daerah semikonduktor dengan mengisi kalor, sedangkan sebagian lagi bertahan pada permukaan semikonduktor [32].



Gambar 2.7: Proses eksitasi dan de-eksitasi pada TiO_2 [32]

Pada penelitian yang telah dilakukan, fotoreduksi CO_2 dari KHCO_3 menggunakan katalis TiO_2 menghasilkan metana (CH_4), methanol (CH_3OH), dan karbon monoksida (CO) [51]. Penambahan doping logam berpengaruh pada senyawa karbon yang dihasilkan, seperti doping logam perak (Ag) akan menghasilkan metana, logam platina (Pt) menghasilkan etanol, dan doping Mn serta Cu menghasilkan methanol [51].

Adanya dopan yang ditambahkan akan memerangkap elektron lebih baik, sehingga rekombinasi elektron-hole dapat diperkecil selama penyinaran berlangsung. Hole dapat berdifusi ke permukaan semikonduktor dimana permukaan tersebut terjadi oksidasi senyawa yang akan didegradasi [63]

Adsorpsi foton pada permukaan fotokatalis akan menghasilkan elektron dan hole. Hole tersebut akan diisi oleh air sehingga menghasilkan ion hidrogen (H^+) dan oksigen. Selain itu menghasilkan elektron yang digunakan untuk reduksi H^+ membentuk $\cdot\text{H}$. Saat yang bersamaan akan terjadi adsorpsi CO_2 dan terjadi interaksi antara $\cdot\text{H}$ dan H^+ pada permukaan ion logam sehingga menghasilkan senyawa karbon.

2.9 Karakterisasi Granul Fotokatalis TiO_2 -N-Bentonit/Alginat

2.9.1 Spektrofotometer Infra Merah (FT-IR)

Spektrofotometer Infra Merah adalah alat yang digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi senyawa kimia. Spektra infra merah dari suatu senyawa dapat memberikan gambaran struktur molekul

senyawa tersebut. Prinsip kerja FT-IR adanya interaksi antara energi dari sinar infra merah dan molekul senyawa sehingga menyebabkan molekul mengalami vibrasi. Vibrasi yang dihasilkan oleh atom dan molekul tersebut berbeda satu sama lain sesuai pada gugus fungsi dan ikatan yang terjadi [38]

2.9.2 Spektrofotometer UV-Vis *Diffuse Reflectance Spectroscopy* (DRS)

Spektrofotometer UV-Vis DRS adalah alat yang digunakan untuk mengetahui karakteristik elektronik suatu material. TiO₂ sebagai material semikonduktor dapat dikarakterisasi dengan UV-Vis DRS. Karakterisasi menggunakan alat ini didasarkan pada pengukuran panjang gelombang, intensitas absorpsi, dan transmisi maupun pantulan sinar ultraviolet tampak oleh sampel. Spektrum yang dihasilkan oleh sampel semikonduktor memberikan korelasi antara absorpsi fundamental dan energi foton yang dibutuhkan untuk mengeksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi [35].

Analisa menggunakan UV-Vis DRS dilakukan pada panjang gelombang antara 200-800 nm yang menghasilkan pembacaan absorbansi dan panjang gelombang. Berdasarkan data yang diperoleh, maka dapat diketahui energi *band gap* melalui Persamaan 2.9 [36]:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty}) \cdot 2}{2R_{\infty}} = F(R_{\infty}) \quad (2.9)$$

Keterangan:

F(R_∞) = faktor Kubelka-Munk

K = koefisien absorpsi

S = Koefisien *scattering*

R = nilai reflektan yang diukur

Berdasarkan Persamaan 2.9 panjang gelombang *band gap* diperoleh dengan meramalkan antara nilai K/S dengan panjang gelombang tepi puncak dalam absorbansi terhadap garis nol, kemudian dimasukkan dalam Persamaan 2.10 untuk mengetahui energi *band gap* yang terukur [36]:

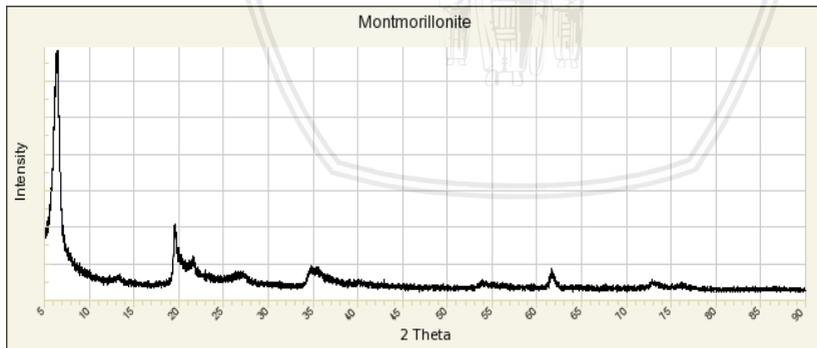
$$E = h \frac{c}{\lambda} \quad (2.10)$$

Dimana E adalah E_g dalam satuan kJ, h adalah tetapan Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ Js), c adalah kecepatan cahaya (3×10^8 m/s), dan λ adalah panjang gelombang tepi dalam satuan nm. Nilai E_g yang diperoleh dalam satuan kJ dikonversi ke dalam satuan eV.

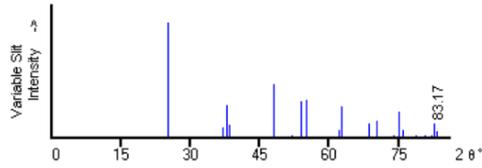
2.9.3 X-Ray Diffraction (XRD)

Sinar-X adalah gelombang elektromagnetik yang memiliki energi antara 200 eV-1 MeV dengan panjang gelombang 0,05-0,25 nm (0,5-2,5 Å) yang mendekati jarak antar atom kristal. Penemuan sinar-X oleh Wilhelm Roentgen pada tahun 1895 menyediakan suatu alat yang sangat baik untuk menentukan struktur kristal. XRD merupakan alat yang digunakan untuk mengkarakterisasi struktur kristal dan ukuran kristal dari suatu bahan padat. Semua bahan yang mengandung kristal tertentu ketika dianalisis menggunakan XRD akan memunculkan puncak-puncak yang spesifik. Sedangkan kelemahan alat ini adalah tidak dapat mengkarakterisasi bahan yang bersifat amorf [37].

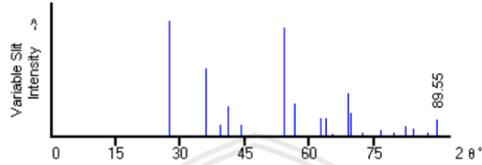
Difraktogram montmorilonit pada Gambar 2.8 menunjukkan adanya intensitas tinggi pada posisi 2θ kurang dari 10, hal tersebut menunjukkan adanya mineral montmorilonit pada bentonit. Selain itu difraktogram menunjukkan adanya amorf pada intensitas rendah. Pada Gambar 2.9 terdapat beberapa puncak yang menunjukkan ciri khas fase anatase dan rutil.



Gambar 2.8: Difraktogram montmorilonit [58]



(a)



(b)

Gambar 2.9: Difraktogram TiO_2 (a) Anatase (b) Rutil [58]

2.10 Hipotesis

Hipotesis dari penelitian ini diantaranya:

1. Penggunaan fotokatalis granul TiO_2 -N-bentonit/alginat diharapkan mampu mendegradasi zat organik limbah cair tempe dibawah sinar ultraviolet.
2. Konsentrasi TiO_2 -N akan memengaruhi proses fotokatalis TiO_2 -N-bentonit/alginat. Jumlah fotokatalis granul TiO_2 -N-bentonit/alginat, lama penyinaran, dan pH memengaruhi proses degradasi limbah cair tempe.

BAB III METODE PENELITIAN

3.1 Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian dan perancangan alat dilakukan di Laboratorium Kimia Anorganik Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Brawijaya Malang selama tiga bulan mulai September sampai Desember 2017.

3.2 Alat dan Bahan Penelitian

3.2.1 Alat-Alat Penelitian

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain peralatan gelas, cawan porselen, mortar dan penggerus porselin, ayakan berukuran 200 mesh, kertas saring, desikator, neraca analitik *Ohaus*, *magnetic stirrer*, *motor rotary* model *Thermo Scientific*, oven *Fischer Scientific Isotemp 655F*, tanur *RHF 1500/Carbolite*, Sonikator 2210 (47 kHz), *Syringe Pump* BYZ-810T, pH universal, pH meter, 2 buah lampu UV merk *sankyo 352 nm* dan instrumentasi UV *Visible Genesys 10S*, FT-IR merk *Shimadzu Ir-Prestige 21*, *X-Ray Diffraction*, dan Spektrofotometer UV-Vis *Diffuse Reflectance Spectroscopy*.

3.2.2 Bahan-Bahan Penelitian

Bahan utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah Na-bentonit, sedangkan bahan kimia yang digunakan yaitu TiO_2 (f.g), H_2SO_4 pekat (98 %, bj = 98 g/mL), urea (f.g), alginat *Ocean fresh* (f.g), etanol 96 %, CaCl_2 , HgSO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, FAS, dan akuades.

3.3 Tahapan Penelitian

Penelitian ini dilakukan dalam beberapa tahap meliputi:

1. Preparasi limbah cair tempe.
2. Preparasi bentonit dengan aktivasi asam.
3. Pengembanan $\text{TiO}_2\text{-N}$ pada bentonit hasil preparasi.
4. Sintesis fotokatalis granul $\text{TiO}_2\text{-N}$ -bentonit/alginat.
5. Karakterisasi $\text{TiO}_2\text{-N}$ -bentonit-alginat.
6. Uji fotodegradasi limbah cair tempe.
 - a. Pengaruh konsentrasi $\text{TiO}_2\text{-N}$ pada pengembanan terhadap degradasi limbah cair tempe.

- b. Pengaruh rasio limbah dan fotokatalis terhadap degradasi limbah cair tempe.
 - c. Pengaruh lama penyinaran terhadap degradasi limbah cair tempe.
 - d. Pengaruh pH limbah cair tempe terhadap degradasi limbah cair tempe.
7. Penentuan nilai COD limbah cair tempe.
 8. Analisa data.

