

**Pengaruh Konsentrasi TiO₂-N, pH Limbah, dan Lama
Penyinaran terhadap Aktivitas Fotokatalis *Beads* TiO₂-N-
Bentonit/Kitosan pada Degradasi Limbah Cair Industri Tempe
Menggunakan Sinar UV**

SKRIPSI

Oleh:
RIZQIA KHOIRIN WIDYASTARI
145090201111013



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

**Pengaruh Konsentrasi TiO₂-N, pH Limbah, dan Lama
Penyinaran terhadap Aktivitas Fotokatalis *Beads* TiO₂-N-
Bentonit/Kitosan pada Degradasi Limbah Cair Industri Tempe
Menggunakan Sinar UV**

SKRIPSI

Sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains
dalam bidang kimia

Oleh:
RIZQIA KHOIRIN WIDYASTARI
145090201111013



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

LEMBAR PENGESAHAN

Pengaruh Konsentrasi TiO_2-N , pH Limbah, dan Lama Penyinaran terhadap Aktivitas Fotokatalis *Beads TiO_2-N-Bentonit/Kitosan* pada Degradasi Limbah Cair Industri Tempe Menggunakan Sinar UV

Oleh:

RIZQIA KHOIRIN WIDYASTARI
145090201111013

Setelah diseminarkan di depan Majelis Penguji pada tanggal 17 III 2018 dan dinyatakan memenuhi syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains dalam bidang Kimia.

Pembimbing I

Pembimbing II



Dra. Sri Wardhani, M.Si
196802261992032001



Dr. Tutik Setianingsih, M.Si
196912221994022001



Mengetahui,
Ketua Jurusan Kimia
Fakultas MIPA Universitas Brawijaya

Masruri, S.Si., M.Si., Ph.D
19720717000031002

LEMBAR PERNYATAAN

Saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : RIZQIA KHOIRIN WIDYASTARI

NIM : 145090201111013

Jurusan : Kimia

Penulis skripsi yang berjudul:

Pengaruh Konsentrasi TiO_2-N , pH Limbah, Lama Penyinaran terhadap Aktivitas Fotokatalis *Beads* TiO_2-N -Bentonit/Kitosan pada Degradasi Limbah Cair Industri Tempe Menggunakan Sinar UV

Dengan ini menyatakan bahwa:

1. Isi dari skripsi yang saya buat adalah benar-benar karya saya sendiri dan tidak menjiplak karya orang lain, selain nama-nama yang termaktub di isi dan tertulis di daftar pustaka dalam skripsi ini.
2. Apabila dikemudian hari ternyata tugas akhir 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, 26 Juli 2018

Yang menyatakan,



(Rizqia Khoirin Widyastari)

145090201111013

Pengaruh Konsentrasi TiO₂-N, pH Limbah, dan Lama Penyinaran terhadap Aktivitas Fotokatalis *Beads* TiO₂-N-Bentonit/Kitosan pada Degradasi Limbah Cair Industri Tempe Menggunakan Sinar UV

ABSTRAK

Fotokatalisis adalah suatu proses yang melibatkan fotokimia dan katalis. Katalis yang digunakan adalah TiO₂ (semikonduktor). Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh konsentrasi TiO₂-N yang terimplantasi pada bentonit, pH limbah, dan lama penyinaran terhadap aktivitas fotokatalis *beads* TiO₂-N-Bentonit/Kitosan mendegradasi limbah cair industri tempe menggunakan sinar UV 352 nm selama 5 jam. TiO₂, TiO₂-N, TiO₂-N-Bentonit/Kitosan hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan Spektrofotometer UV-Vis-DR (UV Visible-Diffuse Reflectance) untuk mengetahui nilai energi celah pita. TiO₂-N disintesis menggunakan metode sonikasi dengan urea sebagai sumber N, kemudian TiO₂-N diimplantasi ke dalam bentonit teraktivasi. Fotokatalis *beads* dibuat dengan mencampurkan masing-masing variasi konsentrasi TiO₂-N 0,3; 0,4; 0,5; 0,6g/g bentonit dengan kitosan ke dalam pompa suntik dengan laju 50 mL/jam yang diteteskan pada NaOH 0,4 M. Variasi pH limbah yang digunakan yaitu 6, 8, 10, 12 dan variasi lama penyinaran yang digunakan yaitu 1, 3, 5, 7jam. Hasil penelitian yang didapatkan, berturut-turut energi celah pita TiO₂, TiO₂-N, dan TiO₂-N-Bentonit/Kitosan yang didapatkan yaitu sebesar 3,12; 3,02; dan 2,90 eV. Limbah cair tempe yang digunakan memiliki nilai COD awal sebesar 20000 mg/L dengan kondisi optimum yang didapatkan yaitu konsentrasi TiO₂-N 0,5 g/g bentonit, pH limbah 10, lama penyinaran 3 jam, dan persen degradasi maksimum 60,0%

Kata kunci: fotokatalis, konsentrasi, pH, lama penyinaran, TiO₂-N-Bentonit/Kitosan.

Effect of TiO₂-N Concentration, Waste pH, and Irradiation Time to Photocatalyst Beads Activity TiO₂-N-Bentonite/Chitosan on Degrading Waste Water Tempe Industry Using UV Light

ABSTRACT

Photocatalyst is a process which involves photochemistry and catalyst. The catalyst was TiO₂ (semiconductor). Purpose of this research was to study the impact of TiO₂-N optimum concentration (which impregnated in bentonite), waste pH, and irradiation time on TiO₂-N-Bentonite/Chitosan photocatalyst beads degrading liquid waste tempe industry using UV light 352 nm for 5 hours. TiO₂, TiO₂-N, and TiO₂-N-Bentonite/Chitosan was characterized using Spectrophotometer UV Vis-DR (UV Visible-Diffuse Reflectance) to find out band gap value. TiO₂-N was synthesized using sonication method with urea as source of N, then TiO₂-N impregnated to activated bentonite. Photocatalyst beads was prepared by mixing each various TiO₂-N concentration 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 g/g bentonite and chitosan into syringe pump 50 mL/hour (speed) then dropped into 0,4 M NaOH. Waste pH conditions was adjusted at 6, 8, 10, 12 at various irradiation time 1, 3, 5, 7 hours. Result of this study showed that successively gap energy of TiO₂, TiO₂-N, TiO₂-N-Bentonite/Chitosan are 3,12; 3,02, 2,09 eV. Liquid waste tempe has initial COD value amount 20000 mg/L with optimum condition: composition of TiO₂-N 0,5 g/g bentonite, waste pH 10, irradiation time 3 hours with percent degradation maximum 60 %.

Keywords: *photocatalyst, concentration, pH, irradiation time, TiO₂-N-Bentonite/Chitosan.*

KATA PENGANTAR

Puji syukur kepada Allah SWT karena berkat rahmat-Nya penulis dapat menyelesaikan skripsi “Pengaruh Konsentrasi $\text{TiO}_2\text{-N}$, pH Limbah, dan Lama Penyinaran terhadap Aktivitas Fotokatalis *Beads* $\text{TiO}_2\text{-N}$ -Bentonit/Kitosan pada Degradasi Limbah Cair Industri Tempe Menggunakan Sinar UV” ini sebagai salah satu syarat mendapatkan gelar Sarjana Sains dalam bidang Kimia, FMIPA, Universitas Brawijaya. Penulis menyampaikan ucapan terimakasih kepada:

1. Dra. Sri Wardhani, M.Si selaku dosen pembimbing I dan penasehat akademik yang telah membimbing, mengarahkan serta memberikan dukungan dan masukan kepada penulis selama penyusunan skripsi.
2. Dr. Tutik Setianingsih, M.Si selaku dosen pembimbing II yang telah membimbing, mengarahkan serta memberikan dukungan dan masukan kepada penulis selama penyusunan skripsi.
3. Masruri, S.Si, M.Si., Ph.D selaku Ketua Jurusan Kimia serta segenap Staf Pengajar dan Karyawan Jurusan Kimia.
4. Ayah Parji, Ibu Tintin Setyawati, dan Adik Salsabila Nadhifah Khoirunnisa atas doa, semangat serta dukungan moril dan materiil yang tiada hentinya diberikan kepada penulis.
5. Teman-teman KPIT (Shabrina, Hanny, Khoir, Mika, Hudi, Alif), Ksatria (Sadam, Bintang, Fikri, Nur), dan KPMB yang sudah menjadikan Malang seperti rumah.
6. Tim Bentonit (Cessa, Aldila, Rizqullah, Anita), Tim Zeolit (Fatin, Domas, Yuyud, Suci, Fibri), Teman-teman Anorganik; Kimia 2014 yang telah membantu dan memberikan dukungan selama pelaksanaan penelitian.
7. Seluruh pihak yang tidak dapat disebutkan satu persatu serta instansi yang telah membantu penulis menyelesaikan penelitian ini.

Penulis mengharapkan masukan, kritik, dan saran yang membangun dalam melengkapi kekurangan dalam penulisan yang masih banyak. Semoga skripsi ini dapat memberi manfaat dan pengetahuan yang dibutuhkan oleh pembaca.

Malang, Juli 2018

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
LEMBAR PENGESAHAN	ii
LEMBAR PERNYATAAN	iii
ABSTRAK	iv
ABSTRACT	v
KATA PENGANTAR	vi
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR TABEL	ix
DAFTAR GAMBAR	x
DAFTAR LAMPIRAN	xii
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 Cair Tempe	5
2.2 COD	8
2.3 Fotokatalis TiO ₂	9
2.3.1 Fotokatalitik	9
2.3.2 TiO ₂	10
2.4 Dopan N	13
2.5 Bentonit	15
2.6 Kitosan	17
2.7 Spektrofotometer UV Vis-DR	18
BAB III METODE PENELITIAN	21
3.1 Waktu dan Tempat Penelitian	21
3.2 Alat dan Bahan Penelitian	21
3.2.1 Alat Penelitian	21
3.2.2 Bahan Penelitian	21
3.3 Tahapan Penelitian	21
3.4 Prosedur Penelitian	22
3.4.1 Preparasi Limbah Cair Tempe dan Penentuan Kadar COD Limbah sebelum Penyinaran	22



3.4.2 Preparasi danq Aktivasi Bentonit	22
3.4.3 Impregnasi TiO ₂ -N pada Bentonit	22
3.4.4 Sintesis Fotokatalis <i>Beads</i> TiO ₂ -N-Bentonit/Kitosan	23
3.4.5 Karakterisasi <i>Beads</i> TiO ₂ -N-Bentonit.Kitosan dengan UV Vis-DRS	23
3.4.6 Uji Fotodegradasi pada Limbah Cair Tempe	23
3.4.6.1 Uji Pengaruh Konsentrasi TiO ₂ -N yang terimpregnasi pada Bentonit	23
3.4.6.2 Uji Pengaruh pH Limbah	24
3.4.6.3 Uji Pengaruh Lama Penyinaran	24
3.4.6 Analisa Kadar COD Limbah	24
3.4.8 Analisi Data	25
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	26
4.1 Preparasi Limbah Cair Tempe	26
4.2 Preparasi Bentonit	26
4.3 Sintesis TiO ₂ -N-Bentonit/Kitosan	27
4.4 Karakterisasi Fotokatalis <i>Beads</i> Menggunakan UV-DRS	29
4.5 Uji Aktivitas Fotokatalis <i>Beads</i>	
4.5.1 Pengaruh Konsentrasi TiO ₂ -N g/g bentonit	30
4.5.2 Pengaruh pH Limbah	32
4.5.3 Pengaruh Lama Penyinaran	34
BAB V PENUTUP	36
5.1 Kesimpulan	36
5.2 Saran	36
DAFTAR PUSTAKA	37
LAMPIRAN	50

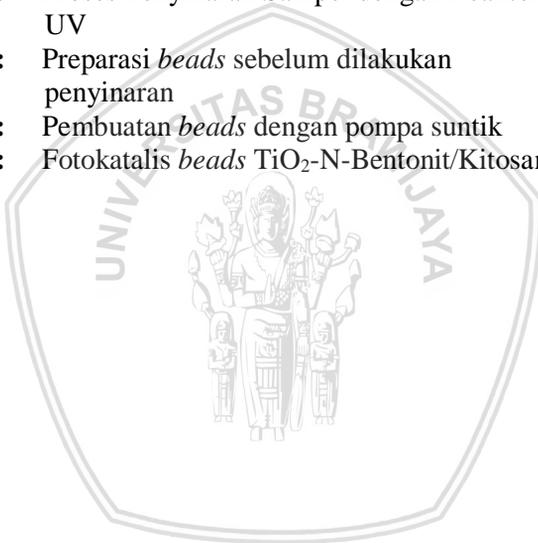
DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 :	Kandungan Asam Amino pada Kedelai	6
Tabel 2.2 :	Nilai Limbah Cair Sentra Industri Tempe Sanan,7 Malang	
Tabel 2.3 :	Baku Mutu Air Limbah bagi Usaha dan/atau Kegiatan Pengolahan Kedelai	8
Tabel 2.4 :	Perbandingan Struktur Kristal TiO ₂ Anatase dan Rutil	12
Tabel 2.5 :	Komposisi Kimia Bentonit	17
Tabel 4.1 :	Hasil Karakterisasi TiO ₂ , TiO ₂ -N, TiO ₂ -N-Bentonit/Kitosan menggunakan Spektrofotometer UV Vis-DR.	30
Tabel C.1:	Data Perhitungan Energi Celah Pita TiO ₂	56
Tabel C.2:	Data Perhitungan Energi Celah Pita TiO ₂ -N	58
Tabel C.3:	Data Perhitungan Energi Celah Pita TiO ₂ -N-Bentonit/Kitosan	60

