

Kajian Pengaruh pH dan Lama Penyinaran Terhadap Aktivitas Fotokatalis *Beads* TiO₂N/Zeolit-Kitosan dan TiO₂/Zeolit-Kitosan Pada Degradasi Limbah Cair Tempe Dengan Sinar UV

SKRIPSI

Oleh :

**DOMAS INDRI LESTARI
145090201111044**



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



repository.ub.ac.id

**Kajian Pengaruh pH dan Lama Penyinaran Terhadap Aktivitas
Fotokatalis *Beads* TiO₂N/Zeolit-Kitosan dan TiO₂/Zeolit-Kitosan
Pada Degradasi Limbah Cair Tempe Dengan Sinar UV**

SKRIPSI

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

Oleh :

DOMAS INDRI LESTARI
145090201111044



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





LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

Kajian Pengaruh pH dan Lama Penyinaran Terhadap Aktivitas Fotokatalis *Beads* TiO₂N/Zeolit-Kitosan dan TiO₂/Zeolit-Kitosan Pada Degradasi Limbah Cair Tempe Dengan Sinar UV

Oleh :
Domas Indri Lestari
145090201111044

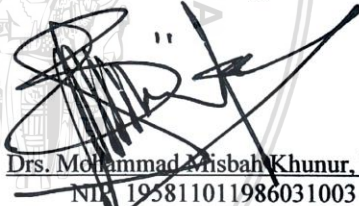
Setelah dipertahankan di depan Majelis Penguji pada tanggal 17 JULI 2018 dan dinyatakan memenuhi syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains dalam bidang kimia

Pembimbing 1

Pembimbing 2



Dra. Sri Wardhani, M.Si
 NIP. 196802261992032001



Drs. Mohammad Anisbah Khunur, M.Si
 NIP. 195811011986031003



Mengetahui,
 Ketua Jurusan Kimia
 Fakultas MIPA Universitas Brawijaya



Masruri, S.Si., M.Si., Ph.D
 NIP. 197310202002121001



LEMBAR PERNYATAAN

Saya yang bertandatangan di bawah ini:

Nama : Domas Indri Lestari

NIM : 145090201111044

Jurusan : Kimia

Penulis Skripsi Berjudul :

Kajian Pengaruh pH dan Lama Penyinaran Terhadap Aktivitas Fotokatalis *Beads* TiO₂N/Zeolit-Kitosan dan TiO₂/Zeolit-Kitosan Pada Degradasi Limbah Cair Tempe Dengan Sinar UV

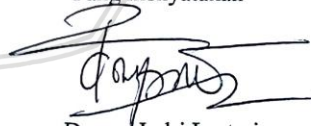
Dengan ini menyatakan bahwa :

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, 17 Juli 2018

Yang menyatakan



Domas Indri Lestari.

145090201111044

Kajian Pengaruh pH dan Lama Penyinaran Terhadap Aktivitas Fotokatalis *Beads* TiO₂N/Zeolit-Kitosan dan TiO₂/Zeolit-Kitosan Pada Degradasi Limbah Cair Tempe Dengan Sinar UV

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui aktivitas fotokatalis *beads* TiO₂N/Zeolit-Kitosan dan TiO₂/Zeolit-Kitosan dalam penentuan pH optimum dan lama penyinaran optimum terhadap fotodegradasi limbah tempe. Zeolit diaktivasi dengan menggunakan HCl 0,4 M. TiO₂-N disintesis dengan metode sonikasi menggunakan TiO₂ dan urea. TiO₂ dan TiO₂N diimpregnasikan pada zeolit teraktivasi dengan rasio massa optimum 0,4 g/g zeolit. *Beads* fotokatalis dibuat dengan mencampurkan kitosan dalam asam asetat menggunakan pompa jarum suntik yang diteteskan pada NaOH 1M. Fotodegradasi limbah tempe dilakukan menggunakan sinar UV dan ditentukan nilai COD. Penentuan pH optimum dilakukan dengan variasi pH limbah yaitu 6, 8, 10 dan 12 selama 5 jam. Penentuan lama penyinaran optimum dengan variasi waktu 1, 3, 5 dan 7 jam. Karakterisasi luas permukaan spesifik pada serbuk TiO₂N/Zeolit-Kitosan dan TiO₂/Zeolit-Kitosan ditentukan oleh *Surface Area Analyser* menggunakan metode BET yaitu 0,418 m²/g dan 6,913 m²/g serta analisis isotherm adsorpsi-desorpsi pada kedua fotokatalis memiliki tipe IV dan dengan metode BJH distribusi TiO₂ dan TiO₂N keduanya terjadi pada daerah mesopori. Hasil FT-IR fotokatalis setelah degrassi tidak terlihat perubahan spektra yang menunjukkan bahwa asam amino terbentuk, namun hanya terjadi pergeseran spektra. Hasil penelitian pada TiO₂/Zeolit-Kitosan dan TiO₂N/Zeolit-Kitosan menunjukkan degradasi terjadi pada kondisi optimum pH 12. Lama penyinaran optimum TiO₂/Zeolit-Kitosan dan TiO₂N/Zeolit-Kitosan diperoleh pada waktu optimum penyinaran 3 jam pada pH optimum 12 mampu mendegradasi sebesar 35,85% dan 30,95%.

Kata kunci : Fotokatalis, Limbah tempe, TiO₂/Zeolit, TiO₂N/Zeolit, pH.

Study of the Effect pH and Lumination on the Activity of TiO_2N /Zeolite-Chitosan and TiO_2 / Zeolite-Chitosan Fotocatalysts on Tempe Liquid Waste Degradation With UV Light

ABSTRACT

The purpose of this research is the process of *beads* photocatalyst of TiO_2N /Zeolite-Chitosan and TiO_2 /Zeolite-Chitosan in determination of optimum pH and optimum irradiation time to photodegradation of tempe waste. The zeolite was activated by using 0.4 M HCl. $\text{TiO}_2\text{-N}$ was synthesized by sonication method using TiO_2 and urea. TiO_2 and TiO_2N are impregnated on activated zeolite with optimum mass ratio of 0.4 g/g zeolite. The photocatalyst beads are made by mixing chitosan in acetic acid using a syringe pump fed to 1M NaOH. Tempe waste photodegradation was performed using UV light and determined COD value. Determination of pH optimum was done with pH value of waste that is 6, 8, 10 and 12 for 5 hours. Determination of duration optimum irradiation with time variation 1, 3, 5 and 7 hours. Specific specific characterization of TiO_2N / Zeolite-Chitosan and TiO_2 /Zeolite-Chitosan powders was determined by Surface Area Analyser using BET method is $0.418 \text{ m}^2/\text{g}$ and $6.913 \text{ m}^2/\text{g}$ and the adsorption-desorption isotherm analysis on both photocatalysts had type IV and with BJH method TiO_2 and TiO_2N distributions also occur in mesoporous regions. FT-IR photocatalyst results after degration are no larger than the existing spectrum, thus only occurring after the spectra, the results of TiO_2 / Zeolite-Chitosan and TiO_2N /Zeolite-Chitosan with optimum pH 12 can degrade waste tempe of 33.33% and 25.00%. The optimum radiation time of TiO_2 / Zeolite-Chitosan and TiO_2N /Zeolite-Chitosan during 3 hours irradiation with optimum pH 12 were able to degrade by 35.85% and 30.95%.

Key Word : *Photocatalyst, Tempe liquid waste, TiO_2 /Zeolit, TiO_2N /Zeolit, pH.*

KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadiran Allah SWT atas limpahan rahmat, taufiq, serta hidayah-Nya sehingga skripsi yang berjudul **Kajian Pengaruh pH dan Lama Penyinaran Terhadap Aktivitas Fotokatalis *Beads* TiO₂N/Zelolit-Kitosan dan TiO₂/Zelolit-Kitosan Pada Degradasi Limbah Cair Tempe Dengan Sinar UV** dapat tersusun dan terselesaikan dengan baik. Penulis ingin mengucapkan terimakasih kepada pihak-pihak yang telah membantu penulis untuk menyelesaikan skripsi ini. Ucapan terimakasih ditujukan kepada:

1. Dra. Sri Wardhani, M.Si, selaku pembimbing I dan Drs. Moch. Misbah Khunur, M.Si selaku Pembimbing II yang telah banyak memberikan bimbingan, saran, perhatian dan doa yang diberikan selama penyusunan skripsi ini.
2. Drs. Dinar Purwonugroho, M.Si selaku penasehat akademik yang telah memberikan semangat, dukungan dan masukan.
3. Masruri, S.Si, M.Si, Ph.D, selaku Ketua Jurusan Kimia dan segenap staf pengajar Jurusan Kimia atas semua bimbingan, bantuan dan ilmu yangtelah diberikan.
4. Bapak Heru Supriono dan Ibu Satini yang selama ini telah membantu peneliti dalam bentuk perhatian, kasih sayang, semangat serta do'a yang tidak henti-hentinya demi kelancaran dan kesuksesan peneliti dalam menyelesaikan skripsi ini. Serta segenap keluarga besar atas segala dukungan dan do'a yang diberikan dalam menyelesaikan skripsi ini.
5. Teman-teman satu kelompok penelitian Laboratorium Anorganik Zeolit-Bentonit (Suci, Fatin, Fibri , Kiki, Anita) , Safira, Sari dan teman-teman Laboratorium kimia anorganik yang telah membantu dan memberikan dukungan selama pelaksanaan peneltian.
6. Teman-teman seperjuangan skripsi Buaya Ngesot's Squad (Nadia Irma F, S.Si, Indriani Dwi R, S.Si , Tri Vany L.D, S.Si, Tomi Setiawan S.Si, Teguh Andi A.M, S.Si) serta Bidadari Ibu maryono's team (Readilin S.T, Teh Dhiya S.P, Farah S.Pi, Rizky S.P, Citra S.P, Ester S.P, Ns.Nur S.Kep). Terimakasih atas segala canda dan tawa serta bahagia yang telah dibagi dan turut dirasa.

7. Teman-teman terbaik (Nuril, Berty, Dythe, Erline, Hilda, Hetty) terimakasih atas setiap doa dan dukungannya
8. Teman-teman kimia B 2014, kimia angkatan 2014 serta masih banyak lagi pihak-pihak yang sangat berpengaruh dalam proses penyelesaian skripsi yang tidak bisa penulis sebutkan satu persatu.
9. Seluruh pihak dan instansi yang membantu terselesaikannya penelitian dan skripsi ini.

Penulis menyadari bahwa skripsi ini masih jauh dari sempurna. Oleh karena itu penulis mengharapkan kritik dan saran guna perbaikan dan penyempurnaan sehingga dapat bermanfaat bagi pihak yang membaca.

Malang, 17 Juli 2018



Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI	ii
LEMBAR PERNYATAAN	iii
ABSTRAK	iv
ABSTRACT	v
KATA PENGANTAR	vi
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR GAMBAR	x
DAFTAR TABEL	xii
DAFTAR LAMPIRAN	xiii
DAFTAR ISTILAH DAN LAMBANG	xiv
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah	3
1.3 Batasan Masalah	3
1.4 Tujuan Penelitian	4
1.5 Manfaat Penelitian	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Limbah Tempe	5
2.2 Fotokatalis	8
2.3 Fotokatalis TiO ₂	9
2.4 Fotokatalis TiO ₂ dengan dopan N	11
2.5 Pengembangan Zeolit	12
2.6 Kitosan	13
2.7 COD	15
2.8 Surface Area Analyzer (SAA)	16
2.9 Spektrofotometer Infra Merah (FT-IR)	20
BAB III METODE PENELITIAN	21
3.1 Waktu dan Tempat Penelitian	21
3.2 Alat dan Bahan Penelitian	21
3.3 Tahapan Penelitian	21
3.4 Prosedur Kerja	22
3.4.1 Preparasi dan Aktivasi Zeolit Alam	22
3.4.2 Preparasi Fotokatalis TiO ₂ N	22
3.4.3 Preparasi TiO ₂ dan TiO ₂ N Terimpregnasi pada zeolite	23



3.4.4 Sintesis <i>Beads</i> TiO ₂ N/Zeolit-Kitosan dan TiO ₂ /Zeolit-Kitosan	23
3.4.5 Uji Fotodegradasi Pengaruh pH Pada Limbah Tempe	23
3.4.6 Penentuan Lama Penyinaran Optimum Limbah Tempe	24
3.4.7 Analisa COD Limbah Sebelum dan Setelah Degradasi	24
3.4.8 Karakterisasi Surface Area Analyzer	24
3.4.9 Analisa Data	25
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	27
4.1 Preparasi dan Aktivasi Zeolit Alam	27
4.2 Sintesis Fotokatalis TiO ₂ -N	28
4.3 Impregnasi TiO ₂ dan TiO ₂ -N pada Zeolit	29
4.4 Karakterisasi Fotokatalis Surface Area Analyzer	32
4.5 Karakterisasi TiO ₂ /Zeolit-Kitosan dan TiO ₂ N/Zeolit-Kitosan Sebelum dan Setelah Degradasi dengan FTIR	37
4.6 Degradasi Limbah Tempe	41
4.6.1 Pengaruh pH Tempe pada TiO ₂ /Zeolit-Kitosan dan TiO ₂ N/Zeolit-Kitosan	44
4.6.2 Penentuan Lama Penyinaran Optimum Limbah Tempe	46
BAB V PENUTUP	49
5.1 Kesimpulan	49
5.2 Saran	49
DAFTAR PUSTAKA	50
LAMPIRAN	63

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Struktur asam amino metionin	6
Gambar 2.2	Struktur asam amino sistein.....	6
Gambar 2.3	Struktur kristal rutile, brookite dan anatase pada TiO ₂	10
Gambar 2.4	Skema tingkat energi TiO ₂ setelah didopan dengan N	12
Gambar 2.5	Struktur dasar zeolit	13
Gambar 2.6	Struktur kitin dan kitosan.....	14
Gambar 2.7	Grafik distribusi pori zeolit dan TiO ₂ pada zeolit	17
Gambar 2.8	Grafik adsorpsi isotherm.....	19
Gambar 4.1	Penyisipan atom N dengan metode substitusi dan insersi	29
Gambar 4.2	Interaksi ikatan TiO ₂ dengan mineral zeolit....	30
Gambar 4.3	Interaksi yang terjadi antara zeolit-kitosan.....	32
Gambar 4.4	Isotherm N ₂ adsorpsi-desorpsi TiO ₂ N/Zeolit- Kitosan	33
Gambar 4.5	Isotherm N ₂ adsorpsi-desorpsi TiO ₂ /Zeolit- Kitosan	34
Gambar 4.6	Distribusi ukuran pori pada pada TiO ₂ /Zeolit- Kitosan dan TiO ₂ N/Zeolit-Kitosan	35
Gambar 4.7	Spektra fotokatalis TiO ₂ -Zeolit/Kitosan sebelum dan setelah degradasi.....	40
Gambar 4.8	Spektra fotokatalis TiO ₂ -N/Zeolit-Kitosan sebelum dan setelah degradasi.....	39
Gambar 4.9	Reaksi oksidasi pada asam amino.....	43
Gambar 4.10	Kurva pengaruh pH terhadap persen degradasi limbah tempe	45
Gambar 4.11	Kurva hubungan antara penurunan nilai COD terhadap lama waktu penyinaran.....	47

Gambar C.1.....	Isotherm N ₂ adsorpsi-desorpsi pada fotokatalis TiO ₂ -Zeolit/Kitosan dan TiO ₂ - N/Zeolit-Kitosan.....	66
Gambar C.2...	Distribusi ukuran pori pada TiO ₂ -Zeolit/Kitosan dan TiO ₂ - N/Zeolit-Kitosan.....	66
Gambar C.3	Data Spektra FTIR TiO ₂ N-Zeolit/Kitosan Sebelum Degradasi.....	71
Gambar C.4	Data Spektra FTIR TiO ₂ -Zeolit/Kitosan Sebelum Degradasi.....	72
Gambar C.5	Data Spektra FTIR TiO ₂ N-Zeolit/Kitosan Setelah Degradasi.....	73
Gambar C.6	Data Spektra FTIR TiO ₂ -Zeolit/Kitosan Setelah Degradasi.....	74
Gambar C.7	Grafik Data Hasil Persentase Nilai COD Terhadap Pengaruh pH.....	77
Gambar C.8	Grafik Data Hasil Persentase Nilai COD Terhadap Pengaruh Lama Penyinaran.....	77
Gambar D.1	Zeolit teraktivasi.....	78
Gambar D.2	Pembuatan <i>Beads</i>	78
Gambar D.3	<i>Beads</i> Fotokatalis.....	78
Gambar D.4	Penyinaran Limbah Tempe dengan Sinar UV ..	78
Gambar D.5	Analisa COD.....	78
Gambar D.6	Analisa COD Setelah Pemanasan.....	78
Gambar D.7	Titik Akhir Titrasi Analisa COD Sedikit Kemerah-merahan.....	79
Gambar D.8	Limbah Tempe pH 6, 8, 10, dan 12 Setelah Penyinaran UV.....	79



DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Kandungan yang terdapat pada limbah cair tempe.....	7
Tabel 2.2	Perbedaan struktur kristal anatase dan rutil.....	9
Tabel 2.3	Luas permukaan spesifik, rata-rata pori dan volume total pori dengan metode BET	16
Tabel 2.4	Data karakterisasi dengan TiO_2 /Zeolite <i>surface area</i>	17
Tabel 4.1	Hasil analisis permukaan dan pori sampel pada TiO_2 /Zeolit-Kitosan dan TiO_2N /Zeolit-Kitosan..	35
Tabel 4.2	Interpretasi spektra inframerah Fotokatalis TiO_2 -Zeolit /Kitosan	39
Tabel 4.3 Interpretasi spektra inframerah fotokatalis TiO_2N /Zeolit -Kitosan	41
Tabel C.1	Data Isoterm N_2 adsorpsi-desorpsi pada fotokatalis	67
Tabel C.2	Data Distribusi Ukuran Pori Pada Fotokatalis	69
Tabel C.3	Pengaruh pH Limbah Terhadap Degradasi dengan TiO_2 -Zeolit/Kitosan.....	75
Tabel C.4	Pengaruh pH Limbah Terhadap Degradasi dengan TiO_2N -Zeolit/Kitosan.....	75
Tabel C.5	Data nilai COD limbah tempe pengaruh lama penyinaran sinar UV.....	76

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran A.	Tahapan Penelitian	63
Lampiran B	Perhitungan dan Preparasi Larutan	64
B.1	Pembuatan Larutan HCl 0,4 M	64
B.2	Pembuatan Larutan NaOH 0,4 M.....	64
B.3	Pembuatan Larutan $K_2Cr_2O_7$ 0,25 N	64
B.4	Pembuatan Larutan FAS 0,25 N	65
B.5	Pembuatan Larutan CH_3COOH	65
Lampiran C	Data Hasil Percobaan	66
C.1	Karakterisasi Fotokatalis dengan <i>Surface Area Analyzer</i> (SAA)	66
C.2	Analisis Spektra FTIR Fotokatalis	71
C.3	Penentuan Nilai COD Limbah Tempe	75
Lampiran D	Foto Penelitian.....	78



DAFTAR ISTILAH DAN LAMBANG

Simbol/singkatan	Keterangan
%	Persentase
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i>
g	Gram
g/mol	Gram per mol
mg/L	Miligram per liter
rpm	<i>Revolution per minute</i>
SAA	<i>Surface Area Analyzer</i>



BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Tempe merupakan produk olahan kedelai hasil fermentasi jamur *Rhizopus sp.* yang bergizi tinggi dan memiliki rasa yang digemari masyarakat. Tempe memiliki kandungan gizi yang tinggi seperti protein, lemak, karbohidrat, dan vitamin. Protein merupakan komponen makronutrien yang diunggulkan pada produk berbasis kedelai dengan kadar protein yaitu sekitar 14,77% sampai 22,73% [1]. Selain itu kadar air tempe mengacu pada SNI (2009) dengan standar yang telah ditetapkan, yaitu maksimal 65% [2].