3.4 Prosedur Kerja Penelitian

3.4.1 Preparasi Limbah Cair Tempe

Limbah cair tempe yang digunakan sebagai sampel adalah limbah rebusan kedelai yang diambil sebelum dibuang ke perairan. Setiap pengukuran nilai COD limbah menggunakan limbah baru yang diambil dari *home industry* di daerah Sawojajar. Limbah rebusan berwarna kuning keruh. pH limbah adalah 4 yang diukur dengan pH universal. Sebelum limbah digunakan, disaring menggunakan kertas saring untuk memisahkan filtrat dan endapan. Filtrat diperoleh berupa cairan berwarna coklat muda yang selanjutnya digunakan untuk pengukuran nilai COD.

3.4.2 Preparasi Bentonit Alam dengan Aktivasi Asam

Bentonit digerus dengan mortar porselin dan diayak dengan ayakan ukuran 200 *mesh*. Padatan bentonit yang lolos pada ayakan 200 *mesh* inilah yang digunakan untuk penelitian selanjutnya. Bentonit hasil preparasi ditimbang sebanyak 50 g, direndam dengan 500 mL H_2SO_4 0,8 M dalam gelas kimia 1000 mL dan ditutup menggunakan aluminium foil, kemudian dikocok dengan kecepatan 9 rpm selama 3 jam. Sampel hasil perendaman dicuci dengan akuades hingga bebas SO_4^{2-} . Hal ini dapat diketahui dengan pH universal yang menunjukkan pH sesuai dengan akuades. Sampel dikeringkan dalam oven dengan temperatur 110 °C selama 2 jam dan didesikator kemudian dikalsinasi 5 jam dengan temperatur 500 °C hingga diperoleh massa konstan.

3.4.3 Preparasi Fotokatalis TiO_2 -N

Pembuatan TiO_2 -N dibuat dengan perbandingan mol (20:3) dengan cara mencampurkan 2,4 g TiO_2 , 0,27 g urea dan 5 mL

akuademineralisasi dalam erlenmeyer, kemudian dilakukan sonikasi selama 30 menit dan dipanaskan diatas pemanas *hot plate* hingga akuademineralisasi menguap. Selanjutnya suspensi dipindahkan di dalam oven pada suhu 110 °C dan dikalsinasi pada temperatur 300 °C selama 2 jam.

3.4.4 Pengembangan TiO₂-N pada Bentonit

Pembuatan TiO₂-N yang diimpregnasi pada bentonit dilakukan dengan cara mencampurkan TiO₂-N dengan variasi 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 (g/g bentonit) teraktivasi ditambah 10 mL etanol 96 % dalam gelas beker 50 mL, kemudian diaduk dengan *magnetic stirrer* selama 5 jam. TiO₂-N-bentonit yang terbentuk dikeringkan dalam oven pada temperatur 120 °C selama 5 jam. Setelah kering TiO₂-N-bentonit dikalsinasi pada temperatur 500 °C selama 5 jam.

3.4.5 Sintesis Granul TiO₂-N-Bentonit/Alginat

Fotokatalis TiO₂-N-bentonit diimpregnasi dengan gel natrium alginat untuk mempersiapkan adsorben berbentuk granul dalam larutan kalsium klorida. Natrium alginat sebanyak 5 g dilarutkan dalam 200 mL akuades, diaduk menggunakan *magnetic stirrer* dengan dipanaskan pada suhu 40 °C agar terbentuk fasa gel. TiO₂-N-bentonit sebanyak 20 g dihaluskan menggunakan mortar lalu dicampurkan ke dalam gel alginat. Suspensi diinjeksi kedalam larutan kalsium klorida 3 % dengan *syringe* 50 mL/jam. Kompleks granul TiO₂-N-bentonit/alginat terbentuk, selanjutnya dipisahkan dan dikeringkan pada suhu 70±2 °C selama 3 jam.

3.4.5.1 Uji Aktivitas Berbagai Jenis Fotokatalis

Tiga buah gelas kaca diisi 25 mL limbah cair industri tempe dan 0,15 g fotokatalis dengan tiga perlakuan. Limbah cair industri tempe dan granul TiO₂-N-bentonit/alginat, limbah cair industri tempe dan serbuk TiO₂-N-bentonit, serta limbah cair industri tempe saja. Disinari dengan sinar ultraviolet selama 5 jam. Pengukuran nilai COD dilakukan terhadap limbah cair industri tempe sebelum degradasi dan setelah degradasi, dilakukan duplo.

3.4.5.2 Pengaruh Konsentrasi TiO₂-N Pada Fotokatalis TiO₂-N-Bentonit/Alginat

Sebanyak 25 mL limbah cair industri tempe disiapkan dalam 4 gelas kaca. Masing-masing ditambahkan fotokatalis yang TiO₂-N dengan variasi konsentrasi 0,3; 0,4; 0,5; dan 0,6 (g/g bentonit). Kemudian disinari dengan sinar ultraviolet selama 5 jam. Pengukuran nilai COD dilakukan terhadap limbah cair industri tempe sebelum degradasi dan setelah degradasi, dilakukan duplo.

3.4.5.3 Pengaruh Rasio Fotokatalis TiO₂-N-Bentonit/Alginat dan Limbah Cair Industri Tempe Terhadap Degradasi Nilai COD Limbah Cair Industri Tempe

Konsentrasi TiO₂-N pada fotokatalis TiO₂-N-bentonit/alginat (g/g bentonit) yang memberikan penurunan nilai COD terbesar digunakan untuk mendegradasi limbah cair industri tempe dengan variasi massa. Disiapkan empat gelas kaca diisi limbah cair industri tempe dan fotokatalis sesuai variasi rasio. Rasio massa fotokatalis dengan volume limbah cair industri tempe yakni 4:1 (100 mg fotokatalis:25 mL limbah tempe); 2:1 (100 mg fotokatalis:50 mL limbah tempe); 3:1 (150 mg fotokatalis:50 mL limbah tempe); dan 6:1 (150 mg fotokatalis:25 mL limbah tempe). Disinari dengan sinar ultraviolet selama 5 jam. Hasil dari degradasi pengaruh rasio kemudian diukur nilai COD, dilakukan secara duplo.

3.4.5.4 Pengaruh Lama Penyinaran pada Degradasi Nilai COD Limbah Cair Industri Tempe

Rasio fotokatalis dan limbah cair industri tempe yang memberikan penurunan nilai COD terbesar digunakan untuk mendegradasi limbah cair industri tempe dengan lama waktu penyinaran berbeda. Empat buah gelas kaca 50 mL masing-masing diisi dengan 25 mL limbah cair industri tempe. Ke dalam gelas beker tersebut ditambahkan 0,15 g TiO₂-N-bentonit/alginat, lalu dilakukan penyinaran menggunakan sinar ultraviolet selama jam ke-1, 3, 5 dan 7. Pengukuran nilai COD dilakukan terhadap limbah cair industri tempe sebelum degradasi dan setelah degradasi, dilakukan secara duplo.

3.4.5.5 Pengaruh pH terhadap Fotokatalis TiO₂-N-Bentonit/Alginat pada Degradasi Limbah Cair Industri Tempe

Empat buah gelas kaca 50 mL masing-masing diisi dengan limbah cair industri tempe yang telah diatur pH nya menjadi pH 4, 6, 8, dan 10. Ditambahkan TiO₂-N-bentonit/alginate kedalam gelas kimia. Digunakan konsentrasi TiO₂-N serta rasio limbah dan fotokatalis dari hasil pengukuran rasio yang terbaik. Dilakukan penyinaran menggunakan sinar ultraviolet dengan hasil pengukuran lama penyinaran terbaik. Pengukuran nilai COD dilakukan terhadap limbah cair industri tempe sebelum degradasi dan setelah degradasi, dilakukan secara duplo.

3.4.6 Uji COD

Limbah cair industri tempe hasil degradasi diencerkan 0,5 mL dalam 25 mL lalu dimasukkan ke dalam erlenmeyer dan ditambah HgSO₄ 0,5 g serta 5 mL H₂SO₄ pekat. Setelah dingin, larutan ditambah K₂Cr₂O₇ sebanyak 25 mL dan ditambahkan batu didih. Erlenmeyer yang berisi campuran larutan dirangkai dalam alat reflus dan air kondensor dialirkan. Kemudian larutan dalam erlenmeyer ditambahkan dengan H₂SO₄ pekat sebanyak 32,5 mL melalui kondensor dan dibilas dengan sedikit akuades. Larutan tersebut direflus selama 1 jam pada temperatur 265 °C. Larutan hasil reflus ditunggu hingga dingin dan dilanjutkan dengan menambahkan 5 tetes indikator Ferroin. Larutan tersebut lalu dititrasikan dengan larutan FAS dan dicatat volume titrasinya. Titrasi dan reflus dilakukan duplo. Uji COD dilakukan untuk hasil uji aktivitas limbah cair industri tempe yang diberi perlakuan konsentrasi TiO₂-N pada fotokatalis TiO₂-N-bentonit/alginate, variasi lama penyinaran, rasio massa fotokatalis TiO₂-N-bentonit/alginate dan volume limbah tempe, dan pH limbah cair industri tempe.

