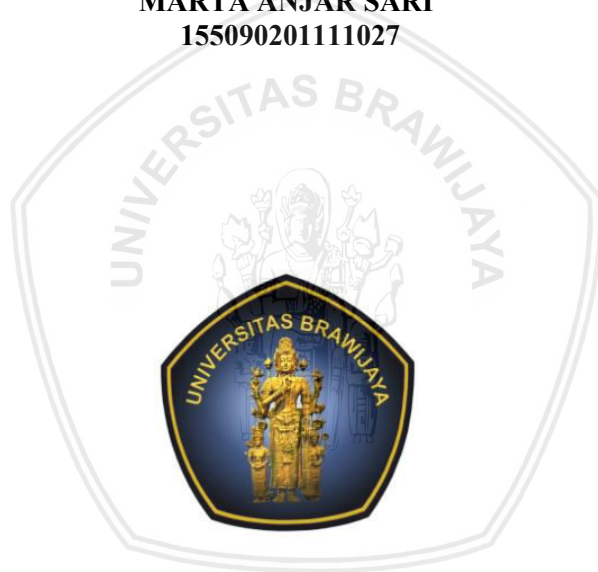


**Pengaruh Konsentrasi Cu dalam TiO_2 pada Sintesis
Granul Fotokatalis TiO_2/Cu -Bentonit-Alginat untuk
Mendegradasi Limbah Cair Organik**

SKRIPSI

Oleh :
MARTA ANJAR SARI
155090201111027



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

Pengaruh Konsentrasi Cu dalam TiO₂ pada Sintesis Granul Fotokatalis TiO₂/Cu-Bentonit-Alginat untuk Mendegradasi Limbah Cair Organik

SKRIPSI

Sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains dalam bidang Kimia.

Oleh :

MARTA ANJAR SARI
155090201111027



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

LEMBAR PENGESAHAN SKRIPSI

Pengaruh Konsentrasi Cu dalam TiO_2 pada Sintesis Granul
Fotokatalis TiO_2/Cu -Bentonit-Alginat untuk Mendegradasi
Limbah Cair Organik

Oleh :

Marta Anjar Sari

155090201111027


Setelah diseminarkan di depan Majelis Penguji

pada tanggal **19 DEC 2018**.....

dan dinyatakan memenuhi syarat untuk memperoleh gelar Sarjana
Sains dalam bidang Kimia.

Pembimbing I

Pembimbing II


Dra. Sri Wardhani, M.Si

NIP. 19680226 1992032 001


Drs. Mohammad Misbah Khunur, M.Si

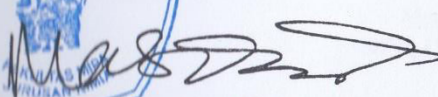
NIP. 19581101 1986031 003

Mengetahui,

Ketua Jurusan Kimia

Pakultas MIPA Universitas Brawijaya




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

NIP. 19731020 2002121 001

LEMBAR PERNYATAAN

Saya yang bertandatangan di bawah ini :

Nama : Marta Anjar Sari

NIM : 155090201111027

Jurusan : Kimia

Penulis Skripsi Berjudul :

Pengaruh Konsentrasi Cu dalam TiO₂ pada Sintesis Granul Fotokatalis TiO₂/Cu-Bentonit-Alginat untuk Mendegradasi Limbah Cair Organik

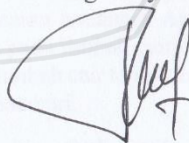
Dengan ini menyatakan bahwa :

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

Demikian pernyataan ini dibuat dengan segala kesadaran.

Malang, 19 Desember 2018

Yang Menyatakan



Marta Anjar Sari

NIM. 155090201111027

Pengaruh Konsentrasi Cu dalam TiO_2 pada Sintesis Granul Fotokatalis TiO_2/Cu -Bentonit-Alginat untuk Mendegradasi Limbah Cair Organik

ABSTRAK

Fotodegradasi merupakan metode penguraian senyawa menggunakan fotokatalis dan irradiasi cahaya. Proses fotodegradasi dapat diaplikasikan untuk penurunan konsentrasi pada zat warna dan nilai COD pada limbah cair. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh konsentrasi Cu yang ditambahkan pada fotokatalis TiO_2 terhadap aktivitas granul fotokatalis TiO_2/Cu -Bentonit-Alginat hasil sintesis. Perbandingan konsentrasi TiO_2/Cu yaitu 99:1, 98:2, 97:3 dan 96:4. Sintesis TiO_2/Cu menggunakan metode sonikasi dengan CuCl sebagai sumber Cu, selanjutnya fotokatalis TiO_2/Cu dikarakterisasi menggunakan FT-IR dan XRD. TiO_2/Cu diimpregnasikan ke dalam bentonit teraktivasi. Fotokatalis dibentuk granul dengan mencampurkan fotokatalis dengan alginat kemudian ditetaskan pada larutan CaCl_2 3%. Uji aktivitas fotokatalis dilakukan untuk mengetahui pengaruh konsentrasi TiO_2/Cu dalam menurunkan konsentrasi metilen biru dan uji efektivitas fotokatalis dalam menurunkan nilai COD limbah cair dengan penyinaran UV dan matahari selama 3 jam. Karakterisasi TiO_2/Cu menggunakan spektrofotometer FT-IR, terdapat serapan pada bilangan gelombang $1516\text{-}1534\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan gugus OH yang terikat secara kovalen pada permukaan CuO . Karakterisasi dengan XRD menunjukkan TiO_2 jenis anatase dan terbentuknya CuO pada 2θ $38,65 - 38,85$. Degradasi metilen biru optimum pada konsentrasi TiO_2/Cu 97:3 dengan % degradasi 85 % pada penyinaran matahari. Aplikasi granul fotokatalis TiO_2/Cu -Bentonit-Alginat pada limbah cair efektif digunakan untuk penurunan nilai COD pada limbah cair tempe dengan % degradasi sebesar 90% pada penyinaran matahari.

Kata kunci : fotodegradasi, TiO_2/Cu , metilen biru, limbah cair

repository.ub.ac.id

Effect of Cu Concentration in TiO₂ on Synthesis of TiO₂/Cu-Bentonite-Alginate Photocatalyst Granules to Degrade Organic Liquid Waste

ABSTRACT

Photodegradation is a method of decomposing compounds using photocatalysts and light irradiation. The photodegradation process can be applied to decrease the concentration of the dyestuff and the COD value in liquid waste. This study aims to determine the effect of Cu concentration added to TiO₂ photocatalyst on the synthesis of TiO₂/Cu-Bentonite-Alginate photocatalyst granules. The comparison of TiO₂/Cu concentrations is 99: 1, 98: 2, 97: 3 and 96: 4. Synthesis of TiO₂/Cu using the sonication method with CuCl as a source of Cu, then TiO₂/Cu photocatalysts were characterized using FT-IR and XRD. TiO₂/Cu is impregnated into activated bentonite. The granular photocatalyst was formed by mixing the photocatalyst with alginate and then dropping it into a 3% CaCl₂ solution. Photocatalytic activity test was conducted to determine the effect of TiO₂/Cu concentration in reducing the concentration of methylene blue and the effectiveness of photocatalysts in reducing the COD value of liquid waste with UV and sun exposure for 3 hours. The characterization of TiO₂/Cu using FT-IR spectrophotometer, there is absorption at wave number 1516-1534 cm⁻¹ which shows OH groups that are covalently bound to the CuO surface. Characterization with XRD showed TiO₂ anatase type and CuO formation at 2θ 38.65 - 38.85. The optimum degradation of methylene blue at 97: 3 TiO₂ / Cu concentrations with 85% degradation in sun irradiation. The application of TiCu-Bentonite-Alginate photocatalyst granules in liquid waste was effectively used to decrease the COD value of tempe liquid waste with % degradation by 90% on solar irradiation.

Keywords: photodegradation, TiO₂/ Cu, methylene blue, liquid waste

KATA PENGANTAR

Puji Syukur penulis ucapkan kepada Allah SWT yang telah memberikan anugerah dan kemudahan dalam penelitian serta penulisan skripsi yang berjudul **“Pengaruh Konsentrasi Cu dalam TiO₂ pada Sintesis Granul Fotokatalis TiO₂/Cu-Bentonit-Alginat untuk Mendegradasi Limbah Cair Organik .**

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

1. Dra. Sri Wardhani, M.Si., selaku pembimbing I serta penasehat akademik dan Drs. Mohammad Misbah Khunur, M.Si., selaku pembimbing II atas segala bimbingan, perhatian dan kesabaran yang diberikan kepada penulis
2. Siti Mutrofin, S.Si., M.Sc., selaku dosen penguji seminar proposal dan kemajuan yang telah memberikan saran.
3. Masruri, S.Si., M.Si., Ph.D., selaku Ketua Jurusan Kimia Universitas Brawijaya, staf pengajar dan karyawan atas segala fasilitas dan bantuan yang telah diberikan.
4. Kedua orang tua penulis yaitu Bapak Miono Hadi dan Ibu Suharti, kakak penulis Andik Hariono dan seluruh keluarga besar, atas doa, motivasi, nasehat dan segala hal yang diberikan kepada penulis.
5. Seluruh teman-teman kimia angkatan 2015, rekan-rekan seperjuangan khususnya Ayu, Teja, Arya, Azrul, Faida dan Amel, atas segala dukungan dan motivasi.
6. Sahabat-sahabatku Nurur, Puspita, Dewi, Kimia B 2015, Lovable, dan keluarga HMK 2018 atas segala dukungan dan do'a yang diberikan kepada penulis
7. Aldila Khoirun Nisaa', selaku kakak tingkat yang selalu memberikan bantuan dan motivasi kepada penulis
8. PLP Jurusan Kimia atas bantuannya dalam menyediakan alat dan bahan selama penelitian berlangsung
9. Seluruh pihak dan instansi yang membantu terselesaikannya penelitian dan skripsi ini

Penulis mengharapkan masukan kritik, dan saran yang bersifat membangun untuk lebih melengkapi penulisan skripsi ini, karena penulis menyadari bahwa skripsi ini masih jauh dari kata sempurna.

Penulis juga berharap skripsi ini dapat bermanfaat bagi perkembangan ilmu pengetahuan dan menambah wawasan bagi pembacanya.

Malang, 19 Desember 2018

Penulis



DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
LEMBAR PENGESAHAN	ii
LEMBAR PERNYATAAN	iii
ABSTRAK	iv
ABSTRACT	v
KATA PENANTAR	vi
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR TABEL	x
DAFTAR GAMBAR	xi
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah	3
1.3 Batasan Masalah	3
1.4 Tujuan Penelitian	3
1.5 Manfaat Penelitian	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Fotokatalis	5
2.1.1 Fotokatalis TiO ₂	5
2.1.2 Dopan	7
2.1.3 Bentonit	8
2.1.4 Alginat	9
2.2 Limbah Cair	11
2.2.1 Limbah Cair Tempe	11
2.2.2 Limbah Cair Batik	13
2.2.3 Limbah Cair <i>Laundry</i>	13
2.2.4 Metilen Biru	15
2.2.5 Analisa COD	15
2.3 karakterisasi	16
2.3.1 Spektroskopi Infra Merah (FT-IR)	16
2.3.2 XRD (X-Ray Diffraction)	17
BAB III METODE	19
3.1 Alat dan Bahan Penelitian	19
3.1.1 Alat	19

3.1.2 Bahan	19
3.2 Tempat dan Waktu Penelitian	19
3.3 Tahapan Penelitian	19
3.4 Prosedur Kerja	20
3.4.1 Preparasi Bentonit dengan Aktivasi Asam	20
3.4.2 Preparasi TiO_2/Cu	20
3.4.3 Pengembanan TiO_2/Cu pada Bentonit	21
3.4.4. Sintesis Granul TiO_2/Cu -Bentonit dengan Alginat	21
3.4.5 Uji Aktivitas Fotokatalis dengan Metilen Biru	22
3.4.6 Preparasi Limbah Cair	22
3.4.7 Uji Aktivitas Fotokatalis pada Limbah Cair	22
3.4.8 Uji COD	22
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	23
4.1 Aktivasi Bentonit dan Sintesis Fotokatalis	23
4.2 Karakterisasi	24
4.2.1 Karakterisasi Menggunakan FT-IR	24
4.2.2 Karakterisasi Menggunakan XRD	26
4.3 Hasil Uji Fotokatalis pada Metilen Biru	28
4.4 Uji Efektivitas Fotokatalis pada Limbah Cair Organik	29
BAB V PENUTUP	33
5.1 Kesimpulan	33
5.2 Saran	33
DAFTAR ISI	35
LAMPIRAN	43

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 :	Perbandingan Nilai Gizi Tempe dan Kedelai	11
Tabel 2.2 :	Baku Mutu Limbah Bagi Usaha dan/atau Kegiatan Pengolahan Kedelai	12
Tabel 2.3 :	Baku Mutu Limbah Bagi Usaha dan/atau Kegiatan Industri Tekstil	13
Tabel 2.4 :	Baku Mutu Limbah Usaha dan/atau Kegiatan Industri Sabun, Deterjen dan Produk-produk Minyak Nabati	14
Tabel 4.1 :	Data Serapan FT-IR	25
Tabel 4.2 :	Perbandingan Nilai 20 TiO ₂ /Cu dengan PDF Match!	27
Tabel 4.3 :	Perubahan pH Limbah Cair Organik	31

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 :	Skema aktivitas Fotokatalis TiO ₂	6
Gambar 2.2 :	Bentuk Kristal TiO ₂	7
Gambar 2.3 :	Struktur Bentonit	8
Gambar 2.4 :	Visualisasi Bentonit Terpilar TiO ₂	9
Gambar 2.5 :	Struktur Polimer Alginat dan CuCl ₂	10
Gambar 2.6 :	Proses Pembuatan Tempe	12
Gambar 2.7 :	Struktur Metilen Biru	15
Gambar 2.8 :	Spektra FT-IR TiO ₂ /Cu	17
Gambar 2.9 :	Difaktogram TiO ₂ /Cu	18
Gambar 4.1 :	Hasil Spektra FT-IR Sampel	24
Gambar 4.2 :	Hasil Difaktogram Sampel	27
Gambar 4.3 :	Grafik Hubungan Konsentrasi dan % Degradasi	28
Gambar 4.4 :	Grafik Hubungan Limbah Cair dan % Degradasi	30
Gambar 4.5 :	Struktur Zat Warna	32
Gambar 4.6 :	Struktur Alkyl Benzene Sulfonate (ABS)	32

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Perekonomian suatu daerah digerakkan oleh beberapa sektor diantaranya yaitu pertanian, industri, pertambangan ataupun perdagangan. Kota Malang merupakan kota terbesar kedua di wilayah Jawa Timur. Perkembangan penduduk yang pesat hingga menyebabkan sektor perekonomian di Kota Malang sangat beragam. Demi mewujudkan masyarakat yang maju dan mandiri sistem perekonomian banyak dijumpai dalam bentuk industri, perdagangan dan jasa [1]. Tingginya jumlah usaha kecil dan rumah tangga yang ada di Kota Malang umumnya memproduksi makanan dan minuman yang banyak menggunakan bahan baku pertanian sebagai komoditas utamanya seperti pada industri tempe, tahu, emping jagung, dan keripik. Terdapat pula industri kerajinan yaitu mebel, rotan, batik, gerbah dan keramik [2]. Padatnya penduduk juga mendukung adanya perekonomian rumahan seperti jasa *laundry*.

Adanya aktivitas perekonomian oleh masyarakat menimbulkan beberapa limbah. Limbah cair dapat dihasilkan oleh beberapa kegiatan seperti industri tempe, batik dan laundry yang dapat berdampak bagi lingkungan jika tidak diolah secara baik. Pencemaran yang dapat ditimbulkan antara lain perubahan bau yang tidak sedap, menimbulkan penyakit kulit, menurunkan estetika sungai dan mengurangi kualitas air sumur yang berada di sekitar aktivitas produksi limbah. Beberapa komponen dari limbah cair dapat memberikan gangguan perairan secara fisik seperti padatan terapung, buih, zat warna, bahan yang menyebabkan kekeruhan baik secara langsung maupun melalui terjadinya suatu reaksi [3].

Limbah cair dapat diolah dengan berbagai metode untuk mengurangi pencemaran terhadap lingkungan. Salah satu parameter adanya gangguan cemaran adalah COD (*Chemical Oxygen Demand*). Metode sebelumnya yang telah digunakan untuk menurunkan kadar COD diantaranya yaitu metode *Roating Biological Contactor* (RBC). Kadar COD menurun 97,9%, namun pada metode ini membutuhkan pembibitan organisme dengan jangka waktu yang cukup lama, pembibitan mulai berkembang di hari ke 18 [4]. Metode Elektroflokulasi mampu menurunkan kadar COD

sebesar 87,06 %, namun pembuatan alat yang cukup rumit serta diperlukan penelitian lebih lanjut untuk menemukan metode yang lebih efektif [5]. Salah satu metode yang potensial untuk mengolah limbah cair organik agar tidak toksik yaitu fotodegradasi secara fotokatalitik[6].

Fotodegradasi yaitu penguraian suatu senyawa menjadi komponen-komponen yang lebih sederhana sehingga aman untuk lingkungan. Penguraian menggunakan suatu fotokatalis dan iradiasi ultraviolet [7]. Fotokatalitik merupakan kombinasi antara fotokimia dan katalis, hal ini diawali dengan terbentuknya elektron hole positif (e^- , h^+) yang selanjutnya mengalami reaksi reduksi oksidasi menghasilkan radikal hidroksil (OH^\bullet) yang dapat mendegradasi limbah organik yang berbahaya [8]. Salah satu katalis yang dapat dikombinasikan dengan penyinaran yaitu katalis TiO_2 .