Industri tempe biasanya merupakan industri kecil skala rumah tangga yang tidak dilengkapi dengan unit pengolahan air limbah. Selain itu industri tempe sebagian besar berlokasi disekitar sungai, dan tersedianya selokan, sehingga limbah cair dibuang langsung kesungai atau selokan tanpa diolah terlebih dahulu. Umumnya limbah tempe berasal dari air rebusan maupun hasil rendaman yang mampu mencemari lingkungan.

Dalam proses pembuatan tempe memerlukan banyak air yang digunakan untuk perendaman, pencucian dan perebusan kedelai, akibat dari besarnya pemakaian air pada proses pembuatan tempe, limbah yang dihasilkan juga cukup besar. Tempe mengandung protein, karbohidrat, dan lemak, sehingga limbahnya diperkirakan mengandung senyawa organik tersebut. Bahan organik pada limbah biasanya diukur dengan parameter *Chemical Oxygen Demand* (COD). Nilai COD yang tinggi menyebabkan oksigen yang dibutuhkan sangat besar agar limbah cair tersebut dapat teroksidasi melalui reaksi kimia. Dalam hal ini limbah organik akan dioksidasi oleh kalium dikromat ($K_2Cr_2O_7$) menjadi gas CO_2 dan H_2O [3].

Penelitian Herlambang, melakukan pengolahan limbah tempe dengan menggunakan biofilter dilakukan dengan sistem kombinasi aerob-anaerob. Dihasilkan penurunan nilai COD berkisar 61,15- 85,83% dengan waktu tinggal berkisar 1 – 7 hari [4]. Metode lain yang dapat menurunkan nilai COD yaitu metode fotokatalitik dengan metode ini polutan selain mudah dipisahkan juga dapat terurai menjadi molekul-molekul yang lebih sederhana [5]. Metode fotokatalitik bekerja dengan mendegradasi limbah dengan bantuan sinar dan katalis [6]. Dalam proses degradasi

melibatkan nanomaterial sebagai semikonduktor. Semikonduktor seperti TiO_2 , ZnO , CdS dan Fe_2O_3 dapat digunakan sebagai katalis [7]. TiO_2 banyak dilaporkan sebagai material semikonduktor yang aktif sebagai fotokatalis dan efektif karena mempunyai celah energi antara pita valensi dan konduksi relatif besar yaitu 3,2 eV [7-8]. TiO_2 dapat menunjukkan reaktivitas dan stabilitas kimia yang relative tinggi dibawah sinar UV pada panjang gelombang 387 nm [9]. TiO_2 juga terdapat sedikit kelemahan yaitu rendahnya kapasitas adsorpsi dan kecenderungan agregasi tinggi [10]. Hal ini menyebabkan partikel TiO_2 kehilangan efektivitas luas permukaannya dan kemampuan adsorpsi yang rendah untuk polutan dikarenakan sifatnya yang *non-porus* [11]. Kemampuan degradasi dari TiO_2 dapat ditingkatkan dengan zeolit karena kemampuannya sebagai adsorben. Penelitian yang dilakukan Michelle dkk [12], memberikan hasil bahwa TiO_2 – zeolit mampu mendegradasi *remazol yellow* yaitu sebesar 95%.

Untuk memperluas fotoresponse TiO_2 pada daerah sinar tampak dapat dimodifikasi dengan teknologi doping. Selain menggunakan pengemban juga dapat melibatkan penggunaan dopan yang diperoleh dari atom nonlogam seperti nitrogen atau karbon. Dalam karakterisasinya TiO_2 yang didopan dengan nitrogen dapat meningkatkan efisiensi adsorpsi cahaya tampak yang terletak antara 400 nm dan 500 nm [13].

Fotokatalis TiO_2 dapat dibuat dalam bentuk *beads* dengan penambahan kitosan. *Beads* berbentuk seperti bola manik dan *beads* kitosan memiliki struktur yang cenderung amorf [14]. Fotokatalis bekerja secara efektif apabila dibuat dalam bentuk *beads* dibandingkan dalam bentuk serbuk. Fotokatalis dalam bentuk serbuk dalam aplikasinya sulit dipisahkan dari filtratnya sehingga perlu dibuat dalam bentuk *beads* yang memiliki aktivitas katalitik yang sama dalam bentuk serbuk [15]. Kitosan mengandung gugus amina bebas yang memberikan karakteristik sebagai penukar ion dan pembentukan ion kompleks. Keberadaan gugus amina tersebut menyebabkan kitosan mudah larut dalam media asam [16].

Aktivitas fotokatalitik dipengaruhi oleh beberapa parameter diantaranya adalah pH dan lama penyinaran. Pengaruh pH dan lama penyinaran memiliki peranan penting dalam menentukan radikal hidroksil. Dwiasi dkk, dalam penelitiannya perlakuan dengan

berbagai pH menunjukkan adanya penurunan kadar tetrazin terbaik yaitu pada pH 2 dimana terjadi penurunan kadar tetrazin sebesar 56,81% [17]. Pada pengaruh penyinaran dalam berbagai variasi waktu Riyani dkk, memberikan hasil yang menunjukkan penyinaran 10 jam terjadi penurunan kadar sianida dalam limbah cair tapioka sebesar 93,79% [18].

Dalam menganalisis luas permukaan spesifik, menentukan jari-jari pori, dan volume pori dapat digunakan suatu instrumen yaitu *Surface Area Analyzer* (SAA) dengan metode BET [19]. Teori BET dapat digunakan untuk menentukan luas permukaan suatu zat padat. Selain itu, metode BET juga dapat digunakan untuk menentukan porositas suatu zat padat yang berpori [20].

1.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan identifikasi masalah yang telah ditetapkan maka rumusan masalah dalam penelitian ini adalah:

1. Bagaimana karakteristik fotokatalis *beads* $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit}$ - Kitosan dan $\text{TiO}_2/\text{Zeolit}$ Kitosan dengan *Surface Area Analyzer* (SAA), dan karakteristik senyawa organik pada fotokatalis sesudah degradasi dengan *Fourier Transformation Infra Red* (FT-IR) ?
2. Bagaimana pengaruh pH (6, 8, 10, 12) limbah tempe terhadap penurunan nilai COD dengan penyinaran 5 jam menggunakan UV ?
3. Bagaimana pengaruh lama penyinaran (1, 3, 5 dan 7) jam dengan sinar UV terhadap penurunan nilai COD limbah cair tempe dengan fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit}$ -Kitosan dan $\text{TiO}_2/\text{Zeolit}$ -Kitosan?

1.3 Batasan Masalah

1. Limbah yang digunakan yaitu limbah cair hasil rebusan kedelai yang diperoleh dari *home industry* tempe di Kampung Sanan, Malang.
2. Bahan yang digunakan untuk pembuatan fotokatalis adalah TiO_2 *Merck* pro analisis.
3. Sumber nitrogen untuk pembuatan fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}$ berasal dari urea pro analisis.
4. Preparasi fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}$ dilakukan dengan perbandingan TiO_2 :Urea (10:1 b/b) menggunakan metode sonikasi.

5. Pengemban yang digunakan untuk fotokatalis adalah zeolit alam berukuran 200 mesh.
6. Jenis lampu UV yang digunakan adalah lampu UV Sankyo 10 watt dengan λ 352 nm.
7. Reaktor UV yang digunakan terbuat dari bahan kayu yang memiliki ukuran 40x40x40 cm³ yang di dalamnya dilapisi dengan alumunium foil.
8. Uji fotodegradasi menggunakan variasi pH yaitu 6,8,10 dan 12
9. Uji aktivitas fotokatalis dengan variasi waktu 1,3,5 dan 7 jam dibawah sinar UV pada panjang gelombang 352 nm.
10. Karakterisasi fotokatalis TiO₂/Zeolit Kitosan dan TiO₂-N/Zeolit Kitosan dengan menggunakan *Surface Area Analyzer* (SAA). karakteristik senyawa organik pada fotokatalis setelah degradasi dengan *Fourier Transformation Infra Red* (FT-IR).
11. Pengukuran degradasi limbah tempe dilakukan dengan analisa COD.

1.4 Tujuan Penelitian

1. Mengkaji karakteristik fotokatalis yang teremban zeolit/kitosan menggunakan *Surface Area Analyzer* (SAA) dan karakteristik senyawa organik pada fotokatalis sesudah degradasi dengan *Fourier Transformation Infra Red* (FT-IR)
2. Mengkaji pengaruh pH (6,8,10,12) terhadap kemampuan degradasi limbah tempe dibawah sinar UV
3. Mengkaji pengaruh lama penyinaran dengan sinar UV terhadap degradasi limbah tempe dengan fotokatalis TiO₂-N/Zeolit Kitosan dan TiO₂/Zeolit Kitosan

1.5 Manfaat Penelitian

Penelitian ini memberikan manfaat yaitu penggunaan fotokatalis TiO₂ dan TiO₂N yang teremban pada zeolit dengan pengaturan pH dan pengaruh sinar UV dapat meningkatkan degradasi limbah cair tempe yang berdampak pada penurunan nilai COD limbah tempe.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

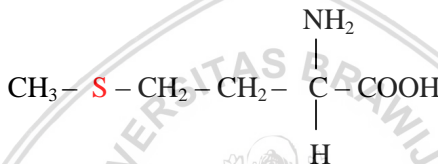
2.1 Limbah Tempe

Tempe adalah makanan yang dibuat dari hasil fermentasi terhadap biji kedelai atau beberapa bahan lain yang menggunakan beberapa jenis kapang *Rhizopus*, seperti *Rhizopus oligosporus*, *Rh. oryzae*, *Rh. stolonifer* (kapang roti), atau *Rh. arrhizus*. Sediaan fermentasi ini secara umum dikenal sebagai ragi tempe [21]. Tempe kaya akan protein sehingga keberadaannya dapat dijadikan alternatif sumber protein nabati yang terjangkau oleh berbagai lapisan masyarakat mengingat harga tempe yang relatif murah. Tempe yang bermutu tinggi mempunyai kandungan gizi yang tinggi seperti protein, lemak, karbohidrat, dan vitamin. Selain itu tempe menjadi lebih larut dalam air dan mudah dicerna dibandingkan kedelai. Mukhoyaroh (2015) kandungan gizi utama yang terdapat pada tempe adalah protein yaitu sekitar 14,77% sampai 22,73% [1].

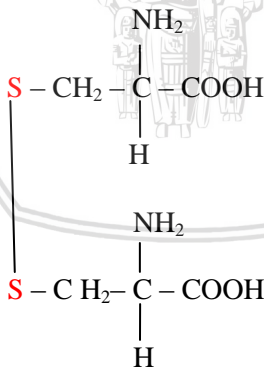
Menurut Astawan (2013), peningkatan kadar protein pada tempe disebabkan oleh hilangnya beberapa komponen terlarut seperti mineral dan gula dari biji kedelai. Pemecahan oleh enzim *protease* ini mengubah protein kompleks menjadi peptida dan asam amino dengan berat molekul rendah yang lebih larut. Peningkatan kadar protein disebabkan oleh peningkatan jumlah nitrogen terlarut pada tempe dari 3,5 menjadi 8,7 mg/g dan peningkatan jumlah asam amino bebas dalam tempe. Hal ini dikarenakan *Rhizopus* menggunakan asam amino sebagai sumber nitrogen bagi pertumbuhannya [2].

Proses pembuatan tempe dapat menghasilkan produk samping, yaitu berupa limbah cair tempe. Limbah cair tempe berasal dari proses pencucian, perendaman, dan perebusan kedelai. Limbah cair ini memiliki karakteristik diantaranya putih keruh, berbau busuk yang menyengat dan berbusa. Kekeruhan disebabkan oleh adanya benda tercampur atau koloid di dalam air yang berasal dari buangan organik seperti sisa-sisa proses produksi tempe. Wigniyanto, bau timbul karena adanya aktivitas mikroorganisme yang menguraikan zat organik atau dari reaksi kimia yang terjadi dan menghasilkan gas tertentu [22]. Gas-gas yang biasa ditemukan dalam limbah adalah gas nitrogen (N_2), oksigen (O_2), hidrogen sulfida (H_2S), amonia (NH_3),

karbondioksida (CO₂) dan metana (CH₄). Gas-gas tersebut berasal dari dekomposisi bahan-bahan organik yang terdapat di dalam air buangan [23]. Gas H₂S merupakan gas yang berwarna lebih ringan dari pada udara, mudah larut dalam air dan mempunyai bau seperti telur busuk. Dampak amonia dan H₂S yang membahayakan terhadap biota akutik adalah terjadinya kerusakan pada insang sehingga menimbulkan kematian. Sedangkan konsentrasi amoniak yang dapat mematikan ikan. mematikan ikan adalah >1 mg/l dan H₂S tidak lebih dari 2 mg/l [24]. Sulfur merupakan penyusun asam amino metionin dan sistein. Berikut struktur asam amino metionin dan sistin pada **Gambar 2.1** dan **2.2**.



Gambar 2.1 Struktur asam amino metionin [25]



Gambar 2.2 Struktur asam amino sistein [25]

Limbah cair dari proses pembuatan tempe terutama terdiri dari 99,9% atau lebih air dan 0,1% berupa benda-benda padat yang terdiri dari zat organik dan anorganik [26]. Menurut Erry, berdasarkan analisis yang dilakukan terhadap limbah cair tempe yang

menyebabkan bau busuk dan mencemari lingkungan yaitu terdapat dalam **tabel 2.1** [3].

Tabel 2.1 Kandungan yang terdapat pada limbah cair tempe [3].

Parameter	Limbah Cair dari Rebusan Kedelai (Rata-rata)	Limbah Cair dari Rendaman Rata-rata)
Suhu (°C)	75	32
TDS (mg/L)	25.060	25.254
TSS (mg/L)	4.012	4.551
pH	6	4,16
NH ₃ N (mg/L)	16,5	26,7
NO ₃ N (mg/L)	12,52	14,08
DO (mg/L)	ttd	ttd
BOD (mg/L)	1.302,03	31.380,87
COD (mg/L)	4.188,27	35.398,87

Keterangan:

* Tercetak tebal melampaui Baku Mutu Limbah Cair

TDS = *Total Dissolve Solid*

TSS = *Total Suspended Solid*

DO = *Dissolve Oxygen*

BOD = *Biological Oxygen Demand*

COD = *Chemical Oxygen Deman*

Ttd = Tidak terdeteksi

Limbah dari proses pembuatan tempe ini termasuk dalam limbah yang *biodegradable* yaitu merupakan limbah atau bahan buangan yang dapat dihancurkan oleh mikroorganismenya. Senyawa organik yang terkandung didalamnya akan dihancurkan oleh bakteri meskipun prosesnya lambat dan sering dibarengi dengan keluarnya bau busuk. Bahan buangan *biodegradable* merupakan nutrisi bagi tumbuhan air. Kandungan bahan buangan *biodegradable* yang tinggi pada perairan dapat menimbulkan eutrofikasi sehingga menyebabkan terjadinya *blooming population* beberapa tumbuhan air seperti Alga, Phytoplankton maupun Eceng Gondok. Terjadinya peningkatan eutrofikasi mengakibatkan daerah benthik yang kekurangan oksigen terlarut akan semakin meluas. Hal ini dapat menurunkan jumlah habitat yang sesuai untuk ikan dan dapat menyebabkan penurunan

jumlah ikan secara keseluruhan. Nilai *Biological Oxygen Demand* (BOD atau kebutuhan oksigen biologis) dari limbah cair ini sangat tinggi sehingga jumlah oksigen yang dibutuhkan oleh mikroorganisme didalam perairan untuk mendegradasi limbah tersebut, sangat besar. Bahan organik akan diuraikan oleh mikroorganisme menjadi gas CO_2 , H_2O dan gas NH_3 . Gas NH_3 inilah yang menimbulkan bau busuk [3].

Adanya Keputusan Gubernur Jawa Timur No. 45 Tahun 2002 Tentang Baku Mutu Limbah Cair Industri menyatakan bahwa baku mutu untuk limbah cair industri tempe sebesar BOD (150 mg/l), COD (300mg/l) dan TSS (100 mg/l). Hal tersebut menjadi tolak ukur dalam memproduksi limbah tempe sehingga tidak berdampak buruk terhadap lingkungan [27].

2.2 Fotokatalis

Fotokatalis merupakan bahan semikonduktor berstruktur nano yaitu suatu teknologi untuk mengoksidasi senyawa organik seperti pewarna [28]. Dalam proses fotokatalis memanfaatkan penggunaan sinar matahari maupun sinar UV yaitu sebagai sumber energi untuk proses aktivasi fotokatalis [29]. Fotokatalis digunakan pada proses fotodegradasi yang umumnya merupakan bahan semikonduktor seperti TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS [30]. Pada masing-masing fotokatalis memiliki bandgap yang berbeda. Bandgap ini merupakan energi antara pita konduksi dengan pita valensi yang menghasilkan pembawa arus, pita valensi merupakan tingkat energi yang terisi elektron dengan keadaan energi yang rendah. Sedangkan, pita konduksi merupakan tingkat energi yang tidak terisi oleh elektron atau yang disebut *holes*, tetapi elektron dapat tereksitasi ke dalamnya sehingga diperoleh konduktivitas akibat dari perpindahan elektron yang mengisi *holes* dan menghasilkan arus ketika potensial elektrodanya tercukupi [31].

Struktur Kristal TiO_2 terdiri dari 3 macam, yaitu rutil, anatase dan brokite, namun yang biasa digunakan sebagai katalis adalah rutil dan anatase, karena anatase memiliki daerah aktivasi yang lebih luas dibandingkan rutil, sehingga Kristal tersebut lebih reaktif terhadap cahaya dibanding rutil [32].

Tabel 2.2 Perbedaan struktur kristal anatase dan rutil [32].

Faktor Perbedaan	Anatase	Rutile
Energi celah/Eg (eV)	3,2	3,0
Massa jenis/ ρ (g/cm ³)	3,89	4,25
Jarak Ti-Ti (Å)	3,97 dan 3,04	3,57 dan 2,96
Jarak Ti-O (Å)	1,934 dan 1,980	1,949 dan 1,980

Proses fotokatalisis dengan katalis mampu mendegradasi secara efektif berbagai jenis polutan organik [18]. Proses di dalam fotokatalis adalah jika partikel semikonduktor di dalam cairan maupun gas dan dikenai cahaya UV maupun sinar matahari maka akan menghasilkan pasangan elektron dan lubang *hole* ini akan berdifusi ke permukaan partikel semikonduktor tersebut dan menyebabkan proses oksidasi dan reduksi polutan yang terdapat dalam medium [18,28].