3.5 Analisa Data

3.5.1 Penentuan Nilai COD

Perhitungan COD yaitu [66]:

$$COD (mg/L) = \frac{(b-a) \times N \times 8 \times 1000}{s} \quad (3.1)$$

Keterangan:

- b = Volume FAS yang dibutuhkan untuk titrasi blanko (mL)
a = Volume FAS yang dibutuhkan untuk titrasi sampel (mL)
N = Normalitas FAS yang digunakan
S = Volume sampel yang digunakan (mL)
8 = ekivalen oksigen
1000 = 1000 mL/L

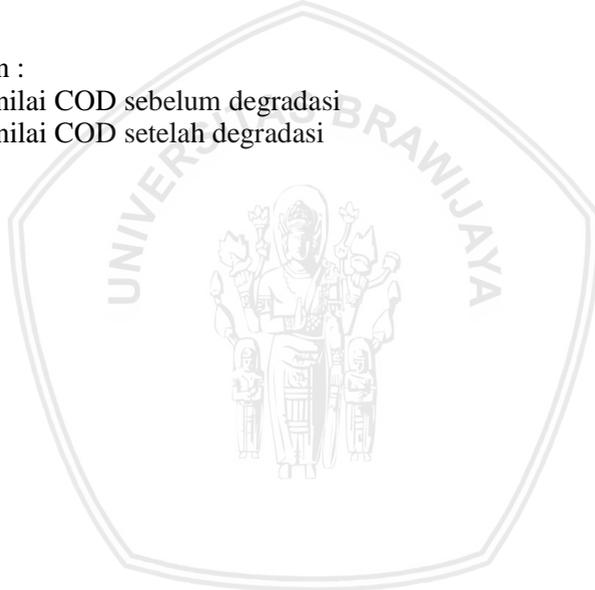
3.5.2 Penurunan Persentase Degradasi

$$\text{Degradasi (\%)} = \frac{C_{awal} - C_{akhir}}{C_{awal}} \times 100\% \quad (3.2)$$

Keterangan :

C_{awal} = nilai COD sebelum degradasi

C_{akhir} = nilai COD setelah degradasi



BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Preparasi Limbah Cair Tempe

Limbah cair tempe digunakan limbah rebusan kedelai yang diambil sebelum dibuang ke perairan. Digunakan limbah rebusan karena limbah tersebut memiliki volume yang lebih besar dan bau yang lebih menyengat dibanding limbah dari kegiatan produksi yang lain. Pengukuran nilai COD limbah selalu menggunakan limbah baru karena di khawatirkan senyawa organik yang berada di dalam limbah dapat berubah dan mengganggu hasil pengukuran. Limbah diambil dari *home industry* di daerah Sawojajar. Limbah rebusan bewarna kuning keruh dengan pH limbah adalah 4 yang diukur menggunakan pH universal. Sebelum limbah digunakan, disaring menggunakan kertas saring untuk memisahkan filtrat dan endapan. Endapan bewarna putih, sedangkan filtrat diperoleh berupa cairan bewarna coklat muda yang selanjutnya digunakan untuk pengukuran nilai COD.

4.2 Aktivasi Bentonit dan Sintesis Granul Fotokatalis TiO₂-N-Bentonit/Alginat

Preparasi bentonit sebelum diaktivasi dilakukan penghalusan dengan mortar porselin dan pengayakan pada bentonit 200 *mesh* sehingga diperoleh bentonit dengan ukuran partikel yang seragam yaitu ≥ 200 *mesh* serta luas permukaan yang lebih besar. Bentonit hasil ayakan sebanyak 50 g diaktivasi menggunakan H₂SO₄ 0,8 M 500 mL dalam gelas kimia 1000 mL yang kemudian *distirrer* untuk menghilangkan material pengotor bentonit yang larut dalam akuades seperti logam alkali karena sama-sama bersifat polar. Pengadukan menggunakan *stirrer* bertujuan untuk meratakan dan mempercepat proses pelarutan pengotor yang bersifat polar dan membuka pori-pori bentonit. Bentonit hasil aktivasi dicuci menggunakan akuades hingga pH sesuai dengan pH akuades. Bentonit teraktivasi yang memiliki pH \pm 5, dioven pada temperatur 110 °C dan didesikator untuk menghilangkan kandungan air dan sisa uap air dalam material bentonit.

Aktivasi bentonit dengan asam bertujuan untuk menghilangkan mineral dan pengotor yang masih terkandung dalam bentonit seperti

Na, Mg, Fe, dan Ca. Proses aktivasi dengan asam melalui dekationisasi antara ion H^+ dengan ion-ion K^+ , Na^+ , dan Ca^{2+} yang menyebabkan bertambahnya luas permukaan bentonit dan meningkatkan daya serapan bentonit terhadap zat organik serta mengaktifkan sisi aktifnya [6]. Bentonit yang diaktivasi dengan H_2SO_4 daya adsorpsinya meningkat dibandingkan bentonit alam tanpa aktivasi [40]. Proses aktivasi dengan asam juga berfungsi untuk mengatur letak atom yang dipertukarkan dan adanya molekul air yang terperangkap di dalam pori-pori bentonit. Bentonit hasil aktivasi dicuci kembali dengan akuades untuk menghilangkan ion SO_4^{2-} yang tersisa dalam bentonit. Endapan bentonit yang diperoleh selanjutnya dioven pada temperatur $110\text{ }^\circ\text{C}$ dan didesikator. Proses kalsinasi berlangsung pada temperatur $500\text{ }^\circ\text{C}$ untuk mengaktifkan dan memperluas pori-pori bentonit.

Proses selanjutnya yaitu impregnasi TiO_2 -N dalam bentonit yang sebelumnya telah dilakukan preparasi TiO_2 -N dengan urea sebagai sumber N menggunakan 5 mL akuademineralisasi sehingga didapatkan TiO_2 yang terdopan N dengan cara sonikasi untuk mempercepat pelarutan yang dilanjutkan dengan proses kalsinasi selama 2 jam pada temperatur $300\text{ }^\circ\text{C}$ untuk memperkuat ikatan antara TiO_2 dan N. Penggunaan akuademineralisasi bertujuan agar TiO_2 -N bebas dari mineral pengotor. TiO_2 terdopan N bertujuan untuk menurunkan *band gap* TiO_2 .

TiO_2 -N yang diperoleh selanjutnya diimbaskan pada bentonit teraktivasi dengan menambahkan etanol 96 % untuk mempermudah proses impregnasi karena adanya proses *swelling* pada daerah *interlayer* dalam pelarut. *Distirrer* selama 5 jam dan dikalsinasi pada temperatur $500\text{ }^\circ\text{C}$ selama 5 jam untuk menghilangkan pengotor organik yang berupa etanol dan mendapatkan ukuran partikel TiO_2 yang lebih kecil. Pada suhu $500\text{ }^\circ\text{C}$ mencapai fasa anastase terbaik pada katalis [41]. Impregnasi TiO_2 -N dalam bentonit untuk memperoleh fotokatalis dengan kemampuan ganda yaitu adsorpsi dan katalis dalam proses fotodegradasi zat organik dalam limbah cair industri tempe. Impregnasi terjadi melalui proses penyisipan TiO_2 -N ke daerah antar lapis (*interlayer*) pada bentonit. Kalsinasi dilakukan dengan tujuan TiO_2 -N terikat kuat dalam bentonit dengan terjadinya penggabungan partikel-partikel fotokatalis [42].

repository.ub.ac.id

Fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}$ -bentonit yang terbentuk kemudian disintesis dengan alginat untuk membentuk granul agar mudah diaplikasikan. Alginat yang digunakan disuspensikan dengan akuades kemudian *distirrer* pada suhu $40\text{ }^\circ\text{C}$ sampai terbentuk gel alginat. Serbuk fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}$ -bentonit disuspensikan dengan gel alginat kemudian *distirrer* hingga tercampur sempurna [43,44]. Pembentukan granul dilakukan dengan cara menginjeksikan hasil suspensi ke dalam *syringe pump* kemudian diteteskan pada $\text{CaCl}_2\text{ }3\%$ (w/v) hingga terbentuk granul menggunakan *syringe pump*. Granul yang terbentuk kemudian dicuci dengan akuades agar terbebas dari ion pengotor kemudian dikeringkan dalam oven sehingga terbentuk fotokatalis granul $\text{TiO}_2\text{-N}$ -bentonit/alginat.

4.3 Karakterisasi

4.3.1 Karakterisasi menggunakan FT-IR

Spektrofotometer infra merah adalah alat yang digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi senyawa kimia. Spektra infra merah dari suatu senyawa dapat memberikan gambaran struktur molekul senyawa tersebut. TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-N}$, bentonit, serta fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}$ -bentonit/alginat yang terbentuk dikarakterisasi untuk mengetahui pengaruhnya terhadap fotokatalis. Selain itu untuk mengetahui keberhasilan doping N pada $\text{TiO}_2\text{-N}$ dan impregnasi $\text{TiO}_2\text{-N}$ pada bentonit. Hasil karakterisasi fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}$ -bentonit/alginat menggunakan spektrofotometer FT-IR ditunjukkan pada Gambar 4.2.

Berdasarkan hasil karakterisasi gugus fungsi pada Gambar 4.2 diperoleh spektra yang mewakili serapan dari gugus fungsi pada fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}$ -bentonit/alginat. Tabel 4.1 menunjukkan data serapan interpretasi FT-IR fotokatalis.

Pada Gambar 4.1 spektrum TiO_2 memiliki serapan pada bilangan gelombang $438,57\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi Ti-O, pada bilangan gelombang $704,73\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya gugus vibrasi tekuk Ti-O, dan pada bilangan gelombang $2515,77\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi Ti-O [59]. Sedangkan pada spektrum $\text{TiO}_2\text{-N}$ pada bilangan gelombang $432,79\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi Ti-O, pada bilangan gelombang $519,58\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya Ti-N, pada bilangan $698,95\text{ cm}^{-1}$ terdapat vibrasi ulur Ti-O. Pada bilangan

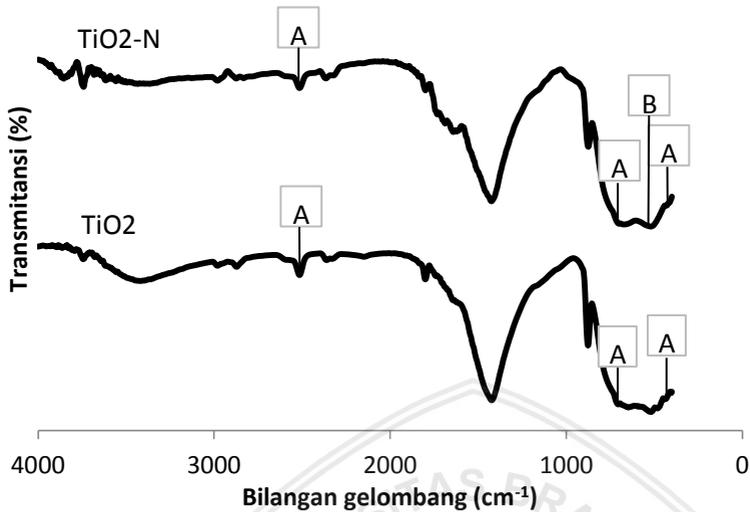
gelombang $2515,77 \text{ cm}^{-1}$ terdapat vibrasi Ti-O yang tidak mengalami perubahan seperti pada spektrum TiO_2 . Munculnya serapan Ti-N akibat penambahan dopan N pada TiO_2 .