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	: Proses Pembuatan Tempe.	5
Gambar 2.2	: Struktur Molekul Asam Amino Metionin.	7
Gambar 2.3	: Struktur Molekul Asam Amino Sistin.	7
Gambar 2.4	: Tahapan Mekanisme Fotokatalisis.	10
Gambar 2.5	: Struktur Rutil dan Anatase dari TiO_2	12
Gambar 2.6	: Perbandingan <i>band gap</i> dari Beberapa Semikonduktor.	13
Gambar 2.7	: Spesi TiO_2 (permukaan) pada pH yang berbeda.	13
Gambar 2.8	: Ilustrasi Doping Anion ke dalam TiO_2 .	14
Gambar 2.9	: Mekanisme dari Fotokatalisis TiO_2 .	15
Gambar 2.10	: Struktur Kristal Montmorillonit.	16
Gambar 2.11	: Struktur Kitosan.	18
Gambar 2.12	: Ilustrasi Kurva Hubungan Adsorbansi dengan Panjang Gelombang UV Vis-DRS.	19
Gambar 4.1	: Ilustrasi kemungkinan Mekanisme Pembentukan TiO_2 Terdoping N.	27
Gambar 4.2	: Struktur Kimia TiO_2 -Zeolit	28
Gambar 4.3	: Grafik Hasil Karakterisasi TiO_2 , TiO_2 -N, TiO_2 -N-Bentonit/Kitosan menggunakan Spektrofotometer UV Vis-DR.	29
Gambar 4.4	: Grafik Hubungan Komposisi TiO_2 -N pada Bentonit dalam Penurunan Nilai COD Limbah Cair Industri Tempe.	31
Gambar 4.5	: Grafik Hubungan pH Limbah terhadap Kemampuan <i>Beads</i> TiO_2 -N-Bentonit/Kitosan dalam Penurunan Nilai COD Limbah Cair Industri Tempe.	32
Gambar 4.6	: Grafik Hubungan Lama Penyinaran terhadap Kemampuan <i>Beads</i> TiO_2 -N-Bentonit/Kitosan dalam Penurunan Nilai COD Limbah Cair Industri Tempe.	34
Gambar C.1	: Grafik %R Karakterisasi TiO_2	56
Gambar C.2	: Grafik Hubungan K/S dan Panjang Gelombang TiO_2 .	57
Gambar C.3	: Grafik %R Karakterisasi TiO_2 -N	58

Gambar C.4 :	Grafik Hubungan K/S dan Panjang Gelombang TiO ₂ -N.	59
Gambar C.5 :	Grafik Hubungan K/S dan Panjang	60
Gambar C.6 :	Grafik %R Karakterisasi TiO ₂ -N-Bentonit/Kitosan Gelombang TiO ₂ -N-Bentonit/Kitosan.	61
Gambar D.1 :	Limbah Cair Industri Tempe Sebelum dan Sesudah Disaring.	63
Gambar D.2 :	Tahapan refluks tertutup.	63
Gambar D.3 :	Perubahan Warna Larutan sebelum Titrasi dihentikan	63
Gambar D.4 :	Proses Penyinaran Sampel dengan Reaktor UV	63
Gambar D.5 :	Preparasi <i>beads</i> sebelum dilakukan penyinaran	63
Gambar D.6 :	Pembuatan <i>beads</i> dengan pompa suntik	63
Gambar D.7 :	Fotokatalis <i>beads</i> TiO ₂ -N-Bentonit/Kitosan	64



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran A.	Skema Kerja	50
	A.1 Preparasi Bentonit	50
	A.2 Preparasi Fotokatalis TiO ₂ -N	51
	A.3 Preparasi TiO ₂ -N Terimpregnasi pada Bentonit	51
	A.4 Sintesis <i>beads</i> TiO ₂ -N-Bentonit/Kitosan	52
	A.5 Uji Fotodegradasi	52
	A.6 Analisa COD Limbah Cair Tempe	53
Lampiran B.	Perhitungan	54
	B.1 Pembuatan TiO ₂ -N	54
	B.2 Pembuatan Larutan H ₂ SO ₄ 1,2 M	54
	B.3 Pembuatan Larutan NaOH 0,4 M	54
	B.4 Pembuatan Larutan K ₂ Cr ₂ O ₇ 0,25 N	55
	B.5 Pembuatan Larutan FAS	55
Lampiran C.	Data Hasil Penelitian	56
	C.1 Karakterisasi Fotokatalis <i>Beads</i> menggunakan UV Vis- DRS.	56
	C.1.1 Perhitungan Energi Celah Pita TiO ₂	56
	C.1.2 Perhitungan Energi Celah Pita TiO ₂ -N	58
	C.1.3 Perhitungan Energi Celah Pita TiO ₂ -N-Bentonit/Kitosan.	60
	C.2 Data Hasil Penurunan Nilai COD	61
	C.2.1 Konsentrasi Optimum TiO ₂ -N g/g bentonit	61
	C.2.2 pH Limbah.	62
	C.2.3 Lama Penyinaran.	62
	C.2.4 Perhitungan Nilai COD Limbah Cair Tempe Sebelum Penyinaran.	62
Lampiran D.	Dokumentasi	63

BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Negara penghasil tempe terbesar di dunia sekaligus menjadi pasar kedelai terbesar di Asia adalah Indonesia. Konsumsi kedelai di Indonesia, sebanyak 50% dijadikan untuk memproduksi tempe, 40% tahu, dan 10% dalam produk lain (tauco, kecap, dan lain-lain). Konsumsi tempe di Indonesia rata-rata per orang per tahun saat ini diperkirakan mencapai sekitar 6.45 kg. Umumnya tempe dikonsumsi sebagai makanan pendamping nasi oleh masyarakat Indonesia. Dalam perkembangannya, tempe diolah dan disajikan sebagai proses aneka panganan siap saji yang diproses dan dijual dalam kemasan. Misalnya, kripiq tempe adalah salah satu contoh makanan populer dari tempe yang banyak dijual di pasar [1].

Air banyak digunakan dalam proses produksi tempe yaitu untuk perendaman, perebusan, pencucian, dan pengelupasan kulit kedelai. Limbah cair yang berupa air bekas rendaman kedelai dan air bekas rebusan dalam waktu yang relatif singkat akan menimbulkan bau busuk dari gas H_2S , amoniak ataupun fosfin bila langsung dibuang ke perairan, sebagai akibat dari terjadinya fermentasi limbah organik tersebut [2]. Industri tahu tempe Kopti Swakerta di Semanan Jakarta Barat yang menghasilkan limbah cair sebesar 8000 m³/hari dengan kadar COD sebesar 6698 mg/L, menerapkan sistem pengolahan limbah secara anaerob [3]. Air lahan yang masih mengandung kadar pencemar organik cukup tinggi, bau yang ditimbulkan dari sistem anaerob, dan tingginya kadar fosfat merupakan masalah yang belum dapat diatasi. Jika ditinjau dari Kep-51/MENLH/10/1995 tentang baku mutu limbah cair kegiatan industri, batas atas nilai BOD₅ dan COD yang diperbolehkan berturut-turut sebesar 50-150 mg/L dan 100-300 mg/L [4].

Limbah cair industri tempe dapat diolah menggunakan beberapa metode dengan salah satu parameter yang mudah dianalisis yaitu COD (*Chemical Oxygen Demand*). Pembuangan air limbah tempe pada sebagian besar industri tempe yaitu menggunakan sistem IPAL tradisional, terdiri dari pra perlakuan, perlakuan primer, perlakuan sekunder, dan tersier sehingga menghasilkan *effluent* yang memenuhi standar. Namun, sistem IPAL tradisional memerlukan lahan yang cukup luas dengan harga lahan mahal dan standar operasi cukup rumit bagi sentra industri tempe rumahan [5]. Selain itu,

penggunaan sistem koagulasi/flokulasi untuk menurunkan kadar COD limbah cair tempe dengan ekstrak biji asam jawa sebagai koagulan juga telah dilakukan [6]. Tetapi, perlu diperhatikan hal-hal seperti kecepatan putaran pengadukan. Apabila kecepatan putaran pengadukan kurang dapat menyebabkan koagulan bisa terdispersi, dan kecepatan putaran pengadukan terlalu tinggi dapat menyebabkan flok-flok yang sudah terbentuk pecah kembali dan menyebabkan pengendapan menjadi tidak sempurna [7]. Metode alternatif lainnya yang berpotensi untuk mengolah limbah organik secara simultan yaitu fotodegradasi secara fotokatalitik [8].

Fotodegradasi adalah proses penguraian suatu senyawa (senyawa organik) dengan bantuan energi foton. Prosesnya memerlukan suatu fotokatalis yang umumnya berbahan semikonduktor [9]. TiO_2 merupakan semikonduktor yang sering digunakan sebagai fotokatalis karena memiliki *band gap* cukup besar (3,2 eV) dan sesuai dengan radiasi di daerah cahaya UV (ultraviolet) [10].

Penggunaan TiO_2 pada daerah sinar tampak dapat dimaksimalkan dengan memodifikasi struktur kimia sehingga terjadi pergeseran penyerapan spektrum ke daerah sinar tampak [11]. Modifikasi dopan menggunakan unsur logam berpotensi menimbulkan limbah logam berat. Sehingga, alternatif dopan menggunakan non logam perlu dicoba [12]. Penggunaan unsur N sebagai dopan adalah paling efektif, karena mudah didapatkan dari urea (kandungan Nitrogen yang tinggi pada urea), relatif murah, dan cukup potensial untuk pembuatan TiO_2 dopan N yang diharapkan aktif pada daerah sinar tampak [11].

Beberapa faktor yang mempengaruhi fotokatalisis yaitu modifikasi fotokatalis dengan doping, konsentrasi fotokatalis pada mineral yang teremban, pH, dan lamanya waktu penyinaran UV [13]. Penelitian Putri dkk [14] dalam degradasi *methyl orange* menggunakan TiO_2 -N-Bentonit, menyebutkan bahwa penambahan dopan N mampu meningkatkan ukuran partikel TiO_2 dan penurunan energi *band gap* sebesar 0,04 eV, waktu radiasi UV optimum yang didapatkan adalah 180 menit serta pH limbah optimum sebesar 7. Menurut Fogler [15], fotokatalitik terjadi pada fase teradsorpsi. Sedangkan, semikonduktor yang digunakan (dalam penelitian ini TiO_2) memiliki daya adsorpsi lemah. Suatu adsorben dapat ditambahkan untuk menopang kekurangan dari semikonduktor

tersebut [16]. Adsorben yang dapat diimbangkan yaitu bentonit dan kitosan [17].

Fotokatalis TiO_2 dapat dibuat berupa *beads* dengan penambahan kitosan [18]. Kitosan merupakan pengemban yang dapat mengurangi kadar dari limbah organik dan anorganik. Selain itu, kitosan memiliki kelebihan seperti non toksik, antibakterial, *biodegradable*, keberadaannya yang melimpah, dan dapat digunakan sebagai perekat pada fotokatalis [19]. Fotokatalis *beads* akan mempermudah proses fotodegradasi karena bentuk bola manik yang dihasilkan menyebabkan tidak bercampurnya fotokatalis dengan zat warna sehingga mampu mengurangi kekeruhan atau suspensi yang akan terbentuk [12].

1.2 Perumusan Masalah

Perumusan masalah pada penelitian ini yaitu:

1. Bagaimana karakterisasi fotokatalis *beads* TiO_2 -N-Bentonit/Kitosan menggunakan UV Vis-DRS (UV Visible-Diffuse Refalctance Spectrophotometer)?
2. Bagaimana pengaruh konsentrasi TiO_2 -N dalam bentonit pada penurunan nilai COD limbah cair tempe?
3. Bagaimana pengaruh pH limbah dan lama penyinaran yang digunakan terhadap kemampuan fotokatalis *beads* mendegradasi limbah cair tempe?