Katalis titania adalah fotokatalis yang memiliki kemampuan pengoksidasi yang sangat kuat apabila disinari dengan sinar ultraviolet. Fotokatalis TiO_2 yang disinari dengan sinar ultraviolet akan mengalami generasi elektron pada pita konduksi sehingga membentuk hole (h^+) pada pita valensi. Fotokatalis TiO_2 aktivitasnya dapat ditingkatkan dengan menggunakan *doping* ion *dopant* yang mempengaruhi efektifitas sistem fotokatalisnya [9]. Beberapa contoh ion *dopant* yang dapat digunakan untuk *doping* titania menggunakan logam transisi diantaranya yaitu Cu, Co, Ni, Cr, Mn, Mo, Nb, V, Ru, Au, Ag, Pt. Logam Cu dapat digunakan sebagai ion *dopant* yang efektif karena Cu memiliki sifat kelistrikan dan konduktifitas termal yang tinggi [10]. Penambahan suatu adsorben dapat menopang semikonduktor sehingga proses fotokatalitik dapat terjadi dengan baik karena proses fotokatalitik terjadi pada fase teradsorpsi [8]. Adsorben yang dapat digunakan salah satunya adalah bentonit karena bentonit mempunyai kemampuan mengembang, sifat penukar ion, luas permukaan yang besar dan mudah menyerap air [11]. Fotokatalis dibentuk granul menggunakan alginat agar dapat dengan mudah dipisahkan dengan limbah cair.

Berdasarkan beberapa penelitian yang telah dilakukan, proses fotodegradasi limbah dipengaruhi oleh beberapa faktor diantaranya yaitu konsentrasi fotokatalis, pH, temperatur, lama penyinaran, variasi senyawa ataupun limbah yang akan digradasi, dan variasi katalis [12]. *Doping* Cu terhadap Fotokatalis TiO_2 serta penambahan

bentonit sebagai adsorben dapat meningkatkan aktivitas fotokatalis dalam mendegradasi limbah cair laundry, batik dan industri tempe.

1.2 Perumusan Masalah

Permasalahan yang dapat dirumuskan berdasarkan uraian latar belakang yaitu :

1. Bagaimana karakteristik TiO_2/Cu dengan *Transformation Infra Red* (FT-IR) dan *X-Ray Diffraction* (X-RD)
2. Bagaimana pengaruh konsentrasi Cu dalam TiO_2 pada kemampuan granul fotokatalis TiO_2/Cu -Bentonit-Alginat terhadap degradasi metilen biru?
3. Bagaimana efektivitas fotokatalis TiO_2/Cu -Bentonit-Alginat terhadap degradasi limbah cair *laundry*, batik dan industri tempe pada sinar UV dan matahari?

1.3 Batasan Masalah

1. Limbah cair laundry, batik dan industri tempe berasal dari Industri rumahan , Kota Malang
2. Doppan Cu berasal dari CuCl
3. TiO_2 sebagai fotokatalis berasal dari TiO_2 *pro analyst*
4. Bentonit digunakan dengan ukuran ≥ 200 mesh sebagai pengemban fotokatalis
5. Alginat yang digunakan jenis *Farmasi Grade Ocean Fresh*
6. Pengukuran degradasi limbah dengan menggunakan nilai COD

1.4 Tujuan Penelitian

Tujuan dilakukan penelitian ini yaitu :

1. Mengetahui karakteristik TiO_2/Cu dengan menggunakan *transformation Infra Red* (FT-IR) dan *X-Ray Diffraction* (XRD)
2. Mengetahui pengaruh konsentrasi Cu dalam TiO_2 pada kemampuan granul fotokatalis TiO_2/Cu -Bentonit-Alginat terhadap degradasi Metilen biru.

3. Mengetahui efektivitas fotokatalis TiO_2/Cu -Bentonit-Alginat terhadap degradasi limbah cair *laundry*, batik dan industri tempe pada sinar UV dan matahari?

1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini yaitu dapat mengetahui pengaruh konsentrasi Cu dalam TiO_2 pada granul fotokatalis TiO_2/Cu -Bentonit-Alginat terhadap degradasi Metilen biru serta Informasi efektifitasnya dalam degradasi limbah cair *laundry*, batik dan industri tempe terhadap penurunan nilai COD.



BAB II

Tinjauan Pustaka

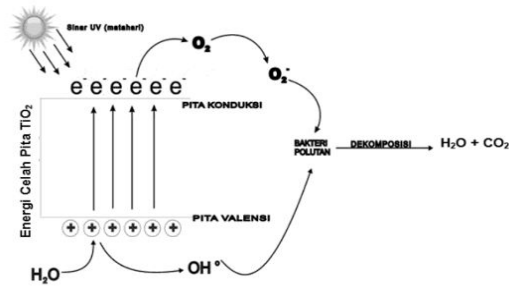
1.1 Fotokatalis

2.1.1 Fotokatalis TiO₂

Fotokatalis adalah reaksi yang melibatkan cahaya (fotoreaksi) dan mengalami peningkatan kecepatan reaksi akibat adanya katalis yang mengabsorpsi energi cahaya ultraviolet sehingga menghasilkan senyawa pereduksi dan pengoksidasi pada permukaan fotokatalis. Fotodegradasi merupakan pemecahan komponen organik menjadi komponen sederhana sehingga aman untuk lingkungan. Fotodegradasi menggunakan fotokatalis dan iradiasi ultraviolet [8]. Proses ini umumnya menggunakan fotokatalis yang mempunyai sifat semikonduktor. Material yang dapat digunakan dalam reaksi fotokatalisis yaitu TiO₂.

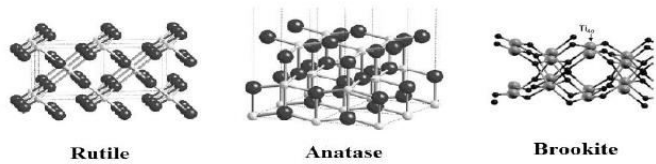
TiO₂ mempunyai keunggulan dibandingkan dengan bahan semikonduktor yang lainnya karena mempunyai celah pita (*band gap*) yang besar (3,2 eV anatase dan 3 eV untuk rutil). TiO₂ ketika terkena cahaya elektron akan teraktivasi pada pita valensi menuju pita konduksi sehingga menyebabkan terbentuknya elektron (e⁻) dan hole positif (h⁺) **Reaksi 2.1**. TiO₂ mampu menyerap sinar ultraviolet dengan baik, memiliki kestabilan kimia dalam interval kimia pH (0-14), bersifat inert, tahan terhadap fotodegradasi, memiliki kemampuan oksidasi yang tinggi, tidak beracun dan murah. Sifat oksidator yang kuat ditunjukkan dengan adanya radikal hidroksil (OH[•]) yang terbentuk dari hole positif (h⁺) dan OH⁻ **Reaksi 2.4** [9]. Skema aktivitas katalis TiO₂ dijelaskan pada **Gambar 2.1** [13].





Gambar 2.1 Skema Aktivitas Fotokatalis TiO₂

Titania (TiO₂) memiliki tiga jenis kristal diantara yaitu anatase, rutile dan brookite yang dapat dilihat pada **Gambar 2.2**. umumnya TiO₂ dalam bentuk rutile atau anatase yang keduanya mempunyai struktur tetragonal. Secara termodinamika anatase lebih stabil daripada rutile. Titania dalam bentuk anatase banyak digunakan sebagai fotokatalis UV. TiO₂ berpotensi dalam sel surya, *sun block* (kosmetik), pemutih gigi, sensor gas, dan adsorben [13]. Aktivitas fotokatalis TiO₂ dipengaruhi oleh beberapa faktor diantaranya yaitu morfologi permukaan, fasa kristal, kristalinitas dan ukuran kristal. Perbedaan struktur pada TiO₂ maka akan mengakibatkan perbedaan massa jenis (3,9 g/mL untuk anatase dan 4,2 g/mL untuk rutile). Perbedaan struktur kristal dapat mengakibatkan perbedaan tingkat energi struktur elektroniknya [24]. Perbedaan struktur kristal pada rutil dan anatase terletak pada distorsi dan pola penyusunan rantai oktahedron, jarak ikatan Ti-Ti pada anatase lebih besar dibandingkan dengan rutil. Anatase mempunyai jarak Ti-Ti 3,79 Å dan 3,04 Å sedangkan pada rutil 3,57 Å dan 2,96 Å. Jarak ikatan Ti-O pada anatase lebih pendek dari pada rutil. Anatase mempunyai jarak Ti-O 1,93 Å dan 1,98 Å sedangkan rutil 1,95 Å dan 1,99 Å [14]. Moodifikasi struktur elektronik dari TiO₂ dapat dilakukan dengan dopping ion *dopant* yang dapat meningkatkan tepi pita valensi dan menurunkan energi celah pita tanpa menurunkan pita konduksi atau terbentuknya pita antara (*intermediet band*) [15].



Gambar 2.2 Bentuk Kristal (TiO_2)

2.1.2 Dopan

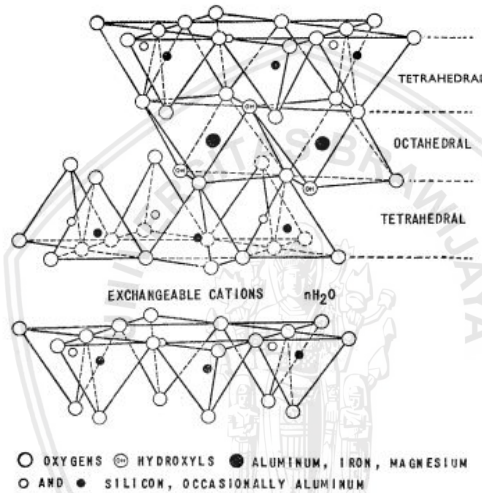
Aktifitas katalitik titania dapat ditingkatkan dengan proses ion *dopant*. Penambahan *doping* ion *dopant* akan mempengaruhi efektifitas fotokatalisnya. Modifikasi *doping* dapat dilakukan dengan ion transisi, halida dan lantanida. *Doping* menggunakan ion *dopant* transisi dapat membantu merangsang pembentukan hidroksil [9]. Pemberian *doping* atom ke dalam kisi kristal TiO_2 dapat menggunakan atom non logam seperti N, S, C, P, B, F, I, Cl, dan Br. *Doping* menggunakan logam transisi dapat membentuk level energi baru pada band gap oleh dispersi partikel logam dalam TiO_2 . [10].

Doping TiO_2 telah banyak dilakukan dengan menggunakan logam transisi (Cu, Co, Ni, Cr, Mn, Mo, Nb, V, Ru, Au, Ag, Pt) adanya *doping* logam membantu penyerapan spesi reduktor dan oksidator, selain itu sebagai media bagi transfer elektron dari dan ke fotokatalis semikonduktor. Salah satu logam yang dapat digunakan sebagai ion *dopant* adalah Cu. Logam Cu memiliki sifat kelistrikan dan konduktifitas termal yang tinggi. Logam Cu berpotensi digunakan sebagai material pembentuk katalis [11].

Doping Cu kedalam TiO_2 dapat dilakukan dengan metode impregnasi basah dan fotodeposisi. Metode impregnasi basah dilakukan dengan mensuspensikan logam Cu yang berasal dari CuCl_2 ke TiO_2 dalam aquademin, selanjutnya dilakukan sonikasi dan pemanasan disertai *stirrer* hingga airnya menguap. Kalsinasi dilakukan pada temperatur $600\text{ }^\circ\text{C}$ selama 2 jam dan dihaluskan sampai menjadi serbuk. Sedangkan untuk metode fotodeposisi dapat dilakukan dengan cara fotoreduksi ion logam menjadi logamnya yang akan beradaa pada permukaan TiO_2 . Selanjutnya disinari dengan lampu UV selama 3 jam selanjutnya dikeringkan dan dikalsinasi pada temperatur $400\text{ }^\circ\text{C}$ selama 2 jam [16]

2.1.3 Bentonit

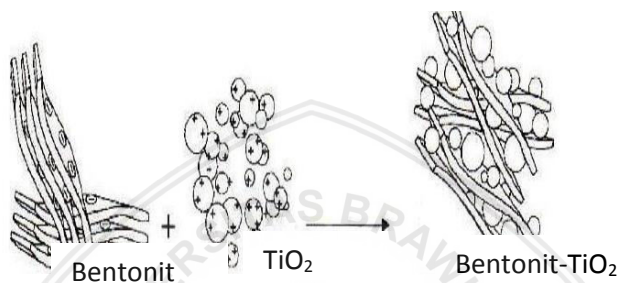
Bentonit merupakan jenis *clay* yang terdiri dari 80% mineral monmorilonite yang bersifat lunak, gampang pecah serta mengembang jika terkena air. Dialam umumnya terdapat dua jenis bentonit yaitu Na-Bentonit dan Ca-Bentonit [17]. Struktur bentonit terdiri atas tiga lapisan yang tersusun atas dua lapisan silika tetrahedral dan satu lapisan oktahedral terpusat Al terlihat pada **Gambar 2.3** . Terdapat kation monovalent dan bivalent seperti K^+ , Na^+ Ca^{2+} dan Mg^{2+} diantara lapisan oktahedral dan tetrahedral [18].



Gambar 2.3 Struktur Bentonit

Bentonit mempunyai kemampuan mengembang, sifat penukar ion, luas permukaan yang besar dan mudah menyerap air sehingga memungkinkan penggunaan bentonit sebagai adsorben [19]. Fungsi bentonit sebagai adsorben memiliki kemampuan adsorpsi yang terbatas. Kelemahan tersebut dapat diatasi dengan mengaktivasi bentonit menggunakan asam atau basa. Aktivasi bentonit dengan asam dapat menggunakan asam (HCl , H_2SO_4 dan HNO_3), aktivasi dengan asam akan menghasilkan situs aktif pada bentonit serta permukaan yang lebih besar, sehingga kemampuan adsorpsi bentonit lebih tinggi [20].

Modifikasi struktur bentonit dapat dilakukan dengan interklasi agen pemilar ke dalam antar lapis silikat bentonit sehingga diperoleh lempung terpillar (*pillared clay*). Bentonit dapat digunakan sebagai pengemban, didasarkan pada beberapa alasan dengan adanya bentonit maka luas permukaan interaksi pada katalis akan lebih besar sehingga penggunaan oksida fotokatalis akan lebih efisien. Bentonit yang terpillar TiO_2 pada **Gambar 2.4.** mempunyai sifat fisik lebih baik dibandingkan dengan terpillar Al_2O_3 , Fe_2O_3 dan Cr_2O_3 dalam hal peningkatan luas spesifik dan dan volume total pori [21].



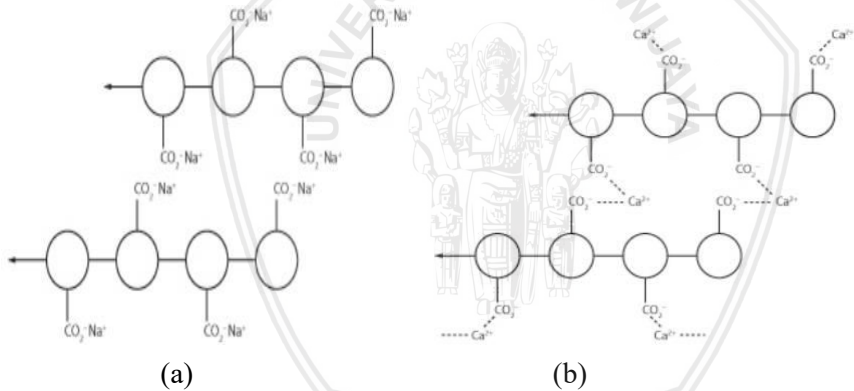
Gambar 2.4. Visualisasi Bentonit Terpillar TiO_2

2.1.4 Alginat

Alginat merupakan senyawa heteropolisakarida dari hasil pembentukan rantai monomer mannuronic acid (*asam poly-D-manuronat*) dan guluronic acid (*asam poly-L-guluronat*) dari dinding sel yang banyak dijumpai pada alga coklat [22]. Berat molekul alginat adalah 32-200 kDa. Alginat larut air dalam berbentuk garam alkali, magnesium, ammonium atau amine. Alginat dapat digunakan dalam bidang pangan dan non pangan, salah satu manfaat alginat pada bidang non pangan yaitu pengental pada textile printing, pengatur keseragaman dan kehalusan permukaan kertas dan pengatur pelepasan lambat bahan kimia pada pupuk dan obat-obatan. Sifat alginat mempunyai kelemahan yaitu memiliki kelarutan yang rendah, stabilitas larutan yang tidak stabil, pembentukan gel yang tidak diinginkan pada produk-produk viskous [23].

Alginat dalam perannya sebagian besar berupa natrium alginat, yaitu suatu garam yang larut dalam air. Jenis alginat lain yang dapat larut dalam air yaitu kalium atau ammonium alginat. Alginat memiliki mutu *food grade*, harus bebas dari selulosa dan memiliki warna yang tidak pucat. Alginat memiliki pH yang bervariasi dari 3,5 – 10, dengan viskositas 10- 5000 cps, kadar air 5- 20 % dan ukuran partiker 10 – 200 *mesh* [24].