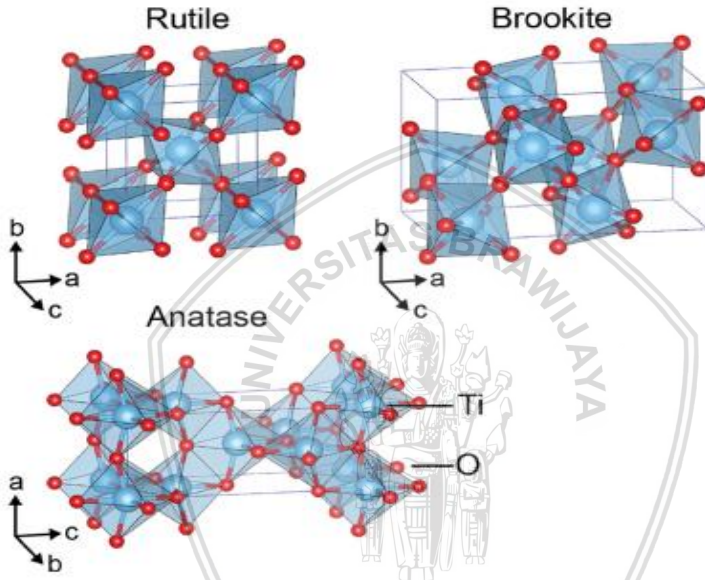
2.3 Fotokatalis TiO₂

Titanium oksida (TiO₂) merupakan material katalis semikonduktor dengan energi oksidasi yang tinggi ketika disinari sinar Ultra Violet [33]. TiO₂ memiliki energi band gap sekitar 3,2 eV sehingga dapat menyerap sinar UV pada panjang gelombang 360 nm [34].

Titanium Oksida (TiO₂) memiliki keuntungan yaitu memiliki sifat optik yang baik, tidak beracun, harganya murah, memiliki aktivitas fotokatalis yang baik, semikonduktor dengan bandgap yang besar [31]. Kemampuan aktivitas fotokatalis yang baik pada TiO₂ telah terbukti yaitu mampu mendegradasi secara efektif berbagai jenis polutan organik [18].



TiO₂ memiliki tiga jenis bentuk kristal, diantaranya: rutile, anatase dan brookite. Diantara ketiganya, umumnya titania berada dalam bentuk rutile dan anatase yang keduanya berstruktur tetragonal yang secara termodinamika anatase lebih stabil dari pada rutile. Titania dalam bentuk anatase adalah titania yang paling baik digunakan sebagai fotokatalis UV, karena titania hanya dapat menyerap sinar UV yang kelimpahannya sedikit di alam [31].



Gambar 2.3 Struktur kristal rutile,brookite dan anatase pada TiO₂ [35].

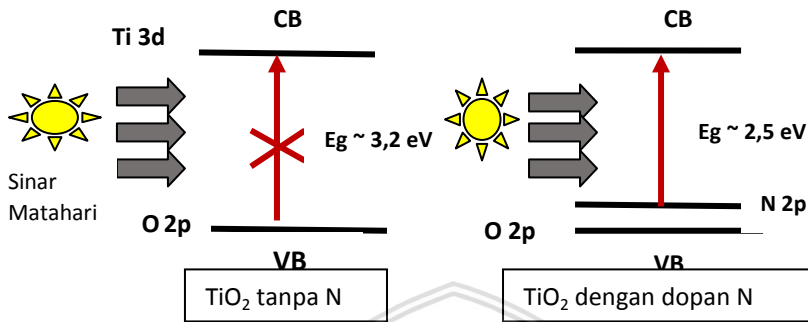
Struktur rutil dan anatase dapat digambarkan sebagai rantai oktahedral (TiO₆). Kedua struktur kristal memiliki perbedaan distorsi pada masing-masing oktahedron dan perbedaan penyusunan pola pada rantai oktahedron. Oktahedron pada rutile tidak teratur dan menunjukkan sedikit orthorombik sedangkan pada oktahedron anatase memiliki distorsi yang signifikan dan memiliki simetri yang rendah dari orthorombik. Dari perbedaan kedua struktur kristal pada TiO₂ yang umumnya digunakan sebagai fotokatalis yaitu anatase yang menunjukkan aktivitas fotokatalitik yang tinggi [36].

2.4 Fotokatalis TiO₂ dengan dopan N

Penggunaan TiO₂ pada daerah sinar tampak dapat dimodifikasi struktur kimianya sehingga terjadi pergeseran penyerapan spektrum ke daerah sinar tampak. Modifikasi fotokatalis TiO₂ melibatkan pengantar (doping) dari logam dan non logam [14]. Doping TiO₂ dengan atom nonlogam seperti nitrogen atau karbon dapat meningkatkan aktivitas katalitik dibawah sinar iradiasi [37]. Proses doping yaitu melalui pemuatan kation atau anion ke permukaan TiO₂ tersebut. Hal ini dianggap bahwa kation anion tersebar di permukaan mempercepat pengangkutan elektron yang dihasilkan oleh fotoeksitasi ke sistem luar, yaitu reaksi fotokatalitik [38].

Fotokatalis didasari pada pembentukan pasangan elektron *hole*. Elektron mengalami migrasi dari pita valensi ke pita konduksi dan meninggalkan *hole* di pita valensi dan terjadi reaksi redoks dengan senyawa organik dengan membentuk •OH. Penggabungan N ke dalam kisi pada TiO₂ akan mengarah ke pembentukan keadaan energi gap baru. TiO₂ yang di doping dengan atom N membuat pita valensi N 2p berada diatas pita valensi O 2p menyebabkan jarak celah pita akan berkurang hingga 2,5 eV. Hal tersebut menyebabkan pita serapan bergeser ke daerah panjang gelombang yang lebih besar dan akan mengarah ke aktivitas sinar tampak. Doping N dapat dilakukan dengan substitusi atau insersi yang berperan penting dalam aktivitas fotokatalitik sinar tampak. Dopan N dengan substitusi menyebabkan permukaan termodifikasi dengan pelekatan nitrogen, yang akan melibatkan penggantian oksigen. Sedangkan pada insersi melibatkan penambahan nitrogen kedalam kisi TiO₂ sehingga mempengaruhi struktur TiO₂ [39].

Menurut Fraditasari berdasarkan hasil karakterisasi UV-DRS, fotokatalis TiO₂-N telah mengalami penurunan energi *band gap* sebesar 0,01 eV yang menyebabkan fotokatalis TiO₂-N dapat aktif di bawah radiasi sinar tampak [40].



Gambar 2.4. Skema tingkat energi TiO₂ setelah didopan dengan N [39].

2.5 Pengembangan Zeolit

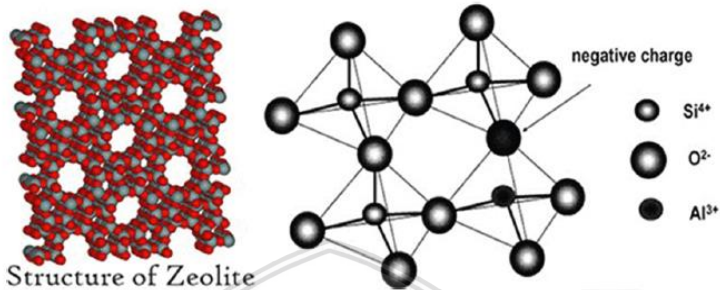
Zeolit umumnya didefinisikan sebagai kristal alumina silika yang berstruktur tiga dimensi, yang terbentuk dari tetrahedral alumina dan silika dengan rongga-rongga di dalam yang berisi ion-ion logam, biasanya alkali atau alkali tanah dan molekul air yang dapat bergerak bebas. Secara empiris, rumus molekul zeolit adalah $Mx/n.(AlO_2)_x.(SiO_2)_y.xH_2O$ [41].

Zeolit merupakan material berpori yang penggunaannya sangat luas. Kegunaan zeolit ini didasarkan atas kemampuannya melakukan pertukaran ion (*ion exchanger*), adsorpsi (*adsorption*) dan katalisator (*catalyst*) [42]. Zeolit dipilih karena mempunyai pori-pori yang dapat ditempati oleh TiO₂ tapi masih bisa ditembus sinar UV dan tidak larut dalam air [43].

Struktur zeolit sebagian besar merupakan kanal dan pori, menyebabkan zeolit memiliki luas permukaan yang besar. Keadaan ini dapat dijelaskan bahwa masing-masing pori dan kanal dalam maupun antar Kristal dianggap berbentuk silinder, maka luas permukaan total zeolit adalah akumulasi dari luas permukaan (dinding) pori dan kanal-kanal penyusun zeolit. Semakin banyak jumlah pori yang dimiliki, semakin besar luas permukaan total yang dimiliki zeolit. Aktivasi zeolit dapat dilakukan secara fisika maupun kimia. Aktivasi secara fisika yaitu dengan pengecilan ukuran butir,



pengayakan dan pemanasan pada suhu tinggi. Sedangkan untuk aktivasi secara kimia dapat dilakukan melalui pengasaman, yang bertujuan untuk menghilangkan pengotor anorganik dan akan meningkatkan volume dan luas permukaan [44].



Gambar 2.5 Struktur dasar zeolit [45].

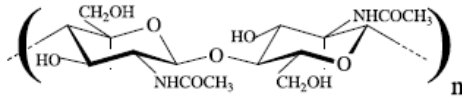
Hasil penelitian Wijaya,dkk dengan menggunakan TiO₂-zeolit mampu mendegradasi zat warna *congo red* hingga 99%. Terjadinya degradasi karena melalui proses adsorpsi *Congo Red* ke permukaan partikel fotokatalis yang secara simultan disertai dengan proses oksidasi fotokatalitik terhadap *Congo Red* [46]. Firmansya,dkk menggunakan fotokatalis TiO₂-zeolit untuk menurunkan intensitas zat warna tetrazin dengan membandingkan lama penyinaran dengan dosis fotokatalis. Hasil terbaik yaitu dengan menggunakan 100 mg dan waktu penyinaran selama 200 menit. dapat menurunkan intensitas zat warna tartrazin 77,10 % [43].

2.6 Kitosan

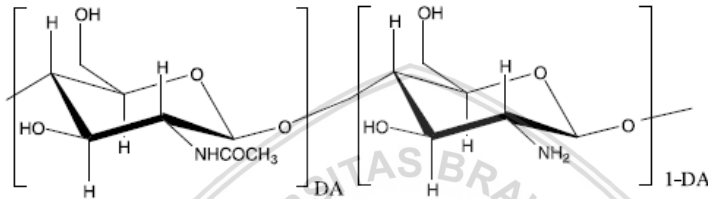
Kitosan merupakan suatu senyawa polimer biodegradable yang bersifat polikationik dan banyak digunakan untuk pengolahan air karena dapat mengikat logam berat [47]. Kitosan diperoleh dengan mengkovarsi kitin, sedangkan kitin diperoleh dari kulit udang. Kitosan diperoleh dengan deasetilasi kitin dengan larutan basa konsentrasi tinggi [48]. Kitosan termasuk kopolimer dari GlcNAc dan β(1→4)-2-amino-2-deoksi-D-glukopiranososa (GlcN) dengan kandungan glukosamin lebih dari 50% [49].

Kitosan dapat digunakan sebagai bahan pembuatan membran untuk pemisahan dan memiliki keunggulan sebagai adsorben. Kitosan sangat baik digunakan sebagai adsorben logam, karena

kandungan gugus amino (NH_2) dan hidroksil (OH) yang ada pada kitosan akan berperan dalam pembentukan ikatan koordinasi dengan ion logam [50].



CHITIN



Gambar 2.6 Gambar struktur kitin dan kitosan [51].

Kitosan yang bermuatan positif dapat berfungsi sebagai flokulan pembentuk partikel kompleks polikationik yang efektif untuk penanganan limbah cair [52]. Muatan positif yang kuat dapat mengikat muatan negatif dari senyawa lain serta mudah mengalami degradasi secara biologis dan tidak beracun. Kitosan sedikit larut dengan aquades dan dapat larut dengan baik dalam pelarut asam asetat [53].

Kitosan larut dalam asam organik atau mineral encer melalui protonasi gugus $\text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_3^+$ pada pH kurang dari 6,5. Pelarut yang baik untuk kitosan adalah asam format, asam asetat, dan asam glutamat [48]. Pada penambahan asam asetat akan menyebabkan afinitas gugus-gugus fungsional yang ada pada kitosan meningkat dalam pengikatan logam. Selanjutnya yaitu repolimerisasi pada gel kitosan dengan NaOH sehingga terbentuk bead kitosan yang memberikan perubahan sifat fisik pada kitosan serbuk, yaitu jari-jari pori *bead* kitosan jauh lebih besar dibanding jari-jari pori kitosan. Hasil tersebut memberi peluang *bead* kitosan dapat mengadsorpsi ion logam lebih banyak. Dengan mempertahankan kekuatan gel tersebut [54]. Wardhani dkk, membuat fotokatalis TiO_2 dengan penambahan kitosan dalam bentuk *beads*. Dalam penelitiannya

fotokatalis beads $\text{TiO}_2\text{-N/zeolite}$ kitosan dibuat untuk meningkatkan aktivitas TiO_2 pada metilen blue, diperoleh hasil kemampuan degradasi yang besar yaitu 80,9% [14].

2.7 COD

Chemical Oxygen Demand (COD) merupakan jumlah oksigen yang diperlukan untuk mengurai seluruh bahan organik yang terkandung dalam air [55]. Konsentrasi COD yang tinggi menyebabkan kandungan oksigen terlarut di dalam air menjadi rendah. Akibatnya oksigen sebagai sumber kehidupan bagi biota air tidak dapat terpenuhi sehingga makhluk air tersebut menjadi mati [56]. Nilai COD dapat meningkat pada limbah cair ditunjukkan dengan adanya bau yang tidak sedap. Hal tersebut disebabkan kandungan bahan organik yang tinggi terdegradasi secara anaerob oleh mikroorganisme [57].

Uji COD dapat dilakukan untuk mengetahui kandungan senyawa organik *biodegradable* (mudah terurai) dan *non biodegradable* (tidak mudah terurai) [58]. Dalam pengukuran COD sedikit lebih kompleks, karena menggunakan peralatan khusus *reflux*, penggunaan asam pekat, pemanasan, dan titrasi. Uji COD menggunakan $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sebagai sumber oksigen atau berperan sebagai pengoksidanya [59].

Nilai COD merupakan ukuran bagi pencemaran air oleh zat-zat organik yang secara alamiah dapat dioksidasikan melalui proses mikrobiologis dan mengakibatkan berkurangnya oksigen terlarut dalam air [60]. Adapun untuk mengukur nilai COD digunakan rumus [61]:

$$\text{Kadar COD} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{(A - B) \times N \times 8000}{\text{mL sampel}} \quad (2.8)$$

Keterangan :

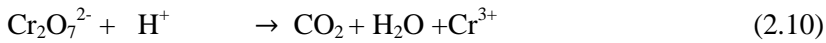
A = Volume pentiter untuk blanko (mL)

B = Volume pentiter untuk sampel (mL)

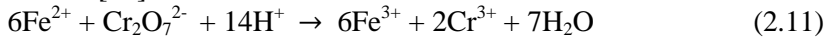
N = Normalitas ferro ammonium sulfat (FAS) (N)

Prinsip analisa COD yaitu sebagian besar zat organik melalui tes COD, dioksidasi oleh $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [59]. Reaksi yang terjadi pada saat penambahan merkuri sulfat dan $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ yaitu [62,63]:

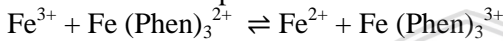




Sisa $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ tersebut ditentukan melalui titrasi dengan Ferro Ammonium Sulfat (FAS). Reaksi yang berlangsung adalah sebagai berikut [64]:



Feroin merupakan kompleks merah terang yang terbentuk dari ortofenantrolin basa dan ion besi (II). Feroin digunakan sebagai indikator redoks dan merupakan indikator yang ideal karena terjadi perubahan warna yang tajam dan *reversible*. Indikator ini banyak digunakan dalam titrasi oksidimetri (larutan baku oksidator). Berikut ini reaksi pada feroin saat analisa COD [65]:



2.8 Surface Area Analyzer (SAA)

Tabel 2.3 Luas permukaan spesifik, rata-rata pori dan volume total pori dengan metode BET [15].

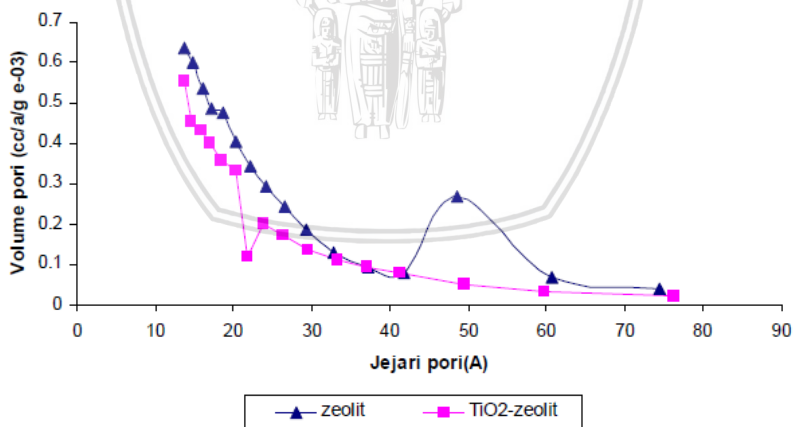
Katalis	Luas Permukaan spesifik (m^2/g)	Rata-rata pori (\AA)	Volume total pori (cm^3/g)
Zeolit alam	224,232	30,03	0,3668
Zeolit Aktivasi	251,686	30,23	0,3804
TiO_2	119,42	23,40	1,395
$\text{TiO}_2\text{-N/Z}$ eolite	273,997	38,37	0,5257
$\text{TiO}_2\text{-N/Z}$ eolite-Kitosan	306,275	29,13	0,4462

Surface Area Analyzer (SAA) merupakan suatu instrumen yang digunakan untuk menganalisis luas permukaan serbuk selain itu dapat menentukan jari-jari pori dan volume pori [19,66]. Tabel 2.3 merupakan contoh hasil karakterisasi berbagai katalis dengan SAA menggunakan metode BET. Luas permukaan spesifik mengalami peningkatan pada TiO_2 ketika diimbangkan pada zeolit dan meningkat kembali ketika ditambahkan dengan kitosan [15].

Prinsip kerja SAA didasarkan pada siklus adsorpsi dan desorpsi isothermis gas N₂ oleh sampel serbuk pada suhu N₂ cair. Setiap siklus adsorpsi dan desorpsi menghasilkan variasi data tekanan proses, yang dengan hukum gas ideal PV=NRT sebagai fungsi volume gas. Dengan memasukkan sejumlah volume gas nitrogen yang diketahui kedalam tabung sampel, maka sensor tekanan akan memberikan data tekanan proses yang bervariasi. Data volume gas yang dimasukkan yang telah diketahui jumlahnya dan data hasil kenaikan tekanan dibuat sebagai persamaan BET yang dipakai sebagai dasar perhitungan luas permukaan serbuk [19].

Tabel 2.4 Data karakterisasi dengan TiO₂/Zeolite *surface area* [67].

Jenis Sampel	Luas permukaan spesifik (m ² /g)	Volume total pori (mL/g)
Zeolit	21,98	20,10x10 ⁻³
TiO ₂ /Zeolit	16,74	13,47x10 ⁻³



Gambar 2.7 Grafik distribusi pori zeolit dan TiO₂ pada zeolit [67].