1.3 Batasan Masalah

Berdasarkan uraian perumusan masalah, maka batasan masalah pada penelitian ini yaitu:

1. Limbah cair tempe yang digunakan berasal dari *home industry* pembuatan keripik tempe di Sanan Kota Malang.
2. Pembuatan fotokatalis menggunakan bahan TiO_2 Merck pro analisis.
3. Penggunaan urea *pharmacy grade* sebagai sumber nitrogen untuk dopan fotokatalis (TiO_2) dengan N.
4. Pembuatan TiO_2 -N menggunakan rasio perbandingan TiO_2 :Urea (20:3) b/b.
5. Penggunaan bentonit berukuran 200 mesh sebagai pengemban fotokatalis.
6. Penggunaan reaktor UV berbahan kayau dengan ukuran $40 \times 40 \times 40 \text{ cm}^3$.

7. Penggunaan lampu UV jenis Sankyo 10 watt dengan λ 352 nm.
8. Parameter pengukuran degradasi limbah yang digunakan adalah analisa COD (*Chemical Oxygen Demand*).

1.4 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini antara lain:

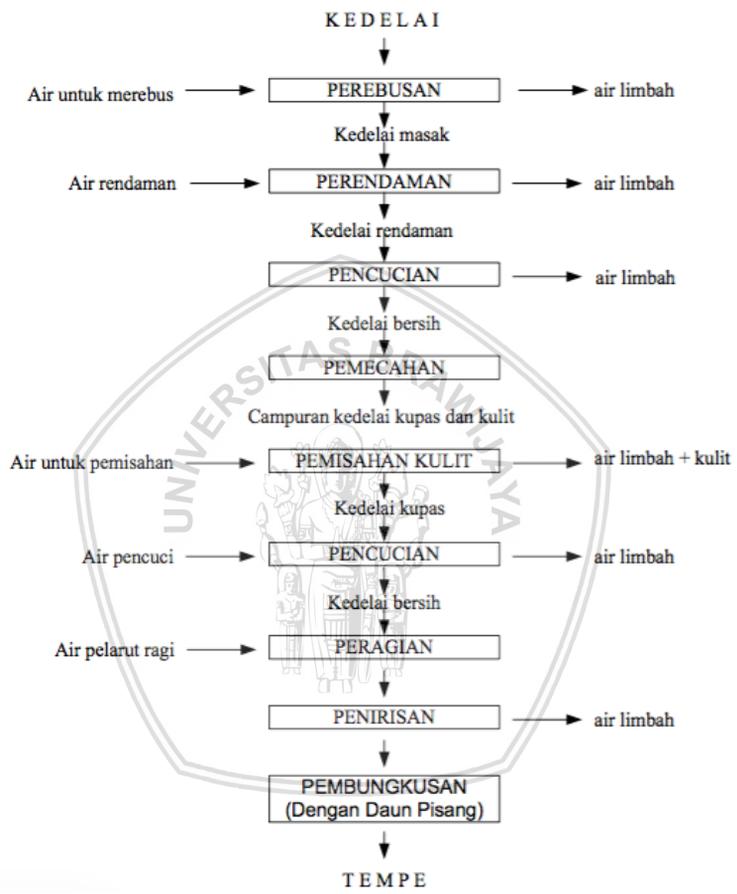
1. Mengkaji karakteristik energi celah pita fotokatalis *beads* TiO₂-N-Bentonit/Kitosan menggunakan UV Vis-DRS (UV Visible-Diffuse Reflectance Spectrophotometer).
2. Mengkaji pengaruh konsentrasi TiO₂-N yang diimbangkan dalam bentonit terhadap penurunan nilai COD limbah cair tempe.
3. Mengkaji pengaruh pH limbah dan lama penyinaran yang digunakan terhadap kemampuan fotokatalis *beads* mendegradasi limbah cair tempe.

1.5 Manfaat Penelitian

Diharapkan dari penelitian ini dapat memberikan informasi mengenai pengaruh massa bentonit yang diimbangkan ke TiO₂-N terhadap kemampuan pendegradasian limbah cair tempe menggunakan fotokatalis *beads* TiO₂-N-Bentonit/Kitosan yang dikaji melalui penyinaran dengan sinar UV. Kemudian, memberikan informasi cara menurunkan kadar COD limbah cair industri tempe pada skala laboratorium.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Limbah Cair Tempe



Gambar 2.1 Proses Pembuatan Tempe [20].

Limbah adalah buangan yang dihasilkan dari suatu proses industri dan domestik (rumah tangga). Bila ditinjau secara kimiawi, limbah terdiri dari senyawa organik dan anorganik. Limbah cair industri tempe adalah salah satu sumber pencemar lingkungan. Bahan organik dan padatan terlarut merupakan kandungan terbanyak pada industri tempe [6]. Air pada proses produksi tempe, digunakan

dalam jumlah banyak untuk perendaman, perebusan, pencucian serta pengupasan kulit kedelai [21]. Limbah yang didapatkan berupa limbah cair dan limbah padat. Limbah padat sebagian besar berasal dari kulit kedelai, kedelai yang rusak dan mengambang pada proses pencucian serta lembaga yang mengelupas pada waktu pelepasan kulit. Sedangkan, limbah cair yang diperoleh berupa air bekas rendaman kedelai dan rebusan kedelai [21]. Apabila limbah yang didapatkan langsung dibuang ke perairan maka akan menimbulkan bau busuk dari gas H_2S , amoniak ataupun fosfin sebagai akibat terjadinya fermentasi limbah organik dalam waktu yang singkat [2].

Gambar 2.1 menunjukkan bahwa setiap tahap pada proses pembuatan tempe menghasilkan limbah. Kemungkinan besar komposisi limbah memiliki kandungan yang sama dengan komposisi kedelai dan tempe yang mengandung protein, karbohidrat, dan lemak. Akibat adanya polutan organik di dalam air, maka dapat menyebabkan kadar oksigen terlarut dalam air mengalami penurunan. Polutan organik yang terlalu banyak masuk ke dalam air menyebabkan sisa bahan organik yang tidak terurai secara aerob akan diuraikan oleh bakteri anaerob dan dapat menimbulkan bau busuk [21].

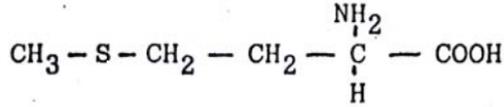
Menurut Wignyanto dkk [22], karakteristik limbah cair tempe yang dihasilkan sentra industri tempe sanan yaitu putih keruh (dalam keadaan segar), berbau busuk yang menyengat serta berbusa.

Tabel 2.1 Kandungan Asam Amino pada Kedelai [23].

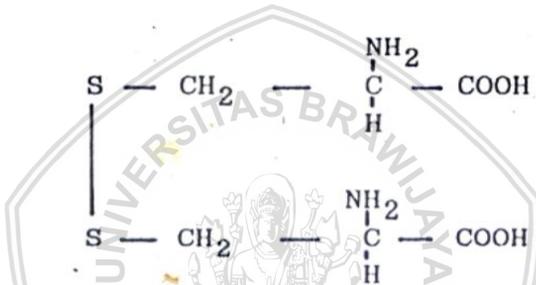
Kandungan	mg/g
Isoleucine	340
Leucine	480
Lycine	400
Phenylaline	310
Tyrosine	200
Methionine	80
Cystine	110
Theomine	250
Triptophan	90
Valine	330

Air limbah yang berwarna putih keruh berasal dari pembuangan air rendaman dan pengelupasan kulit kedelai yang masih banyak mengandung pati, serta air cucian peralatan produksi [22].

Kedelai yang merupakan bahan utama dari proses pembuatan tempe memiliki kandungan asam amino yang beragam (Tabel 2.1) dan larut dalam air. Diantaranya yaitu asam amino metionin dan sistin yang mengandung Sulfur di dalamnya seperti tertera pada Gambar 2.2 dan 2.3 [23].



Gambar 2.2 Struktur Molekul Asam Amino Metionin [24]



Gambar 2.3 Struktur Molekul Asam Amino Sistin [24]

Tabel 2.3 merupakan peraturan baku mutu air limbah yang ditetapkan oleh Menteri Lingkungan Hidup RI No. 5 Tahun 2014 dengan parameter BOD, COD, TSS, dan pH. Sedangkan untuk Tabel 2.2 merupakan limbah cair sentra industri tempe Sanan memiliki kadar BOD, COD, dan TSS yang melebihi ambang batas yang telah ditentukan.

Tabel 2.2 Nilai Limbah Cair Sentra Industri Tempe Sanan, Malang [22].

Parameter	Limbah Cair Industri Tempe Sanan (mg/L)
BOD	347,9
COD	535
TSS	2184
Deterjen	4,43

Tabel 2.3 Baku Mutu Air Limbah bagi Usaha dan/atau Kegiatan Pengolahan Kedelai [25].

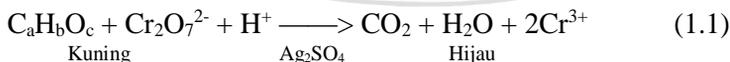
Parameter	Pengolahan Kedelai	
	Tempe	
	Kadar* (mg/L)	Beban (kg/ton)
BOD	150	1,5
COD	300	3
TSS	100	1
pH	6 - 9	
Kuantitas Air Limbah Paling Tinggi (m ³ /ton)	10 L	

* Kecuali untuh pH

2.2 COD (*Chemical Oxygen Demand*)

COD (*Chemical Oxygen Demand*) adalah jumlah oksigen yang digunakan sebagai pengurai seluruh bahan organik yang terkandung dalam air [26]. Sedangkan menurut Balai Besar Teknik Kesehatan Lingkungan dan Pemberantasan Penyakit Menular (BBTKL-PPM) [27], oksigen diperlukan untuk mengoksidasi bahan buangan yang ada di air. $K_2Cr_2O_7$ atau $KMnO_4$ merupakan oksidator [28].

Angka COD merupakan ukuran bagi pencemaran air oleh zat-zat organik yang dapat dioksidasi secara alamiah melalui proses mikrobiologis, mengakibatkan oksigen terlarut di dalam air dapat berkurang. Nilai COD dapat dikatakan sebagai indikator pencemaran air oleh bahan-bahan organik yang terkandung dalam limbah cair industri [29]. Berikut (Persamaan 1.1) merupakan prinsip reaksi analisis COD [28].



Penambahan perak sulfat (Ag_2SO_4) adalah sebagai katalis untuk mempercepat reaksi. Sedangkan merkuri sulfat ($HgSO_4$) yang ditambahkan adalah untuk menghilangkan gangguan klorida yang umumnya ada di dalam air limbah. Titrasi $K_2Cr_2O_7$ yang tersisa (yang tidak bereaksi) setelah refluks dilakukan untuk memastikan semua zat organik telah teroksidasi seluruhnya [28]. $K_2Cr_2O_7$ yang tersisa di dalam larutan tersebut digunakan untuk menentukan berapa oksigen yang telah terpakai. Penentuan $K_2Cr_2O_7$ yang tersisa dapat

dilakukan menggunakan metode titrasi dengan Ferro Ammonium Sulfat (FAS). Reaksi yang berlangsung yaitu pada Persamaan 2.2.



Ferroun adalah indikator yang digunakan untuk menentukan waktu titrasi dihentikan. Titrasi berhenti dilakukan pada saat warna hijau biru larutan berubah menjadi coklat kemerahan. Diharapkan, blanko tidak mengandung zat organik yang dioksidasi oleh $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [29]. Jumlah oksidan yang dibutuhkan dinyatakan dalam ekuivalen oksigen (O_2 mg/L). Adapun perhitungan COD yaitu [30]:

$$\text{COD (mg/L)} = \frac{(b - a) \times N \times 8 \times 1000}{s} \quad (2.3)$$

Keterangan:

b = Volume FAS yang dibutuhkan untuk titrasi blanko (mL)

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

N = Normalitas FAS yang digunakan (N)

S = Volume sampel yang digunakan (mL)

8000 = mili ekuivalen oksigen*

*jumlah oksidan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ yang bereaksi dengan sampel dan dinyatakan sebagai mg O_2 untuk tiap 1000 mL.

Metode Photometri Spectro Quant 118 juga digunakan untuk perhitungan nilai COD. Metode ini mirip dengan reflus titrasi. Hanya penggunaan volume larutan sampel dalam jumlah kecil yang menjadi pembeda antara kedua metode tersebut. Photometri Spectro Quant hanya digunakan pada volume-volume sampel yang sedikit [30].

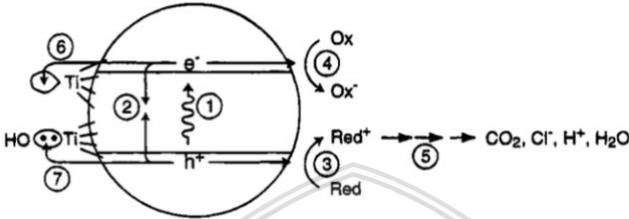
Keuntungan dari analisis COD dibandingkan dengan tes BOD yaitu waktu analisis yang lebih cepat, memiliki ketelitian dan ketepatan dua sampai tiga kali lebih tinggi dibandingkan dengan tes BOD, dan gangguan zat yang bersifat racun terhadap mikroorganisme tidak menjadi masalah pada tes COD [30].