Natrium alginat mudah larut dalam air dan ketika membentuk gel tidak larut dalam air karena ketika larutan natrium alginat dimasukkan dalam larutan ion kalsium, ion kalsium akan menggantikan ion natrium dalam polimer **Gambar 2.5**. Setiap ion kalsium dapat menempel pada dua untai polimer hal ini disebut *cross-linking*. *Cross-linking* juga mempengaruhi besarnya kerapatan rantai polimer karena besarnya tarikan yang dapat terjadi [25]



Gambar 2.5 a) Polimer natrium alginat b) polimer natrium alginat dengan CaCl_2

1.2 Limbah Cair

2.2.1 Limbah Cair Tempe

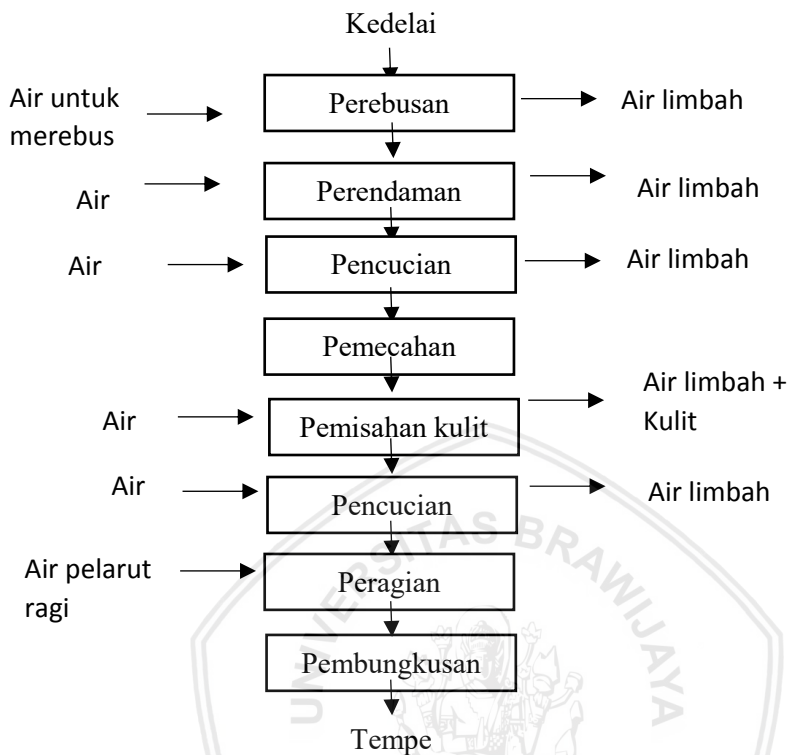
Teknologi fermentasi secara tradisional banyak dikembangkan di Indonesia salah satunya yang menonjol adalah pembuatan tempe, dengan teknologi yang sederhana, nilai gizi yang tinggi dan harga yang relatif murah maka tempe cukup terjangkau oleh berbagai lapisan masyarakat. Perbandingan nilai gizi tempe dan kedelai disajikan pada **Tabel 2.1** [27].

Tabel 2.1 Perbandingan nilai gizi tempe dengan kedelai

Kadar zat gizi (%) bahan kering	Kedelai	Tempe
Protein	46,2	46,5
Lemak	19,1	19,7
Karbohidrat	28,5	30,2
Serat	3,7	7,2

Pada proses pembuatan tempe dilakukan proses perebusan kedelai yang membutuhkan waktu selama kurang lebih 30 menit kemudian dilakukan perendaman kedelai selama satu malam dan proses fermentasi kedelai selama 2 hari. Skema proses pembuatan tempe dapat dilihat pada **Gambar 2.7** [28].

Limbah cair yang dihasilkan dari produksi tempe dapat berbahaya bagi lingkungan jika kadarnya melebihi baku mutu **Tabel 2.2** yang telah ditentukan oleh Peraturan Pemerintah Lingkungan Hidup Nomor 05 tahun 2014 [29]. Pada proses perendaman terjadi pengasaman sehingga air limbah kedelai mempunyai sifat asam pH 3,5 – 5,2. Sifat asam tersebut selain mengganggu kehidupan biota air juga dapat menyebabkan adanya proses pengkaratan pada pipa-pipa saluran air karena sifat yang korosif [30].



Gambar 2.6 Proses Pembuatan Tempe.

Tabel 2.2 Baku Mutu Limbah Bagi Usaha dan/atau Kegiatan Pengolahan Kedelai

Parameter	Tempe (mg/L)
BOD	150
COD	300
TTS	100
pH	6 - 9

2.2.2 Limbah Cair Batik

Industri batik dan tekstil merupakan salah satu penghasil limbah cair yang berasal dari proses pewarnaan. Limbah batik dan tekstil selain mempunyai kandungan zat warna yang tinggi juga mengandung bahan-bahan sintetik yang sukar larut atau sukar untuk diuraikan. Setelah proses pewarnaan selesai maka akan dihasilkan limbah cair yang berwarna keruh dan pekat. Limbah cair yang berwarna tersebut menyebabkan masalah bagi lingkungan apabila melebihi baku mutu limbah yang telah ditentukan **Tabel 2.3**. Limbah zat warna yang dihasilkan umumnya merupakan senyawa organik non-biodegradable [16]. Zat warna tekstil yang sering digunakan dalam industri adalah zat warna *naphthol* atau *blue-black*, *remazol black*, *red* dan *golden yellow*. Zat warna ini akan dipakai sedikit dan sisanya dibuang sebagai limbah. Apabila limbah terbuang ke sungai maka akan meningkatkan nilai *chemical oxygen demand*, *biological oxygen demand*, padatan tersuspensi, menurunkan kualitas air, dan akan menimbulkan masalah kesehatan jika air tersebut digunakan oleh masyarakat [31].

Tabel 2.3 Baku Mutu Limbah Bagi usaha dan/atau Kegiatan Industri Tekstil

Parameter	Kadar paling Tinggi (mg/L)
COD	60
BOD	150
TTS	50
Fenol Total	0,5
Krom total (Cr)	1,0
Amonia total	8,0
Sulfida (sebagai S)	0,3
Minyak dan Lemak	3,0
pH	6 - 9

2.2.3 Limbah Cair Laundry

Proses *laundry* terdiri dari beberapa tahap yaitu pencucian, pembilasan, pemerasan, pengeringan dan penyetricaan. Limbah deterjen memiliki karakteristik berwarna putih keruh, berbau dan

berbusa mempunyai sifat membersihkan sehingga dapat menghilangkan kotoran. Deterjen yang dibuang ke tanah dapat menyebabkan tanah tercemar hingga tidak dapat menetralkan bahan-bahan polutan. Busa pada deterjen dalam air dapat menghalangi sinar matahari yang masuk sehingga proses fotosintesis biota air dapat terganggu [32]. Limbah cair *laundry* dapat berbahaya bagi lingkungan jika tidak diolah dan melebihi baku mutu limbah **Tabel 2.4** yang telah ditentukan oleh Peraturan Pemerintah Lingkungan Hidup No 5 tahun 2014 [29].

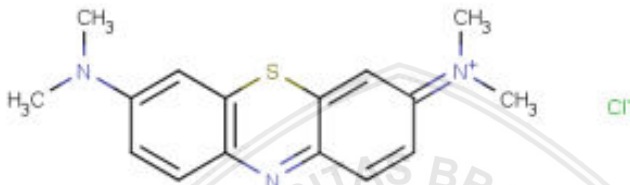
Limah *laundry* dominan berasal dari pelembut pakaian dan deterjen. Bahan aktif yang banyak terkandung dalam pelembut pakaian dan deterjen adalah ammonium klorida, *linier alkyl sulfonat* (LAS), *sodium dodecyl benzene sulfonate*, natrium karbonat, natrium sulfat, *alkyl benzena sulfonat* [33]. Deterjen mengandung zat *surface active* (surfaktan) yaitu anionik, kationik dan nonionik. Surfaktan yang biasanya digunakan dalam deterjen adalah anionik dalam bentuk sulfat dan sulfonat. Surfaktan sulfonat yang digunakan adalah *alkyl benzen sulfonat* (ABS) yang memiliki rantai bercabang sehingga tidak dapat dibiodegradasi dan *linier alkyl sulfonat* (LAS) memiliki rantai yang lurus yang dapat dibiodegradasi [34]. Pada kondisi aerob LAS dapat terdegradasi dengan baik sedangkan pada kondisi anaerob penyisihan LAS masih kurang baik [35].

Tabel 2.4 Baku Mutu Limbah Usaha dan/atau Kegiatan Industri Sabun, Deterjen dan Produk-produk Minyak Nabati

Parameter	Kadar paling tinggi Deterjen (mg/L)
COD	180
BOD	75
TTS	60
Minyak dan Lemak	15
Fosfat	2
pH	6,0- 9,0

2.2.4 Metilen Biru

Metilen biru merupakan senyawa hidrokarbon aromatik yang beracun dan merupakan zat warna kationik dengan daya adsorpsi yang sangat kuat. Pada umumnya metilen biru digunakan sebagai zat pewarna tekstil, kertas, wol, peralatan kantor dan kosmetik. Metilen biru jika dilarutkan dalam air atau alkohol menghasilkan larutan warna biru. Berat molekul metilen biru 319,86 g/mol dengan titik lebur 105 °C dan daya larut sebesar $4,36 \times 10^4$ mg/L, struktur senyawa metilen biru **Gambar 2.5**. [36]



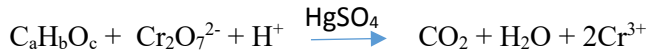
Gambar 2.7 Struktur senyawa metilen biru

Gugus kromofor adalah gugus yang menyebabkan molekul menjadi berwarna. Gugus-gugus reaktif merupakan bagian dari zat warna yang mudah lepas[37]. Senyawa metilen biru cukup stabil sehingga sulit terdegradasi di alam dan pada konsentrasi yang tinggi dapat berbahaya bagi lingkungan. Limbah zat warna seperti metilen biru dapat dioalah dengan metode degradasi menggunakan fotokatalis [38].

2.2.5 Analisis COD (*Chemical Oxygen Demand*)

Chemical Oxygen Demand atau sering disebut dengan kebutuhan oksigen kimia adalah jumlah oksigen (mg O₂) yang dibutuhkan untuk mengoksidasi zat-zat organik yang ada dalam 1 L sampel air, pengoksidasi K₂Cr₂O₇ digunakan sebagai sumber oksigen (*oxidizing agent*) [39]. Sumber dari COD berasal dari kegiatan industri kertas, penyamakan kulit, gula, pemotongan daging, pengalengan ikan, pembekuan udang, roti, susu, keju, mentega dan masih banyak lainnya. Keberadaan COD di lingkungan akan berpotensi untuk mengganggu kehidupan makhluk hidup dan lingkungan diantaranya yaitu merusak biota yang ada di

perairan serta sulitnya memenuhi kriteria sebagai bahan baku air minum [40]. Reaksi COD dioksidasi dengan $K_2Cr_2O_7$ adalah persamaan berikut [39]



Metode pengukuran COD dapat dilakukan dengan reflux terbuka secara titrimetri. Prinsip analisisnya adalah zat organik dioksidasi dengan campuran mendidih asam sulfat dan kalium bikromat yang diketahui normalitasnya dalam suatu reflux selama 2 jam. kelebihan kalium bikromat yang tidak tereduksi dititrasi dengan larutan ferro ammonium sulfat (FAS) [41]. Reaksi yang terjadi adalah persamaan :



Indikator ferroin digunakan untuk menentukan titik akhir titrasi yaitu warna hijau biru larutan berubah menjadi warna coklat merah.

2.3 Karakterisasi

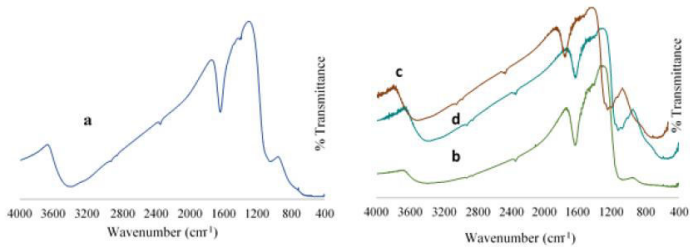
2.3.1 Spektroskopi Infra Merah (FT-IR)

Spektroskopi FT-IR menggunakan radiasi inframerah dengan bilangan gelombang kisaran (4000- 400 cm^{-1}). Radiasi sesuai dengan kisaran frekuensi vibrasi rentang *stretching* dan *bending* ikatan kovalen dalam molekul. Molekul menyerap radiasi inframerah, maka akan terjadi kenaikan amplitudo vibrasi atom-atom yang saling berikatan. Panjang gelombang adsorpsi suatu ikatan, tergantung pada jenis vibrasi ikatan tersebut [42].

Karakterisasi menggunakan Spektroskopi FT-IR bertujuan untuk mengetahui adanya gugus fungsi penyusun ion *dopant* TiO_2 dan untuk mengidentifikasi keberadaan vibrasi TiO_2 -ion *dopant* sebagai indikasi adanya ikatan antara Ti- ion *dopant* sebagai akibat penambahan ion *dopant* pada TiO_2 . Spektrum yang diperoleh berupa pita-pita serapan yang letaknya dinyatakan dengan bilangan gelombang (cm^{-1}) [43].

TiO_2 menahan air yang tidak teradsorpsi karena keasaman lewis yang kuat dari situs Ti^{4+} , penyerapan menurun pada 1000-400 cm^{-1} . Adanya perubahan gugus fungsi pada spektra TiO_2 karena *doping* Cu dengan berbagai konsentrasi dapat diamati pada **Gambar 2.8** dimana dapat terdeteksi vibrasi ikatan Cu-O

pada 516 – 439 cm^{-1} yang menandakan bahwa ion *dopant* terdapat pada kisi [44].

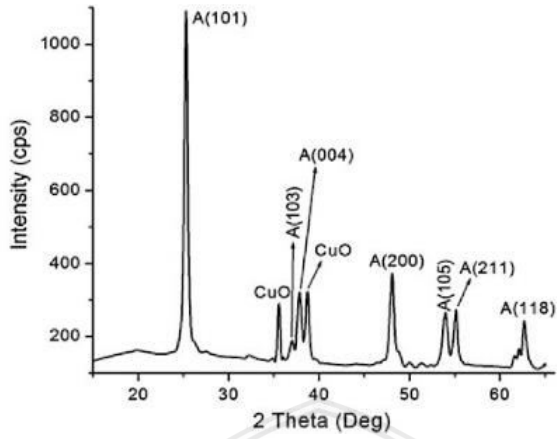


Gambar 2.8 Spektra FTIR a) TiO_2 murni b) TiO_2 doping Cu 1% c) TiO_2 doping Cu 3% d) TiO_2 doping Cu 5%.

2.3.2 XRD (X-Ray Diffraction)

XRD (*X-Ray Diffraction*) merupakan instrumen yang mampu mengidentifikasi struktur atom dilihat dari keteraturan struktur kristal dengan memanfaatkan sinar X. Sinar X merupakan radiasi elektromagnetik dengan panjang gelombang $\sim 1 \text{ \AA}$ (10^{-10} m). Sinar X dihasilkan ketika partikel dengan energi tinggi seperti elektron dipercepat melewati 30.000 V bertumbukan pada suatu zat. Elektron diperlambat, dihentikan oleh tumbukan dan energi yang hilang diubah menjadi radiasi elektromagnetik [45].

Karakterisasi menggunakan XRD bertujuan untuk mengetahui struktur kristal kristalinitas dari fotokatalis yang dihasilkan. Data difraktogram berupa angka-angka (x,y) dimana x adalah sudut 2θ dan y adalah intensitas [47]. **Gambar 2.9** merupakan difraktogram TiO_2 yang telah didopping dengan Cu [48]. Sifat kristal dari CuO dapat diidentifikasi dengan munculnya puncak pada sudut 2θ 35,35 dan 38,63.



Gambar 2.9 Difraktogram $\text{TiO}_2\text{-Cu}$



BAB III METODE

3.1 Alat dan Bahan Penelitian

3.1.1 Alat

Alat –alat yang digaanakan dalam penelitian ini yaitu, gelas kimia 250 mL, gelas kimia 500 mL, erlenmeyer, corong, pipit ukur, *magnetic stirer*, gelas pengaduk, cawan porselen, mortar dan penggerus porselen, kertas saring, neraca analitik *Ohaus*, *motor rotary model Thermo Scientific*, oven *Fischer Scientific Isotemp 655F*, Sonikator *Branson 2210 (47 kHz)*, tanur *RHF 1500/Carbolite*, pH universal, ayakan ukuran 200 mesh, 2 buah lampu UV merk *sankyo 352 nm* dan instrumentasi *X-Ray Diffraction* merk *Pan Analytical* dan FT-IR merk *Shimadzu Ir-Prestige 21*.

3.1.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain yaitu, Na- bentonit, TiO_2 , tembaga(I)klorida, asam sulfat pekat (98% bj = 98 g/mL) , alginat *Ocean Fresh*, kalsium klorida, FAS (ferro ammonium sulfat), HgSO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, metilen iru 1% dan akuades

3.2 Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian dilakukan di Laboratorium Kimia Anorganik Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Brawijaya, Malang. Waktu yang dibutuhkan untuk penelitian ini selama tiga bulan mulai September – Desember 2018.