Pada spektrum bentonit alam, terdapat serapan pada $3624,76 \text{ cm}^{-1}$ dan $3451,18 \text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya gugus fungsi O-H. Gugus O-H dengan vibrasi tekuk muncul dengan adanya serapan pada $1645,93 \text{ cm}^{-1}$. Pada serapan $1036,47 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi ulur dari Si-O-Si, sedangkan pada $914,96 \text{ cm}^{-1}$ dan $841,67 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi ulur dari O-Al-O. Sedangkan pada bentonit teraktivasi, terjadi penurunan intensitas pada bilangan gelombang $3642,12 \text{ cm}^{-1}$ dan $3453,11 \text{ cm}^{-1}$, juga pada $1645,93 \text{ cm}^{-1}$. Terdapat puncak yang mengalami kenaikan intensitas pada $1088,54 \text{ cm}^{-1}$ dan $1055,75 \text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya vibrasi ulur Si-O-Si. Hal tersebut dikarenakan berkurangnya pengotor berupa oksida bebas.

Pada spektrum TiO_2 -N-bentonit, terjadi serapan pada $3414,53 \text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya vibrasi ulur O-H. Serapan pada $1644,00 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi tekuk O-H. Sedangkan pada $1051,89 \text{ cm}^{-1}$ terdapat vibrasi ulur Si-O-Si, serapan $878,31 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi ulur Si-O-Si, serapan $623,73 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya ikatan Ti-N, dan $475,22 \text{ cm}^{-1}$ adanya vibrasi ulur Si-O.

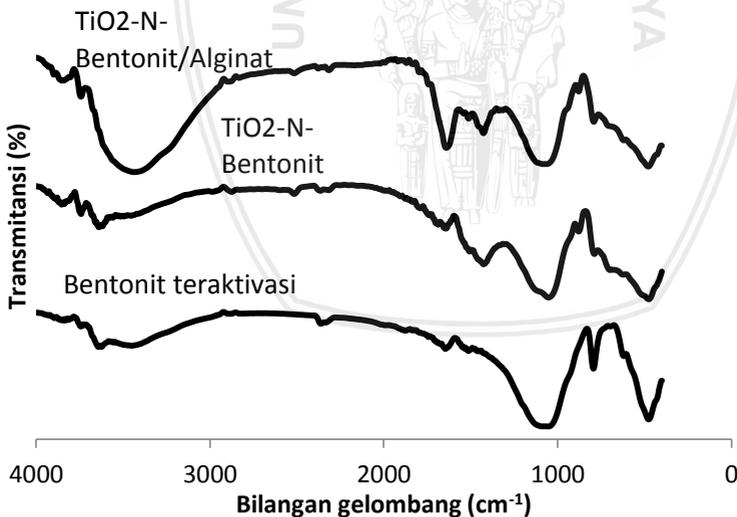
Pada Gambar 4.2 spektrum TiO_2 -N-bentonit/alginat, terjadi peningkatan intensitas serapan pada $3433,82 \text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan adanya vibrasi ulur O-H. Serapan pada $1640,14 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi tekuk O-H. Sedangkan pada serapan $878,31 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi ulur O-Al-O, pada $1082,75 \text{ cm}^{-1}$ terdapat vibrasi ulur Si-O-Si, $619,87 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya ikatan T-N, dan $477,15 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi Ti-O.

Berdasarkan perbandingan serapan pada gugus fungsi yang pada Tabel 4.1 dapat diketahui bahwa terjadi perubahan bilangan gelombang pada setiap perlakuan yang menunjukkan adanya interaksi. Perubahan intensitas serapan dan puncak-puncak yang muncul menunjukkan keberhasilan proses dopan N pada TiO_2 , impregnasi TiO_2 -N pada bentonit, dan penambahan alginat pada TiO_2 -N-bentonit.



Gambar 4.1: Spektrum TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-N}$

Keterangan : A : Serapan Ti-O B : Serapan Ti-N



Gambar 4.2: Spektrum Bentonit teraktivasi, $\text{TiO}_2\text{-N}$ -bentonit, dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ -bentonit/alginate

Tabel 4.1 Data Serapan FT-IR [59]

No	Bentonit (cm ⁻¹)	Bentonit teraktivasi (cm ⁻¹)	TiO ₂ (cm ⁻¹)	TiO ₂ -N (cm ⁻¹)	TiO ₂ -N-bentonit (cm ⁻¹)	TiO ₂ -N-bentonit/ alginat (cm ⁻¹)	Bilangan gelombang Referensi (cm ⁻¹)	Interpretasi
1	3624,76 3451,18	3642,12 3453,11	3431,89		3414,53	3433,82	3700-3200	Vibrasi ulur OH Serapan
2			2515,77	2515,77			2307,7	Ti-O
3	1645,93	1645,93			1644,00	1640,14		Vibrasi tekuk O-H
4	1036,47	1055,75			1051,89	1082,75	1000-1100	Vibrasi ulur Si-O-Si
5	914,96 841,67				878,31	878,31	985-800	Vibrasi ulur O-Al-O
6	795,38	793,45			787,67	791,52		Vibrasi simetris Si-O-Si
7			704,73	698,95			690,5	Vibrasi tekuk Ti-O
8				519,58	623,73	619,87	505,31-689,83	Vibrasi Ti-N
9	519,58							Vibrasi Si-O-Al
10	469,43	475,22			475,52	477,15		Vibrasi Si-O-Si
11			438,57	432,79				Vibrasi Ti-O

4.3.2 Karakterisasi menggunakan XRD

Karakterisasi fotokatalis dilakukan menggunakan spektrofotometer XRD untuk mengetahui kristalinitas fotokatalis. Selain itu, untuk mengetahui dopan N yang ditambahkan pada fotokatalis. Hasil karakterisasi dianalisa dengan dibandingkan pada hasil karakterisasi JCPDS (*Joint Committee of Powder Diffraction Standard*) untuk TiO₂ dan (*International Centre of Diffraction Data*) untuk bentonit. Karakterisasi dilakukan pada bentonit sebelum aktivasi, bentonit setelah aktivasi, TiO₂, TiO₂-N, dan TiO₂-N-Bentonit.

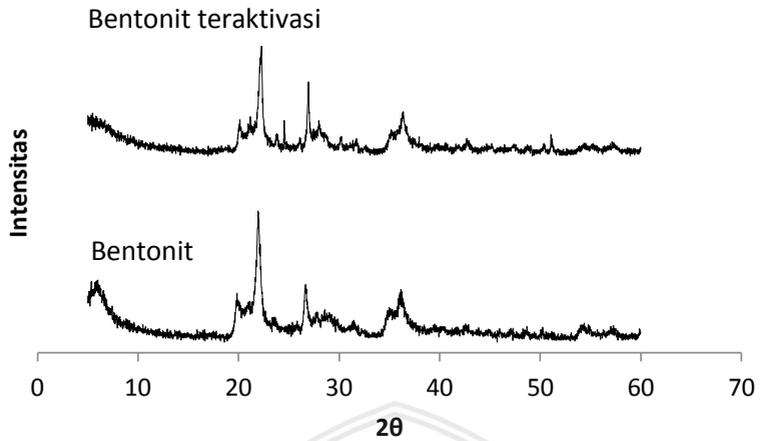
Bentonit sebelum aktivasi dan setelah aktivasi dikarakterisasi untuk mengetahui pengaruh proses aktivasi terhadap struktur kristal bentonit. Hasil karakterisasi yang ditunjukkan pada Gambar 4.3 menunjukkan bahwa tidak terjadi perubahan struktur kristal bentonit, namun terjadi perubahan pada beberapa puncak. Bentonit setelah aktivasi menunjukkan kenaikan intensitas pada beberapa puncak dibandingkan bentonit sebelum aktivasi. Hal tersebut disebabkan

proses aktivasi telah menghilangkan pengotor oksida bebas namun tidak mengubah struktur bentonit. Sehingga struktur kristal lebih dominan dan daya adsorpsi bentonit meningkat.

Karakterisasi TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ dilakukan untuk mengetahui fasa dominan pada TiO_2 yang digunakan dan pengaruh dopan N pada $\text{TiO}_2\text{-N}$. Difraktogram menunjukkan hasil yang berbeda untuk TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ pada ketinggian puncak dan letak, seperti pada Gambar 4.4. Berdasarkan perbandingan nilai 2θ sampel TiO_2 dengan JCPDS TiO_2 anastase pada Tabel 4.2, terdapat beberapa kemiripan sifat, sehingga kristal TiO_2 merupakan anastase. Beberapa puncak yang memiliki intensitas tinggi pada TiO_2 mengalami penurunan dan pergeseran nilai 2θ menjadi lebih besar pada $\text{TiO}_2\text{-N}$. Hal tersebut disebabkan adanya dopan N yang menggantikan posisi atom O pada ikatan TiO_2 .

$\text{TiO}_2\text{-N}$ diimpregnasikan pada bentonit yang telah teraktivasi, keberhasilan impregnasi dapat diketahui melalui karakterisasi XRD. Gambar 4.5 merupakan difraktogram $\text{TiO}_2\text{-N}$, bentonit setelah aktivasi, dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ -bentonit. Pada difraktogram $\text{TiO}_2\text{-N}$ -bentonit merupakan penggabungan pola difraksi $\text{TiO}_2\text{-N}$ dan bentonit. Beberapa puncak difraktogram $\text{TiO}_2\text{-N}$ dan bentonit mengalami perubahan pada difraktogram $\text{TiO}_2\text{-N}$ -bentonit yang menunjukkan adanya perubahan kisi akibat proses impregnasi. Pergeseran nilai 2θ dan perubahan puncak difraktogram terdapat pada Tabel 4.2.