Pada **Gambar 2.7** terlihat bahwa pendispersian TiO₂ ke dalam zeolit menyebabkan penurunan luas permukaan spesifik sesuai

pada **Tabel 2.4** serta volume total pori zeolit yang dihasilkan cukup besar. Dispersi titan dioksida ke dalam zeolit yang diikuti dengan proses kalsinasi mengakibatkan pergeseran ukuran pori ke wilayah mikropori sedangkan zeolit sendiri memiliki pori-pori di wilayah mesopori (100 Å). Penurunan luas permukaan spesifik, volume pori, dan ukuran pori dapat mengakibatkan berkurangnya kemampuan adsorpsi bahan, namun TiO₂/zeolit memiliki sifat semikonduktor yang mungkin lebih dominan daripada ke tiga faktor yang telah disebutkan [67].

Dengan metode BET (*Brunauer-Emmett-Teller*) adsorpsi fisik molekul gas pada permukaan padatan dapat dijelaskan seperti perubahan fisik yang terjadi, meliputi; luas permukaan (*surface*) spesifik, volume total pori, dan distribusi pori dari lempung yang telah dilakukan pemiliran secara teoritis lempung akan mengalami perubahan. Perubahan tersebut dapat diidentifikasi menggunakan metode BET dengan adsorpsi gas N₂ [68]. Adapun persamaan BET yang digunakan sebagai dasar perhitungan yaitu [66]:

$$\frac{1}{X \left(\frac{P_0}{P} \right) - 1} = \frac{1}{X_m C} + \frac{C - 1}{X_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (2.12)$$

Keterangan:

P = tekanan kesetimbangan adsorpsi

P₀ = tekanan jenuh adsorpsi

X = berat gas yang diserap pada tekanan kesetimbangan P

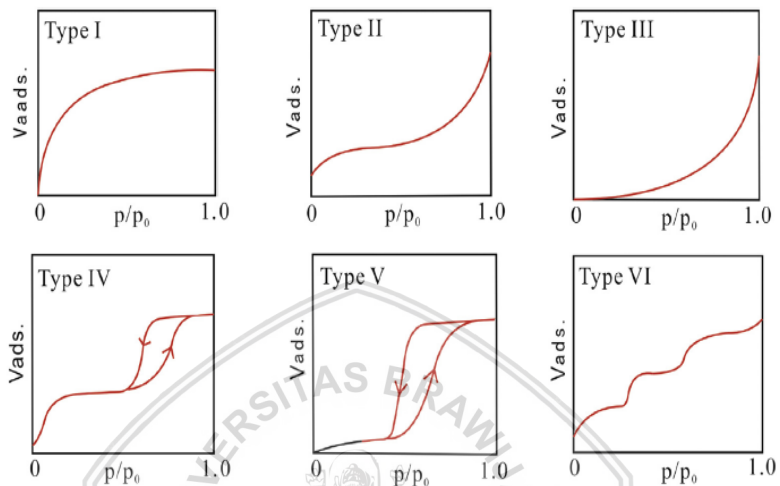
X_m = berat gas yang diserap sebagai lapisan tunggal

C = tetapan energy adsorpsi

P/P₀ = tekanan relatif adsorpsi

Pengukuran adsorpsi isotherm gas pada temperatur mendekati titik kondensasi gas adsorbat merupakan teknik konvensional dan sederhana dalam karakterisasi padatan berpori. Teknik ini dilakukan dengan mengukur jumlah gas yang diadsorpsi (adsorbat) oleh suatu padatan pada variasi tekanan gas dalam keadaan isothermal. Penentuan jumlah adsorbat dilakukan dengan mengukur pengurangan tekanan atau volume gas setelah kondisi keseimbangan adsorpsi-desorpsi tercapai. Gas yang digunakan adalah gas yang sifatnya inert seperti nitrogen dan argon [69].

Terdapat 6 tipe grafik isotherm standar ditunjukkan pada **Gambar 2.8**.



Gambar 2.8 Grafik adsorpsi isotherm [70].

Pada isotherm tipe I grafik meningkat dengan cepat pada tekanan relatif rendah (P/P_0) menunjukkan gas yang teradsorpsi semakin banyak kemudian mengalami perlambatan pada tekanan sedang menunjukkan bahwa adsorben memiliki permukaan mikropori. Pada tekanan relatif rendah, adsorpsi isotherm tipe II meningkat tajam menunjukkan terjadinya pengisian pada permukaan mikropori. Isotherm adsorpsi tipe III menunjukkan interaksi lemah dari adsorben dan adsorbat. Loop histeresis Tipe IV mencerminkan konektivitas dari berbagai ukuran pori yaitu mikropori dan mesopori pada adsorben. Adsorpsi isothermik adsorpsi tipe V grafik meningkat perlahan pada tekanan rendah menunjukkan pada permukaan mikropori gas yang teradsorpsi kecil pada daerah mikropori yang, kemudian meningkat tajam kurva menunjukkan gas terisi pada permukaan mesopori dan non pori. Tipe VI grafik isothermal seperti tangga, biasanya terlihat untuk adsorpsi nitrogen pada karbon tertentu [70].

2.9 Spektrofotometer Infra Merah (FT-IR)

Spektroskopi *Fourier Transform Infrared* (FT-IR) merupakan salah satu metode pengukuran untuk mendeteksi struktur molekul senyawa melalui identifikasi gugus fungsi penyusun senyawa. Pengujian dengan spektroskopi FT-IR tidak memerlukan persiapan sampel yang rumit dan bisa digunakan dalam berbagai fase baik padat, cair maupun gas. Metode spektroskopi yang digunakan adalah metode spektroskopi adsorpsi yang didasarkan atas perbedaan penyerapan radiasi infra merah oleh molekul suatu materi. Adsorpsi inframerah oleh suatu materi dapat terjadi jika dipenuhi dua syarat yakni kesesuaian antara frekuensi radiasi infra merah dengan frekuensi vibrasional molekul sampel dan perubahan momen dipol selama bervibrasi [71].

Radiasi inframerah juga mengandung beberapa range frekuensi tetapi tidak dapat dilihat oleh mata. Pengukuran pada spektrum inframerah dilakukan pada daerah cahaya inframerah tengah (mid-infrared) yaitu pada panjang gelombang 2.5 - 50 μm atau bilangan gelombang 4000 - 200 cm^{-1} . Energi yang dihasilkan oleh radiasi ini akan menyebabkan vibrasi atau getaran pada molekul. Pita absorpsi inframerah sangat khas dan spesifik untuk setiap tipe ikatan kimia atau gugus fungsi. Metoda ini sangat berguna untuk mengidentifikasi senyawa organik dan organometalik [72].

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1 Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Kimia Anorganik dan Kimia Instrumen Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Brawijaya Malang. Penelitian ini dilaksanakan pada bulan Januari hingga Maret 2018.

3.2 Alat dan Bahan Penelitian

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini adalah seperangkat alat gelas, hot plate, shaker, oven, magnetic stirrer, syringe pump, sonikator Branson 2210, tanur *furnance 6000 Branstead Thermolyne*, neraca analitik *Mettler PE 300*, mortar penggerus porselen, *Surface Area Analyzer (SAA) Quantochrome Instruments Version 3.0*

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini antara lain limbah cair tempe, zeolit alam, TiO_2 p.a (*Merck*), urea p.a, HCl teknis 32%, etanol 96%, asam asetat 36%, kitosan (*pharmacy grade*), NaOH, HgSO_4 p.a (*Merck*), H_2SO_4 98,08% (*Smart Lab*), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ p.a (*Merck*), ammonium besi sulfat (*Merck*), indikator ferroin(*Merck*), kertas pengukur pH dan aquades.

3.3 Tahapan Penelitian

Terdapat beberapa tahapan dalam penelitian ini diantaranya yaitu:

1. Preparasi dan aktivasi zeolit alam.
2. Preparasi fotokatalis TiO_2 -N.
3. Preparasi TiO_2 -N dan TiO_2 terimpregnasi pada zeolit.
4. Sintesis *beads* TiO_2 -N/Zeolit-Kitosan dan TiO_2 /Zeolit-Kitosan.
5. Uji fotodegradasi pada limbah tempe.
 - a) Pengaruh pH dengan TiO_2 -N /Zeolit-Kitosan dan TiO_2 /Zeolit-Kitosan terhadap kemampuan degradasi menggunakan sinar UV.
 - b) Pengaruh lama penyinaran UV terhadap kemampuan degradasi.
6. Karakterisasi TiO_2 -/zeolit-kitosan dan TiO_2 -N/zeolit-kitosan dengan *Surface Area Analyzer (SAA)* dan *Fourier Transformation Infra Red (FT-IR)*

7. Analisa data

3.4 Prosedur Kerja

3.4.1 Preparasi dan Aktivasi Zeolit Alam

Zeolit alam dihaluskan menggunakan mortar dan penggerus porselin kemudian diayak dengan menggunakan ayakan 150 mesh. Zeolit yang lolos dalam ayakan tersebut kemudian diayak kembali menggunakan ayakan berukuran 200 mesh. Setiap 50 gram zeolit alam yang lolos dari ayakan 200 mesh dicuci dengan menggunakan 250 mL akuades dalam erlenmeyer 250 mL dengan diaduk dengan menggunakan magnetik stirrer selama 15 menit. Suspensi disaring dengan menggunakan kertas saring dan endapan yang diperoleh dikeringkan hingga kering pada suhu $\pm 110^{\circ}\text{C}$.

Zeolit yang telah dicuci sebanyak ± 96 gram dimasukkan ke dalam erlenmeyer 250 mL, masing-masing 16 g ditambahkan dengan 150 mL HCl 0,4 M. Erlenmeyer ditutup dengan aluminium foil kemudian di shaker selama 4 jam dengan kecepatan 100 rpm. Zeolit disaring dan dicuci menggunakan akuades hingga filtrat bebas dari ion Cl^- . Uji filtrat bebas ion Cl^- dilakukan dengan mendeteksi pH filtrat hingga sama dengan pH akuades. Zeolit yang telah bebas dari ion Cl^- dikeringkan dalam oven hingga kering, kemudian dilakukan kalsinasi pada suhu 500°C selama 5 jam. Hasil zeolit teraktivasi selanjutnya ditimbang.

3.4.2 Preparasi Fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}$

Pembuatan $\text{TiO}_2\text{-N}$ dilakukan dengan cara menggunakan perbandingan massa TiO_2 :Urea (10:1 g) yaitu dengan cara mencampurkan 2,4 g TiO_2 dengan 0,24 g urea dan 5 mL akuademineralisasi dalam erlenmeyer. Suspensi kemudian disonikasi selama 30 menit dan selanjutnya dipanaskan di atas pemanas hot plate hingga akuademineralisasi menguap. Suspensi kemudian dipindahkan ke dalam oven pada suhu 110°C hingga kering dan dikalsinasi pada temperatur 300°C selama 2 jam.

3.4.3 Preparasi TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ Terimpregnasi pada Zeolit

Pembuatan TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ yang diimpregnasi pada zeolit dilakukan dengan menggunakan massa TiO_2 maupun $\text{TiO}_2\text{-N}$ yang digunakan yaitu 1,2 g yang masing-masing dicampurkan dengan 3 g zeolit teraktivasi. Campuran yang diperoleh ditambah dengan 10 mL etanol 96% dalam gelas beaker 50 mL yang kemudian diaduk dengan menggunakan magnetic stirrer selama 5 jam. $\text{TiO}_2/\text{Zeolit}$ dan $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit}$ yang terbentuk kemudian dikeringkan dalam oven pada temperatur 120°C hingga kering dan dikalsinasi pada temperatur 500°C selama 5 jam.

3.4.4 Sintesis *Beads* $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit-Kitosan}$ dan $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$

Pembuatan *beads* $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit-Kitosan}$ dan $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$ dilakukan dengan cara menggunakan kitosan sebanyak 0,25 g yang kemudian dilarutkan dengan 9 mL asam asetat 1% dalam gelas kimia 50 mL. Suspensi diaduk dengan menggunakan magnetic stirrer selama 30 menit dan terbentuk gel, kemudian ditambahkan dengan 2,5 g $\text{TiO}_2/\text{Zeolit}$ maupun $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit}$ hasil preparasi, kemudian dilakukan pengadukan kembali selama 30 menit. Pembuatan *beads* dilakukan menggunakan *syringe pump* yang ditetaskan ke dalam gelas kimia berisi NaOH 1M, dibilas dengan akuades dan dikeringkan dalam oven.

3.4.5 Uji Fotodegradasi Pengaruh pH pada Limbah Tempe

Uji fotodegradasi limbah tempe dengan pengaturan pH dilakukan dengan menggunakan limbah cair tempe kampung Sanan, Malang. Preparasi pengaturan pH dilakukan dengan cara yaitu menyaring limbah tempe yang kemudian diberi larutan NaOH hingga pH 6,8,10 dan 12 dalam 100 mL limbah tempe. Sebanyak 100 mg fotokatalis baik $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$ maupun $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit-Kitosan}$ ditimbang dan dimasukkan ke dalam gelas kaca, kemudian ditambahkan 25 mL limbah cair tempe yang sudah diatur pHnya. Limbah yang telah terdapat fotokatalis di dalamnya kemudian di sinari dengan menggunakan sinar UV selama 5 jam. Kemudian diambil untuk analisa COD sesuai prosedur G.4.6.

3.4.6 Penentuan Lama Penyinaran Optimum Limbah Tempe

Limbah cair tempe yang sudah diketahui pH optimumnya ditempatkan masing-masing 25 mL pada 5 gelas kaca yang berbeda. Ditambahkan dengan fotokatalis $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$ atau $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit-Kitosan}$ sebanyak 100 mg. Limbah kemudian disinari dengan menggunakan sinar UV selama 2,3,4,5 dan 7 jam. Kemudian diambil untuk analisa COD sesuai prosedur **G.4.6**.

3.4.7 Analisa COD limbah sebelum dan setelah didegradasi

Limbah cair tempe hasil degradasi diencerkan 50 kali kemudian diambil sebanyak 25 mL dan dimasukkan ke dalam erlenmeyer. Larutan kemudian ditambah 0,5 g HgSO_4 dan ditambah 5 mL H_2SO_4 pekat. Setelah dingin, larutan ditambah $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sebanyak 25 mL dan ditambahkan batu didih. Erlenmeyer yang berisi campuran larutan dirangkai dalam alat refluks dan air kondensor dialirkan. Refluks dibuat paralel dengan bantuan pompa akuarium. Kemudian larutan dalam erlenmeyer ditambahkan dengan H_2SO_4 pekat sebanyak 32,5 mL melalui kondensor. Larutan tersebut direfluks selama 1 jam pada temperatur 265°C . Larutan hasil refluks ditunggu hingga dingin dan dilanjutkan dengan menambahkan 5 tetes indikator Ferroin. Larutan tersebut lalu dititrasi dengan larutan FAS dan dicatat volume titrasinya. Perhitungan nilai COD dilakukan dengan menggunakan rumus:

$$\text{Kadar COD} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \frac{(A-B) \times N \times 8000}{\text{mL sampel}} \quad (3.1)$$

Keterangan:

A = Volume titrasi pada larutan blanko

B = Volume titrasi pada sampel

N = Normalitas FAS

3.4.8 Karakterisasi Surface Area Analyzer

Karakterisasi dilakukan dengan menggunakan SAA untuk mengetahui luas area, jari-jari pori, Volume pori TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-N}$, $\text{TiO}_2/\text{zeolit-kitosan}$ dan $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{zeolit-kitosan}$. Karakterisasi dilakukan dengan menggunakan fotokatalis yang terimpregnasi zeolit dengan menggunakan 0,5 g padatan.

3.4.9 Analisa Data

Penentuan Persentase Degradasi Limbah Tempe (%). Persentase limbah tempe yang terdegradasi ditentukan melalui persamaan:

$$\text{Degradasi (\%)} = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100\% \quad (3.2)$$

Keterangan:

C_0 = Nilai COD sebelum penyinaran

C_1 = Nilai COD setelah penyinaran



BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Preparasi dan Aktivasi Zeolit Alam

Preparasi awal pada zeolit alam dilakukan dengan menghaluskan zeolit tersebut melalui penumbukan dan pengayakan sehingga dihasilkan serbuk halus yang lolos ayakan 200 mesh. Penghalusan zeolit bertujuan untuk memperkecil ukuran butir zeolit, memperluas luas permukaan zeolit dan mampu meningkatkan sisi aktif dari zeolit. Zeolit yang telah halus kemudian dilakukan pencucian dengan aquades yang diaduk dengan *magnetic stirrer* untuk mempercepat proses pelarutan pengotor yang larut dengan aquades, proses ini juga untuk menghilangkan pengotor yang terdapat pada zeolit. Proses dilanjutkan dengan mengoven zeolit yang telah dicuci pada temperatur 110°C untuk menguapkan uap air yang terperap dalam pori zeolit sehingga keaktifan zeolit meningkat disebabkan karena terbukanya pori-pori zeolit.

Aktivasi pada zeolit yang telah dicuci yaitu dengan menggunakan HCl 0,4 M. Pengasaman ini bertujuan untuk melarutkan dan menghilangkan oksida-oksida logam yang terperap dan menutupi permukaan zeolit sehingga lebih porous dan permukaan bidang kontak menjadi lebih besar. Aidha [73], menyebutkan bahwa dengan asam HCl konsentrasi asam rendah yaitu 0.1 N hingga 1 N membuktikan dapat meningkatkan daya adsorpsi zeolit. Lestari menambahkan [44], zeolit alam mempunyai rasio Si/Al sebesar 4,96 dan setelah diberi proses perlakuan asam terjadi peningkatan rasio Si/Al menjadi 9,80. Aktivasi secara kimia dilakukan dengan pengasaman dengan tujuan agar terjadi dealuminasi. Dealuminasi dihubungkan dengan fungsi zeolit sebagai katalis. Tujuan dealuminasi adalah untuk mengoptimalkan kandungan aluminium dalam zeolit, sehingga zeolit menjadi lebih stabil pada temperatur tinggi dan mengontrol keasaman serta selektivitas zeolit.

Zeolit yang telah diaktivasi kemudian dicuci dengan menggunakan aquades untuk menghilangkan ion Cl⁻ yang masih terperangkap dalam pori zeolit. Zeolit dilakukan pembilasan berkali-kali dengan aquades hingga menunjukkan pH netral yang membuktikan zeolit bebas dari asam klorida. Zeolit yang telah bebas

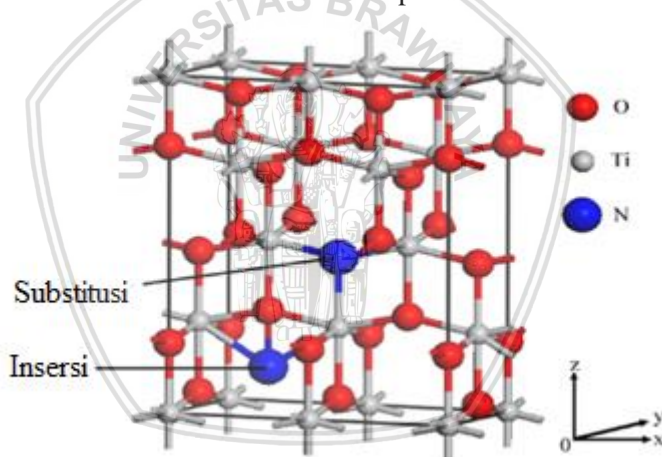
ion Cl dikeringkan dalam oven, kemudian dikalsinasi pada temperatur 500°C selama 5 jam. Kalsinasi bertujuan untuk melepaskan molekul-molekul air dan pengotor organik agar tidak mengganggu kestabilan senyawa. Utami [74] menambahkan bahwa dengan adanya kalsinasi akan menguapkan basa Bronsted dan H₂O serta mengatur tata letak atom yang bertukar sehingga terbentuk oksida logam yang stabil. Zeolit yang telah diaktivasi secara fisika dan kimia memiliki kemampuan adsorpsi yang besar.