3.3 Tahapan Penelitian

Penelitian ini dilakukan dengan beberapa tahapan meliputi :

1. Preparasi Bentonit dengan Aktivasi Asam
2. Preparasi TiO_2/Cu
3. Karakterisasi fotokatalis TiO_2/Cu
4. Pengembanan TiO_2/Cu pada Bentonit Hasil Preparasi
5. Sintesis Granul TiO_2/Cu -Bentonit Menggunakan Alginat

6. Uji pengaruh konsentrasi Cu dalam TiO_2 pada granul TiO_2/Cu -Bentonit-Alginat terhadap Metilen biru
7. Uji Fotodegradasi Limbah Cair *Laundry*, Batik dan Tempe menggunakan granul TiO_2/Cu -Bentonit-Alginat terhadap Metilen biru
8. Penentuan Nilai COD Limbah Cair
9. Analisis Data

3.4 Prosedur Kerja

3.4.1 Preparasi Bentonit dengan Aktivasi Asam

Padatan bentonit diayak dengan ayakan ukuran 200 *mesh*. Padatan bentonit yang lolos 200 *mesh* digunakan untuk aktivasi. Bentonit hasil ayakan ditimbang sebanyak 50g, direndam dengan 500 mL H_2SO_4 1 M dalam gelas kimia 1000 mL dimasukkan *magnetic stirrer* didalamnya dan ditutup dengan *aluminium foil*. Kemudian di *stirrer* dengan kecepatan 9 rpm selama 12 jam. Sampel hasil perendaman dicuci dengan menggunakan akuades hingga pHnya sama dengan pH akuades, hal ini dapat diketahui dengan menggunakan pH universal. Setelah pH sampel sama dengan pH akuades selanjutnya disaring. Padatan yang didapatkan dioven dengan temperatur 110 °C selama 2 jam dan didesikator.

3.4.2 Preparasi TiO_2/Cu

Dopping TiO_2/Cu dibuat dengan perbandingan mol TiO_2 : Cu yaitu 99:1, 98:2, 97:3, dan 96:4 . Sebagai sumber logam digunakan CuCl. TiO_2/Cu dibuat dengan menggunakan metode impregnasi basah. TiO_2/Cu konsentrasi 99:1 dibuat dengan menambahkan 7,9 g TiO_2 dan CuCl 0,98g kemudian disuspensikan dalam akuades 50 mL. Selanjutnya suspensi diletakkan dalam sonikator selama 30 menit. Suspensi dipanaskan sambil distirer selama 2 jam agar airnya menguap. Kemudian dikeringkan dan dikalsinasi pada temperatur 600 °C selama 2 jam. Konsentrasi TiO_2/Cu 98:2 dibutuhkan TiO_2 7,8 g dan CuCl 0,197 g, konsentrasi TiO_2/Cu 97:3 dibutuhkan TiO_2 7,7 g dan CuCl 0,296 g dan konsentrasi TiO_2/Cu 96:4 dibutuhkan TiO_2 7,66 g dan CuCl

0,395 g. Kemudian dilakukan karakterisasi menggunakan FTIR dan XRD.

3.4.3 Pengembangan TiO_2/Cu pada Bentonit Hasil Preparasi

TiO_2/Cu yang diimpregnasi pada bentonit dilakukan dengan cara mencampurkan TiO_2/Cu sebanyak 0,4 g dalam 1g bentonit teraktivasi ditambah dengan 10 mL etanol 96% dalam gelas kimia 50 mL, selanjutnya diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer* selama 5 jam. Setelah itu dikeringkan menggunakan oven pada tempertur 120 °C dan dikalsinasi menggunakan temperatur 500 °C. Selama 5 jam.

3.4.4 Sintesis Granul TiO_2/Cu -Bentonit Menggunakan Alginat

Fotokatalis TiO_2/Cu -Bentonit diimpregnasikan dengan gel natrium alginat untuk membuat bentuk granul dalam larutan kalsium klorida. Natrium alginat ditimbang sebanyak 1g kemudian dimasukkan dalam 18mL akuades, selanjutnya diaduk menggunakan *magnetic stirrer* sambil dipanaskan dengan temperatur 40 °C agar terbentuk fase gel. 4g TiO_2/Cu -Bentonit dihaluskan menggunakan mortar kemudian dicampurkan pada gel natrium alginat. Suspensi diinjeksikan ke dalam larutan kalsium klorida 3% dengan *syringe* 50 mL/jam. kompleks granul TiO_2/Cu -Bentonit-Alginat terbentuk, kemudian dipisahkan antara granul dan larutannya dan dikeringkan pada temperatur 70 °C selama 3 jam.

3.4.5 Uji Aktivitas Fotokatalis dengan Metilen Biru

Gelas kaca sebanyak 5 buah diisi zat warna metilen biru 10 ppm sebanyak 25 mL dan 0,25 g granul fotokatalis TiO_2 -Bentonit-Alginat dan TiO_2/Cu -Bentonit-Alginat dengan berbagai variasi konsentrasi kemudian dilakukan penyinaran ultraviolet dan sinar matahari, masing-masing dilakukan selama 3 jam. Hasil degradasi pada konsentrasi yang optimum selanjutnya akan digunakan untuk uji limbah cair batik, tempe dan *laundry*.

3.4.6 Preparasi Limbah Cair

Limbah cair dihasilkan dari proses produksi batik, tempe dan *laundry*. Pengukuran nilai COD pada limbah batik tempe dan *laundry* berasal dari limbah baru yang diperoleh dari industri rumahan yang berada di kota Malang. pH limbah diukur dengan menggunakan pH universal. Limbah dilakukan proses penyaringan antara endapan dan filtrat sebelum digunakan. Pengukuran nilai COD digunakan filtrat hasil penyaringan.

3.4.7 Uji Aktivitas Fotokatalis Pada Limbah Cair

Gelas kaca sebanyak 3 buah diisi limbah cair (*laundry*, batik dan tempe) sebanyak 25 mL dan 0,25g granul fotokatalis TiO_2/Cu -Bentonit-Alginat pada masing-masing gelas. Granul fotokatalis yang digunakan yaitu granul dengan konsentrasi TiO_2/Cu terbaik hasil uji menggunakan metilen biru. Kemudian disinari dengan lampu UV dan sinar matahari selama masing-masing 3 jam. pengukuran COD dilakukan sebelum dan sesudah degradasi, dilakukan duplo.

3.4.8 Uji COD

Sampel limbah diaduk terlebih dahulu hingga homogen. 0,5 mL sampel diencerkan dalam 100 mL dimasukkan 25 mL dalam erlenmeyer dan ditambah HgSO_4 0,5 g dan 5 ml H_2SO_4 pekat, kemudian ditambah dengan 25 mL $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Batu didih dimasukkan kedalam untuk menghindari terjadinya letupan pada proses reflux. Alat dirangkai dan air kondensor dialirkan. Kemudian larutan dalam erlenmeyer ditambah dengan H_2SO_4 pekat sebanyak 32,5 mL melalui kondensor kemudian dibilas dengan sedikit akuades. Larutan direflux dengan temperatur 265 °C diatas *hot plate* selama 1 jam. larutan hasil reflux ditunggu hingga dingin Sampel ditambahkan dengan indikator ferroin 5 tetes. Selanjutnya dititrasi dengan FAS 0,25 N hingga berubah warna menjadi merah kecoklatan.

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Aktivasi Bentonit dan Sintesis Granul Fotokatalis TiO_2/Cu -Bentonit-Alginat

Bentonit sebelum diaktivasi menggunakan asam dilakukan penghalusan dengan mortar kemudian diayak dengan ukuran 200 *mesh*, sehingga diperoleh bentonit yang mempunyai ukuran partikel seragam yaitu ≤ 200 *mesh* serta permukaan yang lebih besar. Bentonit diaktivasi dengan asam H_2SO_4 bertujuan untuk menghilangkan material pengotor seperti logam alkali. Pengadukan dengan *stirrer* dilakukan untuk mempercepat proses pelarutan pengotor dan membuka pori-pori bentonit. Bentonit yang teraktivasi dicuci dengan akuades sehingga memiliki pH yang sama dengan pH akuades yaitu ≥ 6 . Pemanasan pada temperatur 110 °C untuk menghilangkan molekul air yang mengisi ruang antar lapis bentonit. Bentonit yang diaktivasi dengan asam memiliki daya adsorpsi yang lebih besar dibandingkan dengan bentonit tanpa aktivasi. Proses aktivasi dengan asam juga berfungsi untuk mengatur tata letak atom yang dipertukarkan [26].

Proses *dopping* Cu dalam TiO_2 menggunakan CuCl sebagai sumber Cu kemudian disuspensikan dalam akuades kemudian disonikasi untuk mempercepat kelarutan, kemudian *distirrer* dan dipanaskan untuk menguapkan air. Kalsinasi dilakukan pada temperatur 600 °C selama 2 jam untuk memperkuat ikatan antara TiO_2 dengan Cu, sehingga didapatkan TiO_2 yang terdopan dengan tujuan untuk mencegah adanya rekombinasi elektron pada TiO_2 [12].

Impregnasi TiO_2/Cu kedalam bentonit hasil aktivasi digunakan etanol 96% agar mempermudah proses impregnasi karena adanya proses *swelling* pada daerah *interlayer*. Selanjutnya *distirrer* selama 5 jam dan dikeringkan menggunakan oven pada temperatur 120 °C untuk menguapkan larutan etanol. Kemudian dikalsinasi pada temperatur 500 °C selama 5 jam. impregnasi fotokatalis TiO_2/Cu dalam bentonit bertujuan untuk memperoleh fotokatalis yang mempunyai daya adsorpsi lebih besar karena poses degradasi terjadi optimum pada fasa teradsorpsi [18].

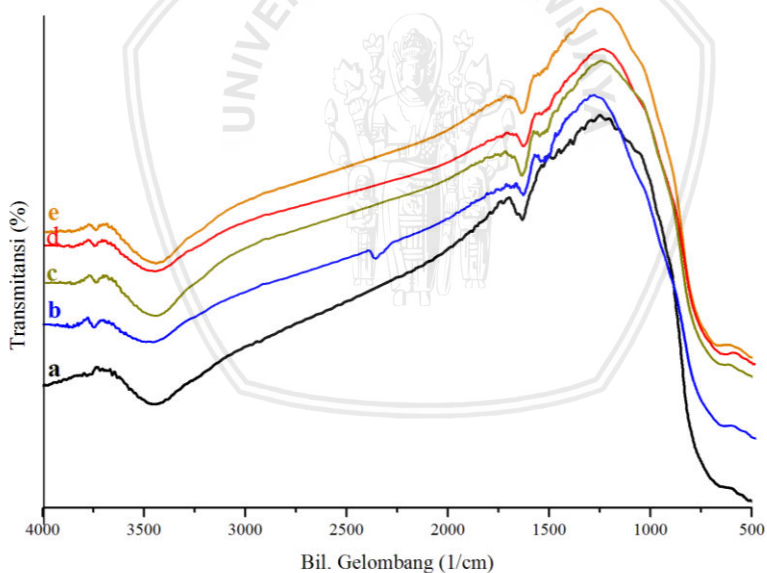
Fotokatalis TiO_2/Cu -Bentonit yang telah terbentuk dibuat granul dengan menggunakan alginat. Alginat dilarutkan dalam air

kemudian ditambahkan dengan fotokatalis TiO_2/Cu -Bentoinit *distirrer* agar tercampur sempurna. Pembentukan granul dilakukan dengan cara menginjeksi hasil suspensi kedalam *syringe pump* kemudian diteteskan pada larutan CaCl_2 selanjutnya dicuci dengan akuades untuk menghilangkan pengotor dan dikeringkan dalam oven. Pembuatan granul pada fotokatalis TiO_2/Cu -Bentonit bertujuan untuk memperbesar ukuran partikel fotokatalis sehingga dapat dengan mudah untuk dipisahkan dengan limbah yang didegradasi.

4.2 Karakterisasi

4.2.1 Karakterisasi Menggunakan FT-IR

Spektrofotometer inframerah digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi senyawa kimia. Analisis keberhasilan *doping* Cu dalam TiO_2 menggunakan spektrofotometer FT-IR ditunjukkan pada **Gambar 4.1**, berdasarkan hasil karkterisasi diperoleh spektra yang mewakili serapan dari gugus fungsi fotokatalis TiO_2/Cu . **Tabel 4.1** menunjukkan data serapan interpretasi FT-IR fotokatalis.



Gambar 4.1 Spektra IR a) TiO_2 b) TiO_2/Cu 99:1 c) TiO_2/Cu 98:2 d) TiO_2/Cu 97:2 dan e) TiO_2/Cu 96:4

Tabel 4.1 Data Serapan FTIR

No	Bilangan Gelombang (Cm ⁻¹)					Interpretasi
	TiO ₂	TiO ₂ /Cu 99:1	TiO ₂ /Cu 98:2	TiO ₂ /Cu 97:3	TiO ₂ /Cu 96:4	
1	454	455	454	463	454	Vibrasi Ti-O
2	650	658	643	666	671	Vibrasi tekuk Ti-O
3	-	1530	1526	1516	1535	Vibrasi OH tekuk dari Cu-OH
4	1634	1642	1630	1638	1642	Vibrasi OH tekuk dari Ti-OH
5	3455	3460	3456	3456	3424	Vibrasi ulur OH

Pada **Gambar 4.1** bagian a yang merupakan spektra dari TiO₂ yang memiliki serapan pada bilangan gelombang 454,00 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi Ti-O, pada bilangan gelombang 650,73 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi ulur dari Ti-O, pada bilangan gelombang 1634,36 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi OH tekuk dari Ti-OH, dan pada bilangan gelombang 3455,03 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi ulur OH. Adanya doping logam Cu pada TiO₂ dengan variasi konsentrasi yang berbeda menunjukkan adanya serapan yang menunjukkan adanya gugus fungsi baru. **Gambar 4.1** spektra b konsentrasi TiO₂/Cu 99:1 penambahan serapan pada bilangan gelombang 1530,21 cm⁻¹, pada spektra c konsentrasi TiO₂/Cu 98:2 terdapat penambahan serapan pada bilangan gelombang 1526,35 cm⁻¹, pada spektra d konsentrasi TiO₂/Cu 97:3 terdapat penambahan serapan pada bilangan gelombang 1516,71 cm⁻¹ dan pada spektra e konsentrasi TiO₂/Cu konsentrasi 96:4 terdapat penambahan serapan pada bilangan gelombang 1535,99 cm⁻¹. Hasil karakterisasi FTIR antara TiO₂ dan TiO₂/Cu dengan berbagai konsentrasi terdapat gugus

fungsi baru. Penelitian Jeronsia dkk [48] analisis dengan menggunakan FT-IR pada 1564 cm^{-1} menunjukkan vibrasi tekuk OH yang mewakili pembentukan ikatan kovalen antara OH pada permukaan CuO. Munculnya serapan baru setelah penambahan logam pada bilangan gelombang $1535,99\text{-}1530,21\text{ cm}^{-1}$ dapat diindikasikan sebagai vibrasi OH yang mewakili adanya Cu yang didoping dalam TiO_2 .

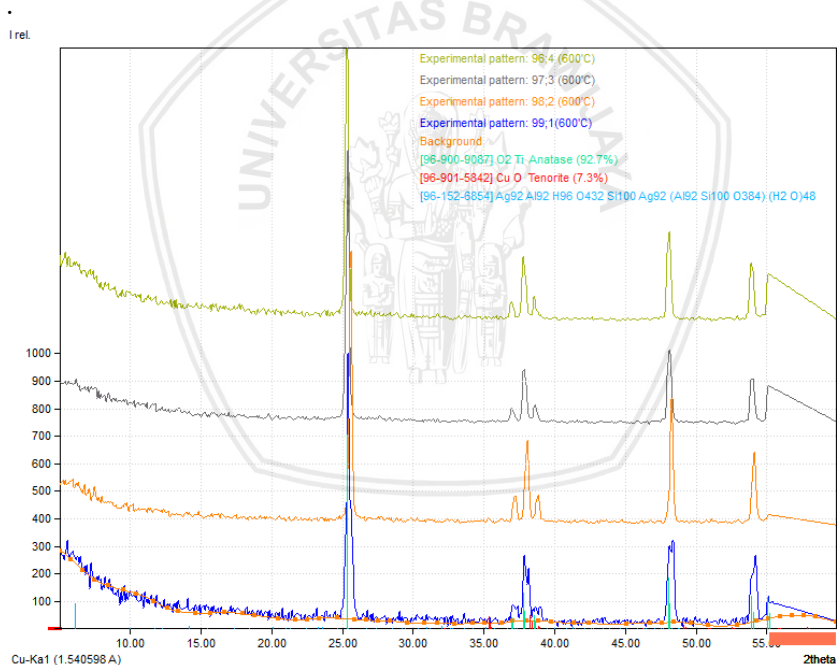
4.2.2 Karakterisasi Menggunakan XRD

Karakterisasi menggunakan XRD dilakukan untuk mengetahui kristalinitas dari fotokatalis. Selain itu untuk mengetahui fasa dominan pada TiO_2 dan pengaruh dopan Cu yang ditambahkan dalam fotokatalis TiO_2 . Karakterisasi dilakukan pada TiO_2 dan TiO_2 setelah dilakukan dopan dengan Cu pada konsentrasi yang bervariasi. Hasil analisis dibandingkan PDF pada aplikasi *software Match! 3* [49]. Hasil karakterisasi pada **Tabel 4.2** menunjukkan adanya karakter TiO_2 anatase yang ditunjukkan pada puncak yang sama dari sampel dan PDF TiO_2 anatase No. 96-900-8214 [50] yang menandakan adanya penambahan ion dopan tidak merusak struktur kristal yang ada [51]. Beberapa puncak pada TiO_2 mengalami pergeseran nilai 2θ menjadi lebih besar pada TiO_2/Cu . Puncak CuO yang ada pada sampel dapat diidentifikasi dengan PDF standar CuO No. 96-101-1149 [52].