2.3 Fotokatalis TiO_2

2.3.1 Fotokatalitik

Fotokatalitik [31] atau Fotokatalis merupakan suatu proses yang melibatkan proses fotokimia dan katalis [31,32] dimana sinar UV dan katalis (semikonduktor) diperlukan [33]. Dibandingkan

dengan metode konvensional lainnya, fotokatalitik memiliki kelebihan yaitu menghasilkan limbah yang tidak berbahaya serta hemat dalam penggunaan bahan kimia dan energi. Fotokatalitik juga merupakan metode yang potensial dan efektif dalam mengolah limbah-limbah senyawa organik dan non anorganik karena dapat berfungsi sebagai oksidator dan reduktor [34].



Gambar 2.4 Tahapan Mekanisme Fotokatalisis [33].

Gambar 2.4 menggunakan katalis TiO_2 sebagai perumpamaan. Pertama, pembentukan pembawa muatan oleh foton yaitu terjadi eksitasi elektron (e^-) dari pita valensi (pV) ke pita konduksi (pK) sehingga terbentuk *hole* yang bermuatan positif (h^+). Kedua, terjadi rekombinasi pembawa muatan (h^+ dan e^-) dengan membebaskan panas. Ketiga merupakan inisiasi reaksi oksidasi oleh *hole* pada pita valensi. Keempat adalah inisiasi reaksi reduksi oleh elektron pada pita reduksi. Selanjutnya terjadi reaksi termal dan fotokatalisis lebih lanjut dengan menghasilkan produk mineralisasi. Terjebakannya elektron pita konduksi di dalam ikatan permukaan yang metastabil menghasilkan Ti(III). Ketujuh yaitu *hole* pita valensi yang terjebak pada permukaan gugus titanol (Ti(III)OH) [35].

Proses fotokatalitik diawali dengan terbentuknya pasangan *electron hole* positif (e^- , h^+) dalam partikel semikonduktor. Bila pasangan *electron hole* positif mengalami reaksi reduksi oksidasi maka akan menghasilkan radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$) yang diduga dapat mendegradasi polutan organik berbahaya [31].

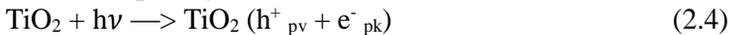
2.3.2 TiO_2

Semikonduktor merupakan bahan yang memiliki daerah energi kosong (yang disebut energi ambang atau energi sela (energi celah pita), terletak diantara batas pita konduksi dan pita valensi) sehingga dapat berfungsi sebagai fotokatalis [36]. Umumnya,

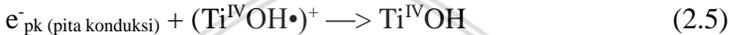
semikonduktor yang digunakan yaitu tipe *chalconide* (oksida: TiO₂, ZnO, ZrO, CeO₂ atau sulfida: ZnS, CdS) [37]. Namun, semikonduktor yang paling banyak digunakan sebagai fotokatalis adalah TiO₂ karena paling stabil (tahan terhadap korosi) dan harga yang relatif murah [36].

Mekanisme dasar proses fotokatalisis menggunakan semikonduktor TiO₂ ditunjukkan pada persamaan 2.4 sampai 2.8 berikut [38].

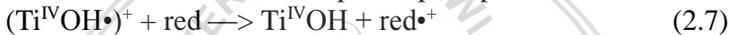
Pembentukan pasangan muatan (e⁻ dan h⁺) oleh foton:



Rekombinasi kedua pembawa muatan dengan membebaskan energy panas:



Iniasi reaksi oksidasi oleh *hole* positif pada pita valensi:



Inisiasi reaksi reduksi oleh electron pada pita konduksi:



Reaksi fotokatalitik menghasilkan radikal pendegradasi senyawa organik dan sel bakteri, dimana (Ti^{IV}OH•)⁺ akan mengoksidasi senyawa organik.

Radikal hidroksil yang dihasilkan memiliki peranan penting dalam mengoksidasi senyawa organik. Semakin tinggi pembentukan radikal hidroksil maka akan semakin besar kemampuan fotokatalis untuk mengoksidasi senyawa organik. Proses fotooksidasi dapat mendegradasi senyawa organik menjadi produk anorganik yang aman bagi lingkungan, yaitu CO₂ dan H₂O [39].

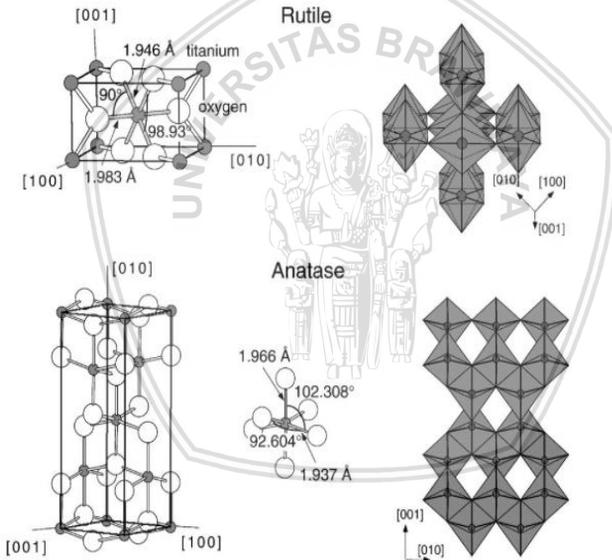
Titanium (IV) oksida memiliki tiga macam struktur kristal, yaitu rutil, anatase, dan brookit [40,41]. Namun, struktur kristal yang seringkali digunakan sebagai fotokatalis adalah rutil dan anatase [41]. Secara umum TiO₂ merupakan bahan semikonduktor yang secara kimia dapat diaktifkan dengan cahaya [40].

Rutil memiliki densitas sebesar 4,2 g/mL, sedangkan densitas anatase sebesar 3,9 g/mL. Perbedaan densitas dari keduanya dijelaskan dari perbedaan struktur kristal keduanya. Dibandingkan dengan rutil dan brookit, anatase menunjukkan fotoaktivitas tertinggi

[40]. Sehingga, TiO_2 hanya aktif di bawah sinar ultraviolet dengan panjang gelombang kurang dari 400 nm dan lebar celah pita 3,2 eV (anatase) [42].

Tabel 2.4 Perbandingan Struktur Kristal TiO_2 Anatase dan Rutil [43].

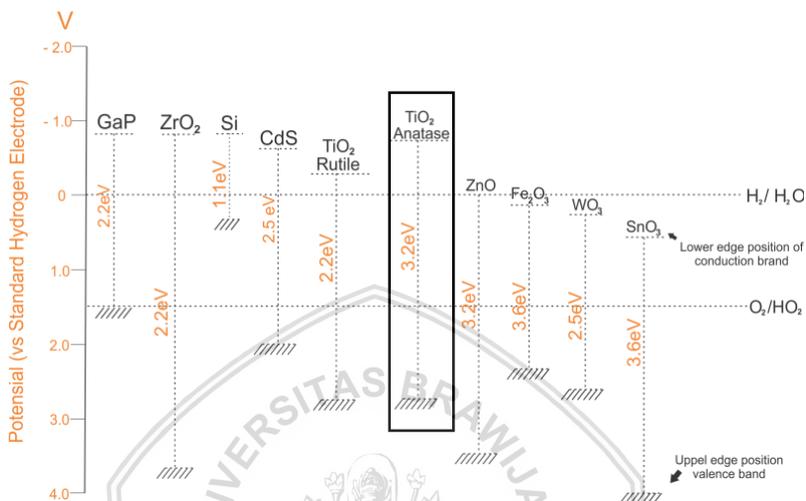
Faktor Pembeda	Anatase	Rutil
energi celah pita (Eg), Ev	3,3	3,1
massa jenis g/cm ³	3,894	4,250
Jarak Ti-Ti, Å	3,79 dan 3,04	3,57 dan 2,96
Jarak Ti-O, Å	1,934 dan 1,980	1,949 dan 1,980
Parameter Kisi, Å	a = 3,784 c = 9,515	a = 4,593 c = 2,959



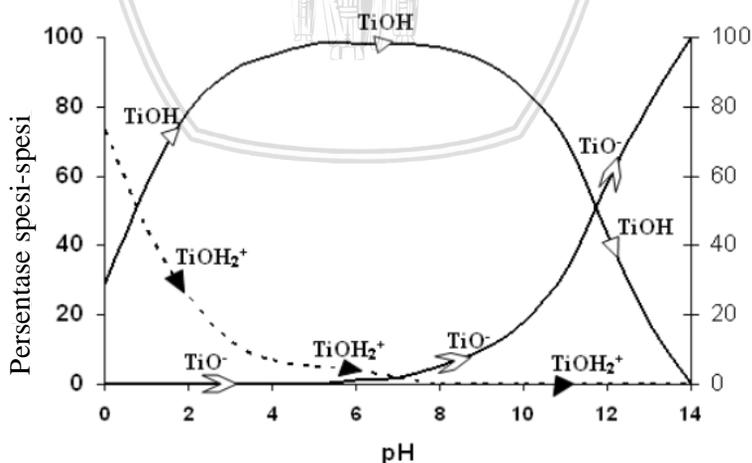
Gambar 2.5 Struktur Rutil dan Anatase dari TiO_2 [44].

Besarnya *band gap* yang ditunjukkan Gambar 2.6 dapat menyebabkan terjadinya rekombinasi elektron dan *hole* yang sangat merugikan dari segi fotokatalitik. Permasalahan tersebut dapat diatasi dengan mendopan fotokatalis (TiO_2) menggunakan unsur logam dan non logam untuk menurunkan *band gap* TiO_2 [32]. Sedangkan, menurut Riyani dkk [11], penggunaan TiO_2 pada daerah

sinar tampak dapat dimaksimalkan dengan memodifikasi struktur kimia sehingga terjadi pergeseran penyerapan spektrum ke daerah sinar tampak.



Gambar 2.6 Perbandingan *band gap* dari Beberapa Semikonduktor [45].



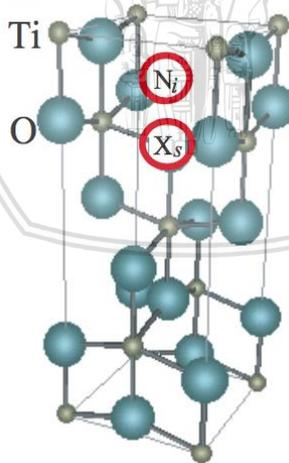
Gambar 2.7 Spesi TiO_2 (permukaan) pada pH yang berbeda [76,77].

2.4 Dopan N

Menurut Lestari [46] dalam Rohman [42] dopan merupakan proses pemasukan atom lain (dopan) dengan tujuan untuk memperbaiki sifat-sifat bahan sesuai kebutuhannya. Salah satunya dengan meningkatkan konduktivitas semikonduktor atau mendapatkan semikonduktor yang memiliki celah pita yang lebih rendah dari aslinya.

Telah dilakukan berbagai macam penelitian untuk memodifikasi TiO_2 dengan melakukan doping, baik menggunakan unsur logam dan non logam [47]. Unsur logam (logam transisi) yang telah digunakan yaitu Cu, Co, Ni, Cr, Mn, Mo, Nb, V, Fe, Ru, Au, Ag, Pt [48,49,50]. Sedangkan, unsur non logam yang telah digunakan yaitu N, S, C, B, P, I, F [51,52,53].

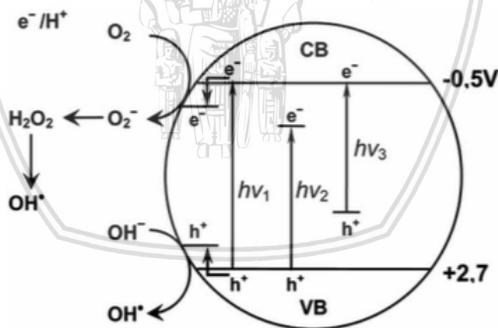
Modifikasi dopan menggunakan unsur logam berpotensi menimbulkan limbah logam berat. Sehingga, alternatif dopan menggunakan non logam perlu dicoba [12]. Dopan N yang mudah didapatkan dari urea dan relatif murah sehingga cukup berpotensi sebagai sumber nitrogen untuk pembuatan TiO_2 terdopan N yang diharapkan aktif pada daerah sinar tampak [11,12].



Gambar 2.8 Ilustrasi Doping Anion ke dalam TiO_2 (X_s : substitutional doping pada kedudukan oksigen, N_i : intertisi doping dari nitrogen) [56].