4.2 Sintesis Fotokatalis TiO₂-N

Pemberian dopan N pada semikonduktor TiO₂ yaitu dapat menggeser pita serapan ke daerah panjang gelombang yang lebih besar dan akan mengarah ke aktivitas sinar tampak [39]. Dopan N berasal dari urea yang digunakan untuk mendoping semikonduktor TiO₂. Sintesis fotokatalis TiO₂N dilakukan dengan perbandingan massa TiO₂:Urea (10:1 b/b) menggunakan metode sonikasi yang berfungsi untuk memperkecil ukuran partikel. Anny [75], menyebutkan bahwa ukuran partikel yang kecil dapat meningkatkan luas permukaan partikel sehingga memberikan keuntungan seperti memfasilitasi interaksi antara material dan media interaksinya. Ultrasonikasi memberikan pengaruh berupa pemecahan agregat-agregat yang ada hingga tingkat molekular sehingga tidak ada partikel yang mengendap dan terdispersi merata. Selain itu membantu proses pemutusan ikatan kimia ikatan TiO₂ didalam suspensi akibat paparan gelombang ultrasonik yang mengakibatkan reaksi pembentukan ukuran partikel yang kecil. Proses ultrasonikasi menyebabkan terjadinya pemanasan lokal dan tekanan tinggi yang menghasilkan energi yang besar untuk membantu pemisahan ikatan kimia TiO₂. Setelah melalui proses sonikasi campuran TiO₂-N kemudian dikalsinasi pada temperatur 300°C selama 2 jam untuk menghilangkan molekul-molekul air dan pengotor organik yang masih terdapat dalam campuran TiO₂-N. Penelitian yang dilakukan oleh Hu, dkk [76] melakukan sintesis TiO₂-N menggunakan trietilamina sebagai N prekursor. Dalam penelitiannya sintesis dilakukan menggunakan metode kalsinasi dengan berbagai temperatur yaitu 250°C, 300°C, dan 350 °C, hasil terbaik pada kalsinasi dengan temperatur 300°C yang menunjukkan pada temperatur tersebut hanya menghilangkan sedikit doping N

dibandingkan dengan temperatur lain, meningkatkan kristalinitas, menjaga partikel dalam ukuran kecil, menjaga tingkat doping N yang tinggi dan dapat menghilangkan pengotor organik dari permukaan. Hal tersebut juga berpengaruh terhadap meningkatnya aktivitas fotokatalitik pada sinar tampak.

Sintesis $\text{TiO}_2\text{-N}$ dapat terjadi melalui metode substitusi atau dengan insersi atom N. Pada substitusi atom N yaitu melibatkan penggantian atom O dari TiO_2 sedangkan doping melalui insersi yaitu dengan penambahan atom N kedalam kisi TiO_2 . Dengan adanya penambahan nitrogen dapat mengubah struktur dari TiO_2 [76]. Zhao [77] menambahkan bahwa doping atom N pada TiO_2 melalui substitusi sangat diperlukan untuk penyempitan dan aktivitas fotokatalitik. Atom O pada TiO_2 digantikan dengan atom N dapat mempersempit celah pita sehingga menghasilkan nilai kuantum yang sama antara sinar UV dan sinar tampak.

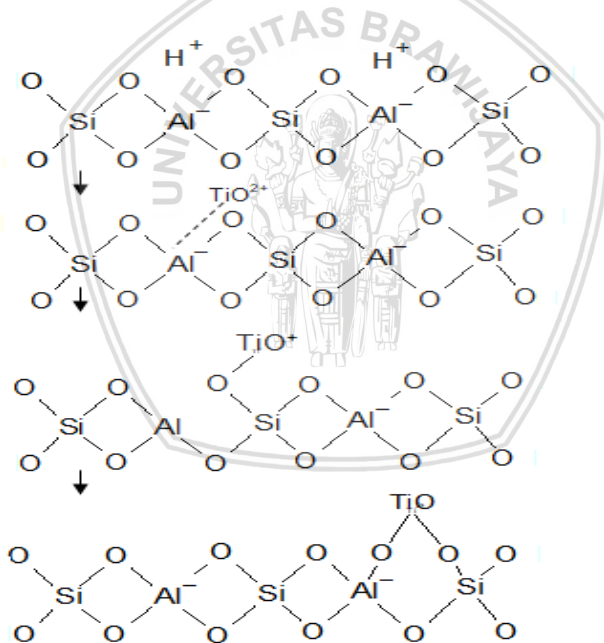


Gambar 4.1 Penyisipan atom N dengan metode substitusi dan insersi [78].

4.3 Impregnasi TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ pada Zeolit

Pembuatan TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ yang diimpregnasi pada zeolit dilakukan dengan menggunakan massa TiO_2 maupun $\text{TiO}_2\text{-N}$ yaitu 1,2 g yang masing-masing dicampurkan dengan 3 g zeolit teraktivasi. Campuran ditambahkan etanol 96% yaitu sebagai pelarut organik yang dapat mendispersi TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ ke dalam mineral zeolit.

Pendispersian TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ ke dalam zeolit dapat meningkatkan luas permukaan dari suatu padatan dan dipengaruhi oleh konsentrasi. Rianto,dkk [79], menyebutkan bahwa proses impregnasi logam titanium dengan konsentrasi zeolit yang berbeda yaitu 0,1M, 0,2 M dan 0,3 M. Semakin bertambahnya konsentrasi titanium yang digunakan, maka pendispersian titanium pada permukaan zeolit akan semakin banyak. Sehingga menyebabkan tertutupnya pori pada permukaan zeolit modifikasi dan luas permukaan spesifik dapat berkurang. Suspensi kemudian diaduk dengan menggunakan magnetic stirrer selama 5 jam. Pengadukan selama 5 jam berfungsi untuk mengoptimalkan bahwa TiO_2 dan $\text{TiO}_2\text{-N}$ terdispersi ke dalam internal pori zeolit. Suspensi kemudian dikeringkan dalam oven dan dikalsinasi pada temperatur 500°C selama 5 jam untuk menghilangkan molekul air.



Gambar 4.2 Interaksi ikatan TiO_2 dengan mineral zeolit [80].

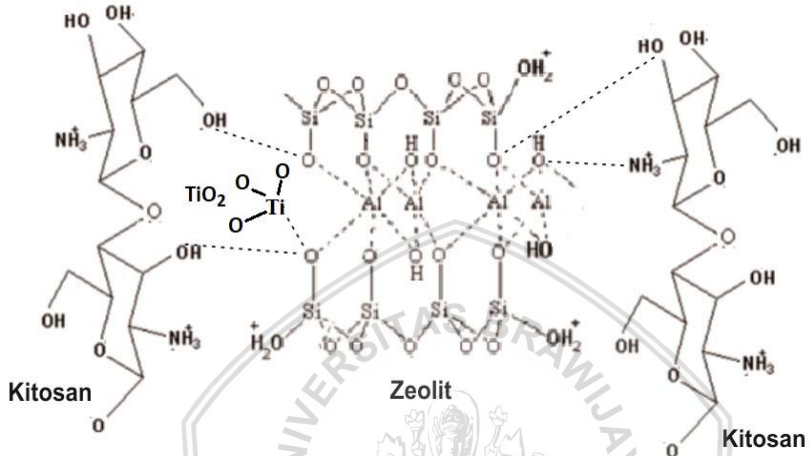
Menurut Chong [81], proses kalsinasi bertujuan untuk pembentukan ikatan antara Ti-O-Ti dengan mineral zeolit alam menghasilkan ikatan Ti-O-Si. Hal ini dikarenakan proses kalsinasi (pemanasan pada suhu tinggi) menyebabkan jaringan polimer Ti-O-Ti mengalami penyusutan dan melekat pada permukaan zeolit alam pada bagian yang mengandung silika. Proses kalsinasi tersebut menghasilkan molekul oksigen dan air sebagai akibat dari pembentukan ikatan Ti-O-Si. Hal tersebut dapat dijelaskan melalui skema Interaksi antara TiO_2 dengan mineral zeolit pada **Gambar 4.2**.

4.4 Sintesis *Beads* TiO_2 /Zeolit-Kitosan dan TiO_2 -N/Zeolit-Kitosan

Pembuatan *beads* TiO_2 -N /Zeolit-Kitosan dan TiO_2 /Zeolit-Kitosan dilakukan dengan cara menggunakan kitosan sebanyak 0,25 g yang kemudian dilarutkan dengan 9 mL asam asetat 1% dalam gelas kimia 50 mL. Asam asetat ditambahkan karena merupakan pelarut yang baik untuk kitosan, karena kitosan larut dalam suasana asam sehingga dapat membentuk gel berwarna putih. Suspensi diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer* selama 30 menit dan terbentuk gel, kemudian ditambahkan dengan 2,5 g TiO_2 /Zeolit maupun TiO_2 -N/Zeolit hasil preparasi, kemudian dilakukan pengadukan kembali selama 30 menit. Pembuatan *beads* dilakukan menggunakan *syringe pump* yang diteteskan ke dalam gelas kimia berisi NaOH 1M. Larutan NaOH digunakan agar terjadi perubahan fisik menjadi gel yang memiliki ketahanan yang kuat dan terbentuk bola manik-manik dalam suasana basa. Kemudian dilakukan pembilasan dengan akuades agar diperoleh pH netral dan dikeringkan dalam oven.

Menurut Basuki [83] Pelarutan kitosan terjadi dalam dua tahap, mula-mula molekul asam asetat berdifusi melewati matriks polimer untuk membentuk massa mengembang dan tersolvasi membentuk gel. Tahap selanjutnya, gel tersebut pecah dengan cepat dan molekul-molekulnya terdispersi dalam larutan asam asetat, sehingga berwujud sangat kental mirip selai, yang partikel-partikelnya saling berjaln melingkupi medium pendispersi, dan pada kondisi tertentu larutan kental ini dapat menggumpal. Larutan *viskous* kitosan dalam asam asetat yang didapatkan, kemudian disemprotkan kedalam larutan NaOH 2 M sehingga larutan yang terbentuk akan menggumpal membentuk bead. Setiap celah-celah

dalam struktur kitosan *bead* yang terbentuk diisi oleh larutan encer asam asetat. Dari proses tersebut, diketahui bahwa tidak terjadi perubahan ikatan pada gugus fungsi kitosan, yang terjadi hanya perubahan pada bentuk fisiknya saja.

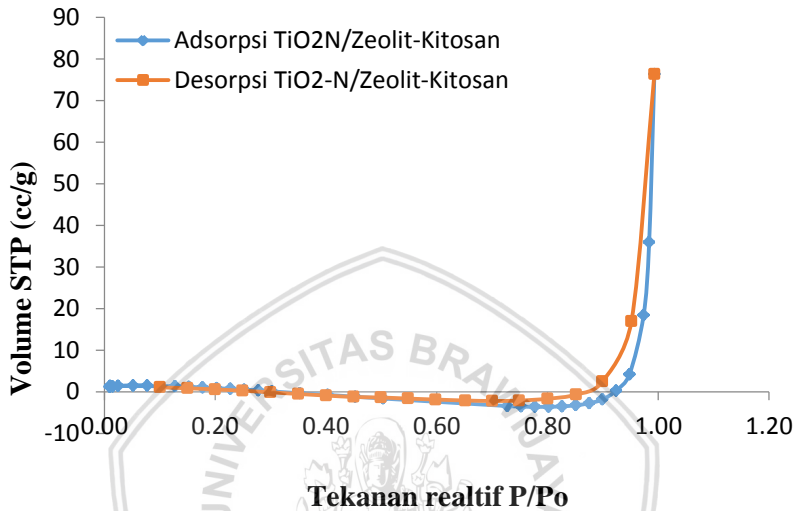


Gambar 4.3 Interaksi yang terjadi antara zeolit-kitosan oleh Teimori dkk [82]

4.5 Karakterisasi Fotokatalis Surface Area Analyzer

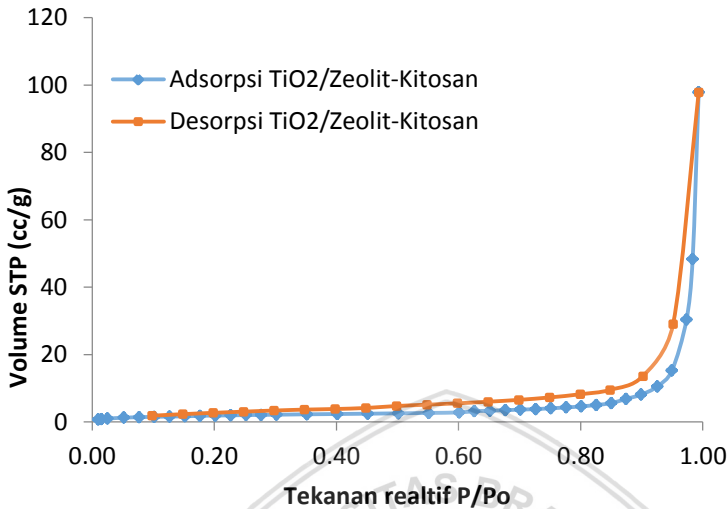
Karakterisasi fotokatalis $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$ dan $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$ dilakukan dengan analisis *Brunauer Emmett Teller* (BET) menggunakan instrument *Quantochrome Instruments Version 3.0*. Analisa ini dimaksud untuk menentukan luas permukaan spesifik pada katalis yang terimpregnasi dalam zeolit, serta untuk menentukan diameter pori dan volume pori dengan menggunakan adsorpsi gas N_2 . Isotherm keseimbangan dapat digambarkan dimana volume yang teradsorpsi diplotkan dalam P/P_0 . Berikut isotherm linier dari sistem adsorpsi-desorpsi untuk masing-masing sampel. Pada **Gambar 4.4** dapat dilihat isotherm adsorpsi N_2 adsorpsi-desorpsi yang diukur pada 77,35 K. Dapat dilihat pada TiO_2/N menunjukkan grafik isotherm dengan tekanan $P/P_0 = 0$ jumlah gas yang terserap adalah kecil dilihat dari jumlah volumenya yang menunjukkan nilai yang tidak terlalu besar. Kemudian mengalami kecenderungan menurun ketika tekanan dinaikkan hingga $P/P_0 < 0,8$

menunjukkan bahwa jumlah gas yang teradsorpsi lebih sedikit dibandingkan dengan jumlah adsorpsi diawal, hal tersebut dikarenakan permukaan monolayer belum terjenuhi oleh adsorpsi gas.



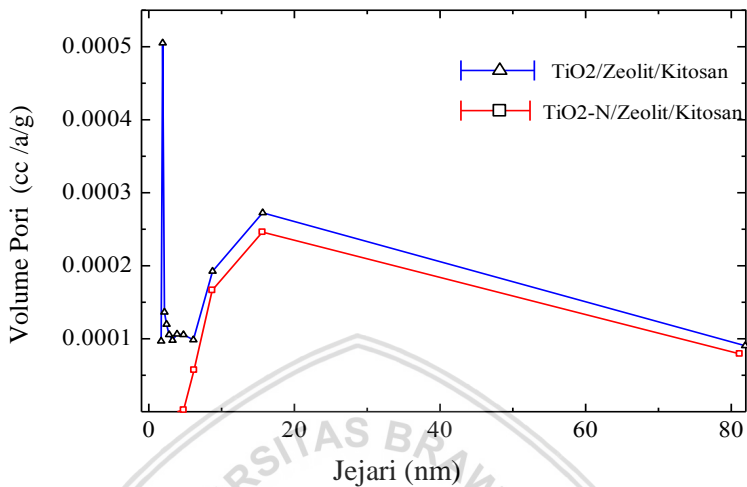
Gambar 4.4 Isotherm N_2 adsorpsi-desorpsi $TiO_2N/Zeolit-Kitosan$.

Ketika tekanan mencapai $>0,8$ terjadi interaksi antara molekul-molekul gas yang teradsorpsi dengan material sehingga terjadi kenaikan slope begitu tajam pada grafik dan memenuhi daerah mesopori. Selain itu pada grafik terbentuk loop histerisis yang menggambarkan isotherm adsorpsi berada di tipe IV yang ditunjukkan terbentuknya multilayer.



Gambar 4.5 Isotherm N_2 adsorpsi-desorpsi $TiO_2/Zeolit-Kitosan$

Sedangkan pada $TiO_2/Zeolit-Kitosan$ dari grafik cenderung kedalam tipe IV. Dapat dilihat bahwa pada keadaan P/P_o yang rendah menyebabkan jumlah volume gas yang teradsorpsi kecil dan jika dibandingkan dengan TiO_2N gas yang teradsorpsi lebih sedikit. Kemudian secara perlahan mengalami kenaikan dan semakin cepat pada saat P/P_o mendekati 1. Menurut Hartanto, dkk [84], kenaikan pertama terjadi karena molekul gas yang teradsorpsi berinteraksi dengan daerah yang berenergi pada permukaan padatan. Pada pengisian ini telah terbentuk lapisan tunggal, kemudian pada daerah P/P_o yang lebih tinggi, penambahan molekul gas terjadi pada permukaan yang telah ditempati molekul gas dimana telah terbentuk lapisan tunggal. Pada penambahan ini terbentuk lapisan berlapis (multilayer) dan pada akhir pengisian, terjadi kondensasi molekul gas yang teradsorpsi, selain itu juga terlihat adanya loop histeresis pada daerah pertengahan. Isotherm ini merupakan isotherm tipe IV yaitu jenis adsorpsi dari padatan berpori meso, yang memiliki ukuran pori 2-50 nm.



Gambar 4.6 Distribusi ukuran pori pada TiO₂/Zeolit-Kitosan dan TiO₂ N/Zeorlit-Kitosan

Tabel 4.1. Hasil analisis permukaan dan pori sampel pada TiO₂/Zeolit/Kitosan dan TiO₂-N/Zeorlit-Kitosan

Material	S _{BET} (m ² /g)	Volume Mesopori (cm ³ /g)	Volume Pori Total (cm ³ /g)	Diameter Pori Rata-Rata (nm)
TiO ₂ /Zeolit-Kitosan	6,913	0,152	0,154	43,7
TiO ₂ -N/Zeorlit-Kitosan	0,418	0,128	0,118	56,5

Distribusi ukuran pori pada material dapat diketahui dengan menggunakan metode BJH (Barret, Joiner, Halenda). Berdasarkan **Gambar 4.5** terdapat perbedaan distribusi ukuran pori yang cukup jauh pada kedua fotokatalis. Pada TiO₂/Zeolit-Kitosan memiliki distribusi tertinggi pada daerah 2 nm kemudian mengalami penurunan yang tajam dan mengalami kenaikan kembali pada

daerah pori lebih dari 5 nm, berdasarkan grafik distribusi pori diperoleh diameter rata-rata yaitu pada daerah 43,7 nm. Puncak yang tinggi terbentuk dengan ukuran pori 2 nm, menunjukkan bahwa distribusi TiO₂ terjadi pada daerah mesopori. Ukuran pori yang kecil dengan volume pori yang tinggi menyebabkan luas permukaan meningkat hal ini disebabkan distribusi pori TiO₂ terjadi secara merata sehingga tidak menutupi pori dan menyebabkan volume pori yang dihasilkan besar serta terjadi pergeseran pori dari mikropori ke mesopori. Menurut Ulfa, distribusi ukuran pori mewakili dominasi ukuran pori material. Keteraturan pori material dapat diduga keberadaannya ketika muncul distribusi ukuran pori dengan puncak yang sempit (*narrow pore size distribution*) [85].