Berdasarkan analisis dengan menggunakan aplikasi *software Match! 3* diperoleh difraktogram yang mewakili TiO_2/Cu dapat dilihat pada **Gambar 4.2** pada empat variasi penambahan Cu. Hasil karakterisasi menunjukkan terdapat fasa CuO dimana fasa tersebut terbentuk akibat penambahan ion Cu. Fasa tersebut berada pada keempat variasi konsentrasi fasa CuO yang terbentuk pada 2θ 38,85; 38,84; 38,66; dan 38,65. Pada difraktogram puncak CuO yang terbentuk pada keempat variasi memiliki intensitas yang relatif sama

Tabel 4.2 Perbandingan 2θ TiO_2/Cu dengan PDF Software Match! 3

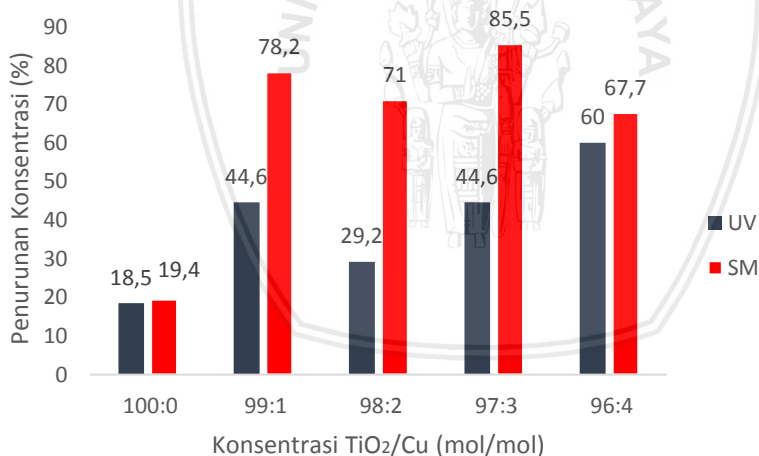
PDF TiO_2 - Anatase No. 96- 900-8214	PDF CuO No. 96- 101- 1149	Sampel TiO_2/Cu 99:1	Sampel TiO_2/Cu 98:2	Sampel TiO_2/Cu 97:3	Sampel TiO_2/Cu 96:4
20	20	20	20	20	20
25,31	-	25,49	25,59	25,38	25,34
-	-	-	-	-	-
-	35,73	-	-	-	-
-	38,92	38,85	38,84	38,66	38,65
	39,03				
48,05	-	48,30	48,27	48,15	48,11
53,89	-	54,17	54,12	54,00	53,95
55,07	-	55,11	55,33	55,31	55,30



Gambar 4.2 Difaktogram TiO_2/Cu a) TiO_2/Cu 99:1 b) TiO_2/Cu 98:2 c) TiO_2/Cu 97:3 dan d) TiO_2/Cu 96:4

4.3 Hasil Uji Fotokatalis pada Metilen Biru

Uji aktivitas granul fotokatalis TiO_2/Cu -Bentonit-Alginat dengan konsentrasi TiO_2/Cu 100:0 ; 99:1 ; 98:2 ; 97:3 dan 96:4 terhadap degradasi metilen biru menggunakan sinar matahari dan UV masing-masing selama 3 jam. Volume metilene biru digunakan 25 mL dan fotokatalis 0,25g . Uji aktivitas granul TiO_2/Cu -Bentonit-Alginat bertujuan untuk mengetahui keefektifan konsentrasi Cu yang ditambahkan pada TiO_2 dalam mendegradasi Metilen biru. Hasil degradasi pada **Gambar 4.3** secara garis besar penyinaran dengan matahari mempunyai presentase yang lebih tinggi dibandingkan dengan penyinaran pada sinar UV, hal ini dikarenakan adanya penambahan logam sebagai dopan fotokatalis meningkatkan kinerja fotokatalis pada sinar tampak. Logam Cu bertindak sebagai penjerap elektron sehingga meningkatkan aktivitas fotokatalitik dengan memperkecil rekombiasi elektron pada pita valensi dan pita konduksi. Energi *band gap* fotokatalis dapat dikurangi dengan adanya *doping* Cu sehingga lebih efektif bekerja pada sinar tampak [11] .



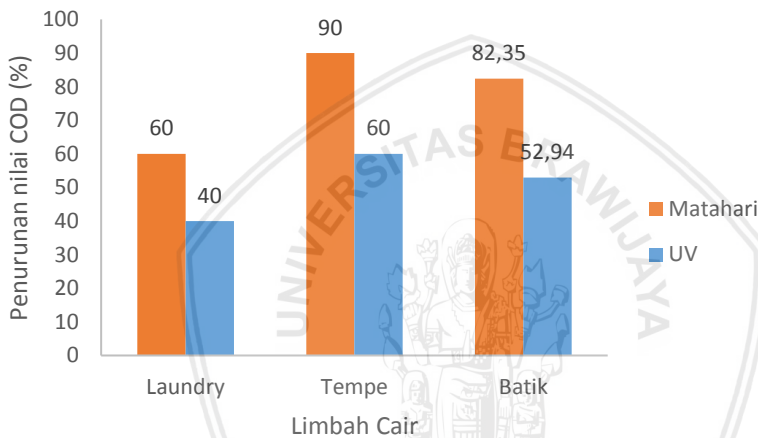
Gambar 4.3 Grafik Hubungan Konsentrasi TiO_2/Cu dan % Degradasi Metilen Biru

Pada konsentrasi TiO_2/Cu 100:0 atau tanpa penambahan logam Cu diperoleh presentase penurunan konsentrasi metilen biru sebesar 18,5 % pada sinar UV dan 19,4 % pada sinar matahari. Sedangkan pada konsentrasi 99:1 diperoleh presentase penurunan konsentrasi metilen biru 44,6 % pada sinar UV dan 78,2 pada sinar matahari. Konsentrasi 98:2 mampu menurunkan konsentrasi metilen biru pada sinar UV 29,2 % dan 71% pada sinar matahari. Konsentrasi 97:3 dapat menurunkan konsentrasi metilen biru dengan presentase 44,6 % pada sinar UV dan 85,5% pada sinar matahari dan konsentrasi 99:4 diperoleh presentase penurunan konsentrasi metilen biru 60% pada sinar UV dan 67,7% pada sinar matahari. Kadar optimal dari variasi dalam penambahan dopan berpengaruh terhadap celah pita pada fotokatalis sehingga efektivitas dalam mendegradasi dapat maksimal [54]. Hasil uji yang diperoleh konsentrasi 97:3 memiliki presentase penurunan konsentrasi metilen biru yang paling tinggi dibandingkan dengan konsentrasi yang lain hal ini menunjukkan adanya Cu dengan konsentrasi 3% dari TiO_2 merupakan komposisi yang optimum sehingga mampu mendegradasi metilen biru secara maksimal.

4.4 Uji Efektivitas Fotokatalis Terhadap Limbah Cair *Laundry*, Batik dan Tempe

Uji efektivitas granul fotokatalis TiO_2/Cu -Bentonit-Alginat pada limbah cair organik yaitu limbah produksi tempe, batik dan *laundry* yang diambil pada industri rumahan di Kota Malang. Uji efektivitas fotokatalis terhadap limbah dilakukan dengan mempersiapkan 25 mL limbah cair *laundry*, batik dan tempe yang sebelumnya telah disaring untuk mengurangi endapan selanjutnya ditambahkan fotokatalis sebanyak 0,25 g pada masing-masing limbah. Fotokatalis TiO_2/Cu -Bentonit-Alginat yang digunakan adalah fotokatalis dengan konsentrasi terbaik pada uji metilen biru. Pengujian dilakukan pada sinar UV dan sinar matahari masing-masing selama 3 jam. Penyinaran dengan menggunakan UV sinar yang diperoleh dapat dikontrol sedangkan penyinaran matahari banyak dipengaruhi oleh variabel bebas seperti cuaca, awan, perubahan sudut sinar matahari

ke bumi kelembapan udara dan temperatur. Namun penyinaran dengan menggunakan matahari dapat menggunakan kontrol tetap yaitu waktu penyinaran penyinaran dilakukan selama 3 jam pada pukul 10.00 -13.00. Menurut penelitian Asy'ari dkk [55] intensitas cahaya matahari tertinggi terjadi antara pukul 11.00-13.00 dengan nilai intensitas cahaya matahari sebesar 99.900 lux -1158.00 lux. Dari hasil uji yang dilakukan diperoleh data nilai COD limbah yang selanjutnya dihitung presentase penurunan nilai COD dari COD awal dan setelah degradasi pada **Gambar 4.4**.



Gambar 4.4 Grafik Hubungan Limbah Cair dan % Degradasi

Hasil uji efektivitas fotokatalis pada 3 limbah cair organik diperoleh presentase penurunan COD limbah *laundry* sebesar 40% pada sinar UV dan 60% Limbah cair batik diperoleh presentase penurunan nilai COD sebesar 52,94% pada sinar UV dan 82,35 % pada sinar matahari. Sedangkan pada limbah cair tempe diperoleh presentase sebesar 60% pada sinar UV dan 90% pada sinar matahari. Uji limbah cair organik dengan fotokatalis mengakibatkan perubahan pH limbah setelah proses degradasi pada **Tabel 4.3**.

Tabel 4.3 Perubahan pH Limbah Cair Organik

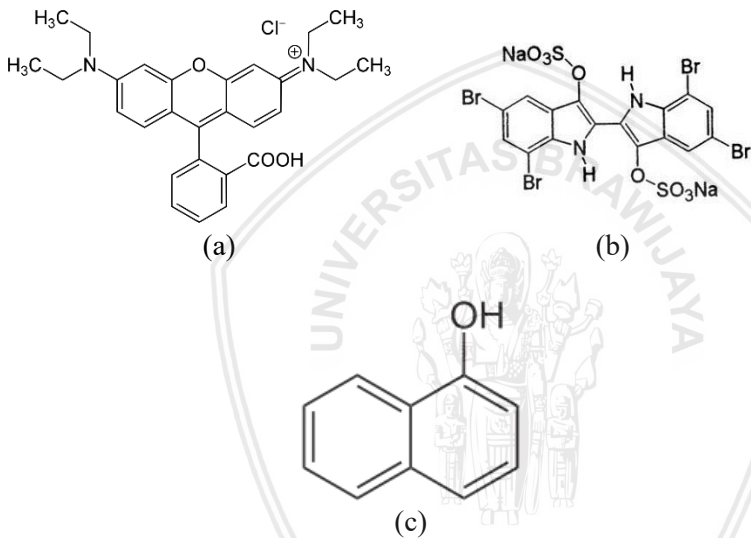
Limbah Cair	Awal	Setelah Degradasi
Tempe	4,35	5,86
<i>Laundry</i>	9,36	8,64
Batik	8,96	7,83

Hasil uji ketiga limbah tersebut diperoleh limbah cair tempe memiliki presentase penurunan nilai COD paling tinggi dari limbah batik dan *laundry*. Limbah cair tempe mengandung bahan-bahan organik yang sangat tinggi seperti karbohidrat, protein dan lemak yang mudah untuk didegradasi [30]. Menurut Houas dkk [56] terjadi adsorpsi senyawa organik yang kuat pada pH asam, fotokatalis yang bermuatan positif akan menarik senyawa yang bermuatan negatif pada limbah cair tempe sehingga gaya elektrostatisnya tinggi. Hal tersebut menjadikan limbah cair tempe memiliki presentase degradasi yang tinggi. Pada pH basa degradasi dapat juga berlangsung dengan baik akibat pembentukan OH^\bullet dari reaksi OH^- yang teradsorpsi pada permukaan fotokatalis [57]. Struktur pada limbah cair dapat menentukan presentase degradasi dari limbah cair organik, senyawa dengan struktur yang sederhana akan lebih mudah untuk didegradasi [58].

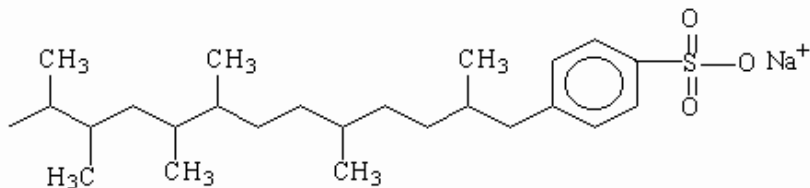
Limbah cair batik dapat berasal dari pewarna alami dan sintetik, pewarna sintetik merupakan senyawa aromatik berstruktur kompleks yang sulit dibiodegradasi [32], serta adanya ikatan kovalen yang kuat antara karbon dari zat warna dengan atom N, O atau S dari gugus hidroksi, amino atau thiol dari polimer. Penelitian dwiasi dkk [54] TiO_2 mampu mendegradasi zat warna pada sinar matahari 61,64% dan sinar UV 56,81 %. Pada penelitian ini degradasi limbah zat warna meningkat karena terdapat penambahan dopan sehingga meningkatkan aktivitas fotokatalis [11]. Zat warna yang banyak digunakan untuk pewarnaan batik diantaranya yaitu rodamin B, indigosol dan naphthol pada **Gambar 4.5** [59].

Limbah cair *laundry* memiliki presentase degradasi yang rendah dikarenakan surfaktan yang banyak digunakan pada deterjen di negara berkembang seperti Indonesia adalah *alkyl benzene sulfonat* (ABS) karena harganya lebih murah daripada *lynear alkyl sulfonat* (LAS). Limbah cair *laundry* yang mengandung surfaktan *alkyl benzene sulfonat* (ABS) memiliki sifat sulit didegradasi karena

miliki struktur rantai yang bercabang pada **Gambar 4.6** [35]. Sedangkan limbah cair deterjen yang mengandung surfaktan *linear alkyl sulfonat* (LAS) dengan rantai lurus dapat dengan mudah untuk didegradasi. Degradasi limbah *laundry* menggunakan granul TiO₂/Cu-Bentonit-Alginat pada sinar UV hanya mampu mendegradasi 40% hal ini dikarenakan adanya dopan Cu yang ditambahkan dalam fotokatalis sehingga menyebabkan fotokatalis efektif bekerja pada sinar tampak [11]. Menurut Hendra dkk [60] presentase degradasi optimum ABS limbah *laundry* menggunakan TiO₂ pada sinar UV adalah 70,27%.



Gambar 4.5 Struktur Zat Warna (a) Struktur Rodamin B (b) Struktur Indigosol dan (c) Struktur Napthol



Gambar 4.6 Struktur *Alkyl Benzene Sulfonat* (ABS)

BAB V PENUTUP

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan dapat ditarik kesimpulan bahwa :

1. Hasil karakterisasi TiO_2/Cu dengan FTIR menunjukkan adanya penambahan serapan pada bilangan gelombang 1535,99 - 1530,21 cm^{-1} . Keberhasilan doping Cu pada TiO_2 ditunjukkan dengan adanya gugus fungsi OH yang berikatan secara kovalen dengan permukaan CuO. Hasil karakterisasi dengan XRD menunjukkan kandungan fasa anatase pada TiO_2 yang digunakan dan terbentuknya fasa CuO pada 2 θ 38,65 – 38,85.
2. Konsentrasi Cu yang ditambahkan pada TiO_2 mempengaruhi efektivitas pada fotokatalis dalam mendegradasi metilen biru. Hasil % degradasi tertinggi pada konsentrasi TiO_2/Cu 97:3 sebesar 85,5% pada penyinaran matahari.
3. Degradasi limbah cair menggunakan granul fotokatalis TiO_2/Cu -Bentonit-Alginat paling tinggi pada limbah cair tempe dengan % degradasi 90% pada sinar matahari dan 60 % pada sinar UV.

5.2 Saran

Penelitian selanjutnya disarankan untuk menentukan efektivitas fotokatalis dengan variasi lama penyinaran dan dilakukan karakterisasi pengukuran celah pita setelah dilakukan *dopping* Cu.

Lembar ini sengaja dikosongkan



DAFTAR PUSTAKA

- [1] Nurani, I., 2011, **Analisis Sumber-sumber Pertumbuhan Output Regional Kota Malang**, Universitas Muhammadiyah Malang
- [2] Suseco, T., 2011, **Pusat Pertumbuhan di Kota Malang Potensi dan Permasalahan**, *Jurnal Ekonomi dan Studi Pembangunan Vol 3 No.1*
- [3] Supartini, 2012, **Pengaruh Limbah Industri Terhadap Lingkungan di Indonesia**, *Media Litbang Kesehatan Vol XII No 2*
- [4] Guntoro, S., 2013, **Membuat Pakan Ternak dan Kompos dari Limbah Organik**, PT. Agromedia Pustaka, Jakarta.
- [5] Susilo, F. A. P., Santoso B., dan Susanawati L. W., 2016, **Pengaruh Variasi Waktu Tinggal Terhadap Kadar BOD dan COD Limbah Tapioka dengan Metode Rotating Biological Contactore**, *Jurnal Sumberdaya Alam dan Lingkungan*.
- [6] Widayanto, T., dan Sriyani, 2008, **Pengolahan Limbah Cair Industri Tapioka dengan Menggunakan Metode Elektroflokulasi**, ISBN : 978-979-3980-15-7.
- [7] Sutardjo, F. X. S. W., Wildan A., dan Handayanaputri E.S, 2016, **Pengolahan Limbah Organik dan Anorganik Menggunakan Fotokatalis TiO_2 dan Senyawa Ethylene Dhiamine Tetra Acetic Acid (EDTA)**, *Temu Ilmiah Hasil Penelitian dan Pengabdian Masyarakat*.
- [8] Sani, A., Rostika A. N. dan Rakhmawati D., 2009, **Pembuatan Fotokatalis TiO_2 -Zeolit Alam Asal Tasikmalaya untuk Degradasi Metilen biru**, *Jurnal Zeolit Indonesia Vol. 8 No.1*.