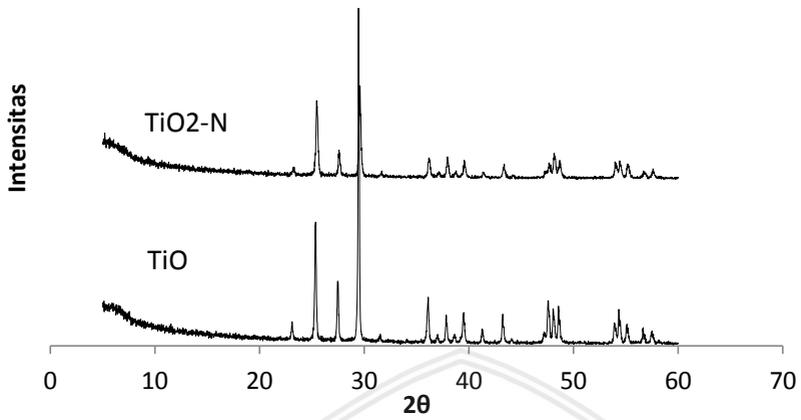
Berdasarkan hasil karakterisasi pada Gambar 4.3 hingga Gambar 4.5 diperoleh spektra yang mewakili puncak serapan dari struktur $\text{TiO}_2\text{-N}$ -bentonit. Tabel 4.3 menunjukkan serapan dari $\text{TiO}_2\text{-N}$, bentonit teraktivasi, dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ yang terimpregnasi pada bentonit. Proses impregnasi dapat dilihat dari spektra $\text{TiO}_2\text{-N}$ -bentonit. Terdapat beberapa intensitas pada $\text{TiO}_2\text{-N}$ ataupun bentonit yang mengalami perubahan, hal tersebut menunjukkan adanya perubahan struktur dari $\text{TiO}_2\text{-N}$ dan bentonit sebelum dimpregnasi dan setelah dimpregnasi menjadi fotokatalis. Tabel 4.2 menunjukkan fase TiO_2 yang digunakan pada fotokatalis adalah fase anastase. Hal tersebut didukung hasil pencocokan difraktogram menggunakan *software Match!* yang menunjukkan hasil pada TiO_2 fase anastase sebesar 9,2 % dan rutil 7,6 %.



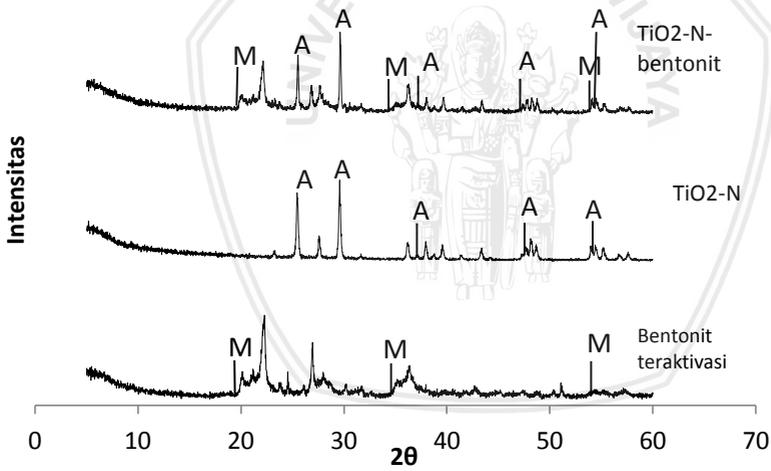
Gambar 4.3: Difraktogram bentonit

Tabel 4.2: Perbandingan nilai 2θ TiO_2 dengan JCPDS

JCPDS TiO_2 rutil No. 00-021-1276		Sampel TiO_2		JCPDS TiO_2 anatase No. 00-021-1272	
2θ	Int (%)	2θ	Int (%)	2θ	Int (%)
		25,3143	35,25	25,281	100
27,477	100	27,4991	17,86	-	-
-	-	29,4360	100	-	-
36,086	50	36,1064	13,26	-	-
-	-	36,9502	1,64	36,947	10
-	-	37,8186	7,36	37,801	20
-	-	38,5818	2,04	38,576	10
41,226	25	41,2607	3,46	-	-
-	-	48,050	10,42	48,050	35
-	-	53,9306	6,01	53,891	20
54,323	60	54,3252	10,43	-	-
-	-	55,0573	5,11	55,062	20
56,642	20	56,6369	4,21	-	-
-	-	-	-	62,690	14
69,010	20	-	-	-	-
-	-	-	-	75,032	10



Gambar 4.4: Difraktogram TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-N}$



Gambar 4.5: Difraktogram $\text{TiO}_2\text{-N-bentonit}$

Keterangan :

M : Montmorilonit A : Anatase

Tabel 4.3: Data difraktogram TiO₂-N-bentonit

TiO ₂ -N		Bentonit		TiO ₂ -N-Bentonit		Fasa
2θ	Int (%)	2θ	Int (%)	2θ	Int (%)	
-	-	19,9526	2,12	19,9967	15,96	Montmorilonit
25,4316	78,10	-	-	25,5434	70,11	Anastase
27,5839	23,33	-	-	27,6563	30,66	Anastase
29,5833	100	-	-	29,6202	100	Anastase
-	-	35,1445	15,34	35,0553	8,10	Montmorilonit
37,9470	18,84	-	-	37,9869	14,65	Anastase
48,1315	26,04	-	-	48,2130	15,03	Anastase
-	-	54,3421	4,27	54,5028	14,29	Montmorilonit
55,1444	15,76	-	-	55,2999	9,19	Anastase

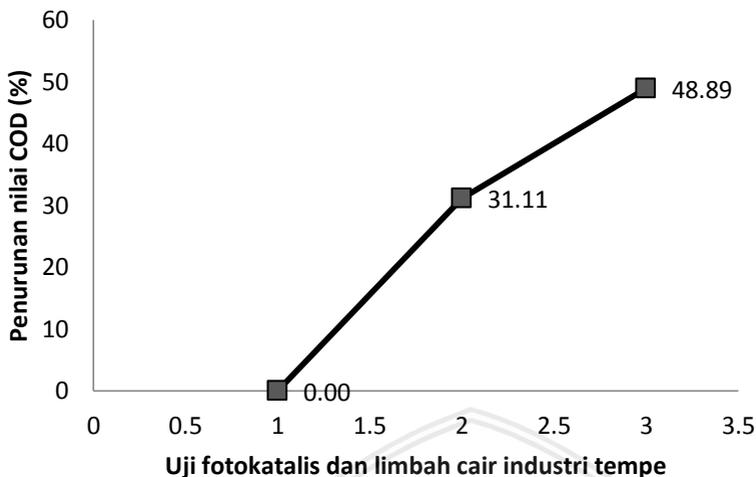
4.3.2 Karakterisasi menggunakan DRS

Karakterisasi menggunakan DRS bertujuan untuk mengetahui energi band gap dari TiO₂, TiO₂-N, dan TiO₂-N-bentonit/alginate. Energi band gap TiO₂-N dihitung untuk mengetahui pengaruh dopan N, sedangkan energi band gap TiO₂-N-bentonit/alginate dihitung untuk mengetahui pengaruh adanya pengembunan bentonit dan alginate.

Berdasarkan perhitungan hasil karakterisasi DRS, nilai *band gap* TiO₂ murni adalah 3,12 eV, TiO₂-N sebesar 3,02 eV, sedangkan TiO₂-N yang diimbangkan pada bentonit dan disintesis dalam alginate memiliki energi *band gap* 2,55 eV. Berdasarkan penelitian [39] energi *band gap* pada fotokatalis TiO₂-N yang diimbangkan ke dalam bentonit mengalami penurunan energi *band gap* sebesar 0,04 eV.

4.4 Uji Aktivitas Fotokatalis

Pengujian aktivitas fotokatalis dilakukan untuk mengetahui kemampuan bentuk fotokatalis dalam mendegradasi limbah cair industri tempe. Uji aktivitas dilakukan untuk mengetahui keefektifan bentuk fotokatalis dalam menurunkan nilai COD pada limbah cair industri tempe. Volume limbah cair industri tempe digunakan 25 mL yang telah disaring untuk mengurangi endapan dan fotokatalis dengan berat 0,15 g. Penyinaran dilakukan selama 5 jam.



Gambar 4.6: Kurva hubungan perlakuan fotokatalis terhadap penurunan nilai COD (%) limbah cair industri tempe.

Keterangan :

- (1) : LCT (Limbah Cair Tempe)
- (2) : LCT dan serbuk $\text{TiO}_2\text{-N-bentonit}$
- (3) : LCT dan granul $\text{TiO}_2\text{-N-bentonit/alginate}$

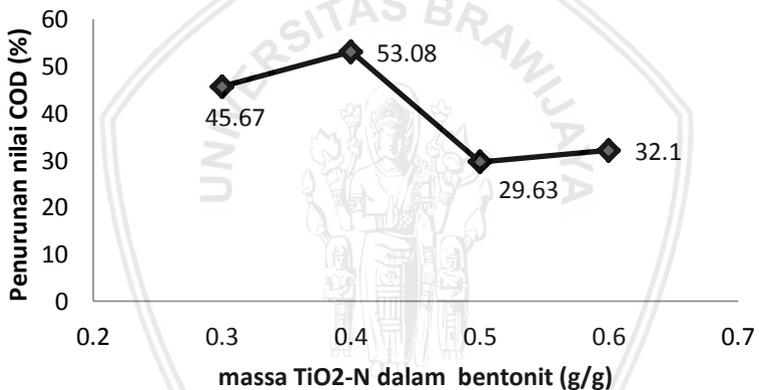
Pada hasil pengujian dapat dilihat pada Gambar 4.6, penambahan fotokatalis memberikan pengaruh nilai COD limbah cair industri tempe. Limbah cair industri tempe tanpa penambahan fotokatalis tidak memberikan penurunan nilai COD, penambahan fotokatalis serbuk $\text{TiO}_2\text{-N-bentonit}$ memberikan penurunan nilai COD 31,11 %, sedangkan penambahan fotokatalis granul $\text{TiO}_2\text{-N-bentonit/alginate}$ menunjukkan penurunan 48,89 % untuk nilai COD.

Bentuk fotokatalis memengaruhi proses fotodegradasi. Fotokatalis dalam bentuk serbuk tidak bekerja secara optimum. Hal tersebut dikarenakan sinar ultraviolet tidak dapat mengenai partikel fotokatalis secara merata sehingga proses fotodegradasi tidak berjalan secara maksimal. Selain itu, fotokatalis dalam bentuk serbuk hanya dapat melakukan proses fotodegradasi. Pengembangan pada bentonit yang selanjutnya disintesis pada alginat akan menghasilkan fotokatalis dengan kemampuan ganda, selain dapat mendegradasi juga mampu sebagai adsorben [45].

4.5 Pengaruh Konsentrasi $\text{TiO}_2\text{-N}$ dalam Fotokatalis

Pengaruh konsentrasi $\text{TiO}_2\text{-N}$ dilakukan dengan mempersiapkan 25 mL limbah cair industri tempe dalam 4 gelas kaca. Masing-masing ditambahkan fotokatalis yang mengandung $\text{TiO}_2\text{-N}$ dengan variasi konsentrasi 0,3; 0,4; 0,5; dan 0,6 (g/g bentonit). Kemudian disinari dengan sinar ultraviolet selama 5 jam. Pengukuran nilai COD dilakukan terhadap limbah cair industri tempe sebelum degradasi dan setelah degradasi, dilakukan duplo.