Sedangkan pada TiO₂ N/Zeolit-Kitosan, grafik mengalami peningkatan pada daerah pori lebih dari 5 nm dan diperoleh diameter rata-rata yaitu 56,5 nm. Sehingga dapat dinyatakan bahwa distribusi pori pada TiO₂ N/Zeolit-Kitosan dominan pada daerah mesopori, distribusi pori tidak terjadi secara merata disebabkan tidak terbentuknya distribusi pori dengan puncak yang sempit. Ukuran pori suatu material digolongkan menjadi tiga sesuai dengan daerah kisarnya yaitu daerah mikropori (<2 nm), daerah mesopori (2-50 nm), daerah makropori (> 50 nm) [69].

Berdasarkan data hasil analisa dengan BET diperoleh luas permukaan yaitu pada TiO₂/Zeolit-Kitosan sebesar 6,913 m²/g, hasil ini lebih besar jika dibandingkan dengan TiO₂N/Zeolit- Kitosan yaitu sebesar 0,418 m²/g. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa penambahan unsur nitrogen tidak mempengaruhi peningkatan luas permukaan, hasil ini berbeda dengan penelitian yang dilakukan Wardhani [15], melaporkan bahwa dispersi nitrogen kedalam zeolit menghasilkan peningkatan luas permukaan yaitu 273,997 m²/g dan penambahan kitosan mampu meningkatkan kembali luas permukaan menjadi 306,275 m²/g. Berdasarkan hasil yang diperoleh luas permukaan pada TiO₂N/Zeolit- Kitosan yang dihasilkan tidak terlalu besar kemungkinan disebabkan bahwa distribusi nitrogen pada permukaan zeolit terjadi secara tidak merata dan terjadi penggumpalan (*sintering*) pada pori zeolit. Hal ini mengindikasikan bahwa adsorpsi gas N₂ pada permukaan zeolit pun akan semakin menurun dengan penurunan total volume pori pada katalis TiO₂-N/Zeolit-Kitosan. Penurunan luas permukaan spesifik dan total

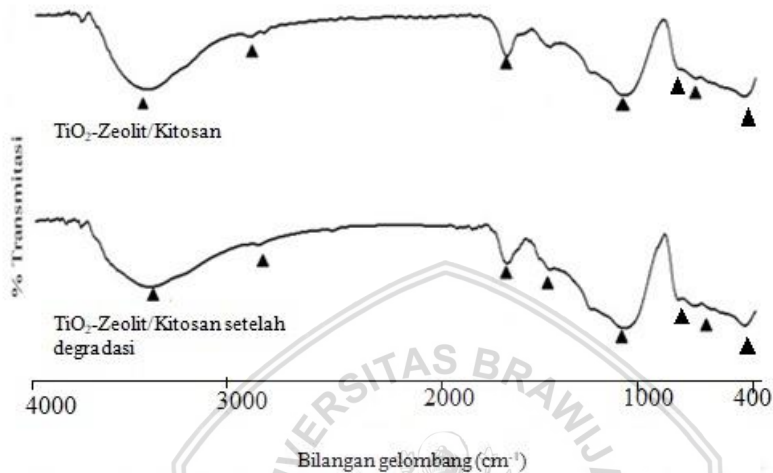
volume pori dapat mengakibatkan berkurangnya kemampuan katalis dalam mengadsorpsi material. Serta mengindikasikan bahwa jumlah gas N_2 yang diadsorpsi pada permukaan zeolit dalam jumlah yang sedikit. Valentina [86], bertambahnya luas permukaan katalis, akan terjadi suatu interaksi antara material dengan media interaksinya, yang terjadi terutama dipermukaan dan bergantung pada area permukaan dari material tersebut.

4.6 Karakterisasi TiO_2 -Zeolit/Kitosan dan TiO_2N -Zeolit/Kitosan Sebelum dan Setelah Degradasi dengan FTIR

FTIR merupakan suatu instrument yang digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi permukaan fotokatalis. Uji FTIR digunakan untuk mengetahui spektrum vibrasi molekul sehingga dapat memprediksi struktur molekul dari senyawa tersebut. Penelitian ini fotokatalis TiO_2 -Zeolit/Kitosan dan TiO_2N -Zeolit-Kitosan diberi dua perlakuan yaitu tanpa didegradasi dan dengan didegradasi menggunakan sinar UV pada limbah cair tempe. Fotokatalis dikarakterisasi menggunakan spektroskopi *Fourier Transform Infrared* mode transmisi FT-IR dengan melakukan variasi komposisi pada pembuatan pellet sampel-KBr spektroskopi. Sehingga dapat diketahui terjadinya pergeseran bilangan gelombang atau perubahan ketajaman pita spektra. Hasil pembacaan spektrum vibrasi sampel dapat digunakan untuk mengetahui bahwa fotokatalis TiO_2 -Zeolit/Kitosan dengan penyinaran UV dapat berperan dalam mengadsorpsi senyawa organik pada limbah tempe, dengan dibuktikan adanya puncak yang menunjukkan gugus fungsi senyawa tersebut serta dibandingkan dengan spektra yang dihasilkan sebelum penyinaran. Asam amino merupakan komponen utama penyusun protein yang terdapat pada limbah tempe sehingga untuk mengetahui aktivitas fotokatalis dalam mengadsorpsi asam amino dapat di analisis gugus fungsinya menggunakan FT-IR.

Hasil pengujian dengan FT-IR pada **Gambar 4.7** menunjukkan bahwa pada spektrum TiO_2 -Zeolit/Kitosan sebelum degradasi dan setelah degradasi terdapat serapan pada bilangan gelombang $3443,46\text{ cm}^{-1}$ dan $3420,32\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi ulur O-H dari H_2O yang diperkuat dengan serapan pada bilangan gelombang $1642,07\text{ cm}^{-1}$ dan 1644 cm^{-1} yang menunjukkan adanya vibrasi tekuk O-H. Serapan pada bilangan gelombang $457,31$

cm^{-1} pada TiO_2 -Zeolit/Kitosan maupun pada TiO_2 -Zeolit/Kitosan setelah degradasi yaitu $457,86 \text{ cm}^{-1}$ merupakan karakter dari TiO_2 .



Gambar 4.7 Spektra fotokatalis TiO_2 -Zeolit/Kitosan sebelum dan setelah degradasi

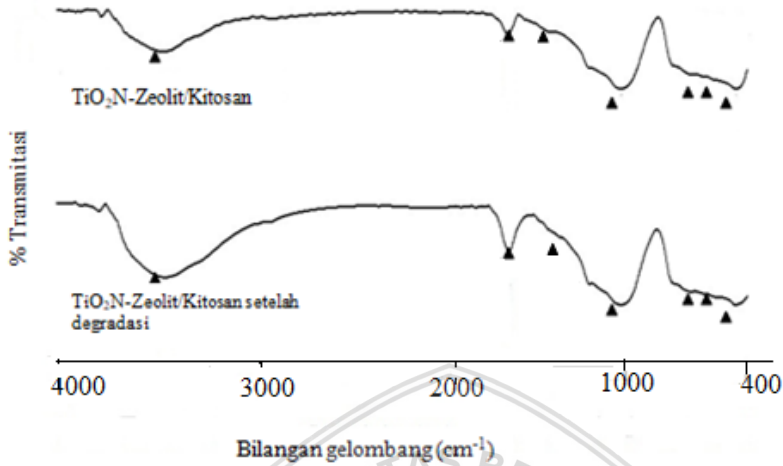
Pada TiO_2 -Zeolit/Kitosan terdapat pita serapan pada bilangan gelombang $1055,75 \text{ cm}^{-1}$ dan $779,95 \text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan karakteristik dari ikatan O-T-O asimetri dan simetri yang mengindikasikan struktur dari zeolit. Sedangkan pada TiO_2 -Zeolit/Kitosan setelah degradasi menunjukkan adanya vibrasi ulur O-T-O asimetri dan simetri masing-masing yaitu $1057,10 \text{ cm}^{-1}$ dan $785,74 \text{ cm}^{-1}$. Pada spektra TiO_2 -Zeolit/Kitosan sebelum dan setelah degradasi terdapat pita serapan yang menunjukkan karakteristik ikatan Al-O dan Si-O masing-masing yaitu $457,86 \text{ cm}^{-1}$ dan $450,15 \text{ cm}^{-1}$.

Tabel 4.2 Interpretasi spektra inframerah fotokatalis TiO₂-Zeolit/Kitosan

TiO ₂ -Zeolit/Kitosan Sebelum degradasi (cm ⁻¹)	Interpretasi	TiO ₂ -Zeolit/Kitosan Setelah degradasi (cm ⁻¹)	Interpretasi	Pustaka
3443,46	-O-H (Vibrasi Ulur)	3420,32	-O-H (Vibrasi Ulur)	3448,5 [87]
2926,57	C-H (Vibrasi Ulur)	2888	C-H (Vibrasi Ulur)	2992,7 [87]
1642,07	-O-H (Vibrasi tekuk)	1644	-O-H (Vibrasi tekuk)	1639,4 [87]
1427,99-1563	-C-N (Vibrasi Ulur) dan -N-H (Vibrasi tekuk)	1429-1480	-C-N (Vibrasi Ulur) dan -N-H (Vibrasi tekuk)	1480-1575[88]
1055,75	-O-T-O (Vibrasi ulur asimetri)	1057,10	-O-T-O (Vibrasi ulur asimetri)	1050-995 [89]
779,95	-O-T-O (Vibrasi ulur simetri)	785,74	-O-T-O (Vibrasi ulur simetri)	794 [89]
695	-Ti-O (Vibrasi tekuk)	700	-Ti-O (Vibrasi tekuk)	690 [87]
457,86	Al-O dan -Si-O (Vibrasi tekuk)	450,15	Al-O dan -Si-O (Vibrasi tekuk)	464-400 [89]

Pada bilangan gelombang 2926,57 cm⁻¹ pada TiO₂-Zeolit/Kitosan sebelum degradasi dan setelah degradasi diperoleh serapan pada bilangan gelombang 2888 cm⁻¹ yang menunjukkan ikatan C-H dengan vibrasi ulur yang mengindikasikan gugus fungsi dari kitosan. Adanya serapan yang menunjukkan ikatan -C-N dan -N-H pada bilangan gelombang 1427,99-1563 cm⁻¹ dan 1429-1480 cm⁻¹ pada masing-masing fotokatalis menunjukkan bahwa kitosan telah terikat dengan fotokatalis. Pada TiO₂-Zeolit/Kitosan setelah degradasi tidak terdapat serapan yang menunjukkan bahwa asam amino telah terdeteksi yang ditunjukkan pada spektra tidak terdapat serapan baru yang muncul, namun hanya terjadi pergeseran spektra.





Gambar 4.8 Spektra fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit-Kitosan}$ sebelum dan setelah degradasi

Pada **Gambar 4.8** spektrum $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit-Kitosan}$ sebelum didegradasi dan setelah didegradasi menunjukkan bahwa adanya serapan pada bilangan gelombang $3449,25 \text{ cm}^{-1}$ dan $3426,61 \text{ cm}^{-1}$ yang merupakan vibrasi ulur O-H. Serapan pada $1645,93 \text{ cm}^{-1}$ dan $1640,14 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi tekuk O-H. Sedangkan pada serapan $1057,68 \text{ cm}^{-1}$ dan $1055,75 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi ulur asimetri O-T-O, pada $693,16 \text{ cm}^{-1}$ dan $693,16 \text{ cm}^{-1}$ terdapat vibrasi tekuk -Ti-O. Terdapat serapan pada ikatan Ti-N yaitu $623,73 \text{ cm}^{-1}$ dan $554,29 \text{ cm}^{-1}$. Serapan yang menunjukkan karakteristik ikatan Al-O dan Si-O yaitu $457,86 \text{ cm}^{-1}$ pada $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit-Kitosan}$ sebelum didegradasi dan setelah didegradasi pada bilangan gelombang $461,72 \text{ cm}^{-1}$.

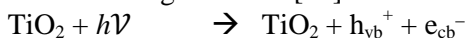
Pada $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit-Kitosan}$ setelah penyinaran tidak terdapat serapan yang menunjukkan bahwa asam amino telah terdeteksi yang ditunjukkan pada spektra tidak terdapat serapan baru yang muncul, namun hanya terjadi pergeseran spektra.

Tabel 4.3 Interpretasi spektra inframerah fotokatalis TiO₂N/Zeolit-Kitosan

TiO ₂ N/Zeolit-Kitosan Sebelum degradasi (cm ⁻¹)	Interpretasi	TiO ₂ N/Zeolit-Kitosan Setelah degradasi (cm ⁻¹)	Interpretasi	Pustaka
34449,25	-O-H (Vibrasi Ulur)	3426,61	-O-H (Vibrasi Ulur)	3448,5 [87]
1645,93	-O-H (Vibrasi tekuk)	1640,14	-O-H (Vibrasi tekuk)	1639-1600 [87]
1424,13	-C-N (Vibrasi Ulur) dan -N-H (Vibrasi tekuk)	1429,92	-C-N (Vibrasi Ulur) dan -N-H (Vibrasi tekuk)	1480-1575[88]
1057,68	-O-T-O (Vibrasi ulur asimetri)	1055,75	-O-T-O (Vibrasi ulur asimetri)	1050-995 [89]
693,16	-Ti-O (Vibrasi tekuk)	693,16	-Ti-O (Vibrasi tekuk)	794 [89]
623,73	Ti-N	554,29	Ti-N	505-689 [90]
457,86	Al-O dan -Si-O (Vibrasi tekuk)	461,72	Al-O dan -Si-O (Vibrasi tekuk)	464-400 [89]

4.5 Degradasi Limbah Tempe

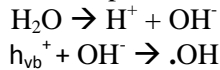
Degradasi merupakan suatu proses peruraian atau perubahan suatu senyawa atau molekul menjadi senyawa atau molekul lebih sederhana. Pada penelitian ini menggunakan metode fotodegradasi yaitu proses reaksi yang melibatkan cahaya (foton) dan katalis. Proses fotodegradasi terjadi karena *beads* TiO₂/zeolit-kitosan maupun TiO₂-N/zeolit-kitosan mengandung oksida titan yang merupakan suatu bahan semikonduktor dengan struktur elektronik yang khas yaitu memiliki pita valensi terisi dan pita konduksi yang kosong. Berikut mekanisme proses fotokatalitik semikonduktor TiO₂ melalui reaksi sebagai berikut [29]:



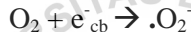
Hal ini berakibat ketika TiO₂/zeolit dikenai sinar UV yang bersesuaian atau melebihi energi celah pita dalam oksida titan



tersebut, maka elektron akan mengalami eksitasi dari pita valensi ke pita konduksi (menghasilkan ecb^-) yang menyebabkan adanya kekosongan atau *hole* ($h_v b^+$) pada pita valensi yang dapat berperan sebagai muatan positif. Selanjutnya *hole* ($h_v b^+$) akan bereaksi dengan hidroksida logam yaitu hidroksida titan yang terdapat dalam larutan membentuk radikal hidroksida logam yang merupakan oksidator kuat untuk mengoksidasi senyawa organik (karbohidrat, lemak, protein, dan vitamin) pada limbah cair tempe.

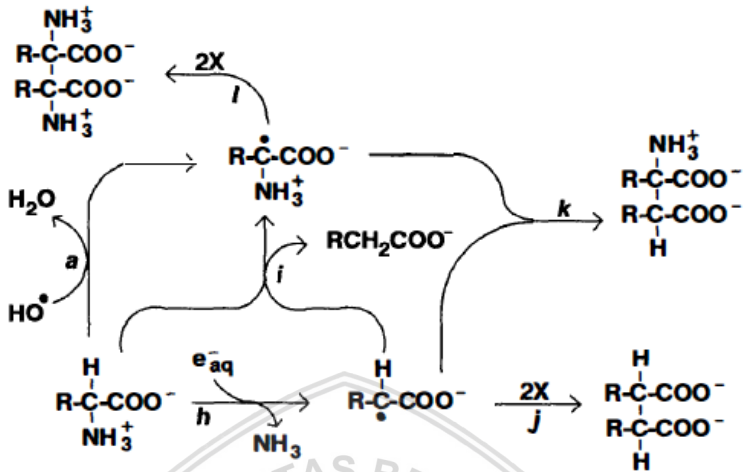


Elektron (ecb^-) pada permukaan semikonduktor dapat terjebak dalam hidroksida logam dan dapat bereaksi dengan penangkap elektron yang ada dalam larutan misalnya H_2O atau O_2 membentuk radikal hidroksil ($\cdot OH$) atau superoksida ($O_2\cdot$) yang akan mengoksidasi senyawa organik dalam larutan.



Radikal-radikal ini akan terus-menerus terbentuk selama sinar UV masih mengenai TiO_2 /zeolit dan akan menyerang senyawa organik yang ada pada permukaan katalis sehingga senyawa organik pada limbah cair tempe mengalami degradasi.

Uji fotodegradasi pada limbah tempe dilakukan dengan menggunakan limbah cair tempe hasil perebusan yang berasal dari rumah produksi Sentra Industri Tempe Sanan. Limbah tempe yang diperoleh sebelumnya dilakukan penyaringan untuk memisahkan adanya endapan, kemudian limbah tempe dengan fotokatalis dilakukan penyinaran selama 5 jam dengan menggunakan sinar UV pada panjang gelombang 352 nm. Limbah tempe termasuk dalam limbah *biodegradable* dan terdapat senyawa organik didalamnya seperti karbohidrat, lemak, protein dan vitamin. Protein merupakan kandungan tertinggi pada tempe yang tersusun dari asam amino. Senyawa organik tersebut dapat didegradasi secara kimia yaitu melalui reaksi oksidasi yang terjadi karena adanya $\cdot OH$ yang dihasilkan ketika proses fotodegradasi. Radikal hidroksil tersebut akan menyerang polutan organik sehingga akan dihasilkan struktur yang lebih sederhana melalui reaksi pemutusan ikatan. Reaksi oksidasi yang terjadi pada asam amino sebagai berikut.



Gambar 4.9 Reaksi oksidasi pada asam amino [91].