- repository.ub.ac.id
- [9] Naimah, S., Ardhanie S. A., Jati B. N., Aidha N. N., dan Arianta A. C., 2014, **Degradasi Zat Warna Pada Limbah Cair Industri Tekstil dengan Metode Fotokatalitik menggunakan Nanokomposit TiO₂-Zeolit**, *J. Kimia Kemasan* Vol. 36 Hal. 225-236.
- [10] Rilda, Y., Dharma A., Syukri A., Alief A., dan Saleh B., 2010, **Efek Doping Ni (II) pada Aktivitas Fotokatalitik dari TiO₂ untuk Inhibisi Bakteri Patogenik**, *Makara Sains* Vol 14 No.1 Hal. 7-14
- [11] Sucahya, T. N., Permatasari N., dan Nandiyanto A. B. D., 2014, **Review : Fotokatalis untuk Pengolahan Limbah Cair**, *Jurnal Integrasi Proses* Vol. 6 No.1 Hal. 1-15.
- [12] Lestari, Y. D., Warhani S., dan Khunur M. M., 2015, **Degradasi Methylne Blue Menggunakan Fotokatalis TiO₂-N/Zeolit dengan Sinar Matahari**, *Kimia Student Journal* Vol. 1 No.1.
- [13] Susanto, B., 2008, **Proses Pengolahan Air Buangan Industri Tapioka**, Universitas Gunadarma, Depok.
- [14] Diepens, M., 2009, **Photodegradation and Stability of Bisphenol A Polycarbonate in Weathering Conditions**, Gildeprint Drukkerijen BV, Netherlands.
- [15] Trisunaryanti, W., 2018, **Material katalis dan Karakternya**, Gadjamada University Press, Yogyakarta.
- [16] Sucahya, T. N., Permatasari N., dan Bayu A., 2016, **Review: Fotokatalis untuk Pengolahan Limbah Cair**, *Jurnal Integrasi Proses* Vol. 6 No.1 Hal. 1-15.
- [17] Supriyanto, E., Holikin A., dan Suwardiyanto, 2014, **Pengaruh Thermal Annealing Terhadap Struktur**

Kristal dan Morfologi Bubuk Titanium Dioksida (TiO₂), *Jurnal Ilmu Dasar* Vol. 15 No 1 Hal 37-41.

- [18] Indiyana, M. dan Murwarni I. K., 2013, **Sintesis dan Karakterisasi Struktur Kristal Padatan Ca_{1-x} Cu_xF₂ dengan Difraksi Sinar X**, *Jurnal Sains dan Seni POMITS* Vol.2 No.2.
- [19] Pataya, S. A., Paulus L. B., dan Juarlin E., 2016, **Karakterisasi Lapis Tipis Titanium Oksida (TiO₂) yang Ditumbuhkan dengan Metode Spin Coating Diatas Substrat Kaca**, Fakultas MIPA, Universitas Hasanudin.
- [20] Sutrisno, H., 2015, **Prediksi Energi Celah Pita Pada TiO₂-Anatase dan TiO₂-Anatase Terdadah Perak (Ag)**, *Chem Prog.* Vol. 8 No.2, Universitas Negeri Yogyakarta.
- [21] Willian, N., 2015, **Pembuatan Lapisan Tipis Metal Dopping TiO₂ dengan Teknik Deepcoating dan Aplikasi Sifat Katalitik dalam Degradasi Asam Humat pada Air Rawa Gambut**, Prosding Semirata 2015 Bidang MIPA BKS-PTN Barat , Pontianak.
- [22] Riyani, K., Setyaningtyas S., dan Dwiasi D. W., 2015, **Sintesis dan Karakterisasi Fotokatalis TiO₂-Cu**, *Molekul* Vol.10 No.2 Hal. 104-111.
- [23] Suliswati, dan Naqiatudin N. A., 2014, **Chemical Activation of Bentonite Clay and Its Adsorption Properties of Methylene Blue**, *Jurnal Natural* Vo. 4 No.2 Hal. 7-14.
- [24] Mahmudha, S., dan Nugraha I, 2016, **Pengaruh Penggunaan Bentonit Teraktivasi Asam Sebagai katalis Terhadap Peningkatan Senyawa Isopulegol pada Minyak Sereh Wangi Kabupaten Gayolues-**

- Aceh**, *Chemica et Natura Acta* Vol. 4 No.3 Hal. 123-129.
- [25] Bath, D. S., Siregar J. M., dan Lubis M.T., 2012, **Penggunaan Tanah bentonit Sebagai Adsorben Cu**, *Jurnal Teknik Kimia USU Vol. 1 No.1*.
- [26] Subaryo, 2010, **Mudifikasi Alginat dan Pemanfaatan Produknya**, *Squalen Vol.5 No.1*
- [27] Zailanie, K.,Susanto T., dan Simon B.W, 2008, **Ekstraksi dan Permungan Alginat dari Saragassum Filipendula Kajian dari Bagian Taman, Lama Ekstraksi dan Konsentrasi Isopropanol**, *Jurnal Teknologi Pertanian* Vol.1 No.2 Hal 10-27.
- [28] Eriningsih, R.,Marlina R., Mutia T., Sana A. W., dan Titis A., 2014, **Eksplorasi kandungan Pigmen dan Alginat dari Rumput Laut Coklat untuk Proses Pewarnaan Kain Sutra**, *Arena Tekstil* Vol. 29 No. 02 Hal. 72-80.
- [29] Wiryani, E., 2012, **Analisis Kandungan Limbah Cair Pabrik Tempe**, *Laboratorium Ekologi dan Biosistematik UNDIP Semarang*.
- [30] Purnama, S. G., 2016, **Analisis Dampak Limbah Cair Tempe di Denpasar**, Universitas Udayana Bali
- [31] Suprihatin, H., 2014, **Kandungan Organik Limbah Cair Industri Batik Jetis Sidoarjo dan Alternatif Pengolahannya**, *Pusat Penelitian Lingkungan Hidup Riau*
- [32] Peraturan Pemerintah Lingkungan Hidup, 2014, **Baku Mutu Air Limbah Bagi Industri dan/atau Kegiatan Usaha Lainnya**, Peraturan Nomor 05 Tahun 2014.
- [33] Sitanggang, P. Y., 2017, **Pengolahan Limbah Tekstil dan Batik di Indonesia**, *Jurnal Reserch Gate*

- [34] Astuti, W. S., dan Sinaga M. S., 2015, **Pengolahan Limbah Laundry Menggunakan Metode Biosand Filter untuk Mendegradasi Fosfat**, Jurusan Teknik Universitas Sumatera Utara
- [35] Santi, S. S., 2009, **Penurunan Konsentrasi Surfactan pada Limbah Deterjen dengan Proses Fotokatalitik Sinar UV**, *Jurnal Teknik Kimia Vol.4 No.1*
- [36] Pratiwi, Y., Sunarsih S., dan Windi W. F., 2012, **Uji Fotokatalis Limbah Cair Laundry Sebelum dan Sesudah Diolah dengan Tawas dan Karbon Aktif terhadap Bioindikator**, *Prosiding Seminar Nasional Aplikasi Sains dan Teknik Periode III ISSN : 1979-911X*
- [37] Malini, F. A., dan Endah M. M. P., 2014, **Kinetika Oksidasi Fotokatalitik Metilen Biru dengan Fotokatalis TiO_2** , *Jurnal Sains dan Seni Komits Vol 2 No.1 Hal 1-7*
- [38] Hadayani, L. W., Riwayati I., dan Ratnani D.R., 2015, **Adsorpsi Pewarna Metilen Biru Menggunakan Senyawa Xanthat Pulpa Kopi**, *Momentum Vol.11 No1 Hal 19-23*
- [39] Dwinovanto, A., 2016, **Verifikasi Metode COD Secara ASTM D-1252, Photometri SQ 118 dan EPA 410.3, Salinitas Berdasarkan Standard Method 16th Edition dan Horiba U-10**, Fakultas Perikanan dan Ilmu Kelautan IPB, Bogor.
- [40] Muhajir, M. S., 2013, **Penurunan Limbah Cair BOD dan COD Pada Industri Tahu Menggunakan Tanaman Cattail (*Thypha Angustifolia*) dengan Sistem Contrusted Wetland**. Skripsi Fakultas MIPA Universitas Negeri Semarang.

- repository.ub.ac.id
- [41] Lumaela, A. K., Otok B. W., dan Sutikno, 2013, **Pemodelan Chemical Oxygen Demand (COD) Sungai di Surabaya dengan Metode Mixed Geographically Weighted Regression**, Jurnal Sains dan Seni Proits Vol.2 No.1.
- [42] Sholikah, A., 2015, **Pengolahan Air Limbah Tapioka dengan Metode Koagulasi Menggunakan Koagulan Kitosan**, Prosiding Senat fakultas Teknik , Universitas Muhammadiyah Purwokerto.
- [43] Nurdani, Y., 2009, **Sintesis dan Karakterisasi CuO-Bentonit Serta Aplikasinya Sebagai Fotokatalis**, Skripsi Fakultas MIPA Universitas Indonesia, Depok.
- [44] Karim, S., Pardoyo dan Subagiyo A., 2016, **Sintesis dan Karakterisasi TiO₂ Terdoping Nitrogen (N-Doped TiO₂) dengan Metode Sol Gel**, Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi Vol. 19 No.02 Hal. 63-67
- [45] Alvaro, R. J., Diana N. D., dan Maria A. M., 2017, **Effect of Cu on Optical Propertie of TiO₂ Nanoparticles**, *Contemporary Engineering Sciences* Vol.10 No.31 Hal. 1539 - 1549.
- [46] Karyasa, I. W., 2013, **Studi X-Ray Fluorescence dan X-Ray Diffraction Terhadap Bidang Celah Batu Pipih Asal Tejakula**, *ISSN: 2303-3142* Vol.02 No.2, Universitas Pendidikan Ganesha.
- [47] Sasti, H. T., 2011, **Studi Preparasi dan Karakterisasi Titanium Dioksida Mesopori**, Skripsi, Departeman FMIPA Universitas Indonesia, Depok.
- [48] Jeronsia, J. E., Raj D. V., Joseph A., dan Das S. J., 2016, **In Vitro Antibacterial and Anticancer Activity of Copper Oxide Nanostructurs Human Breast Cancer**

**Michigan Cancer Foundation -7 Cells, *J Med Sci*
Vol.4 No.36 Hal 145-151**

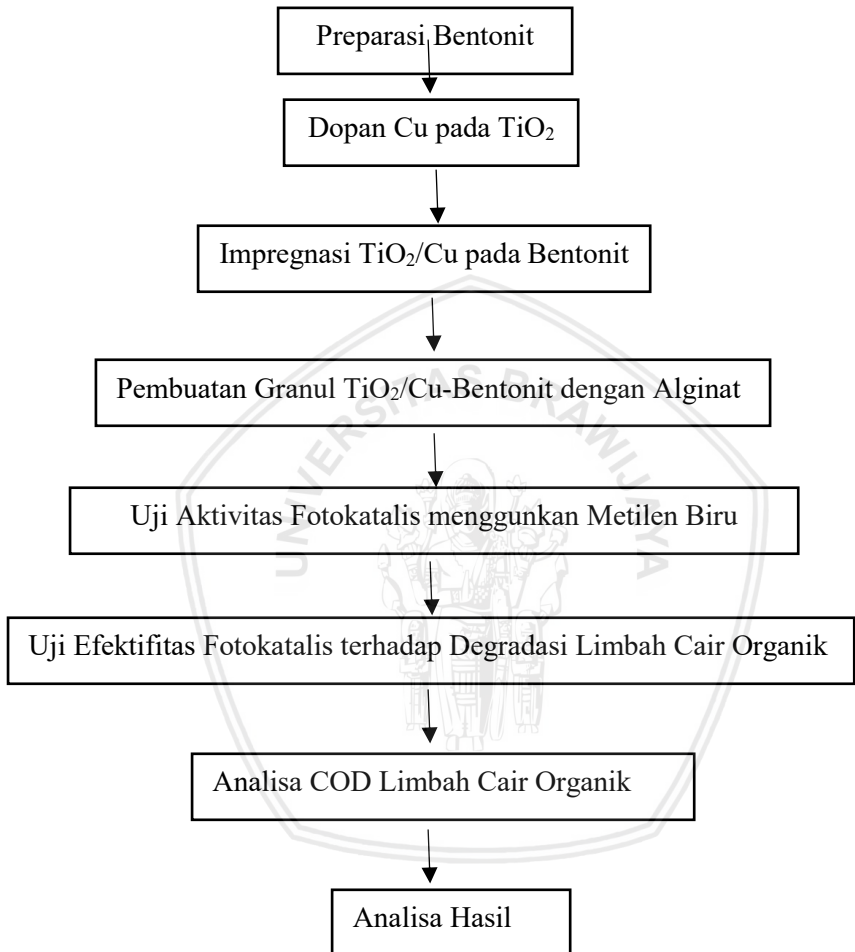
- [49] Senthilnathan, J., dan Philip, L., 2010, **Photocatalytic degradation of lindane under UV and visible light using N-doped TiO₂**, *Chemical engineering journal*, Vol. 161, No. 1, hal. 83-92.
- [50] Horn, M., Schawerdtfeger C.F., Meager E.P., 1972, **Refinement of The Structure of anatase at Several Teperatues Sampel : T = 25 C Locality : Legenbach Quarry, Binnatal, Switzerland**, *Zeithschrifit Fuer Kristalographie*, Vol 136, 273-281.
- [51] Rodriguez-carvajal, J., 2018, **Crystal Impact Match! 3 Version 3.6.2.121**, Crystal Impact GbR, All Right Reserved.
- [52] Tunell, G., Posnjak E., Ksanda C.J., 1935, **Geometrical and Optical Properties and Crystal Structure of Tenorite**, *Zeithschrifit Fuer Kristalographie, Kristallgeometrie, Krustallphysik, Kristallchemie*, Vol 90, 120-142
- [53] Riyani, K., Setyaningtyas T., dan Dwiasi D. W., 2014, **Fotoreduksi CO₂ Hasil Degradasi Limbah Cair Organik4Menggunakan Fotokatalis TiO₂-Zn**, *Molekul* Vol. 9 No.2
- [54] Asy'ari, H., Jatmiko dan Angga, 2012, **Intensitas Cahaya Matahari Terhadap Daya Keluaran Panel Sel Surya**, *Sposium Nasional RAPI IX FT UMS*
- [55] Houas, A., Lachheb H., Kisbi M., Elaloui E., Guillard C., dan Herrmann J., 2001, **Photocatalytic Degradation Pathway of Methylene Blue in Water**, *Aplied Catalysis B : Enviromental* 31 Hal 145 – 157

- repository.ub.ac.id
- [56] Dwiasi, D. W., dan Tien S., 2014, **Fotodegradasi Zat Warna Tatzin Limbah Cair Industri Mie Menggunakan Fotokatalis TiO_2 Sinar Matahari**, *Jurnal Molekul* Vol. 9 No. 1
- [57] Sugiyana, D., dan Harja Y., 2014, **Deklorisasi Fotokatalitik Air Limbah Tekstil Mengandung Zat Warna Azo Acid Red 4 Menggunakan Mikro Partikel TiO_2 dan ZNO**, Proram Studi Teknik Lingkungan Institut Teknologi Bandung
- [58] Agustina, E. T., Bustomi A., dan Manolaoon J., 2016, **Pengaruh Konsentrasi TiO_2 dan Konsentrasi Limbah pada Proses Pengolahan Limbah Pewarna Sintetik Procion Red dengan Metode UV/Fento/ TiO_2** , *Jurnal Tekni Kimia* No.1 Vol 22
- [59] Amal M. S. K., Febiyanto, A., Soleh A., dan Afif M., 2016, **Elektrodiklorisasi Limbah Cair Pewarna Batik dengan Memanfaatkan Batang Karbon dari Limbah Batrai Bekas**, *Jurnal MIPA* 32 Vol.2 Hal : 135-142
- [60] Hendra, H., Barlian E., Razak A., dan Sanjaya H., 2012, **Photodegradation of Surfactant Compounds Using UV Rays with Addition of TiO_2 Catalyst in Laundry Waste**, Universitas Negeri Padang, Sumatera Barat