Menurut Asahi dkk [54] dalam Natawidha [55], ketika orbital p dari N bercampur dengan orbital 2p dari O pada dopan N, tepi pita valensi bergeser ke atas sehingga mempersempit *band gap* TiO₂. Perhitungan DOS (*Density of State*) yang dilakukan Asahi dkk [54] menunjukkan bahwa substitusi dopan N terhadap O paling efektif diantara dopan non logam lainnya karena orbital p menempati tepi atas pita valensi maksimum TiO₂ dan berkontribusi dalam mempersempit band gap tanpa meningkatkan rekombinasi.

Gambar 2.9 dijelaskan oleh Zaleska [47] dalam Rohmah [57], mekanisme penambahan ion logam dan non logam ke dalam TiO₂ yang dapat memperbaiki aktivitas fotokatalitik. Terlihat, setelah foton dengan energi yang sesuai atau melebihi celah energi TiO₂ menghasilkan pasangan elektron-hole di permukaan, elektron dieksitasi ke pita konduksi, sedangkan *hole* terbentuk di pita valensi. Elektron yang tereksitasi dapat bergabung kembali dengan *hole* dengan melepaskan panas, terperangkap dalam kondisi stabil di permukaan atau bereaksi dengan donor elektron dan akseptor elektron teradsorpsi di permukaan semikonduktor atau di sekitar lapisan ganda listrik partikel yang bermuatan.



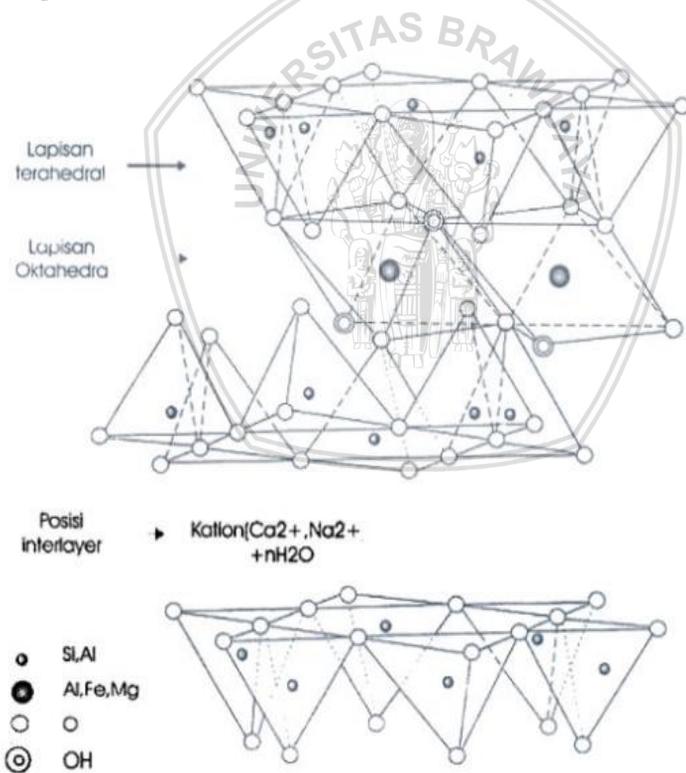
Gambar 2.9 Mekanisme dari fotokatalis TiO₂ ($h\nu_1 = \text{TiO}_2$ murni, $h\nu_2 = \text{TiO}_2$ dengan doping ion logam, $h\nu_3 = \text{TiO}_2$ dengan doping non logam) [47].

Secara umum dapat disimpulkan bahwa substitusi N ke dalam TiO₂ berakibat pada dihasilkannya tingkat energi tak murni di atas pita valensi. Iradiasi oleh cahaya UV, mengeksitasi elektron dalam pita valensi maupun tingkat energi tak murni. Iradiasi oleh

cahaya tampak hanya mengeksitasi elektron di tingkat energi tak murni. Aktivitas fotokatalitik terbentuk pada daerah cahaya tampak akibat adanya situs yang kekurangan oksigen dalam TiO_2 . Doping N ke dalam matriks TiO_2 untuk menciptakan situs yang kekurangan oksigen sangat berguna untuk menghentikan terjadinya reoksidasi [47].

2.5 Bentonit

Penggabungan fotokatalitik dan adsorben dilakukan dengan harapan kontak fotokatalitik dengan polutan menjadi lebih optimal. Selain itu, adsorben yang digunakan tidak perlu digenerasi karena polutan yang menempel pada adsorben akan didegradasi secara insitu oleh fotokatalis sehingga kejenuhan adsorben dapat dihindari [58,59].



Gambar 2.10 Struktur Kristal Montmorrillonit [62].

Bentonit merupakan mineral (*clay*) yang terdiri dari kristal alumino-silikat terhidrasi yang mengandung kation alkali atau alkali tanah dalam kerangka tiga dimensi. Ion-ion logam tersebut dapat diganti oleh kation lain tanpa merusak struktur bentonit dan dapat menyerap air secara reversible. Bentonit memiliki kemampuan mengembang, sifat penukar ion, luas permukaan yang besar dan mudah menyerap air sehingga memungkinkan penggunaannya sebagai adsorben [60]. Selain itu adanya keasaman permukaan bentonit terkait dengan asam Brønsted dan asam Lewis memungkinkan penggunaan bentonit sebagai katalis.

Bentonit yang sebagian besar terdiri dari montmorillonit dengan mineral-mineral minor seperti kwarsa, kalsit, dolomit, feldspars, dan mineral minor lainnya. Montmorillonit merupakan bagian dari kelompok smectit dengan komposisi kimia secara umum adalah $(\text{Mg,Ca})\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Bentonit berbeda dari *clay* lainnya karena hampir seluruhnya (75%) merupakan mineral montmorillonit. Mineral montmorillonit terdiri dari partikel yang sangat kecil sehingga hanya dapat diketahui melalui studi menggunakan XRD (X-Ray Diffraction) [61].

Pembagian bentonit berdasarkan tipenya dapat dibagi menjadi dua yaitu *Wyoming* (Na-bentonit - *swelling bentonite*) dan Mg (Ca-bentonit - *nonswelling bentonite*). Na bentonit memiliki daya mengembang hingga delapan kali apabila dicelupkan ke dalam air dan tetap terdispersi beberapa waktu di dalam air. Dalam keadaan kering berwarna putih atau *cream*, sedangkan pada keadaan basah dan terkena sinar matahari akan berwarna mengkilap. Memiliki perbandingan sodium dan kalsium tinggi, suspensi koloidal mempunyai pH 8,5-9,8, posisi pertukaran diduduki oleh ion-ion sodium (Na^+). Sedangkan untuk Ca bentonit merupakan tipe yang kurang mengembang apabila dicelupkan ke dalam air dan tetap terdispersi di dalam air. Suspensi koloidal memiliki pH 4-7 dan posisi pertukaran ion lebih banyak diduduki oleh ion-ion kalsium dan magnesium [63].

Wibowo [64] telah melakukan impregnasi $\text{TiO}_2\text{-N}$ ke dalam bentonit. Menurut Febriana [65] serta Putri dkk [14] dalam Wibowo [64], pencampuran $\text{TiO}_2\text{-N}$ dengan bentonit akan menghasilkan suspensi berwarna putih dan bau seperti pelarut organik. Proses kalsinasi dilakukan pada temperatur 500°C dengan tujuan $\text{TiO}_2\text{-N}$ terikat lebih kuat pada permukaan bentonit.

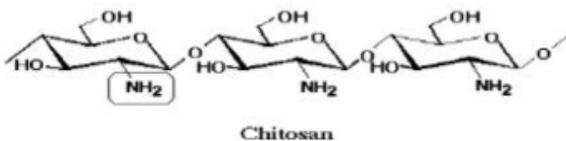
Tabel 2.5 Komposisi Kimia Bentonit [66].

Senyawa	Na-Bentonit (%)	Ca-Bentonit (%)
SiO ₂	61,3 – 61,4	62,12
Al ₂ O ₃	19,8	17,33
Fe ₂ O ₃	3,9	5,30
CaO	0,6	3,68
MgO	1,3	3,30
Na ₂ O	2,2	0,50
K ₂ O	0,4	0,55
H ₂ O	7,2	7,22

2.6 Kitosan

Kitosan adalah salah satu polimer rantai panjang dengan rumus molekul (C₈H₁₁NO₄)_n dihasilkan dari kitin melalui proses deasetilasi sempurna maupun sebagian dengan cara menghilangkan gugus asetil (CH₃-CO) dengan atom hidrogen (H) menjadi gugus amina (NH₂) [67]. Mutu kitosan yang diperdagangkan secara komersial tergantung pada penggunaannya, misalnya pada penanganan limbah diperlukan kitosan dengan kemurnian yang rendah, sedangkan jika untuk obat-obatan diperlukan kitosan dengan kemurnian yang tinggi [68].

Sifat yang penting dari kitosan adalah biokompatibel, biodegradabel, biofungsional, dan tidak toksik. Kitosan tidak larut dalam air namun larut dalam asam, memiliki viskositas cukup tinggi ketika dilarutkan, sebagian besar reaksi karakteristik kitosan merupakan reaksi karakteristik kitin. Adapun berbagai solvent yang digunakan umumnya tidak beracun untuk aplikasi dalam bidang makanan. Solvent yang digunakan untuk melarutkan kitosan adalah asam format/air, asam asetat/air, asam laktat/air dan asam glutamate/air [68].



Gambar 2.11 Struktur Kitosan [70].

Kitosan merupakan adsorben yang mampu membentuk gel. Pembentukan gel kitosan yaitu ketika jaringan tiga dimensi antara

molekul kitosan yang terentang terbentuk, pada seluruh volume gel yang terbentuk dengan menangkap sejumlah air di dalamnya. Jaringan yang terbentuk dan berinteraksi mengikat seluruh gel menentukan kekuatan, stabilitas, dan tekstur gel [69]. Wardhani dkk [12] telah melakukan sintesis fotokatalis *beads* TiO₂-N-Zeolit/Kitosan untuk mendegradasi metilen biru. Konstanta laju reaksi tertinggi yang didapatkan yaitu 0.5198/jam dari 20 mg/L metilen biru.

2.7 Spektrofotometer UV Vis-DR (UV Visible-Diffuse Reflectance)

Penggunaan Spektrofotometer UV Vis-DR adalah untuk menentukan nilai celah energi titanium dioksida hasil sintesis. Alat ini menggunakan prinsip teori Kubelka-Munk. Teori Kubelka-Munk menyebutkan jika suatu lapisan material dengan ketebalan x , diradiasikan dengan sejumlah energi foton, maka material tersebut akan menyerap atau menghamburkan foton. Flux radiasi dapat berada dalam arah positif (I) atau negatif (J). Jika radiasi foton melewati lapisan material dengan tebal dx maka flux radiasi I akan berkurang sebesar $KIdx$ karena adanya absorpsi dan akan bertambah sebesar $SIdx$ karena adanya hamburan. Hal tersebut juga terjadi untuk flux radiasi J [71].

Diffuse Reflectance Spectra (DRS), diturunkan secara empiris dengan Kubelka-Munk Function pada Persamaan (2.9) [42].

$$(F R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = k/s \quad (2.9)$$

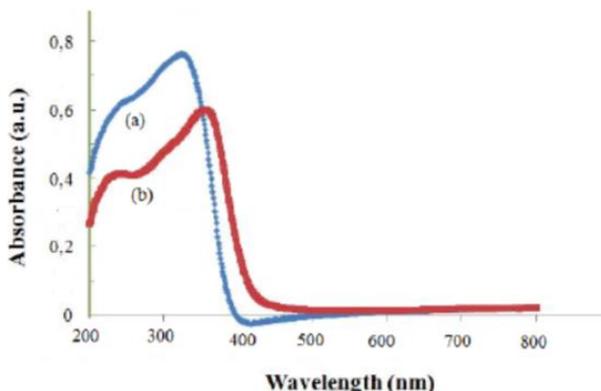
Keterangan:

k = koefisien absorbansi

s = koefisien scattering

R_{∞} = reflektansi relatif terhadap standar terukur.

Penentuan energi celah pita dapat ditentukan melalui hubungan fungsi kubelka-Munk dengan energi. Perhitungan diplotkan antara $y = (K-M.h\nu)^{1/2}$ dengan $X = h\nu$. Energi celah pita ditentukan pada $y = 0$.



- a: Spektra TiO₂ Skyspring Inc (3,2 eV)
- b: Spektra TiO₂-N (2,95 eV)

Gambar 2.12 Ilustrasi Kurva Hubungan Absorbansi (A) dengan Panjang Gelombang (λ) UV Vis-DRS [72].