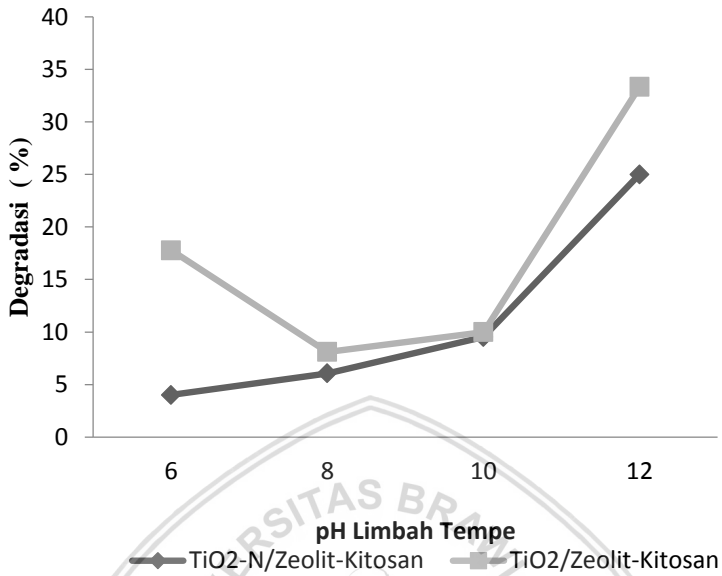
Analisa COD digunakan untuk menentukan keberhasilan degradasi pada limbah tempe sebelum dan setelah degradasi sehingga diketahui selisih nilai COD dan diketahui persen degradasinya. Selain itu analisa COD digunakan untuk mengetahui jumlah oksigen yang diperlukan untuk mendegradasi senyawa organik pada limbah cair tempe. Pada prinsipnya analisa COD sebagian besar senyawa organik pada limbah tempe dengan faktor pengenceran 50 kali dioksidasi dengan $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dalam keadaan asam yang mendidih yaitu dengan dilakukan refluks. Untuk memastikan tidak adanya klorida pada limbah organik yaitu menggunakan merkuri sulfat. Adanya klorida dapat mengganggu karena akan ikut teroksidasi oleh $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Zat pengoksidasi yang tersisa setelah di refluks digunakan untuk menentukan berapa oksigen yang telah terpakai. Sisa $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ tersebut ditentukan melalui uji titrasi dengan larutan FAS dan digunakan indikator ferroin untuk mengetahui titik akhir titrasi.

4.5.1 Pengaruh pH Limbah Tempe pada TiO₂/Zeolit-Kitosan dan TiO₂-N/Zeolit-Kitosan

Degradasi limbah tempe dengan pengaruh pH dilakukan dengan menggunakan variasi pH limbah yaitu 6, 8, 10 dan 12 dengan disinari menggunakan sinar UV selama 5 jam. Nilai pH limbah diukur dengan menggunakan indikator universal dengan pH awal limbah yaitu 5. Pengaruh pH berperan penting dalam menentukan karakteristik limbah serta pembentukan radikal hidroksil.

Grafik penurunan nilai COD limbah tempe menggunakan sinar UV dapat dilihat pada **Gambar 4.4**. Perlakuan dengan berbagai variasi pH pada TiO₂ maupun TiO₂N menunjukkan adanya degradasi terbaik yaitu pada pH 12. Hal tersebut dilihat dari persen degradasi yang dihasilkan pada TiO₂ dan TiO₂N masing-masing sebesar 33,33 % dan 25,00 % yang menunjukkan bahwa bahan organik telah terdegradasi. Penurunan nilai COD mengindikasikan turunnya kandungan senyawa organik pada limbah cair tempe seperti protein, karbohidrat, lemak dan vitamin. Pada kondisi basa TiO₂ akan bermuatan negatif dikarenakan banyak OH⁻ yang terikat dengan TiO₂. Menurut Dini [26], pada pH yang lebih tinggi, terdapat kelebihan anion OH⁻ yang memfasilitasi fotodegradasi OH⁻ radikal. Perubahan pH menggeser potensial redoks dari pita valensi dan konduksi yang dapat mempengaruhi transfer muatan antarmuka. Reaksi yang terjadi pada fotokatalis dalam suasana asam dan basa [92].





Gambar 4.10 Kurva pengaruh pH terhadap persen degradasi limbah tempe

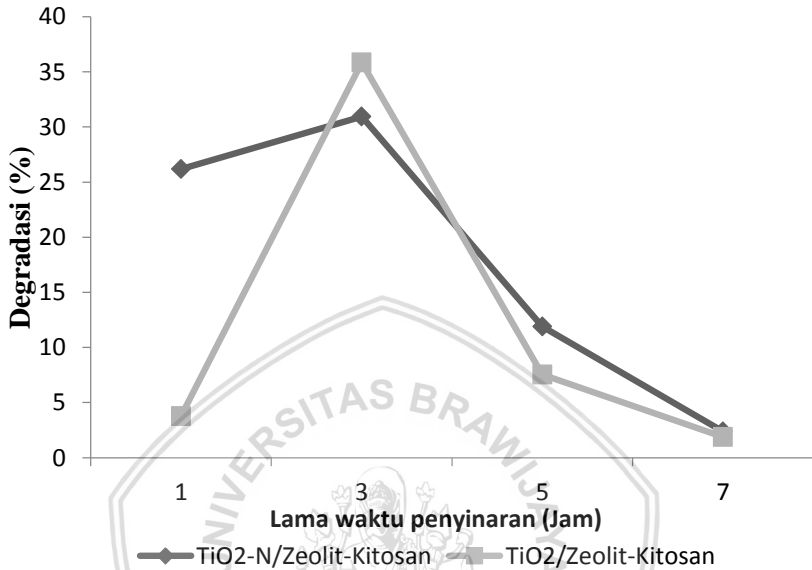
Berdasarkan hasil yang diperoleh limbah cair tempe diperkirakan mengandung senyawa organik anionik (bermuatan negatif), sedangkan permukaan dari TiO₂ juga bermuatan negatif sehingga terjadi interaksi muatan yang tolak menolak dan mempengaruhi proses penyerapan yang sulit terjadi sehingga menurunkan efisiensi proses degradasi fotokatalis terhadap senyawa organik pada limbah cair tempe. Menurut Lestari [93], terbentuknya OH radikal mempengaruhi proses fotodegradasi, OH radikal merupakan salah satu oksidator kuat dengan potensial oksidasi sebesar 2,8 V dan bersifat selektif, sehingga tidak semua senyawa organik dapat teroksidasi oleh OH radikal. Parameter COD mengalami penurunan sebagai efek dari kehadiran OH radikal. COD yang terdiri dari zat-zat organik maupun anorganik akan teroksidasi menjadi CO₂ dan H₂O. Hal ini merupakan proses oksidasi yang menyebabkan mineralisasi terhadap komponen organik didalam limbah.

Pendopongan dengan unsur N pada TiO_2 memberikan hasil penurunan nilai COD tertinggi pada kondisi basa yaitu pada pH 12. Persen degradasi yang dihasilkan yaitu 25% dan jika dibandingkan dengan $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$ hasil yang diperoleh lebih kecil. Fraditasari [40], Hal tersebut dapat disebabkan karena pada saat disinari UV intensitas sinar UV pada reaktor tidak terlalu besar sehingga energi foton yang dihasilkan kecil. Energi foton yang dihasilkan dalam jumlah yang kecil ketika mengenai sisi aktif fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N}$ akan menyebabkan pembentukan $\cdot\text{OH}$ berkurang untuk fotodegradasi, sehingga dihasilkan persen degradasi yang lebih rendah. Selain itu jika dilihat dari analisa luas permukaan fotokatalis $\text{TiO}_2\text{N}/\text{Zeolit-Kitosan}$ yang dihasilkan memiliki nilai yang kecil sehingga mempengaruhi aktivitas fotokatalis dalam mendegradasi senyawa organik. Hal tersebut dapat disebabkan ketika proses impregnasi atom N kedalam zeolit terjadi kompetisi partikel yang satu dengan yang lain untuk dapat terdispersi ke dalam pori padatan zeolit. Keadaan yang saling berdesakkan ini akan menghalangi pori sehingga berakibat semakin sedikit atom N yang dapat lolos berdifusi ke dalam pori padatan.

4.5.2 Penentuan Lama Penyinaran Optimum Limbah Tempe

Lama penyinaran dapat mempengaruhi proses fotodegradasi. Dalam penentuan lama penyinaran dilakukan setelah diperoleh pH optimum dengan menggunakan variasi waktu penyinaran 1,3,5 dan 7 jam menggunakan sinar UV pada panjang gelombang 352 nm. Pada **Gambar 4.10** menunjukkan bahwa persen degradasi limbah tempe meningkat pada waktu optimum kemudian mengalami penurunan. Pada $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$ dan $\text{TiO}_2\text{N}/\text{Zeolit-Kitosan}$ terjadi peningkatan degradasi yang sangat besar selama 3 jam, Pada jam ke 5-7 jam mengalami penurunan degradasi. Hal ini disebabkan jenuhnya sisi aktif pada fotokatalis [94]. Pada rentan waktu 1-3 jam mengalami peningkatan degradasi disebabkan bertambahnya waktu penyinaran maka sinar foton yang meradiasi TiO_2 semakin besar, sehingga *hole* yang bereaksi dengan H_2O untuk membentuk radikal OH juga semakin banyak. Banyaknya OH yang dihasilkan maka semakin mudah dalam mendegradasi senyawa organik pada limbah tempe. Degradasi mengalami peningkatan pada $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$ dan $\text{TiO}_2\text{N}/\text{Zeolit-Kitosan}$ masing-masing mencapai hingga 35,85% dan 30,95%, hal tersebut menunjukkan bahwa radikal OH yang

dihasilkan lebih banyak pada TiO_2 dibandingkan dengan penambahan dopan N.



Gambar 4.11 Grafik hubungan antara penurunan nilai COD terhadap lama waktu penyinaran

Adanya dopan N mengakibatkan interaksi dengan limbah berlangsung dalam waktu yang singkat yang menyebabkan radikal OH yang terbentuk semakin sedikit. Hal tersebut disebabkan karena penambahan dopan N dapat menurunkan nilai band gap pada TiO_2 sehingga rekombinasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi berlangsung cepat dan hole positif pada pita valensi akan cepat bersesuaian selain itu dopan N bekerja secara optimal padan sinar tampak [39]. Penyebab lain dikarenakan unsur N merupakan pendonor elektron bebas yang dimiliki TiO_2 -N akan lebih banyak dibandingkan TiO_2 tanpa didoping. Sehingga adanya tambahan elektron bebas yang disumbangkan oleh N maka reduksi O_2 menjadi O_2^- lebih banyak sehingga pemutusan ikatan senyawa kimia oleh O_2^- menjadi lebih banyak [95].

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

1. Hasil karakterisasi luas permukaan spesifik pada serbuk $\text{TiO}_2\text{N}/\text{Zeolit-Kitosan}$ dan $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$ ditentukan oleh *Surface Area Analyzer* (SAA) menggunakan metode BET diperoleh masing-masing sebesar $0,418 \text{ m}^2/\text{g}$ dan $6,913 \text{ m}^2/\text{g}$. serta analisis isotherm adsorpsi-desorpsi pada kedua fotokatalis memiliki tipe IV dan dengan metode BJH (Barret, Joiner, Halenda) distribusi TiO_2 dan TiO_2N keduanya terjadi pada daerah mesopori. Hasil FT-IR fotokatalis setelah degrasi tidak menunjukkan bahwa pada asam amino terdeteksi adanya beberapa gugus fungsional, namun terjadi pergeseran bilangan gelombang pada $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$ dari $1642,07 \text{ cm}^{-1}$ ke 1644 cm^{-1} untuk ikatan OH dan $1427,99\text{-}1563 \text{ cm}^{-1}$ ke $1429\text{-}1480 \text{ cm}^{-1}$ untuk ikatan C-N dan N-H pada $\text{TiO}_2\text{N}/\text{Zeolit-Kitosan}$ dari $1645,93 \text{ cm}^{-1}$ ke $1640,14 \text{ cm}^{-1}$ untuk ikatan OH dan $1424,13 \text{ cm}^{-1}$ ke $1429,92 \text{ cm}^{-1}$ untuk ikatan C-N dan N-H.
2. Fotokatalis dalam bentuk *beads* dapat mendegradasi senyawa organik pada limbah cair tempe rebusan menggunakan $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit-Kitosan}$ dan $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$ terjadi pada kondisi pH optimum 12 menggunakan sinar UV.
3. Kemampuan degradasi limbah cair tempe rebusan menggunakan $\text{TiO}_2\text{-N}/\text{Zeolit-Kitosan}$ dan $\text{TiO}_2/\text{Zeolit-Kitosan}$ optimum diperoleh pada lama penyinaran 3 jam dengan persen degradasi berturut-turut 30,95% dan 35,85%.

5.2 Saran

Diharapkan pada penelitian selanjutnya dapat menjelaskan lebih rinci senyawa organik limbah tempe yang mampu didegradasi menggunakan fotokatalis dan pengemban yang berbeda.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Mukhoyaroh, H., 2015, **Pengaruh Jenis Kedelai,Waktu dan Suhu Pemeraman Terhadap Kandungan Protein Tempe Kedelai**, *Florea*,Vol 2, No.2, 47-51.
- [2] Astawan, M., Wresdiyati, T., Widowati, S., Bintari, H., S & Ichساني, N., 2013, **Karakteristik Fisikokimia dan Sifat Fungsional Tempe yang Dihasilkan dari Berbagai Varietas Kedelai**, *Pangan*, Vol 22, No.3, 241-252.
- [3] Waryani, E, 2007, **Analisa Kandungan Limbah Cair Pabrik Tempe**, *Skripsi*, FMIPA, Semarang: UNDIP.
- [4] Herlambang, A., 2001, **Pengaruh Pemakaian Biofilter Struktur Sarang Tawon Pada Pengolah Limbah Organik Sistem Kombinasi Anaerob-Aerob (Studi Kasus: Limbah Tahu dan Tempe)**, *Jurnal Teknologi Lingkungan*,Vol 2, No.1, 28-36.
- [5] Rodiansono., Adam, S., Santono, U. T., 2008, **Kajian Aktivitas Katalis Ag/Zelite-TiO₂ Pada Degradasi Fotokatalitik Fenol Menggunakan Lampu UV**, *Sains dan Terapam Kimia*,Vol 2, No.1, 30-35.
- [6] Yahdiana., 2011, **Studi Degradasi Zat Warna Tekstil Congo Red Dengan Metode Fotokatalitik Menggunakan TiO₂**,*Skripsi*, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Indonesia, Depok.
- [7] Tumbel, E. D., Wuntu, A. D., & Abidjulu, J., 2015, **Photodegradation Of Remazol Yellow Using A-Type Zeolite/TiO₂**. *Ind.J.Chem. Res*, No.3, 238-241.
- [8] Fatimah, I., & Wijaya, K., 2005, **Sintesis TiO₂/Zeolit Sebagai Fotokatalis Pada Pengolahan Limbah Cair Industri Tapioka Secara Adsorpsi-Fotodegradasi**, *TEKNOIN*, Vol 10, N0.4, 257-267.

- [9] Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K., & Taga, Y., 2001, **Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides**, *Science*, Vol. 293, 269-271.
- [10] Zhang, G., Song, A., Duan, Y., & Zheng, S., 2018, **Enhanced Photocatalytic Activity of TiO₂/Zeolite Composite for Abatement of Pollutants**, *Microporous and Mesoporous Materials*, 61-68.
- [11] Nandika, A.O., Saraswati, T. E., & Purnawan, C., 2015, **Modifikasi Permukaan TiO₂-Karbon Melalui Satu Tahap Sintesis Dengan Metode ARC-DISCHARGE Dalam Media Cair**, *Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia VII*, FKIP UNS.
- [12] Poluakan, M., Wuntu, A., & Sangi, M. S., 2015, **Aktivitas Fotokatalitik TiO₂-Karbon Aktif dan TiO₂-Zeolit Pada Fotodegradasi Zat Warna Remazol Yellow**, *Jurnal MIPA UNSRAT*, Vol 4, No.2, 137-140
- [13] Choi, W. Y., Lee, Y. W., & Kim, J. O., 2011, **Factors Affecting Preparation of Photocatalytic TiO₂ Metal Membrane with Reactive Nano-Structured Tubes**, *Desalination and Water Treatment*, Vol. 34, No. 1-3, 229-233.
- [14] Wardhani, S., Bahari, A., & Khunur, M. M., 2016, **Aktivitas Fotokatalitik Beads TiO₂-N/Zeolit-Kitosan Pada Fotodegradasi Metilen Biru (Kajian Pengembangan, Sumber Sinar dan Lama Penyinaran)**, *Journal of Environmental Engineering & Sustainable Technology*, Vol. 3, No.2, 78-84.
- [15] Wardhani, S., Purwonugroho, D., & Tjahtjanto, R.T., 2017, **Synthesis Beads Photocatalyst TiO₂/N-Zeolite/Chitosan To Photodegradation Methylene Blue With Sunlight**, *International Journal Of ChemTech Research*, Vol 10, No.2, pp 24-31.

- [16] Muhardi., Nurlina., & Shofiani,A., 2018, **Pengaruh Komposisi Berat Kitosan-Zeolit Terhadap Stabilitas Fisiko-Kimia Komposit Yang Dihasilkan**, *JKK*, Vol 7, No. 1, 66-72.
- [17] Dwiasi, D. W., & Setyaningtyas, T., 2014, **Fotodegradasi Zat Warna Tetrazin Limbah Cair Industri Mie Menggunakan Fotokatalis TiO₂ Sinar Matahari**, *Molekul*, Vol 9, No 1, 56-62.
- [18] Riyani, K., & Setyaningtyas, T., 2010, **Penurunan Kadar Sianida Dalam Limbah Cair Tapioka Menggunakan Fotokatalis TiO₂**, *Jurnal Program Studi Kimia*, Vol 5 No. 1, 50-55.
- [19] Rosyid, M., Nawangsih, E., & Dewita., 2012, **Perbaikan Surface Area Analyzer Nova-1000 (Alat Penganalisis Luas Permukaan Serbuk)**, *Prosiding Seminar Penelitian dan Pengelolaan Perangkat Nuklir*, hal 467-471
- [20] Rokayah, S., 2016, **Analisis Struktur dan Luas Permukaan Spesifik Zeolit Berbasis Silika Sekam Padi Akibat Variasi Suhu Kalsinasi 150°C, 250°C, dan 350°C**, *Skripsi*, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Lampung, Lampung.
- [21] Harahap, A, K. Z., 2016, **Pengaruh Home Industri Tempe Terhadap Pendapatan Perekonomian Masyarakat Desa Hapesong Baru Kecamatan Batangtoru Kabupaten Tapanuli Selatan**, *Jurnal LPPM UGN*, Vol 7, No. 2, 1-10.
- [22] Wignyanto., Hidayat,N., & Aringrum,A.,2009, **Bioremediasi Limbah Cair Sentra Industri Tempe Sanan Serta Perencanaan Unit Pengolahannya(Kajian Pengaturan Kecepatan Aerasi Dan Waktu Inkubasi)**, *Jurnal Teknologi Pertanian*, Vol 10, No2, 123-135.
- [23] Dahruji., Wilianarti,P.F., Hendarto,T., 2017, **Studi Pengolahan Limbah Usaha Mandiri Rumah Tangga dan**

Dampak Bagi Kesehatan di Wilayah Kenjeran, *Jurnal Pengabdian Masyarakat*, Vol 1, No 1, 36-44.