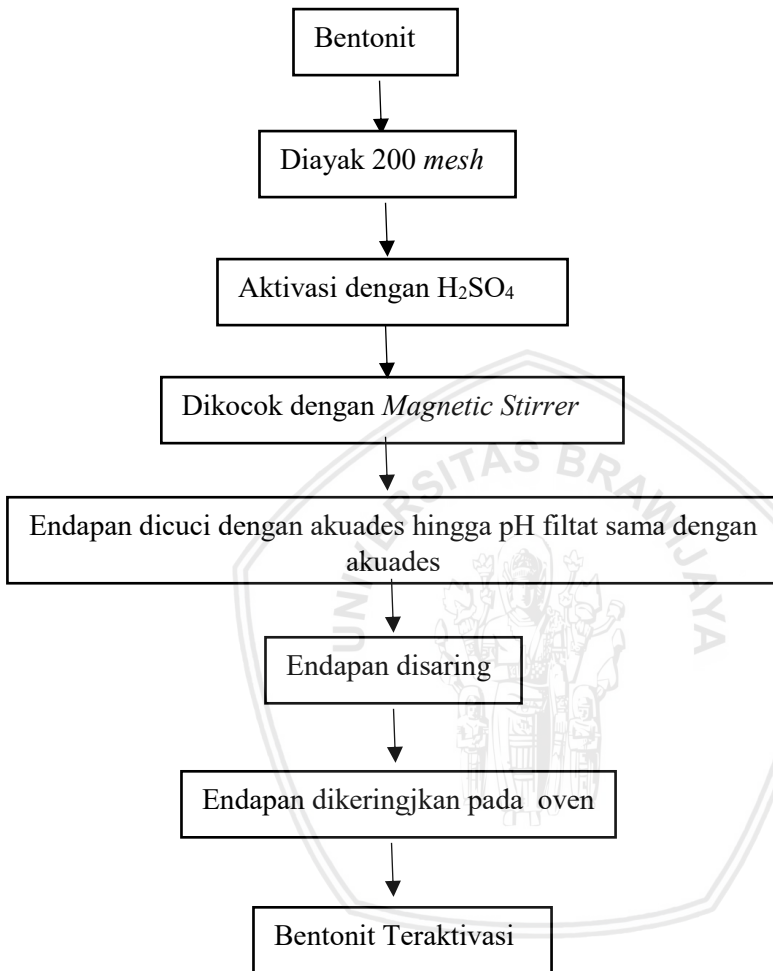
LAMPIRAN

Lampiran A Tahapan Penelitian

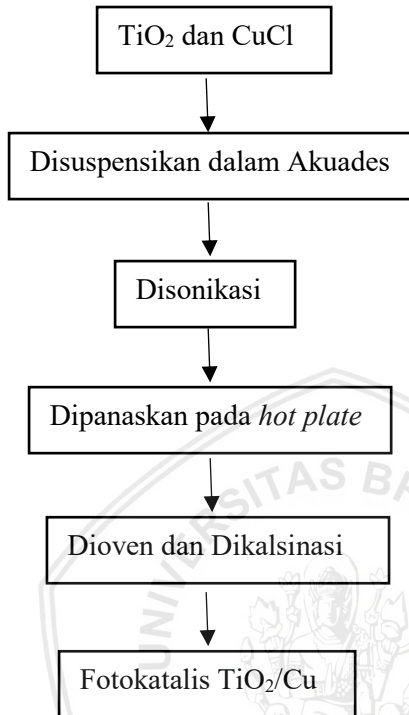
A.1 Prosedur Penelitian



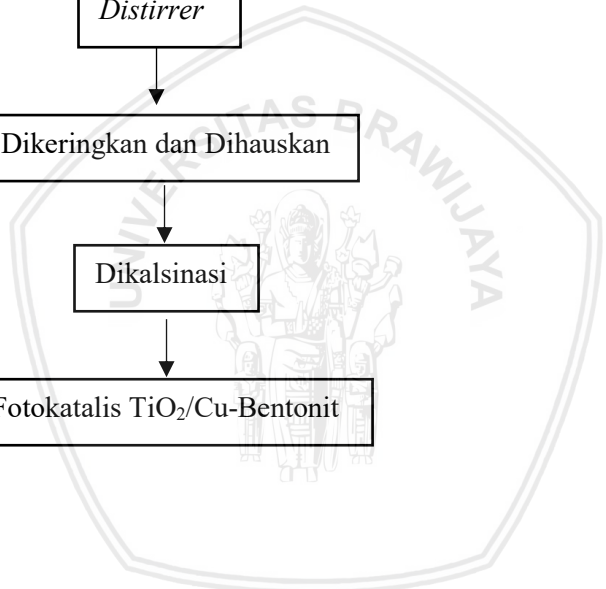
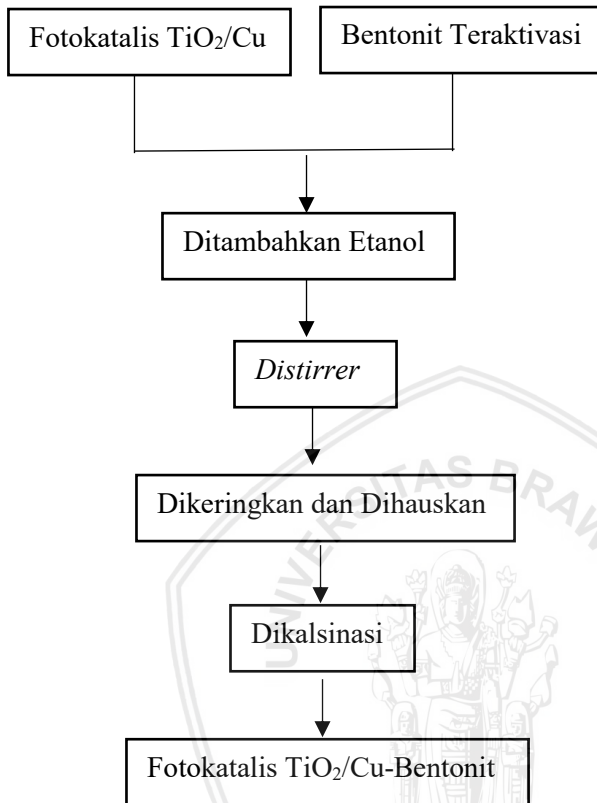
A.2 Preparasi dan Aktivasi Bentonit



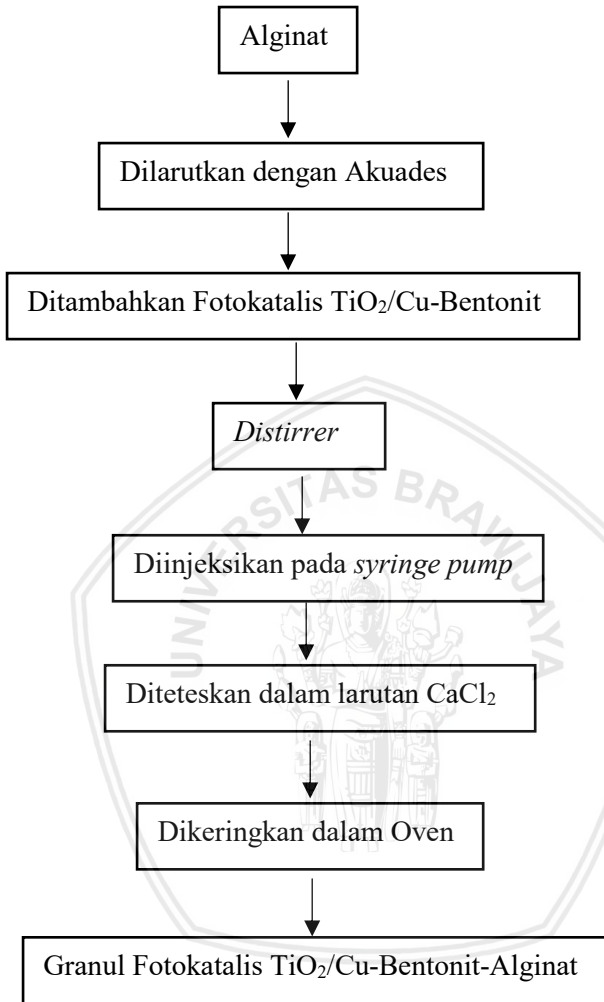
A.3 Preparasi Fotokatalis TiO₂/Cu



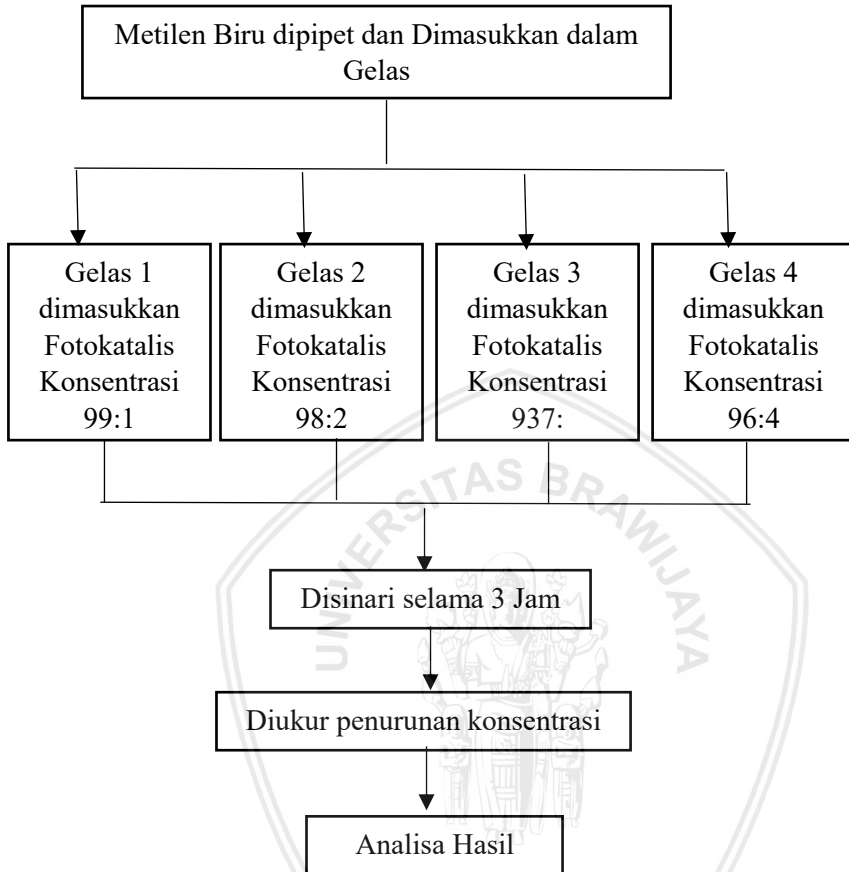
A.4 Impregnasi Fotokatalis TiO_2/Cu pada Bentonit



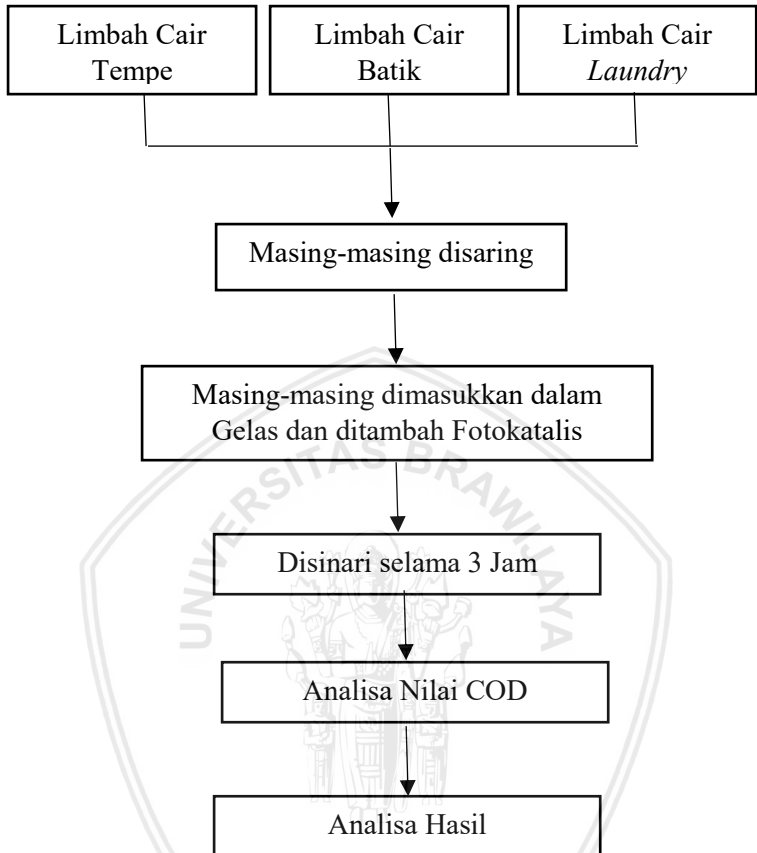
A.5 Sintesis Fotokatalis TiO₂/Cu-Bentonit-Alginat



4.6 Uji Aktivitas Fotokatalis pada Metilen Biru



4.6 Uji Efektifitas Fotokatalis Pada Limbah Cair Organik



Lampiran B 1. Analisis Data

Lampiran B. Perhitungan dan Preparasi Larutan

B.1 Pembuatan larutan H₂SO₄ 1 M

Massa jenis H₂SO₄ pekat = 1,84 g/ mol

Kadar H₂SO₄ pekat = 98,08 %

Mr H₂SO₄ = 98 g/mol

Konsentrasi H₂SO₄ pekat :

$$[H_2SO_4] \text{ pekat} = \frac{\rho \times 10 \times \% \text{ Kadar}}{Mr} = \frac{1,84 \times 10 \times 98,08\%}{98} = 18,4 \text{ M}$$

Pengenceran

$$V_1 M_1 = V_2 M_2$$

$$V_1 \times 18,4 \text{ M} = 100 \text{ mL} \times 1 \text{ M}$$

$$V_1 = 5,43 \text{ mL}$$

B.2 Pembuatan Larutan K₂Cr₂O₇ 0,25 N

Larutan K₂Cr₂O₇ berasal dari padatan K₂Cr₂O₇ yang dibuat dengan cara diencerkan dengan akuades pada labu ukur 250 mL.

Mr = 294 g/mol

Ekuivalen = 6

BE = 49 g/mol

$$N = \frac{\text{massa}}{Mr} \times \frac{1000}{\text{mL larutan}}$$

$$0,25 \text{ N} = \frac{\text{massa}}{294} \times \frac{1000}{250}$$

$$\text{Massa} = 18,37 \text{ g}$$

B.3 Pembuatan Larutan Besi (II) Ammonium Sulfat (FAS) 0,25 N

Larutan FAS dibuat dari padatan FAS yang ditambahkan 5 mL H₂SO₄ lalu diencerkan dengan akuades pada labu ukur 250 mL

Mr = 391,2 g/mol

BE = 49 g/mol

$$N = \frac{\text{massa}}{Mr} \times \frac{1000}{\text{mL larutan}}$$

$$0,25 \text{ N} = \frac{\text{massa}}{391,2} \times \frac{1000}{250}$$

$$\text{Massa} = 24,45 \text{ g}$$

B.4 Pembuatan Larutan CaCl_2 3%

$$\% \text{ (w/v)} = \frac{\text{massa pelarut}}{\text{volume pelarut}} \times 100$$

$$\% = \frac{\text{massa}}{100 \text{ mL}} \times 100$$

$$\text{Massa} = 3 \text{ g}$$

B.4 Pembuatan Metilen Biru 10 ppm

$$\text{Metilen Biru } 1\% = \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mL}} = \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ L}} = 1000 \text{ ppm}$$

Untuk membuat metilen biru 100 ppm maka dibutuhkan 1 mL metilen biru 1% dilarutkan dalam 100 mL akuades

$$\text{Metilen biru } 10 \text{ ppm} = \frac{1 \text{ mg}}{100 \text{ mL}} = 10 \text{ ppm}$$

B.6 Perhitungan Nilai COD

1. Penentuan Nilai COD

$$\text{COD (mg/ L)} = \frac{(b-a) \times N \times 8 \times 1000}{S}$$

Keterangan :

b = Volume FAS yang digunakan untuk titrasi blangko (mL)

a = Volume FAS yang digunakan untuk titrasi sampel (mL)

N = Normalitas FAS yang digunakan

S = Volume sampel yang digunakan (mL)

8 = Ekuivalen Oksigen

1000 = 1000 mL/L

2. Penurunan Presesntase Degradasi

$$\% \text{ Degradasi} = \frac{C_{\text{awal}} - C_{\text{akhir}}}{C_{\text{awal}}} \times 100 \%$$

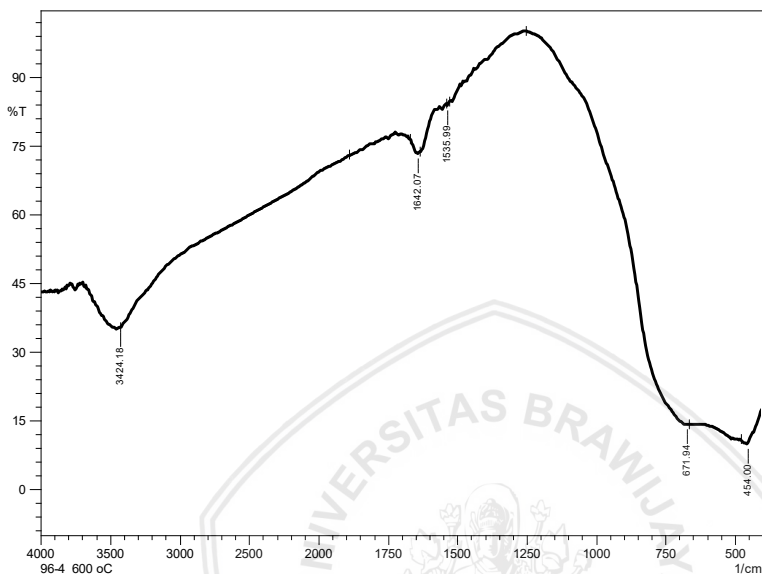
Keterangan :