Berdasarkan Gambar 4.7 menunjukkan pengaruh konsentrasi $\text{TiO}_2\text{-N}$ terhadap degradasi limbah cair industri tempe. Penambahan $\text{TiO}_2\text{-N}$ dalam fotokatalis dapat meningkatkan degradasi LCT, dengan nilai optimum $\text{TiO}_2\text{-N}$ 1,2 g yang mendegradasi hingga 53,08 %. Pada penambahan 0,9 g degradasi mencapai 45,67 %, 1,5 g mengalami penurunan degradasi 29,63 %, sedangkan 1,8 g degradasi meningkat menjadi 32,1 %.



Gambar 4.7: Diagram hubungan massa $\text{TiO}_2\text{-N}$ fotokatalis terhadap penurunan nilai COD (%) limbah cair industri tempe.

Konsentrasi optimum $\text{TiO}_2\text{-N}$ dalam per gram bentonit adalah 0,4 gr. Penambahan dopan N dalam TiO_2 sebagai katalis berpengaruh terhadap degradasi LCT. Dopan N dapat menghambat rekombinasi elektron dan *hole* sehingga *hole* dapat mendegradasi senyawa organik di permukaan fotokatalis dengan lebih optimum. Namun, semakin tinggi dopan yang ditambahkan, akan menyebabkan kerusakan kristal yang terbentuk, sehingga pusat aktivitas fotokatalis

akan menurun. Selain itu penambahan $\text{TiO}_2\text{-N}$ berlebih akan mengurangi kemampuan adsorpsi dari fotokatalis, sehingga proses adsorpsi akan menurun. Fotokatalis yang memiliki kemampuan adsorpsi dan fotokatalitik seimbang memberikan hasil degradasi lebih baik dibanding fotokatalis dengan hanya salah satu proses yang bekerja. Komposisi antara katalis dan pengemban harus sesuai agar diperoleh fotokatalis dengan kemampuan optimum [46]. Selain itu, $\text{TiO}_2\text{-N}$ berlebih dalam fotokatalis akan menutupi pori-pori adsorben sehingga luas permukaan fotokatalis akan mengecil dan menurunkan aktivitas fotokatalis [47].

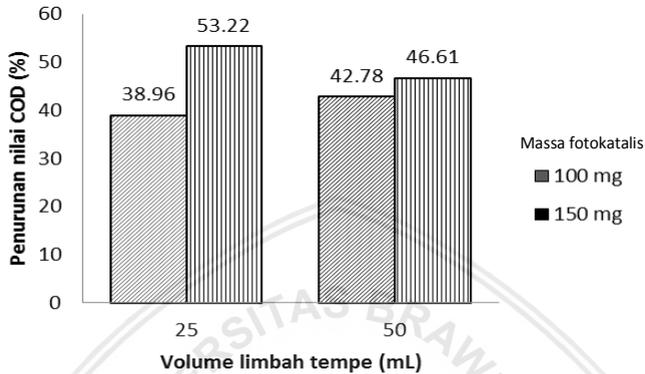
4.6 Pengaruh Rasio Fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}$ -Bentonit/Alginat dan Limbah Cair Industri Tempe Terhadap Degradasi Nilai COD Limbah Cair Industri Tempe

Pengaruh rasio fotokatalis dan limbah cair industri tempe digunakan konsentrasi optimum $\text{TiO}_2\text{-N}$ pada fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}$ -bentonit/alginat, yaitu 0,4 gr. Disiapkan empat gelas kaca diisi limbah cair industri tempe dan fotokatalis sesuai variasi rasio. Rasio massa fotokatalis dengan volume limbah cair industri tempe yakni 4:1 (100 mg fotokatalis : 25 mL limbah tempe); 2:1 (100 mg fotokatalis : 50 mL limbah tempe); 3:1 (150 mg fotokatalis : 50 mL limbah tempe); dan 6:1 (150 mg fotokatalis : 25 mL limbah tempe). Disinari dengan sinar ultraviolet selama 5 jam. Hasil dari degradasi pengaruh rasio kemudian diukur nilai COD-nya dengan analisis COD, dilakukan secara duplo.

Berdasarkan Gambar 4.8 menunjukkan rasio massa fotokatalis dan volume LCT terhadap degradasi yang memberikan hasil berbeda pada parameter massa fotokatalis maupun volume LCT. Parameter volume LCT menggunakan 25 mL dan 50 mL, sedangkan parameter massa fotokatalis menggunakan 100 mg dan 150 mg. Pada volume 25 mL, fotokatalis dengan massa 100 mg mendegradasi 38,96 %, sedangkan massa 150 mg mampu mendegradasi hingga 53,22 %. Volume 50 mL, massa fotokatalis 100 mg mendegradasi 42,78 %, untuk massa fotokatalis 150 mg mendegradasi 46,61 %.

Degradasi optimum masing-masing volume pada massa fotokatalis 150 mg, nilai degradasi optimum 53,22 % dengan rasio 150 mg fotokatalis dan 25 mL LCT. Penambahan fotokatalis yang semakin tinggi pada volume LCT rendah akan memberikan

degradasi terbaik. Hal tersebut dikarenakan jumlah fotokatalis yang semakin tinggi akan menguraikan sekaligus mengadsorpsi secara optimum zat organik dalam LCT. Sinar ultraviolet akan mengenai dan mengaktifkan fotokatalis yang berada didasar gelas kaca pada volume rendah tanpa adanya pengganggu seperti limbah yang keruh, sehingga fotodegradasi berjalan optimum [64].

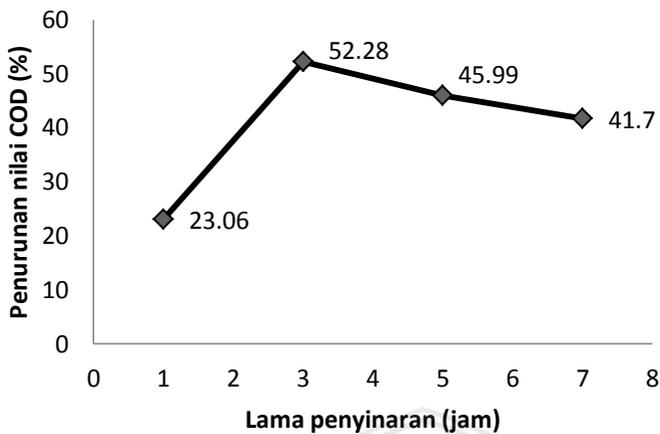


Gambar 4.8: Diagram hubungan rasio fotokatalis dan volume LCT terhadap penurunan nilai COD (%) limbah cair industri tempe.

4.7 Pengaruh Lama Penyinaran pada Degradasi Nilai COD Limbah Cair Industri Tempe

Lama penyinaran menggunakan hasil pengukuran rasio terbaik, yaitu 6:1 (150 mg fotokatalis : 25 mL LCT). Empat buah gelas kaca 50 mL masing-masing diisi dengan 25 mL limbah cair industri tempe. Ke dalam gelas beker tersebut ditambahkan 0,15 g TiO_2 -N-bentonit/alginat, lalu dilakukan penyinaran menggunakan sinar ultraviolet selama jam ke-1, 3, 5 dan 7. Pengukuran nilai COD dilakukan terhadap limbah cair industri tempe sebelum degradasi dan setelah degradasi, dilakukan secara duplo.

Berdasarkan Gambar 4.9 lama penyinaran memengaruhi penurunan nilai COD (%) limbah cair industri tempe. Pada 1 jam penyinaran fotokatalis mendegradasi 23,06 % kemudian degradasi meningkat signifikan pada jam ke-3 sebesar 52,28 % dan mengalami penurunan pada jam ke-5 dan 7 menjadi 45,99 % dan 41,7 %. Degradasi optimum terjadi pada lama penyinaran 3 jam.



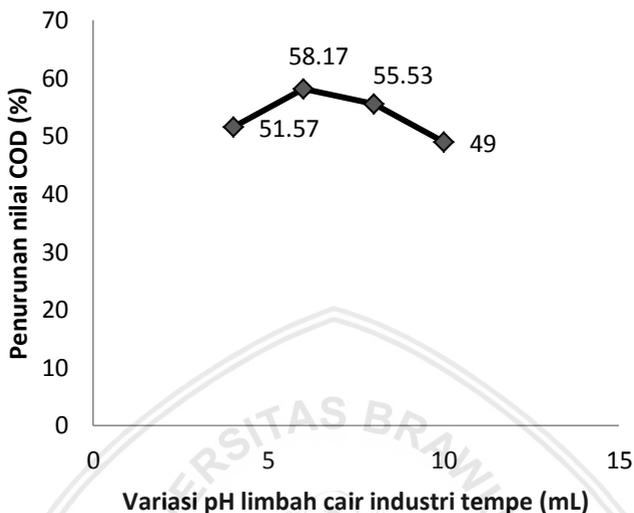
Gambar 4.9: Diagram hubungan lama penyinaran terhadap penurunan nilai COD (%) limbah cair industri tempe.

Penyinaran yang semakin lama akan meningkatkan penurunan nilai COD (%) limbah cair industri tempe karena katalis yang aktif lebih banyak sehingga menghasilkan radikal hidroksil yang semakin banyak. Radikal hidroksil tersebut digunakan untuk mengoksidasi zat organik dalam LCT. Namun, degradasi menurun pada jam ke-5 dan 7, hal tersebut disebabkan jenuhnya sisi aktif pada fotokatalis [48]. Bentonit sebagai pengemban memiliki rongga dengan ukuran tertentu. Hal tersebut menyebabkan bentonit selektif dalam melakukan adsorpsi. Hasil tersebut sesuai dengan teori isotherm Langmuir yang mengasumsikan bahwa adsorpsi terbatas pada pembentukan lapis tunggal [65].

4.8 Pengaruh pH terhadap Fotokatalis TiO_2 -N-bentonit/alginat pada Degradasi Limbah Cair Industri Tempe

Pengaruh pH menggunakan hasil terbaik lama penyinaran, 3 jam. Empat buah gelas kaca 50 mL masing-masing diisi dengan limbah cair industri tempe yang telah diatur pH nya menjadi pH 4, 6, 8, dan 10. Ke dalam gelas beker tersebut ditambahkan TiO_2 -N-bentonit/alginat. Digunakan rasio limbah dan fotokatalis dari hasil pengukuran rasio yang terbaik. Dilakukan penyinaran menggunakan

sinar ultraviolet selama 3 jam. Pengukuran nilai COD dilakukan terhadap limbah cair industri tempe sebelum degradasi dan setelah degradasi, dilakukan secara duplo.