Spektrum UV-Vis Difusi Reflektansi berupa kurva hubungan antara k/s dengan panjang gelombang (λ) atau absorbansi (A) dengan panjang gelombang (λ) seperti tertera pada Gambar F.10. Hubungan absorbansi (A) dengan reflektansi dinyatakan dalam Persamaan (2.10) dibawah ini:

$$\log \frac{1}{R_{\infty}} = A \tag{2.10}$$

Menurut Abdullah [73] dalam Prambasto [32] perhitungan dilakukan pada setiap sampel dengan menggunakan metode Kubelka Munk dimana energi gap diperoleh dari grafik hubungan antara $h\nu$ (eV) dengan $(F(R_{\infty})h\nu)^{1/2}$. Energi gap semikonduktor adalah besarnya $h\nu$ pada saat $(F(R_{\infty})h\nu)^{1/2} = 0$, yang diperoleh dari persamaan regresi linier kurva tersebut.

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian dilakukan di Laboratorium Kimia Anorganik, Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam (FMIPA), Universitas Brawijaya Malang, pada bulan Februari hingga bulan Juni 2018.

3.2 Alat dan Bahan Penelitian

3.2.1 Alat Penelitian

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini yaitu seperangkat alat gelas kimia dengan ukuran 50 mL, 100 mL, 250 mL, dan 500 mL, pipet tetes, pipet volume 2 mL, pipet volume 10 mL, pipet volume 25 mL, pipet ukur 10 mL, gelas arloji, ayakan 200 mesh, wadah plastik, pengaduk magnet, aluminium *foil*, batang pengaduk, mortar, *pestle*, lampu UV sanyo 352 nm, neraca digital (Mettler PE 300), tanur (*RHF* 1500/Carbolite), oven (*Fischer Scientific Isotemp*), desikator, pompa suntik (BYZ-810T kec. 50 mL/jam), buret 50 mL, sonikator 2210 (47 kHz), kondensor, statif, klem, corong, pH universal, pemanas, Spektrofotometer UV Vis-DR.

3.2.2 Bahan Penelitian

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini yaitu limbah cair tempe, bentonit, TiO_2 p.a (*Merck*), kitosan (*pharmacy grade*), urea p.a, etanol 96%, asam asetat 36%, NaOH, H_2SO_4 98.08% (*Smart Lab*), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (*Merck*), FAS (*Merck*), merkuri (II) sulfat (*Merck*), indikator ferroin (*Merck*), dan akuades.

3.3 Tahapan Penelitian

Tahapan penelitian adalah sebagai berikut.

1. Preparasi limbah cair tempe.
2. Preparasi dan aktivasi bentonit.
3. Impregnasi TiO_2 -N pada bentonit.
4. Sintesis fotokatalis *beads* TiO_2 -N-Bentonit/Kitosan.
5. Karakterisasi fotokatalis *beads* TiO_2 -N-Bentonit/Kitosan menggunakan Spektrofotometer UV Vis-DR.

6. Uji Fotodegradasi pada limbah cair tempe.
 - 6.1 Pengaruh konsentrasi $\text{TiO}_2\text{-N}$ optimum dalam pengemban pada degradasi limbah cair tempe.
 - 6.2 Pengaruh pH limbah cair tempe pada degradasi limbah cair tempe.
 - 6.3 Pengaruh lama penyinaran pada degradasi limbah cair tempe.
7. Analisa kadar COD limbah sebelum dan sesudah penyinaran.
8. Analisis Data.

3.4 Prosedur Penelitian

3.4.1 Preparasi Limbah Cair Tempe dan Penentuan Kadar COD Limbah Sebelum Penyinaran

Limbah cair tempe yang digunakan sebagai sampel yaitu limbah cair yang diambil sebelum dibuang ke perairan dan merupakan hasil dari rebusan kedelai. Limbah yang didapatkan berwarna kuning keruh, dengan pH cenderung asam. Limbah terlebih dahulu disaring dengan menggunakan kertas saring untuk memisahkan filtrat dan endapan. Filtrat yang diperoleh biasanya berwarna kuning bening. Uji COD awal limbah dilakukan tanpa membasakan limbah dengan NaOH sesuai pada 3.4.7 [74].

3.4.2 Preparasi dan Aktivasi Bentonit

Na-Bentonit dihaluskan dengan mortar dan diayak dengan ayakan 200 mesh. Na-Bentonit lolos ayakan diambil 50 g, dilarutkan dalam 500 mL H_2SO_4 1.2 M dan diaduk menggunakan pengaduk magnet selama 3 jam dengan kecepatan 8-9 rpm. Kemudian larutan disaring dan endapan yang didapatkan dicuci hingga memiliki pH yang sama dengan akuades. Sampel yang berupa endapan, dipanaskan pada suhu 100°C selama 24 jam dan didinginkan di dalam desikator. Bentonit teraktivasi kemudian dikalsinasi pada suhu 500°C dengan menggunakan tanur selama 5 jam [74].

3.4.3 Impregnasi $\text{TiO}_2\text{-N}$ pada Bentonit

$\text{TiO}_2\text{-N}$ dibuat dengan perbandingan mol TiO_2 dan N (20:3) yaitu mencampurkan 2,4 g TiO_2 , 0,27 g urea, dan 5 mL akuademineralisasi ke dalam erlenmeyer, kemudian dilakukan sonikasi selama 30 menit dan dipanaskan diatas pemanas hingga

akuademineralisasi menguap. Suspensi yang terbentuk dipindahkan ke dalam oven pada suhu 110°C dan dikalsinasi pada temperatur 300°C selama 2 jam [74].

TiO₂-N diimpregnasi pada bentonit dilakukan dengan mencampurkan 3 g bentonit dan TiO₂-N dengan variasi massa 0,3; 0,4; 0,5; dan 0,6 g ke dalam gelas kimia 50 mL. Kemudian ditambahkan dengan 10 mL etanol 96%, diaduk dengan menggunakan pengaduk magnet selama 5 jam. Campuran dipanaskan selama 6 jam (hingga kering) pada suhu 80°C dan dikalsinasi selama 5 jam pada suhu 500°C. TiO₂-N-Bentonit didapatkan dengan variasi massa 0,3; 0,4; 0,5; dan 0,6 g/g bentonit [74].

3.4.4 Sintesis Fotokatalis *Beads* TiO₂-N-Bentonit/Kitosan

Kitosan dilarutkan sebanyak 0,25 g ke dalam 9 mL asam asetat 1% dalam gelas kimia 50 mL. Suspensi diaduk menggunakan pengaduk magnet selama 30 menit, kemudian ditambahkan dengan masing-masing 2,5 g TiO₂-N-Bentonit untuk setiap variasi 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 b/b yang telah dibuat dan dilakukan pengadukan kembali selama 30 menit. *Beads* dibuat dengan menggunakan pompa suntik yang ditetaskan ke dalam gelas kimia dengan kecepatan 50 mL/jam yang berisi NaOH 0,4 M. *Beads* yang terbentuk, dicuci dengan akuades hingga memiliki pH yang sama dengan akuades. Terakhir dilakukan pengeringan *beads* di dalam oven [74].

3.4.5 Karakterisasi *Beads* TiO₂-N-Bentonit/Kitosan dengan Spektrofotometer UV-Diffuse Reflectance (DRS)

Beads TiO₂-N-Bentonit/Kitosan ditimbang sebanyak 0,3-0,5 g lalu dikarakterisasi di Laboratorium Kimia, Universitas Indonesia. Data yang didapat kemudian diolah dan dibandingkan dengan literatur.

1.4.6 Uji Fotodegradasi pada Limbah Cair Tempe

3.4.6.1 Uji Pengaruh Konsentrasi TiO₂-N yang terimpregnasi pada Bentonit

Sebanyak 150 mg fotokatalis *beads* TiO₂-N-Bentonit/Kitosan dari masing-masing rasio b/b, dimasukkan ke dalam gelas kaca (sebanyak 4 gelas kaca) yang berisi 25 mL limbah cair tempe yang sudah dipreparasi. Kemudian, limbah disinari

dengan penyinaran UV selama 5 jam. Diukur nilai CODnya seperti pada prosedur 3.4.7 [74].

3.4.6.2 Uji Pengaruh pH Limbah

Empat buah gelas kaca disiapkan masing-masing diisi dengan limbah cair industri tempe yang telah diatur pH nya menjadi 6; 8; 10; 12, kemudian ditambahkan *beads* TiO₂-N-Bentonit/Kitosan sebanyak 0,15 g menggunakan konsentrasi optimum yang telah didapatkan kedalam masing-masing gelas kimia. Penggunaan konsentrasi fotokatalis TiO₂-N dari hasil pengukuran yang optimum pada 3.4.5.1. Dilakukan penyinaran menggunakan sinar UV selama 5 jam. Pengukuran nilai COD dilakukan sesuai dengan 3.4.7 [74].

3.4.6.3 Uji Pengaruh Lama Penyinaran

Empat buah gelas kaca disiapkan, masing-masing diisi dengan 25 mL limbah cair industri tempe yang sudah di preparasi. Ke dalam gelas kimia tersebut ditambahkan 0,15 g *beads* TiO₂-N-Bentonit/Kitosan, lalu dilakukan penyinaran menggunakan sinar ultraviolet dengan variasi waktu 1, 3, 5, 7 jam menggunakan konsentrasi (3.4.6.1) dan pH optimum (3.4.6.2) yang telah didapatkan. Pengukuran nilai COD dilakukan sesuai dengan 3.4.7 [74].

3.4.7 Analisis Kadar COD Limbah

Limbah cair industri tempe (yang sudah disinari dengan sinar UV) dengan pengenceran 2 mL dalam 250 mL dimasukkan ke dalam erlenmeyer dan ditambahkan HgSO₄ 0.5 g dan 5 mL H₂SO₄ pekat. Setelah dingin, larutan ditambahkan dengan K₂Cr₂O₇ 25 mL dan dimasukkan batu didih. Erlenmeyer yang sudah berisi campuran kemudian dirangkai dengan refluks terbuka dan kondensor yang dialiri air. Ke dalam erlenmeyer, H₂SO₄ pekat ditambahkan sebanyak 3,5 mL melalui lubang kondensor. Larutan tersebut direfluks selama 1 jam dengan temperatur 265°C. Larutan hasil refluks ditunggu hingga dingin dan ditambahkan dengan 5 tetes indikator Ferroin [74]. Ditritasi larutan menggunakan FAS dan dicatat volume titrasinya. Perhitungan COD menggunakan rumus pada Persamaan (3.1) [30].

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

Keterangan:

b = Volume FAS yang dibutuhkan untuk titrasi blanko (mL)

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

N = Normalitas FAS yang digunakan (N)

S = Volume sampel yang digunakan (mL)

8000 = mili ekivalen oksigen.

3.4.8 Analisis Data

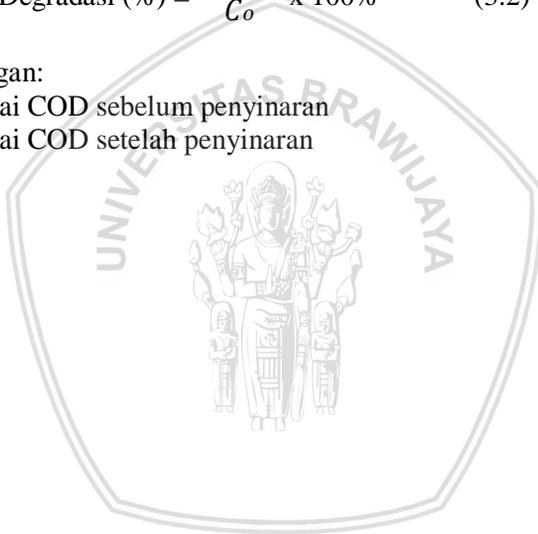
Analisis data digunakan untuk mengetahui presentasi Degradasi Limbah adalah pada Persamaan (3.2).

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

Keterangan:

C_0 = Nilai COD sebelum penyinaran

C_1 = Nilai COD setelah penyinaran



BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Preparasi Limbah Cair Tempe

Limbah cair industri tempe yang digunakan merupakan air rebusan kedelai yang diambil sebelum dibuang ke perairan. Limbah rebusan yang digunakan memiliki bau yang lebih menyengat dibandingkan dengan limbah dari kegiatan produksi tempe yang lain. Nilai COD limbah awal yang diukur selalu menggunakan limbah baru karena dapat mengganggu hasil pengukuran akibat fermentasi limbah organik yang semakin lama apabila menggunakan limbah yang tidak baru. Limbah rebusan yang diambil (daerah Sanan, Malang) memiliki ciri-ciri berwarna kuning pekat, bersuhu 40-60°C (diukur menggunakan termometer), memiliki pH 4-5 yang diukur menggunakan pH universal. Sebelum digunakan limbah disaring terlebih dahulu menggunakan kertas saring untuk memisahkan filtrat dan pengotor. Filtrat yang diperoleh masih memiliki warna yang sama dengan limbah awal yaitu kuning (Lampiran D.1). Selanjutnya filtrat akan digunakan untuk pengukuran nilai COD awal.