- [24] Mantyasno, A.T., Budijono., & Hasbi, M., 2013, **Penurunan Amoniak dan H_2S Pada Air Limbah Rumah Potong Hewan Sapi dengan Proses Biofilter Bermedia Kombinasi Anaerob- Aerob Bermedia Potongan Plastik untuk Media Hidup Ikan Budidaya**, Fakultas Perikanan dan Ilmu Kelautan Universitas Riau, Riau.
- [25] Murwani, R., 2010, **Modul Perkuliahan (Mata Kuliah Biokimia) Pokok Bahasan Protein dan Asam Nukleat**, Lab. Biokimia Nutrisi, Fakultas Pertenakan, Universitas Diponegoro, Semarang.
- [26] Salamah, Z., Wahyuni, S. T., & Utami, L. B., 2009, **Pemanfaatan Limbah Cair Industri Tempe Untuk Meningkatkan Pertumbuhan Tanaman Kangkung Darat (*Ipomoea reptans, Poir*) Kultivar Kencana**, *Prosiding Seminar Nasional Penelitian*, Fakultas MIPA, Universitas Negeri Yogyakarta.
- [27] Dwinaningsih, E. A., 2010, **Karakteristik Kimia Dan Sensori Tempe Dengan Variasi Bahan Baku Kedelai/Beras Dan Penambahan Angkak Serta Variasi Lama Fermentasi**, *Skripsi*, Fakultas Pertanian Universitas Sebelas Maret, Surakarta.
- [28] Surono, T.A., & Sutanto, H., 2014, **Sifat Optik Zink Oxide (ZnO) Yang Dideposisi Di Atas Substrat Kaca Menggunakan Metode *Chemical Solution Deposition* (CSD) dan Aplikasinya Untuk Degradasi Zat Warna *Methylene Blue***, *Youngster Physics Journal*, Vol 2, No. 1, 7-14.
- [29] Riyani, K., Setyaningtyas, T., & Dwiasih, D.W., 2012, **Pengolahan Limbah Cair Batik Menggunakan Fotokatalis TiO_2 -Dopan-N dengan Bantuan Sinar**

Matahari, *Jurnal Fakultas Sains dan Teknik*, VOL 2, No.5, 581-587.

- [30] Dini, E.W. P., & Wardhani, S., 2014, **Degradasi Metilen Biru Menggunakan Fotokatalis ZnO-Zeolit**, *Chem Prog.* Vol 7, No.1, 29-33.
- [31] Suchaya, T. N., Permatasari, N., & Nandiyanto, A. B. D., 2016, **Review: Fotokatalis Untuk Pengolahan Limbah Cair**, *Jurnal Integrasi Proses*, Vol 6, No.1, 1-15.
- [32] Rohman, A., 2015, **Sintesis dan Karakterisasi Fotokatalis Titanium Dioksida(TiO₂) Anatas Terdoping Vanadium (III) Dengan Metode Reaksi Padatan-Sonikasi**, *Skripsi*, Fakultas Sains dan Teknologi UIN, Malang.
- [33] Susiani., & Harsojo., 2017, **Fabrikasi Fiber PVA Yang Memuat Partikel TiO₂ Anatase Dengan Metode Elektrospinning Dan Karakterisasinya**, *Jurnal Ilmu Fisika*, Vol 9, No. 1, 33-42.
- [34] Dulian, P., Buras, M., & Zukowski, W., 2016, **Modification of Photocatalytic Properties of Titanium Dioxide by Mechanochemical Method**, *Polish Journal of Chemical Technology*, Vol 18, No. 3, 68-71.
- [35] Haggerty, J.E.S., dkk., 2017, **High-Fraction Brookite Films From Amorphous Precursors**, *Scientific Reports*, 1-11.
- [36] Al Linsebigler, G. Q. L., & Yates Jr, J. T., 1995, **Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results**, *Chem Rev*, Vol. 95, No. 3, 735-758.
- [37] Tang, Y. C., Huang, X. H., Yu, H. Q., & Tang, L. H., 2011, **Nitrogen-Doped TiO₂ Photocatalyst Prepared by Mechanochemical Method: Doping Mechanisms and**

Visible Photoactivity of Pollutant Degradation,
International Journal of Photoenergy, Article ID 960726

- [38] Arfi, F., Aziz, H., & Alif,A., 2016, **Pembentukan Hidrogen dari Air Secara Fotokatalitik oleh Serbuk TiO₂ yang Didoping Nitrogen**, *Jurnal Kimia VALENSI*, Vol 2,No.2,125-129.
- [39] Ansari, S. A., Khan, M. M., Ansari, M. O., & Cho, M. H., 2016, **Nitrogen-doped titanium dioxide (N-doped TiO₂) for visible light photocatalysis**, *New Journal of Chemistry*, Vol.40, No. 4, 3000-3009.
- [40] Fraditasari, R., , S., & Khunur, M. M., 2015, **Degradasi Methyl Orange Menggunakan Fotokatalis TiO₂-N: Kajian Pengaruh Sinar Dan Konsentrasi TiO₂-N**. *Kimia Student Journal*, Vol 1, No. 1, pp. 606-612.
- [41] Aidha, N. N., 2013, **Aktivasi Zeolit Secara Fisika dan Kimia Untuk Menurunkan Kadar Kesadahan (Ca dan Mg) Dalam Air Tanah**, *Jurnal Kimia Kemasan*, Vol 35, No.1, 58-64.
- [42] Putranto, V. H., & Jumaeri, E. K., 2015, **Pemanfaatan Zeolit Dari Abu Sekam Padi Dengan Aktivasi Asam Untuk Penurunan Kesadahan Air**, *Jurnal MIPA*, Vol 38, No. 2, 150-159.
- [43] Firmansyah., Mirzan, M., & Prismawiryanti., 2015, **Aplikasi Fotokatalis TiO₂-Zeolit Untuk Menurunkan Intensitas Zat Warna Tetrazin Secara Fotokatalitik**, *Online Jurnal of Natural Science*,Vol 4, No. 1, 10-16.
- [44] Lestari, D. Y., 2010, **Kajian Modifikasi dan Karakterisasi Zeolit Alam dari Berbagai Negara**, *Prosiding Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia*, Jurusan Pendidikan Kimia UNY,Yogyakarta.

- [45] Golomeova, M., & Zendelska, A., 2016, **Application of Some Natural Porous Raw Materials for Removal of Lead and Zinc from Aqueous Solutions**, *INTECH Open Science*, 21-49.
- [46] Wijaya, K., Sugiharto, E., Fatimah, I., Sudiono, S., & Kurniaysih, D., 2006, **Utilisasi TiO₂-Zeolit dan Sinar UV Untuk Fotodegradasi Zat Warna Congo-Red**, *TEKNOIN*, Vol 11, No. 3, 199-209.
- [47] Habiba, U., Afifi, A. M., Salleh, A., & Ang, B. C., 2017, **Chitosan/(Polyvinyl alcohol)/Zeolite Electrospun Composite Nanofibrous Membrane For Adsorption Of Cr⁶⁺, Fe³⁺, And Ni²⁺**, *Jurnal Of Hazardous Materials*, 182-194.
- [48] Wiyarsi, A., & Priyambodo, E., 2009, **Pengaruh Konsentrasi Kitosan dari Cangkang Udang Terhadap Efisiensi Penjerapan Logam Berat**, *Skripsi*, Jurusan Pendidikan Kimia UNY, Yogyakarta.
- [49] Sajomsang, W., 2010, **Synthetic Methods and Applications of Chitosan Containing Pyridylmethyl Moiety and Its Quaternized Derivatives: A review**, *Journal National Science and Technology*, 631-647.
- [50] Hamsiyah, N., Nurlina., & Zaharah, T. A., 2017, **Laju Pemisahan Ion Timbal (II) Pada Membran Komposit Kitosan-Zeolit**, *JKK*, Vol 6, No. 3, 34-43.
- [51] Rhazi, M., Desbrieres, J., Tolaimate, A., Rinaudo, M., Vottero, P., Alagui, A., Meray, M. E., 2002, **Influence Of The Nature Of The Metal Ions On The Complexation With Chitosan. Application To The Treatment Of Liquid Waste**, *European Polymer Journal*, 1523-1530.
- [52] Prayudi, T., & Susanto, J. P., 2001, **Pengaruh Ukuran Partikel Chiosan Pada Proses Degradasi Limbah Cair**

Tekstil, *Jurnal Teknologi Lingkungan*, Vol 2, No. 3, 296-299.

- [53] Isnawati, N., Wahyuningsih., & Adlhani, E., 2015, **Pembuatan Kitosan Dari Kulit Udang Putih (*Penaeus merguensis*) Dan Aplikasinya Sebagai Pengawet Alami Untuk Udang Segar**, *Jurnal Teknologi*, Vol 2, No.2, 1-7.
- [54] Cahyaningrum, S. E., 2014, **Pengaruh Konsentrasi Asam Asetat Terhadap Kapasitas Adsorpsi Ion Logam Zink (II) Pada Kitosan NanonanoBeads**, *Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia VI*, FKIP UNS, Surakarta.
- [55] Prodi, W. A., 2014, **BOD dan COD Sebagai Parameter Pencemaran Air Dan Baku Mutu Air Limbah**, *Jurnal Biology Science & Education*, Vol 3, No. 2, 83-93.
- [56] Larasati, A., Darundiati, Y. H., & Dangiran, H. L., 2017, **Efektivitas Ferri Klorida (FeCl_3) Dalam Menurunkan Kadar *Chemical Oxygen Demand* (COD) Pada Limbah Cair Laundry**, *Jurnal Kesehatan Masyarakat*, Vol 5, No .5, 479-491.
- [57] Sumarko, H. T., Lestari, S., & Dewi, R. S., 2013, **Deodorisasi Limbah Cair Batik Menggunakan Limbah BAGLOG *Pleurotus ostreatus* Dengan Kombinasi Volume Dan Waktu Inkubasi Berbeda**, *Jurnal Fakultas Biologi UNSOED*, Vol 8, No. 2, 151-166.
- [58] Kumar, A., Dhall, P., & Kumar, R., 2010, **Redefining BOD: COD Ratio Of Pulp Mill Industrial Wastewaters in BOD Analysis By Formulating A Specific Microbial Seed**, *Journal International Biodeterioration & Biodegradation*, 197-202.
- [59] Fajri, R. N., Hadiwidodo, M., & Rezagama, A., 2017, **Pengolahan Lindi Dengan Metode Koagulasi-Flokulasi Menggunakan Koagulan Aluminium Sulfat Dan Metode**

Ozonisasi Untuk Menurunkan Parameter BOD,COD,Dan TSS (Studi Kasus Lindi TPA Jatibarang), *Jurnal Teknik Lingkungan*, Vol 6, No. 1, 1-13.

- [60] Prasetyo, D. A., Sudarno., Sari, A. A., & Harimawan., 2018, **Penyisihan COD Dan TSS Pada Limbah Cair Industri Tahu Menggunakan Metode Elektrokoagulasi Dengan Sumber Listrik Panel Surya**, *Jurnal Teknik Lingkungan*, Vol 7, No.1.
- [61] Irmanto, I., Suyata, S., & Zufahair, Z., 2013, **Optimasi Penurunan COD, BOD, dan TSS Limbah Cair Industri Etanol (VINASSE) Psa Palimanan Dengan Metode Multi Soil Layering (MSL)**, *Molekul*, Vol. 8, No.2, 131-141.
- [62] Irmanto., & Suyata., 2010, **Optimasi Penurunan Nilai BOD,COD, dan TSS Limbah Cair Industri Tapioka Menggunakan Arang Aktif dari Ampas Kopi**, *Jurnal studi kimia Fakultas Sains dan Teknik Universitas Jenderal Soedirman*, Vol 5, No 1, 22-32.
- [63] Irmayana., Hadisantoso, E. P., & Isnaini, S., 2017, **Pemanfaatan Biji Kelor (*Moringa Oleifera*) Sebagai Koagulan Alternatif Dalam Proses Penjernihan Limbah Cair Industri Tekstil Kulit**, *Jurnal kimia UIN Sunan Gunung Djati*, Vol X, No 2, 48-61.
- [64] Muhajir, M. S., 2013., **Penurunan Limbah Cair BOD dan COD Pada Industri Tahu Menggunakan Tanaman Cattail (*Typha Angustifolia*) Dengan Sistem *Construted Wetland***, *Skripsi*, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Malang.
- [65] Sriramam, K., 1972, **Behaviour Of Ferroin Indicator In Iron (II)-Dichromate Titration**, *Journal of Chemistry*, Vol 19, 1085-1095.

- [66] Wulandari, I. O., Wardhani, S., & Purwonugroho, D., 2014, **Sintesis Dan Karakterisasi Fotokatalis ZnO Pada Zeolit**, *Kimia Student Jurnal*, Vol 1, No. 2, pp, 241-247.
- [67] Fatimah, I., Sugiharto, E., Wijaya K., Tahir, I., & Kamalia., 2006, **Titanium Oxide Dispersed On Natural Zeolite (TiO₂/Zeolite) And Its Application For Congo Red Photodegradation**, *Indo J Chem*, Vol 6, No. 1, 38-42.
- [68] Yunani, N. Y., Fatimah, I., & Riyanto., 2016, **Preparasi Fe (III)-Montmorillonit Sebagai Katalis Pada Fotooksidasi Metilen Biru**, *Jurnal Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam UII*.
- [69] Octaviani, S., 2012, **Sintesis dan Karakterisasi Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan Metode Desilikasi dan Studi Awal Katalisis Oksidasi Metana**, *Skripsi*, Universitas Indonesia, Depok.
- [70] Zhang, Y., Shao, D., Yan, J., Jia, X., Li, Y., Yu, P., & Zhang, T., 2016, **The Pore Size Distribution and Its Relationship with Shale Gas Capacity in Organic-Rich Mudstone of Wufeng-Longmaxi Formations, Sichuan Basin, China**, *Journal Of Natural Gas Geoscience*, 213-220.
- [71] Sulistyani, M., & Huda, N., 2017, **Optimasi Pengukuran Spektrum Vibrasi Sampel Protein Menggunakan Spektrofotometer Fourier Transform Infrared (FT-IR)**, *Indonesian Journal of Chemical Science*, Vol 6, No 2, 174-180.
- [72] Dachriyanus, 2014, **Analisis Struktur Senyawa Organik Secara Spektroskopi**, Lembaga Pengembangan Teknologi Informasi dan Komunikasi (LPTKI), Padang.
- [73] Aidha, N. N., 2013, **Aktivasi Zeolit Secara Fisika Dan Kimia Untuk Menurunkan Kadar Kesadahan (Ca dan Mg) Dalam Air Tanah**, *Kimia Kemasan*, Vol (35), 58-64.

- [74] Utami, I., 2017, **Aktivasi Zeolit Sebagai Adsorben Gas CO_2** , *Jurnal Teknik Kimia*, 11 (2), 51-55.
- [75] Anny., 2010, **Sintesis dan Uji Kinerja Fotokatalis Pt-N- TiO_2 Nanotube Untuk Aplikasi Produksi Hidrogen dari Gliserol dan Air**, Skripsi, Universitas Indonesia, Depok.
- [76] Hu, L., dkk., 2014, **An N-doped anatase/rutile TiO_2 hybrid from low-temperature direct nitridization: enhanced photoactivity under UV-/visible-light**. *Rsc Advances*, 4(1), 420-427.
- [77] Zhou, Y., dkk., 2015, **A Facile Approach to Further Improve the Substitution of Nitrogen into Reduced TiO_{2-x} with an Enhanced Photocatalytic Activity**, East China University of Science and Technology, Shanghai, 200-237, China.
- [78] Zhou, Zongyan., & Qingju, Liu., 2008, **Mechanism of Higher Photocatalytic Activity of Anatase TiO_2 Doped with Nitrogen Under Visible-Light Irradiation from Density Functional Theory Calculation**, *Journal of physics D: Applied Physics*, 1-10.
- [79] Rianto, L.B., Amalia, S., & Khalifah, S.N., 2012, **Pengaruh Impregnasi Logam Titanium Pada Zeolit Alam Malang Terhadap Luas Permukaan Zeolit**, *Alchemy*, Vol 2, 58-67.
- [80] Chen, H., Matsumoto, A., Nishimiya, N., & Tsutsumi, K., 1999, **Preparation and Characterization Of TiO_2 incorporated Y- Zeolit**, *Colloids and Surface A: Phycochem. Eng. Aspects*. 295-305.
- [81] Chong, M. N., dan Jin, B., 2012, **Sol Gel Synthesis of Inorganic Mesostructured Composite Photocatalyst for Water Purification: An Insight Into the Synthesis Fundamentals, Reaction, and Binding Mechanism**,

Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry, ISSN:1553-3174.

- [82] Teimouri, A., Nasab, S. G., Vahdatpoor, N., Habibollahi, S., Salavati, H., & Chermahini, A. N., 2016, **Chitosan/Zelite Y/Nano ZrO₂ Nanocomposite as an Adsorbent for the Removal of Nitrate From The Aqueous Solution**, *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol.93, 254-266.
- [83] Basuki, B. S., & Sanjaya, I. G. M., 2009, **Sintesis Ikatan Silang Kitosan dengan Glutaraldehid serta Identifikasi Gugus Fungsi dan Derajat Deasetilasinya**, *Jurnal Ilmu Dasar*, 10(1), 93-101.
- [84] Hartanto, Djoko., Purbaningtyas, T. E., Fansuri, H., & Prasetyoko, D., 2011, **Karakterisasi Struktur Pori dan Morfologi ZSM-2 Mesopori yang Disintesis dari Variasi Waktu Aging**, *Jurnal Ilmu Dasar*, Vol.12, No 1, 80-90.
- [85] Ulfa, M., 2016, **Karakterisasi SAXRD, Adsorpsi-Desorpsi N₂ dan TEM Pada Karbon Mesopori Dari Gelatin Tulang Sapi**, *Jurnal Kimia Riset*, Vol. 1, No 2, 103-110.
- [86] Valentina., 2011, **Uji Kinerja Komposit Pt-N-TiO₂ Nanotubes yang Diaktivasi Sinar Tampak untuk Produksi Hidrogen dari Air dan Gliserol**, *Skripsi*, Universitas Indonesia, Depok.
- [87] Utubira, Y., Wijaya, K., Triyono., & Sugiharto, E., 2006, **Preparasi dan Karakterisasi TiO₂-Zeolit Serta Pengujiannya Pada Degradasi Limbah Industri Tekstil Secara Fotokatalitik**, *Indo J Chem*, Vol 6, No 3, 231-237.
- [88] Sulistyani, M., & Huda, N., 2017, **Optimasi Pengukuran Spektrum Vibrasi Sampel Protein Menggunakan**

Spektrofotometer *Fourier Transform Infrared* (FTIR),
Indo J Chem, Vol 6(2), 174-180.

- [89] Saraswati, I., 2015, **Zeolite-A Synthesis from Glass**, *Jurnal Sains dan Matematika*, Vol 23(4), 112-115.
- [90] Alfina, B.T., Wardhani, S., & Tjahjanto, R.T., 2015, **Sintesis TiO_2 -N/Zeolit Untuk Degradasi Metilen Biru**, *Kimia Student Journal*, Vol 1, No 1, 599-605.
- [91] Stadman, E.R., 1993, **Oxidation Of Free Amino Acids and Amino Acid Residues in Proteins by Radiolysis and by Metal-Catalyzed Reactions**, *annu rev biochem*, 797-821.
- [92] Andari, N.D., & Wardhani, S., 2014, **Fotokatalis TiO_2 -Zeolit Untuk Degradasi Metilen Biru**, *Chem prog*, 7(1), 9-14.
- [93] Lestari, Indriana., 2017, **Degradasi Senyawa Organik Pada Palm Oil Mill Secondary Effluent Menggunakan Fotokatalis TiO_2** , *Jurnal Widya Citra Edukasi*, 9(2), 143-152.
- [94] Aryanto, Afid dan Irwan Nugraha, 2014, **Fotodegradasi Zat Warna *Methyl Orange* Dengan Komposit TiO_2 -Montmorillonit**, *Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia VI*, ISBN 979363174-0, PMIPA, UNS, Surakarta.
- [95] Sutanto, H., Hidayanto, E., Irwanto, M., Romadhon, A., & Wahyono, E., 2017, **Pengaruh Konsentrasi Doping Nitrogen (N) pada Material Fotokatalis Seng Oksida (ZnO) Terhadap Degradasi Limbah Zat Pewarna Tekstil**, Vol 17, No1,36-42.