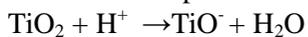


Gambar 4.10: Diagram hubungan pH terhadap penurunan nilai COD (%) limbah cair industri tempe.

Berdasarkan Gambar 4.10 menunjukkan pengaruh pH LCT terhadap penurunan nilai COD (%). Pada pH 4 nilai COD sebesar 51,57 % dan mengalami peningkatan pada pH 6 yaitu 58,17 %. Namun, pH 8 dan 10 mengalami penurunan secara berturut-turut yaitu 55,53 % dan 49 %. Degradasi optimum terjadi pada pH 6.

Pada Gambar 4.10 diketahui bahwa pH larutan berpengaruh terhadap proses fotokatalitik. Larutan dengan pH asam terjadi adsorpsi senyawa organik yang kuat pada partikel $\text{TiO}_2\text{-N}$. $\text{TiO}_2\text{-N}$ yang bermuatan positif akan menarik senyawa organik pada limbah yang bermuatan negatif, sehingga gaya tarik elektrostatik tinggi [60]. Nilai optimum pada pH asam juga dapat dijelaskan dengan teori pH_{zpc} (zero point charge). Nilai pH_{zpc} dapat diartikan sebagai nilai pH pada permukaan suatu oksida yang tidak bermuatan. Nilai pH_{zpc} untuk TiO_2 adalah 6,8, sehingga permukaan TiO_2 akan bermuatan positif pada kondisi asam ($\text{pH} < 6,8$). Sebaliknya pada kondisi basa

akan bermuatan negatif ($\text{pH} > 6,8$). Reaksi 4.1 dan 4.2 menunjukkan reaksi pada fotokatalis pada suasana asam dan basa [62] (4.1)



Pada pH asam terjadi peningkatan ion H^+ yang dihasilkan dalam sistem sehingga semakin banyak ion H^+ yang bereaksi dengan e^- . Elektron tersebut berasal dari fotokatalis TiO_2 . Reaksi e^- dengan ion H^+ menghasilkan radikal hidrogen seperti reaksi 4.3 [61].



BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan dapat ditarik kesimpulan bahwa :

1. Hasil karakterisasi FT-IR menunjukkan serapan Ti-N pada bilangan gelombang $519,58 \text{ cm}^{-1}$. Keberhasilan impregnasi $\text{TiO}_2\text{-N}$ pada bentonit ditunjukkan dengan adanya gugus fungsi $\text{TiO}_2\text{-N}$ dan bentonit pada spektra $\text{TiO}_2\text{-N}$ -bentonit. Hasil karakterisasi XRD menunjukkan kandungan fase anatase pada TiO_2 yang digunakan. Pada bentonit terdapat mineral montmorilonit dengan kandungan yang rendah. Hasil karakterisasi DRS diperoleh energi *band gap* TiO_2 murni adalah 3,12 eV, sedangkan $\text{TiO}_2\text{-N}$ adalah 3,02 eV. Fotokatalis granul $\text{TiO}_2\text{-N}$ -bentonit/alginate memiliki energi *band gap* 2,55 eV.
2. Adanya fotokatalis akan mempercepat terjadinya degradasi limbah. Penambahan bentonit teraktivasi sebagai pengemban dalam bentuk granul meningkatkan penurunan nilai COD menjadi 48,89 % dibandingkan dalam bentuk serbuk penurunan nilai COD sebesar 31,11 %.
3. Konsentrasi $\text{TiO}_2\text{-N}$ memengaruhi proses fotodegradasi limbah cair tempe dengan konsentrasi optimum $\text{TiO}_2\text{-N}$ 0,4 (g/g bentonit). Rasio dengan penurunan COD optimum adalah 1:6 (25 mL:150 mg fotokatalis). Penyinaran selama 3 jam dengan pH limbah 6 memberikan penurunan nilai COD sebesar 58,17%

5.2 Saran

Diharapkan pada penelitian selanjutnya dilakukan,

1. Penimbangan pada limbah cair tempe sebelum dan sesudah penyinaran
2. Dilakukan karakterisasi granul fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}$ -bentonit/alginate setelah digunakan degradasi.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] PUSIDO BSN, 2012, **Tempe : Persembahan Indonesia untuk Dunia**, Badan Standardisasi Nasional, Jakarta.
- [2] Wardhana, W.A. 2004, **Dampak Pencemaran Lingkungan**, Penerbit Andi, Yogyakarta.
- [3] Waryani, Erry, 2007, **Analisa Kandungan Limbah Cair Pabrik Tempe**, FMIPA, UNDIP, Semarang.
- [4] Wignyanto, Nur Hidayat, dan A. Ariningrum, 2009, **Bioremediasi Limbah Cair Sentra Industri Tempe Sanan Serta Perencanaan Unit Pengolahannya (Kajian Pengaturan Kecepatan Aerasi Dan Waktu Inkubasi)**, *Jurnal Teknologi Pertanian* Vol. 10 No. 2, 123 – 135.
- [5] Gary Intan Ramadhani, Atiek Moesriati, 2013, **Pemanfaatan Biji Asam Jawa (Tamarindus Indica) sebagai Koagulan Alternatif dalam Proses Menurunkan Kadar COD dan BOD dengan Studi Kasus pada Limbah Cair Industri Tempe**, *Jurnal Teknik ITS*, ISSN 2337-3539 Vol 2, No 1.
- [6] Fatimah I., Sugiharto, E., Wijaya, K., Tahir, I., and Kamalia, 2006, **Titanium Oxide Dispersed on Natural Zeolite (TiO₂/Zeolite) and Its Application for Congo Red Photodegradation**, *Indo. J. Chem.*, Vol 6 (1), pp. 38 – 42.
- [7] Septiana, R., 2014, **Pengaruh Penambahan Ion Logam Cu(II) terhadap Dekolorisasi Zat Warna Methylene Blue dan Methyl Orange oleh Komposit TiO₂ Kitosan**, *Skripsi*, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Islam Negeri Sunan Kalijaga, Yogyakarta.
- [8] Abdullah, M. Arutanti, O. Isnaeni, V.A. Fitria, I. Amalia. Maturi. Aliah, H. dan Khairurijjal., 2011, **Pengolahan Air Limbah dengan Material Struktur Nanometer**, *Jurnal Seminar Kontribusi Fisika, INV05*.

- [9] Stamate, Marius and Gabriel Lazar, 2007, **Application Of Titanium Dioxide Photocatalysis To Create Self-Cleaning Materials**, *ROMANIAN TECHNICAL SCIENCES ACADEMY*, MOCM 13 – Volume 3 – 2007.
- [10] Riyani, K., Setyaningtyas, T., dan Dwiasih, D.W., 2012, **Pengolahan Limbah Cair Batik Menggunakan Fotokatalis TiO₂-Dopan-N dengan Bantuan Sinar Matahari**, *Valensi*, Vol. 2, No. 5, ISSN 1978-8193.
- [11] Naimah, S., dkk., 2014, **Degradasi Zat Warna pada Limbah Cair Industri Tekstil dengan Metode Fotokatalitik Menggunakan Nanokomposit TiO₂-Zeolit**, *Jurnal Kimia dan Kemaasan*, Vol. 36, No. 2, 215-224.
- [12] W.T. Tsai, H.P. Chen, M.F. Hsieh, H.F. Sun, S.F. Chien, 2002, **Regeneration of Spent Bleaching Earth by Pyrolysis in a Rotary Furnace**, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63, page. 157-170.
- [13] H. Zimmermann, S. G. Shirley, and U. Zimmermann, **Alginate-based encapsulation of cells: past, present, and future**, *Current Diabetes Reports*, vol. 7, no. 4, pp. 314–320, 2007.
- [14] Anggadireja JT, Zalnika A, Purwoto H, Istini S, 2006, **Rumput Laut**, Penebar Swadaya, Jakarta.
- [15] Alinsafi, A., dkk., 2007, **Treatment of Textile of Industry Waste Water by Supported Photocatalysis**. *Dyes and Pigments-dye Pigment*, Vol. 74, No 2, 439-445.
- [16] Palupi, E., 2006, **Degradasi Methylene Blue dengan Metode Fotokatalisis dan Fotoelektrokatalisis Menggunakan Film TiO₂**, *Skripsi*, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, IPB, Bogor.
- [17] Kunie, I & Hrvoje, P., 2012, **Raman Generation of Coherent Phonons of Anatase and Rutile TiO₂ photoexcited at Fundamental Absorbtion Edges**, *Physical Reviews*. 86: 205201.

- repository.ub.ac.id
- [18] Rilda, Y., dkk., 2010, **Efek Doping Ni(II) pada Aktivitas Fotokatalitik dari TiO₂ untuk Inhibisi Bakteri Patogenik**, *Makara Sains*, Vol. 14, No. 1, 7-14.
- [19] Lestari, D., Sunarto W., Susatyo, Eko B., 2012, **Preparasi Nano Komposit ZnO/TiO₂ dengan Sonokimia serta Uji Aktivitasnya untuk Fotodegradasi Fenol**, *Indonesian Journal of Chemical Science*.
- [20] Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Mineral dan Batubara, 2005, *Jurnal Ilmiah Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Mineral dan Batubara*, Bandung.
- [21] Aldiantono, Dimas, 2009, **Sintesis Adsorben Kitosan-Bentonit dan Uji Kinerjanya terhadap Diazinon dalam Air Minum**, *Skripsi*, Program Studi Kimia Jurusan Pendidikan Kimia FPMIPA UPI, Bandung.
- [22] Nauva, Maritsa, 2015, **Pilarisasi Bentonit sebagai Katalis Basa untuk Konversi Gliserol Menjadi Gliserol Karbonat**, Universitas Islam Negeri Syarif Hidayatullah, Jakarta.
- [23] Bath, dkk. 2012, **Penggunaan tanah bentonit sebagai adsorben logam Cu**, *Jurnal Teknik Kimia USU*, Vol. 1, No. 1.
- [24] Adel, Fisli dan Hery Haerudin, 2003, **Pembuatan dan Karakterisasi Katalis Oksida Mangan dengan Pendukung Bentonit Berpilar Alumina untuk Oksidasi Gas CO**, *Prosiding Pertemuan Ilmiah Ilmu Pengetahuan dan Teknologi Bahan*.
- [25] Rowe, R.C., Sheskey P.J., and Owen, S.C., 2009, **Handbook of Pharmaceutical Excipient 6th edition**, Pharmaceutical Press and American Pharmacists Association, London.
- [26] MØrch, Y.A., 2008, **Novel Alginate Microcapsules for Cell Therapy**, NTNU-trykk, Norwegian.