4.2 Preparasi Bentonit

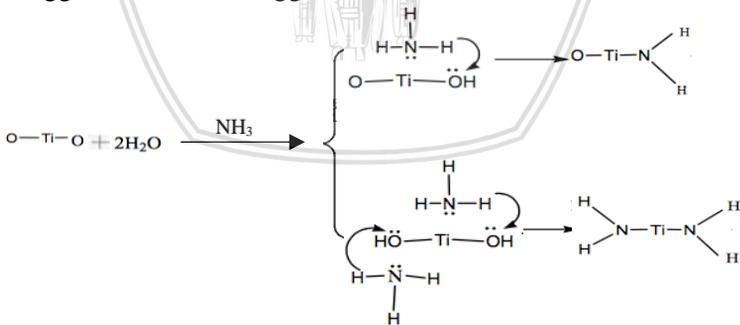
Sebelum dilakukan aktivasi, Na-bentonit terlebih dahulu dihaluskan dengan mortar porselin dan diayak dengan menggunakan ayakan 200 mesh hingga diperoleh Na-bentonit dengan ukuran partikel sama yaitu ≥ 200 mesh. Na-bentonit lolos ayakan sebanyak 50 g diaktivasi dengan 500 mL H_2SO_4 1,2 M dalam gelas kimia 500 mL, diaduk dengan pengaduk magnet selama 3 jam untuk mempercepat proses pelarutan pengotor dan membuka pori-pori bentonit. Aktivasi bentonit dilakukan dengan prinsip pertukaran ion dengan tujuan untuk menghilangkan mineral dan pengotor, meningkatkan daya adsorpsi, dan menyusun letak atom yang dipertukarkan dengan molekul air yang terjebak di dalam pori-pori bentonit. Penggunaan 1,2 M H_2SO_4 untuk mengaktivasi bentonit karena H^+ dari H_2SO_4 akan menggantikan kation-kation Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Kumar, dkk [75].

Na-bentonit hasil aktivasi dicuci dengan akuades hingga memiliki pH yang sama dengan akuades (pH netral). Pencucian bentonit bertujuan untuk menghilangkan ion SO_4^{2-} yang tersisa dalam bentonit. Na-bentonit hasil aktivasi dikeringkan dengan

pemanas pada temperatur 110°C, dikalsinasi menggunakan tanur pada suhu 500°C untuk memperluas pori-pori bentonit, dan didinginkan pada desikator untuk menghilangkan kandungan air dan sisa uap air dalam material bentonit. Menurut Filyati dan Rusmini [76], bentonit yang sudah diaktivasi dengan asam mengalami peningkatan luas pori karena adanya interaksi bentonit dengan asam dapat melepas ion Al, Fe, Mg, dan pengotor-pengotor dari kisi struktur.

4.3 Sintesis TiO₂-N-Bentonit/Kitosan

TiO₂-N-Bentonit/Kitosan dibuat dengan mencampurkan TiO₂ 2,7 g, urea 0,24 g sebagai sumber N, dan akuademineralisasi 5 mL dengan metode sonikasi untuk mempercepat proses pelarutan. Campuran TiO₂-N dikalsinasi menggunakan tanur dengan suhu 300°C selama 2 jam agar ikatan TiO₂ dengan N semakin kuat [14]. TiO₂-N dibuat dengan tujuan untuk mengetahui penurunan nilai *band gap* dari TiO₂ murni fase anatase. Hu, dkk [78] menyebutkan bahwa penambahan atom N tidak merubah struktur kristal dari TiO₂. Atom O dapat digantikan dengan atom N pada TiO₂ dengan cara substitusi. Atom S juga bisa digunakan sebagai dopan. Namun menurut Senthilnathan dan Philip [79], atom N lebih mudah menggantikan O daripada atom S yang memiliki jari-jari lebih besar sehingga sulit untuk menggantikan.



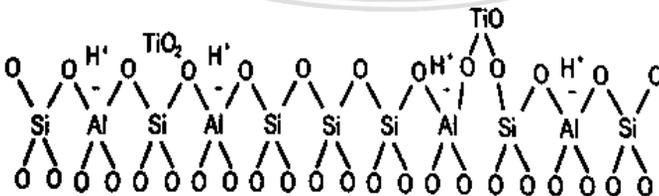
Gambar 4.1 Ilustrasi kemungkinan Mekanisme Pembentukan TiO₂ terdoping N [100].

Cheng dkk [100] merumuskan kemungkinan mekanisme dari pembentukan TiO₂ terdoping N pada Gambar 4.1. Penggunaan XRD dan XPS dilakukan untuk membuktikan adanya struktur N-Ti-O dan

N-Ti-N. Hasil yang didapatkan yaitu kristal TiO_2 anatase yang terdoping N secara substitusi, membentuk N-Ti-O dan Ti-N. Namun adanya NH_3 (berasal dari urea yang digunakan) dapat menghambat aglomerasi (penyatuan N dengan TiO_2) terjadi. NH_3 dapat dihilangkan dengan memanaskan campuran TiO_2 dan N pada temperatur diatas 300°C .

Pengembangan fotokatalis pada bentonit mampu memperbaiki kontak fotokatalis dengan polutan menjadi lebih optimal [58,59]. TiO_2 -N dengan masing-masing variasi 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 g ditambahkan ke dalam 1 g bentonit dan 10 mL etanol 96 % ditambahkan untuk mempermudah proses impregnasi karena adanya *swelling* pada daerah interlayer dalam pelarut. Menurut Eddy dkk [69], etanol juga berfungsi untuk menyerap pengotor-pengotor polar. Kemudian campuran TiO_2 -N-bentonit diaduk dengan pengaduk magnet dengan kecepatan 7-9 rpm selama 5 jam, dikeringkan dalam oven pada suhu 100°C , dipanaskan dalam oven, dan dikalsinasi dengan tanur selama 5 jam pada suhu 500°C untuk menghilangkan pengotor organik. Pada katalis TiO_2 fase anatase terbaik didapatkan pada suhu kalsinasi 500°C [80]. Selain itu kalsinasi dilakukan agar TiO_2 -N terikat kuat dalam bentonit dengan menggabungkan partikel-partikel fotokatalis.

Impregnasi terjadi melalui proses penyisipan TiO_2 -N ke daerah antar lapis (interlayer) pada bentonit [81]. Impregnasi TiO_2 pada bentonit teraktivasi dilakukan untuk memperoleh fotokatalis dengan kemampuan ganda yaitu adsorpsi dan katalisis [82]. Gambar 4.2 merupakan struktur kimia dari TiO_2 -zeolit. Zeolit dan bentonit memiliki rangka ikatan yang sama.

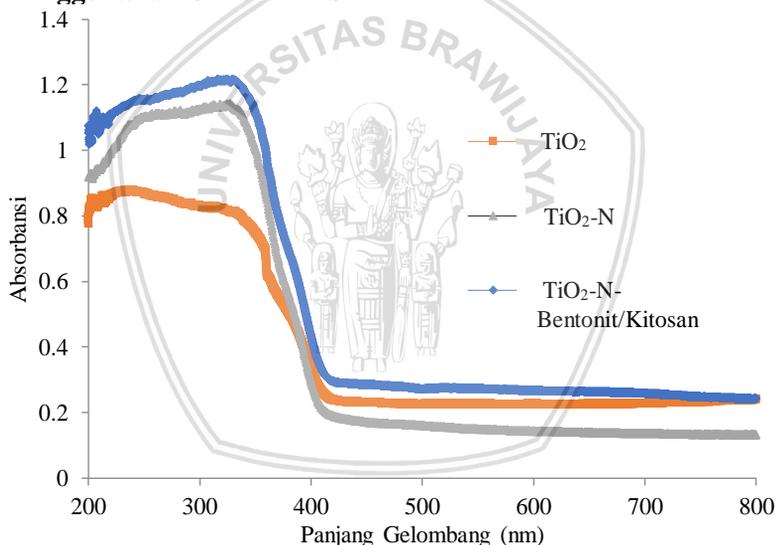


Gambar 4.2 Struktur Kimia TiO_2 -Zeolit [95].

TiO_2 -N-Bentonit padatan (bubuk) kemudian dibuat menjadi fotokatalis *beads* menggunakan kitosan. Kitosan diambil sebanyak 0,25 g, ditambahkan asam asetat 1% 0,9 mL, dan diaduk dengan

pengaduk magnet selama 30 menit, lalu ditambahkan 2,5 g $\text{TiO}_2\text{-N-Bentonit}$. Asam asetat berfungsi sebagai pelarut kitosan karena kitosan larut dalam asam dan mampu membentuk gel. Setelah $\text{TiO}_2\text{-N-Bentonit/Kitosan}$ didapatkan, suspensi dimasukkan ke dalam pompa suntik yang ditetaskan ke dalam NaOH 0,4 M dengan kecepatan 50 mL/jam. Kitosan merupakan adsorben yang mampu membentuk gel. Pembentukan gel kitosan yaitu ketika jaringan tiga dimensi antara molekul kitosan yang terentang terbentuk, pada seluruh volume gel yang terbentuk dengan menangkap sejumlah air di dalamnya. Jaringan yang terbentuk dan berinteraksi mengikat seluruh gel menentukan kekuatan, stabilitas, dan tekstur gel [66].

4.4 Karakterisasi Fotokatalis *Beads* $\text{TiO}_2\text{-N-Bentonit/Kitosan}$ menggunakan UV Vis-DRS.



Gambar 4.3 Grafik Hasil Karakterisasi TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-N}$, $\text{TiO}_2\text{-N-Bentonit/Kitosan}$ menggunakan Spektrofotometer UV Vis-DR.

Karakterisasi fotokatalis menggunakan DRS bertujuan untuk mengetahui energi celah pita. Energi celah pita adalah energi minimum yang dibutuhkan untuk mengeksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi. Sebagian besar pasangan elektron-hole

akan bertahan pada permukaan semikonduktor, sehingga *hole* dapat bekerja dengan menginisiasi reaksi oksidasi dan elektron menginisiasi reaksi senyawa reduksi senyawa kimia yang ada disekitar permukaan TiO_2 [101].

Fotokatalis *beads* TiO_2 -N-Bentonit/Kitosan, TiO_2 -N hasil sintesis, dan TiO_2 murni diambil sebanyak 0,5 g dan dihaluskan. Sampel diuji menggunakan Spektrofotometer UV Vis-DR. Nilai energi celah pita yang didapatkan beturut-turut untuk TiO_2 , TiO_2 -N, dan TiO_2 -N-Bentonit/Kitosan tertera pada Tabel 4.1. Penurunan energi celah pita yang didapatkan sesuai dengan penelitian [14], doping N menyebabkan terjadinya penurunan energi celah pita sebesar 0,04 eV.

Tabel 4.1 Hasil Karakterisasi TiO_2 , TiO_2 -N, TiO_2 -N-Bentonit/Kitosan menggunakan Spektrofotometer UV Vis-DR.

	Energi Celah Pita (eV)
TiO_2	3,12
TiO_2 -N	3,02
TiO_2 -N-Bentonit/Kitosan	2,90

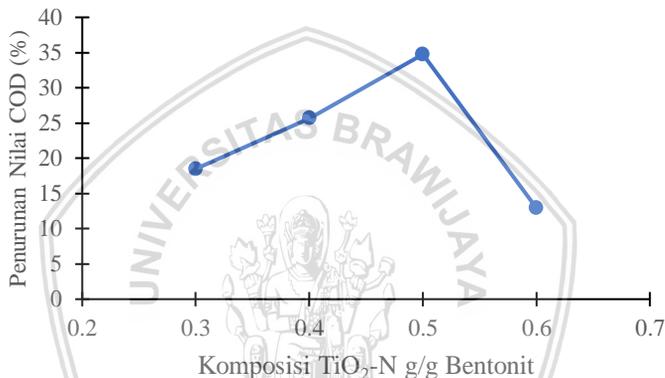
4.5 Uji Aktivitas Fotokatalis *Beads* TiO_2 -N-Bentonit/Kitosan

4.5.1 Pengaruh Konsentrasi TiO_2 -N yang Teremban dalam Bentonit pada *Beads* TiO_2 -N-Bentonit/Kitosan.

Pengujian pengaruh komposisi TiO_2 -N yang teremban dalam bentonit dilakukan untuk mengetahui komposisi optimum fotokatalis pada degradasi limbah cair industri tempe yang sudah dipreparasi sebanyak 25 mL. Empat buah gelas kaca disiapkan yang masing-masing diisi dengan 25 mL limbah cair tempe yang sudah di preparasi (sesuai dengan prosedur 3.4.1) dan 150 mg fotokatalis *beads* TiO_2 -N-Bentonit/Kitosan. Kemudian keempat gelas kaca (yang telah berisi limbah cair tempe dan fotokatalis *beads*) disinari dengan sinar ultraviolet selama 5 jam. Pengukuran nilai COD dilakukan sesuai dengan prosedur 3.4.6.