C awal = Nilai COD sebelum degradasi

C akhir = Nilai COD setelah degradasi

Lampiran C Data Hasil Penelitian

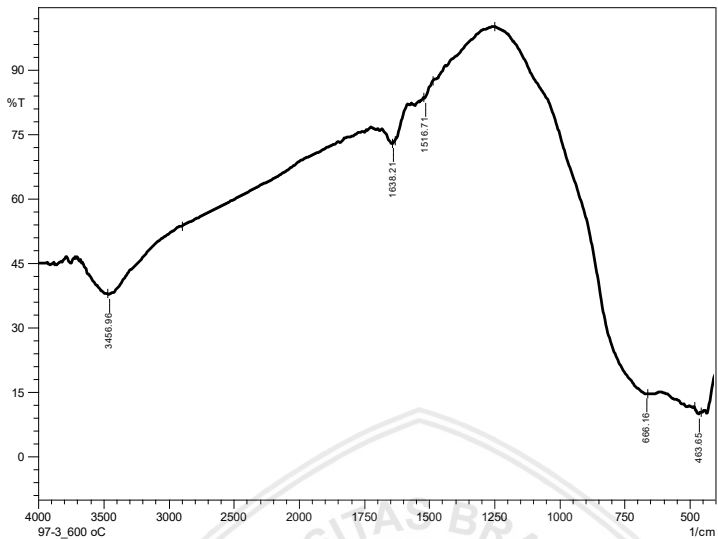
C.1 Spektra FT-IR



Gambar Hasil FTIR TiO₂/Cu Konsentrasi 96:4

Tabel C.1.1 Interpretasi Spektra FT-IR TiO₂/Cu Konsentrasi 96:4

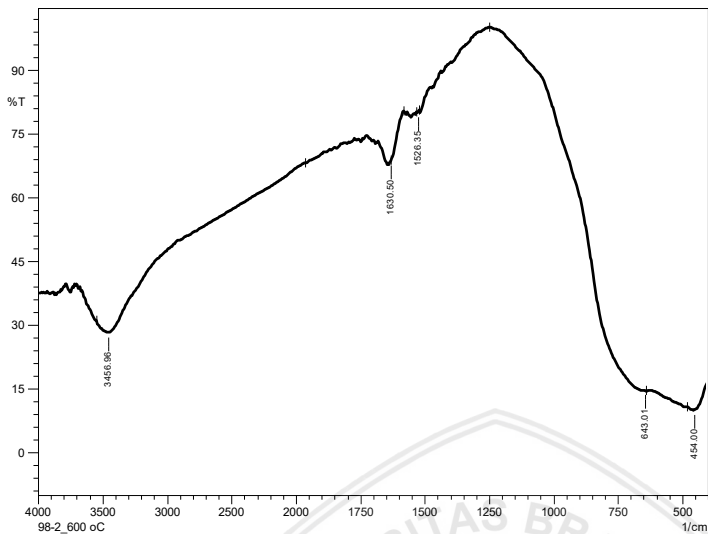
No	TO ₂	TiO ₂ /Cu 96:4	Interpretasi
1	454,00	454,00	Vibrasi Ti-O
2	650,73	671,94	Vibrasi tekuk Ti-O
3	-	1535,99	Vibrasi OH tekuk dari Cu-OH
4	1634,34	1642,07	Vibrasi OH tekuk dari Ti-OH
5	3455,03	3424,18	Vibrasi ulur OH



Gambar Hasil FTIR TiO₂/Cu Konsentrasi 97:3

Tabel C.1.2 Interpretasi Spektra FT- IR TiO₂/Cu Konsentrasi 97:3

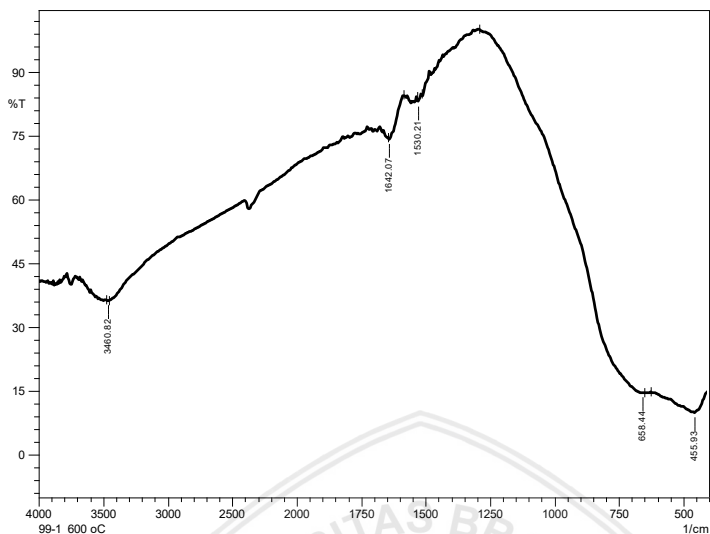
No	TO ₂	TiO ₂ /Cu 97:3	Interpretasi
1	454,00	463,65	Vibrasi Ti-O
2	650,73	666,16	Vibrasi tekuk Ti-O
3	-	1516,71	Vibrasi OH tekuk dari Cu-OH
4	1634,36	1638,21	Vibrasi OH tekuk dari Ti-OH
5	3455,03	3456,96	Vibrasi ulur OH



Gambar Hasil FTIR TiO₂/Cu Konsentrasi 98:2

Tabel C.1.2 Interpretasi Spektra FT-IR TiO₂/Cu Konsentrasi 98:2

No	TO ₂	TiO ₂ /Cu 98:2	Interpretasi
1	454,00	454,00	Vibrasi Ti-O
2	650,73	643,01	Vibrasi tekuk Ti-O
3	-	1526,35	Vibrasi OH tekuk dari Cu-OH
4	1634,36	1630,50	Vibrasi OH tekuk dari Ti-OH
5	3455,03	3456,96	Vibrasi ulur OH

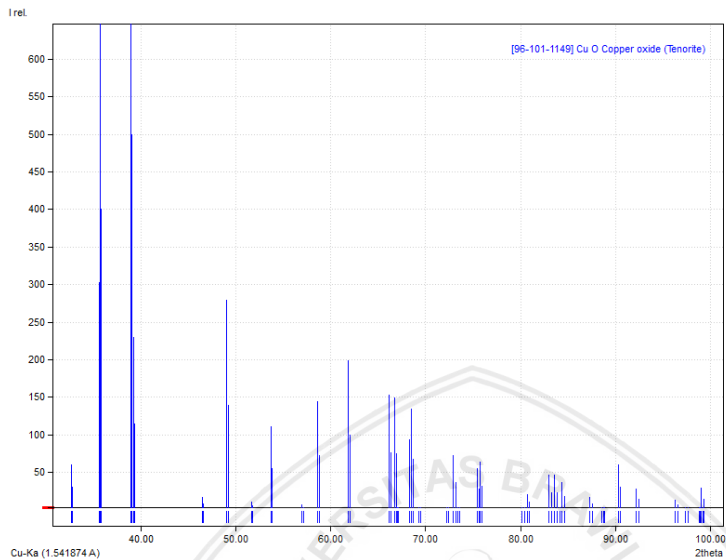


Gambar Hasil FTIR TiO₂/Cu Konsentrasi 99:1

Tabel C.1.2 Interpretasi Spektra FT-IR TiO₂/Cu Konsentrasi 99:1

No	TO ₂	TiO ₂ /Cu 99:1	Interpretasi
1	454,00	455,39	Vibrasi Ti-O
2	650,73	658,44	Vibrasi tekuk Ti-O
3	-	1530,21	Vibrasi OH tekuk dari Cu-OH
4	1634,36	1642,07	Vibrasi OH tekuk dari Ti-OH
5	3455,03	3460,82	Vibrasi ulur OH

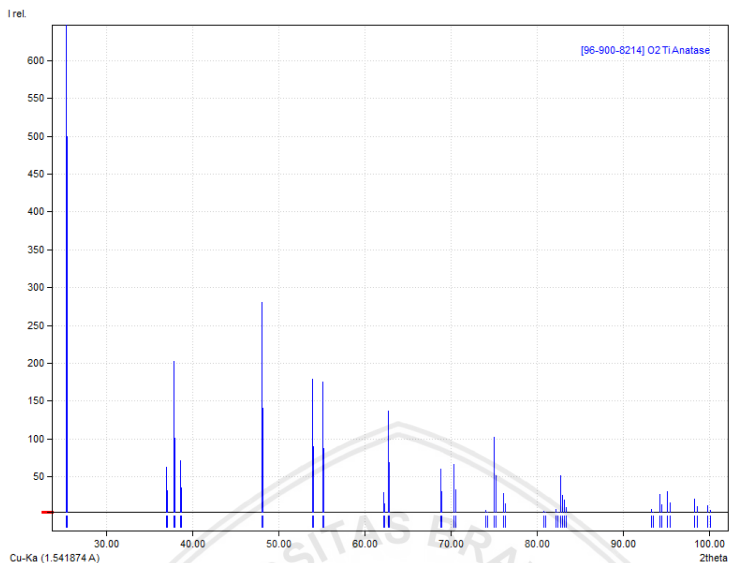
C.2 Hasil XRD



Gambar C.2.1 Standar CuO

Tabel C.2.1 Peak List CuO

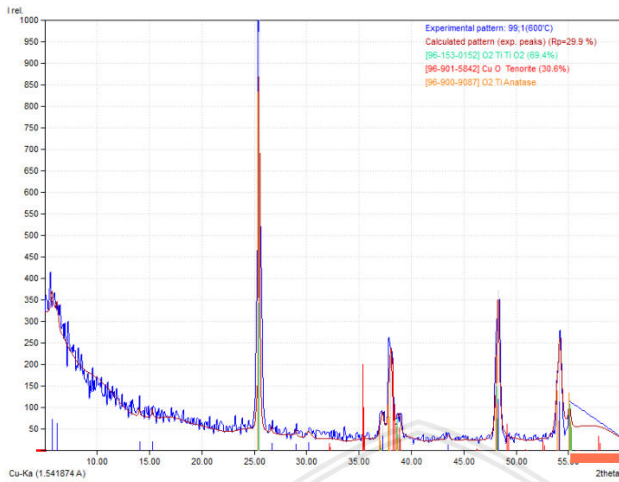
No.	2θ	I/I0
1.	32,69	59,9
2.	32,77	29,9
3.	35,61	302,5
4.	35,73	801,1
5.	35,82	400,6
6.	38,93	1000,0
7.	39,03	500,0
8.	39,23	230,2
9.	49,06	279,3
10.	49,19	139,7



Gambar C.2.2 Standar TiO₂ Anatase

Tabel C.2.2 Peak List TiO₂ Anatase

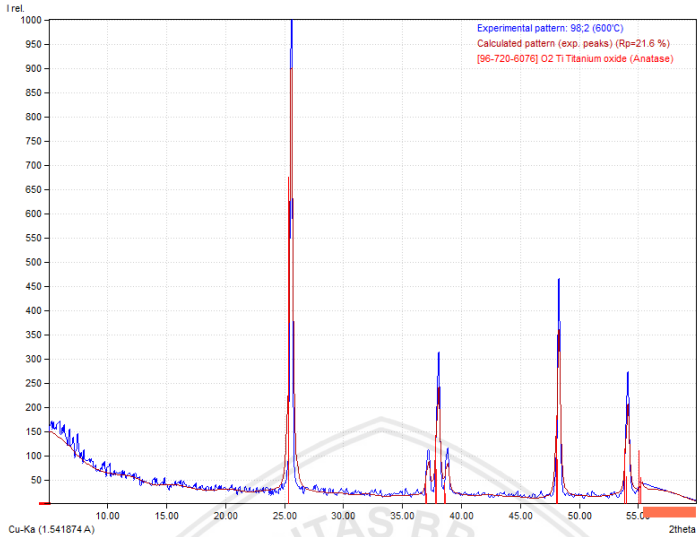
No.	2θ	I/I0
1.	25,31	1000,0
2.	25,37	500,0
3.	36,95	62,8
4.	37,05	31,4
5.	37,79	202,4
6.	37,89	101,2
7.	38,57	71,2
8.	38,67	35,6
9.	48,05	280,7
10.	48,17	140,3
11.	53,89	179,2
12.	54,03	89,6
13.	55,07	175,5
14.	55,22	87,8



Gambar C.2.1 Hasil XRD TiO₂/Cu Konsentrasi 99:1

Tabel C.2.1 Peak List TiO₂/Cu Konsentrasi 99:1

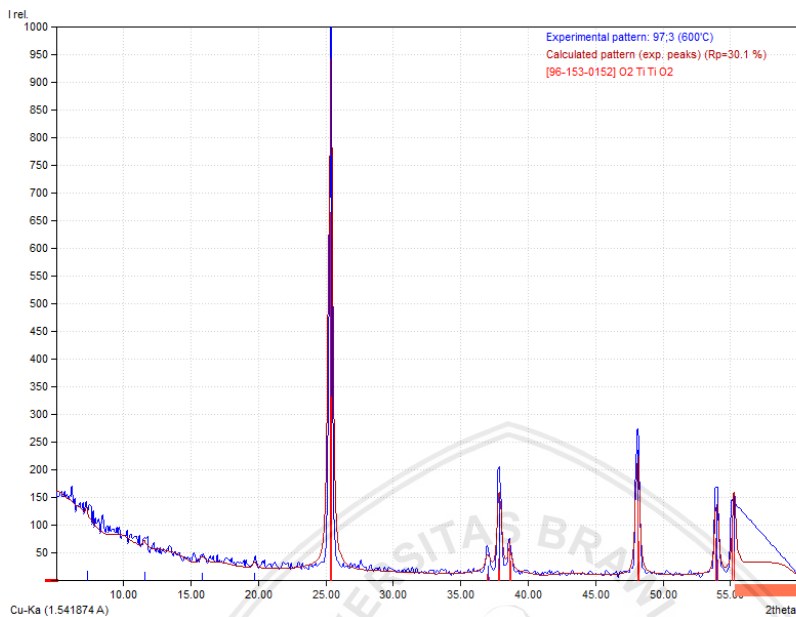
No.	2θ	I/I0	FWHM
1.	5,74	73,42	0,3340
2.	6,20	63,26	0,3340
3.	14,09	21,69	0,1670
4.	15,28	21,77	0,1670
5.	25,49	1000,0	0,1670
6.	26,67	17,71	0,1670
7.	28,97	15,98	0,1670
8.	30,23	19,08	0,5010
9.	37,23	58,26	0,3340
10.	38,05	225,57	0,3340
11.	38,85	51,81	0,3340
12.	43,52	14,13	0,3340
13.	48,30	373,09	0,3340
14.	54,17	250,37	0,5010
15.	55,11	60,97	0,3340



Gambar C.2.2 Hasil Hasil XRD TiO₂/Cu Konsentrasi 98:2

Tabel C.2.2 Peak List TiO₂/Cu Konsentrasi 98:2

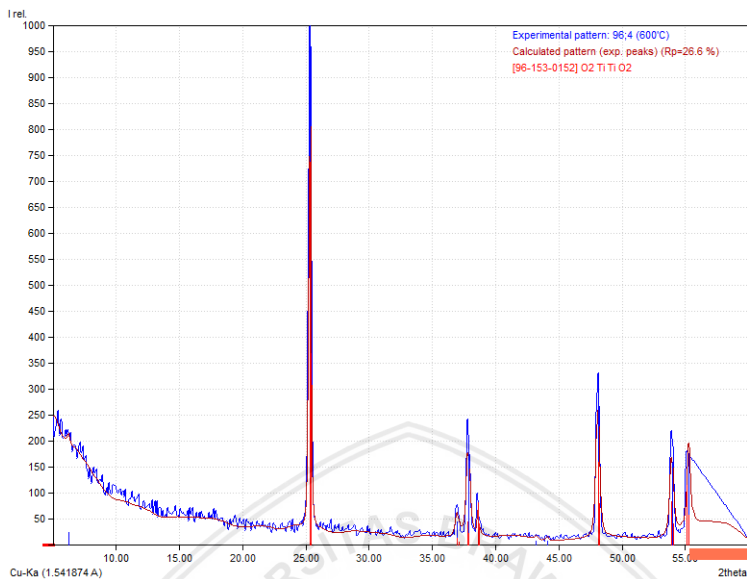
No.	2θ	I/I0	FWHM
1.	25,59	1000,00	0,3340
2.	37,22	68,30	0,3340
3.	38,07	233,76	0,3340
4.	38,84	62,28	0,3340
5.	48,27	376,45	0,3340
6.	54,12	200,14	0,3340
7.	55,33	17,09	0,3340



Gambar C.2.3 Hasil XRD TiO₂/Cu Konsentrasi 97:3

Tabel C.2.3 Peak List TiO₂/Cu Konsentrasi 97:3

No.	2θ	I/I0	FWHM
1.	7,30	17,54	0,1670
2.	11,55	15,32	0,3340
3.	15,85	14,24	0,5010
4.	19,75	12,97	0,3340
5.	25,38	1000,00	0,3340
6.	37,03	26,89	0,3340
7.	37,90	150,74	0,3340
8.	38,66	40,21	0,3340
9.	48,15	235,80	0,3340
10.	54,00	138,21	0,3340
11.	55,31	153,15	0,3340



Gambar C.2.4 Hasil XRD TiO₂/Cu Konsentrasi 96:4

Tabel C.2.4 Peak List TiO₂/Cu Konsentrasi 96:4

No.	2θ	I/I0	FWHM
1.	6,25	25,89	0,3340
2.	25,34	1000,00	0,1670
3.	36,99	44,67	0,3340
4.	37,86	177,03	0,3340
5.	38,65	50,41	0,1670
6.	43,20	7,91	0,3340
7.	44,07	9,03	0,3340
8.	48,11	269,60	0,3340
9.	53,90	159,78	0,3340
10.	55,30	176,91	0,3340