- [27] Lin, B., Y. Du, Y. Li, X. Liang, X. Wang, W. Deng, Xi Wang, L. Li, and J.F. Kennedy, 2010, **The effect of moist heat treatment on the characteristic of starch-based composite materials coating with chitosan**, *Carbohydrate Polymers* 81: 554–559.
- [28] Wadood TM, Sarmed AR, 2012, **Phosphorus Removal from wastewater using oven-dried alum sludge**, *Int. J. Chem. Eng.* 1:1-11.
- [29] Cruz I, Cashan Y, Hernandez-Carmona G, de-Bashan LE, 2013, **Biological deterioration of alginate beads containing immobilized microalgae and bacteria during tertiary wastewater treatment**. *App. Microbio. Biotechnol.* 97(3):9847-9858.
- [30] Efentakis, M., A. Koutlis, & M. Vlachou, **Development and Evaluation of Oral Multiple-unit and Single-unit Hydrophilic Controlled-release System**, *AAPS Pharm. Sci. Tech.* 1(4). 2000:1-7.
- [31] Nugrahani, I., H. Rahmat, & J. Djajadisastra, **Karakteristik Granul dan Tablet Propranolo Hidroklorida dengan Metode Granulasi Peleburan**, *Majalah Farmasi Indonesia.* 2(2). 2006:100.
- [32] Arutanti, O., Abdullah, M., Hkairurrijal. Mahfudz, H., 2009, **Penjernihan Air dari Pencemar Organik dengan Proses Fotokatalis pada Permukaan Titanium Dioksida (TiO_2)**, *Jurnal Nanosains & Nanoteknologi* Agustus 2009.
- [33] Silverstein, R.M., dan Webster, F.X, 1998, **Spectrometric Identification od Organic Compounds**, 6th edition, John Willey and Sonc Inc., New York.
- [34] Fifield, F.W., dan Kealey, 2000, **Principles and Practice of Analytical Chemistry**, Blackwell Science Inc, USA.
- [35] Setiawan, B., **Ekstraksi TiO_2 Anatase dari Ilmenite Banga Melalui Senyawa antara Ammonium Perokso Titanat**

dan Uji Awal Fotoreaktivitasnya, *Skripsi*, Universitas Indonesia, Depok.

- [36] Murphy, A.B., 2007, **Band-gap Determination from Diffuse Reflectance Measurements of Semiconductor Films, and Application to Photoelectrochemical Water-Splitting**, *Elsivier*, 1326-1337.
- [37] Sartono, A.A., 2006, **Difraksi sinar-X (X-RD)**, Tugas Akhir Matakuliah proyek Laboratorium. Departemen Fisika Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Indonesia, http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/xray_diffraction/single_crystal.php. (Diakses 12 Oktober 2017)
- [38] Stuart, B., 2004, **Infrared Spectroscopy: Fundamental and Applications**, John Wiley & Sons, Ltd, France.
- [39] Putri, O. A., Wardhani, S., dan Tjahjanto, R.T., 2015, **Degradasi Methyl Orange Dengan TiO₂-N/Bentonit Kajian : Komposisi N Pada Komposit TiO₂-N/Bentonit, Sumber Sinar, dan Volume H₂O₂**, *Kimia Student Journal*, Vol. 1, No. 1, 670-676.
- [40] Sulistyowati, N., 2005, **Pengaruh Perlakuan Asam (H₂SO₄ dan HCl) pada proses Dealuminasi Zeolit Alam Wonosari terhadap Kemampuan Adsorpsi Indigo Carmine**, *Skripsi*, Jurusan Kimia, FMIPA, Undip, Yogyakarta.
- [41] Wibowo, E.A.P., 2015, **Fotokatalis TiO₂-N: Kajian Tentang Sintesis Metode Sol-Gel, Karakterisasi dan Aplikasinya**, *Prosiding Seminar Nasional Kimia*, ISBN 978-602-0951-05-58.
- [42] Widihati, I.A.G., Diantariani, N.P., dan Nikmah, Y.F., 2011, **Fotodegradasi Metilen Biru dengan Sinar UV dan Katalis Al₂O₃**, *Jurnal Kimia*, Vol. 5, No. 1, 31-42, ISSN 1907-9850.

- repository.ub.ac.id
- [43] Purnama, I., 2012, **Pengaruh Komposisi Berat TiO₂ dalam Campuran TiO₂-Kitosan terhadap Kemampuan Menguraikan Zat Warna Metilen Biru**, *Skripsi*, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Islam Negeri Sunan Kalijaga, Yogyakarta.
- [44] Wan-Ngah, W.S., dan Isa, I.M., 1998, **Comparison Study of Copper Ion Adsorption on Chitosan, Dowex A-1, and Zerolit 225**, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 67, No. 6, 1067-1070.
- [45] Wismayanti, D.A., Diantariani, N.P., dan Santi, S.R., 2015, **Pembuatan Komposit ZnO-Arang Aktif sebagai Fotokatalis Untuk Mendegradasi Zat Warna Metilen Biru**, *Jurnal Kimia*, Vol. 9, No. 1, 109-116.
- [46] Zuhriah S, 2011, **Degradasi Zat Warna Methyl Orange menggunakan Fotoakatalis ZnO-Zeolit dengan Sinar UV**, *Skripsi*, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan, Universitas Brawijaya, Malang
- [47] Riyani, K., Setyaningtyas, T., Andreas., R., 2008, **Pengolahan Limbah Logam Berat Industri Tekstil Menggunakan Fotokatalis TiO₂/Arang Aktif**, *Molekul*, 3, (1) : 40 – 47
- [48] Aryanto, Afid dan Irwan Nugraha, 2014, **Fotodegradasi Zat Warna Methyl Orange Dengan Komposit TiO₂-Montmorillonit**, *Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia VI*, ISBN 979363174-0, PMIPA, UNS, Surakarta.
- [49] Nussinovitch, A, 1997, **Hydrocolloid Application : Gum Technology In The Food and Other Industries**, Blackie Academic and Professional, London.
- [50] RSC, Advancing the Chemical Sciences, **Cross linking polymers**, <http://www.rsc.org/learn-chemistry/resource/res00000691/cross-linking-polymers-alginate-worms?cmpid=CMPO0000769>. (Diakses 1 Desember 2017).

- [51] Blocher, Ricard. D. Phys, 2003, **Dasar Elektronik**, Andi off set, Yogyakarta
- [52] Yunizal, 2004, **Teknologi Pengolahan Alginat**, Pusat Riset pengolahan Produk dan Sosial Ekonomi Kelautan dan Perikanan, Jakarta.
- [53] Haug, Arne dan Olav Smidsrod, 1968, **Binding of Calcium and Pottasium Ions to Some Polyuronides and Monouronates**, *Acta Chemica Scandinavica*, 22 : 3098-3102
- [54] Kim, Hae Sung, 1990, **A Kinetic Study on Calcium Alginate Bead Formation**, *Korean J of Chem Eng*, 7 (11) : 1-6
- [55] Sodium alginate, 2005, www.sciencelab.com/msds/sodiumalginate, diakses pada tanggal 21 Desember 2017 pukul 11.29 WIB
- [56] Calcium alginate, 2015, www.foodsweeteners.com/calcium-alginate-msds, diakses pada tanggal 8 Desember 2017 pukul 11.30
- [57] Purwadi, Agus., dan Widdi Usada, 2007, **Prinsip Dasar Teknologi Oksida Maju : Teknologi Hibrida Ozon dengan Titania**, Pustek Akselerator dan Proses Bahan – BATAN, Yogyakarta.
- [58] Hidayat, Sofwan, 2005, **Sintesis Material Photovoltaic SiO₂-TiO₂ Melalui Proses Sol-Gel Dengan Pengontrol Hidrolisis Asetil Asetonat**, *Skripsi*, FMIPA, Universitas Sebelas Maret, Surakarta.
- [59] Alfina, B.T., Wardhani, S., dan Tjahjanto, R.T., 2015, **Sintesis TiO₂-N/Zolit Untuk Degradasi Metilen Biru**, *Kimia Student Journal*, Vol. 1, No. 1, 599-605.
- [60] Houas, A., dkk., 2001, **Photocatalytic Degradation Pathway of Methylene Blue in Water**, *Applied Catalysis B: Enviromental*, 31, 145-157.

- repository.ub.ac.id
- [61] Slamet, R. Arbianti, dan Daryanto, 2005, **Pengolahan Limbah Organik (Fenol) dan Logam Berat (Cr^{6+} atau Pt^{4+}) Secara Simultan dengan Fotokatalis TiO_2 , ZnO-TiO_2 , dan Cds-TiO_2** , *Makara, Teknologi*, Vol. 9, No. 2, 66-71.
- [62] Barka, N., Assabbane, A., Nounah, A., Dussaud, J., Ait Ichou, Y., 2008, **Photocatalytic Degradation of Methyl Orange with Immobilized TiO_2 Nanoparticles: Effect of pH and Some Inorganic Anions**, *Physical Chemistry News*, No. 41, 85-88, Maroc
- [63] Zaleska, A., 2008, **Doped- TiO_2** , *A Review, Recent Patents on Engineering*, 2, 157- 164.
- [64] Thota, S., Tirukkavalluri, S.R., & Bojja, S, 2014, **Visible Light Induced Photocatalytic Degradation of Methyl Red with Codoped Titania**, *Journal of Catalysts*. 1-7.
- [65] Supraptiningsih, 2011, **Adsorpsi dan Desorpsi Krom pada Zeolit untuk Pengolahan Limbah Cair Industri Penyamakan**, *Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia III*, ISBN : 978-979-1533-85-0 PMIPA, Surakarta.
- [66] BSN, 2012, **Air dan air limbah-Bagian 73: Cara uji Kebutuhan Oksigen Kimiawi (Chemical Oxygen Demand/COD) dengan refluks tertutup secara titrimetri**, Badan Standardisasi Nasional, Jakarta.