Hasil penentuan konsentrasi optimum TiO_2 -N pada bentonit untuk fotodegradasi limbah cair industri tempe ditunjukkan pada Gambar 4.4. Komposisi TiO_2 -N optimum yang diperoleh yaitu 0,5 g/g bentonit dengan penurunan persen degradasi sebesar 34,74%.

Persen degradasi yang mengalami peningkatan berturut-turut dari komposisi $\text{TiO}_2\text{-N}$ 0,3 ke 0,5 g/g bentonit yaitu 18,46; 25,64; dan 34,74% karena sisi aktif dari fotokatalis mengalami peningkatan sehingga menghasilkan OH radikal ($\bullet\text{OH}$) semakin banyak yang mampu untuk mendegradasi limbah senyawa organik [8]. Komposisi $\text{TiO}_2\text{-N}$ optimum yang teremban pada bentonit (0,5 g/g) memiliki aktivitas fotokatalitik dan adsorpsi yang seimbang. Menurut Fujishima [84] fotokatalis berperan untuk meningkatkan produksi $\bullet\text{OH}$ pada daerah pita valensi TiO_2 , sehingga semakin banyak $\bullet\text{OH}$ yang terbentuk, maka proses degradasi juga akan berjalan lebih maksimal.



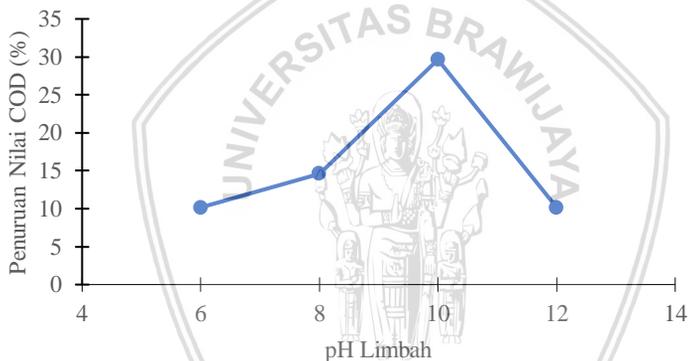
Gambar 4.4 Grafik Hubungan Komposisi $\text{TiO}_2\text{-N}$ pada Bentonit dalam Penurunan Nilai COD Limbah Cair Industri Tempe.

Pada konsentrasi 0,6 g/g dimungkinkan terjadi sintering (penggumpalan TiO_2) sehingga menurunkan sisi aktif dari fotokatalis [85]. Sisi aktif dari fotokatalis yang mengalami penurunan menurut Eddy dkk [69] akan menyebabkan menurunnya $\bullet\text{OH}$ yang dihasilkan sehingga degradasi menjadi kurang maksimal. Dalam Rayendra dkk [86] yang melakukan penelitian pada komposisi TiO_2 yang teremban dalam bentonit ($\text{TiO}_2\text{-bentonit}$) dengan variasi 0,2; 0,4; 0,6 0,8; dan 1,2 g/g, presentase degradasi mengalami penurunan pada konsentrasi diatas 0,4 g/g. Sintering yang dapat menyebabkan persen degradasi mengalami penurunan merupakan penggabungan partikel pada temperatur tinggi sehingga dapat menyebabkan terjadinya penurunan permukaan efektif logam.

Sintering atau penggumpalan dapat disebabkan oleh banyaknya kadar logam yang diimpregnasi ke dalam pengemban [87].

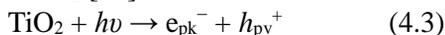
4.5.2 Pengaruh pH Limbah terhadap Aktivitas Degradasi Fotokatalis *Beads* TiO₂-N-Bentonit/Kitosan

Pengujian pengaruh pH limbah terhadap aktivitas fotokatalis *beads* TiO₂-N-bentonit/kitosan dilakukan untuk mengetahui pH optimum limbah dengan menyiapkan 4 buah gelas kaca yang masing-masing diisi dengan 25 mL limbah cair tempe yang sudah di preparasi (sesuai dengan prosedur 3.4.1 dan diatur pHnya menjadi 6, 8, 10, 12) dan 150 mg fotokatalis *beads* TiO₂-N-Bentonit/Kitosan. Kemudian keempat gelas kaca (yang telah berisi limbah cair tempe dan fotokatalis *beads*) disinari dengan sinar ultraviolet selama 5 jam. Pengukuran nilai COD dilakukan sesuai dengan prosedur 3.4.6.



Gambar 4.5 Grafik Hubungan pH Limbah terhadap Kemampuan *Beads* TiO₂-N-Bentonit/Kitosan dalam Penurunan Nilai COD Limbah Cair Industri Tempe.

Hasil penurunan nilai COD optimum berdasarkan Gambar 4.5 yaitu pada pH 10 sebesar 29,65%. Kenaikan persen degradasi dari pH 6, 8, ke 10 menunjukkan adanya peningkatan jumlah OH⁻ pada limbah. Pada keadaan basa yang banyak mengandung ion OH⁻, OH⁻ akan bereaksi dengan *hole* membentuk •OH yang dapat mengoksidasi senyawa organik yang terkandung dalam limbah sebagaimana pada Persamaan (4.3) hingga (4.5) dan akan menghasilkan gas CO₂ [88].





Selain itu menurut Malini dan Marhaeni [89], terjadinya oksidasi OH^- yang lebih banyak pada permukaan semikonduktor TiO_2 menyebabkan $\bullet\text{OH}$ lebih mudah untuk dihasilkan. Menurut Riyani dkk [90] yang meneliti pengaruh pH medium terhadap kemampuan $\text{TiO}_2\text{-Mn}$ mendegradasi limbah cair tapioka, semakin tinggi pH suatu larutan, maka semakin mudah TiO_2 melepas elektron (berdasarkan Gambar 2.7) dan membentuk *hole* yang berperan dalam proses fotodegradasi.

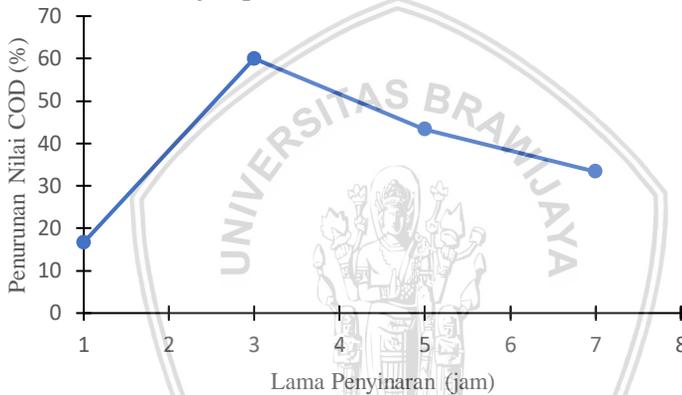
Kandungan terbesar dari limbah cair industri tempe (air rebusan kedelai) adalah air (70-90%). Berikutnya merupakan protein (5,29%) [91,92]. Protein merupakan molekul yang mempunyai gugus amino ($-\text{NH}_2$) dan gugus karboksilat ($-\text{COOH}$) pada ujung-ujung rantai, menyebabkan protein mempunyai banyak muatan (polielektrolit) dan bersifat amfoter (dapat beraksi dengan asam dan basa). Pada pH rendah (larutan asam) gugus amino pada protein akan bereaksi dengan ion H^+ , menyebabkan protein bermuatan positif. Sedangkan pada pH tinggi (larutan basa) gugus amino pada protein akan bereaksi dengan ion OH^- yang menyebabkan protein bermuatan negatif [93]. Asam amino yang diduga terkandung dalam limbah cair tempe merupakan sistin dan metionin yang memiliki pH isoelektrik sebesar 5,14. Pada pH diatas 10 sistin dan metionin akan berada pada keadaan sangat basa (anionik) [83]. Selain itu, Fotokatalis TiO_2 memiliki nilai pH_{zpc} sebesar 6,25. Berdasarkan nilai pH_{zpc} dapat diketahui bahwa TiO_2 akan bermuatan negatif pada pH medium lebih dari 6,25 dan sebaliknya berdasarkan persamaan (4.7) dan (4.8) berikut [94].



Berdasarkan Gambar 2.7 persentase TiO_2 menjadi TiO^- mencapai 60%. Berdasarkan Tabel 2.1 asam amino yang terkandung dalam setiap gram kedelai yaitu metionin dan sistin (mengandung Sulfur) berurutan-turut sebanyak 80 mg dan 110 mg. Metionin dan sistin akan bersifat sangat anionik pada pH diatas 10 [83]. Spesi TiO^- yang sangat kuat dan limbah yang bersifat sangat anionik menyebabkan terjadinya gaya tolak menolak sehingga persen degradasi limbah pada pH 12 mengalami penurunan. OH^- berlebih menyebabkan spesi TiO^- mencapai titik jenuh untuk mengoksidasi OH^- menjadi $\bullet\text{OH}$.

4.5.3 Pengaruh Lama Penyinaran

Pengujian pengaruh lama penyinaran terhadap aktivitas fotokatalis *beads* $\text{TiO}_2\text{-N-bentonit/kitosan}$ dilakukan untuk mengetahui waktu optimum yang digunakan fotokatalis *beads* mendegradasi limbah. Pengujian dilakukan dengan menyiapkan 4 buah gelas kaca yang masing-masing diisi dengan 25 mL limbah cair tempe yang sudah di preparasi (sesuai dengan prosedur 3.4.1 dan diatur pHnya menjadi 10, pH optimum) dan 150 mg fotokatalis *beads* $\text{TiO}_2\text{-N-Bentonit/Kitosan}$. Kemudian keempat gelas kaca (yang telah berisi limbah cair tempe dan fotokatalis *beads*) disinari dengan sinar ultraviolet selama 1, 3, 5, 7 jam. Pengukuran nilai COD dilakukan sesuai dengan prosedur 3.4.6.



Gambar 4.6 Grafik Hubungan Lama Penyinaran terhadap Kemampuan *Beads* $\text{TiO}_2\text{-N-Bentonit/Kitosan}$ dalam Penurunan Nilai COD Limbah Cair Industri Tempe.

Berdasarkan Gambar 4.6 hasil lama penyinaran optimum yang didapatkan dari variasi lama penyinaran yang dilakukan selama 1, 3, 5, 7 jam yaitu pada penyinaran 3 jam sebesar 60,00%. Peningkatan waktu yang sebanding dengan energi foton yang terserap oleh fotokatalis. Semakin lama penyinaran yang dilakukan maka semakin baik hasil yang didapatkan karena akan semakin banyak radikal hidroksil yang dihasilkan untuk mendegradasi limbah senyawa organik [102].

Penurunan persen degradasi terjadi pada lama penyinaran 5 dan 7 jam akibat jenuhnya sisi aktif pada fotokatalis sehingga

keseimbangan antara adsorpsi dan desorpsi limbah cair tempe pada *beads* TiO₂-N-bentonit/kitosan terjadi. Pada keadaan ini proses fotodegradasi tidak dapat berlangsung kembali [96]. Menurut Dony dkk [97] dan Tang dkk [98] dalam Lestari dkk [99], persen degradasi metilen biru akan meningkat seiring dengan meningkatnya lama penyinaran sinar matahari pada proses fotodegradasi menggunakan katalis TiO₂-N. Semakin lama waktu penyinaran maka proses adsorpsi dan desorpsi akan berjalan kontinyu hingga mencapai kondisi optimum dimana adsorpsi dan desorpsi terjadi kesetimbangan sehingga degradasi cenderung stabil.



BAB V PENUTUP

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, kesimpulan yang diambil yaitu:

1. Energi celah pita untuk TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-N}$, dan $\text{TiO}_2\text{-N-Bentonit/Kitosan}$ didapatkan berturut-turut yaitu 3,12, 3,02, dan 2,90 eV.
2. Konsentrasi optimum $\text{TiO}_2\text{-N}$ yang teremban dalam bentonit untuk mendegradasi limbah cair industri tempe adalah 0,5 g/g.
3. pH limbah optimum yang digunakan untuk mendegradasi limbah cair industri tempe adalah 10 serta lama penyinaran yang digunakan untuk mendegradasi limbah cair industri tempe adalah 3 jam dengan persen degradasi maksimum sebesar 60%.

5.2 Saran

Diharapkan pada penelitian selanjutnya dilakukan:

1. Mengkaji penggunaan fotokatalis *beads* $\text{TiO}_2\text{-N-Bentonit/Kitosan}$ dibawah sinar matahari.
2. Mengkaji penggunaan kembali *beads (reusable beads)*.
3. Mengkaji penggunaan fotokatalis $\text{TiO}_2\text{-N-Bentonit/Kitosan}$ dalam mendegradasi limbah yang berbeda.
4. Mengkaji aktivitas fotokatalis TiO_2 dengan menggunakan doping senyawa yang berbeda.