

**PENYISIHAN Cr(VI) DALAM PERAIRAN MELALUI PROSES
FOTOKATALITIK REDUKSI MENGGUNAKAN ASAM OKSALAT DARI
TONGKOL JAGUNG (*Zea Mays L*)**

TESIS



**OLEH
ANA NURJANAH
176090200011009**

**PROGRAM STUDI KIMIA
MINAT KIMIA LINGKUNGAN**

**PROGRAM PASCA SARJANA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2019**

**PENYISIHAN Cr(VI) DALAM PERAIRAN MELALUI PROSES
FOTOKATALITIK REDUKSI MENGGUNAKAN ASAM OKSALAT DARI
TONGKOL JAGUNG (*Zea Mays L*)**

TESIS

**Untuk menempuh persyaratan
Memperoleh gelar magister sains dalam bidang kimia**



**OLEH
ANA NURJANAH
176090200011009**

**PROGRAM STUDI KIMIA
MINAT KIMIA LINGKUNGAN**

**PROGRAM PASCA SARJANA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2019**

LEMBARAN PENGESAHAN TESIS**“Penyisihan Cr(VI) Dalam Perairan Melalui Proses Fotokatalitik Reduksi
Menggunakan Asam Oksalat Dari Tongkol Jagung (*Zea Mays L*)”**

Oleh:

Ana Nurjanah

176090200011009

Telah dipertahankan di depan Majelis Penguji pada tanggal 19 Desember 2019 dan dinyatakan memenuhi syarat untuk memperoleh gelar Magister Sains dalam bidang Kimia.

KOMISI PEMBIMBING

Ketua

Anggota

Dr.Ir. Adam Wiryawan, MS
NIP. 195806211984031004

Barlah Rumhayati., S.Si., M.Si.,Ph.D
NIP. 197404292000032001

Mengetahui,

Program Pascasarjana Fakultas MIPA

Ketua Program Studi S2 Kimia

Dr.Arie Srihardyastutie, S.Si., M.Kes
NIP. 197203262002122001

**“Penyisihan Cr(VI) Dalam Perairan Melalui Proses Fotokatalitik Reduksi
Menggunakan Asam Oksalat Dari Tongkol Jagung (*Zea Mays L*)”**

Nama Mahasiswa : Ana Nurjanah

NIM : 176090200011009

Program Studi : Kimia

Minat : Lingkungan

KOMISI PEMBIMBING

Ketua : Dr. Ir. Adam Wiryawan, MS

Anggota : Barlah Rumhayati., S.Si., M.Si., Ph.D

TIM DOSEN PENGUJI

Dosen Penguji 1 : Dr. Dra. Tutik Setianingsih, M.Si

Dosen Penguji 2 : Dra. Hermin Sulistyarti, Ph.D

Tanggal Ujian : 19 Desember 2019

PERNYATAAN ORISINALITAS TESIS

Saya menyatakan dengan sebenar-benarnya bahwa sepanjang pengetahuan saya di dalam Naskah Tesis ini tidak terdapat karya ilmiah yang pernah diajukan oleh orang lain untuk memperoleh gelar akademik di suatu Perguruan Tinggi dan tidak terdapat karya atau pendapat yang pernah ditulis atau diterbitkan oleh orang lain, kecuali yang secara tertulis dikutip dalam naskah ini dan disebutkan dalam sumber kutipan dan daftar pustaka.

Apabila pernyataan di dalam Naskah Tesis ini dapat dibuktikan terdapat unsur-unsur plagiasi, saya bersedia Tesis ini digugurkan dan gelar akademik saya telah saya peroleh (MAGISTER) dibatalkan, serta diproses sesuai dengan peraturan perundang-undangan yang berlaku (UU.No 20 Tahun 2003, Pasal 25 ayat 2 dan Pasal 70).

Malang, 19 Desember 2019

Mahasiswa,

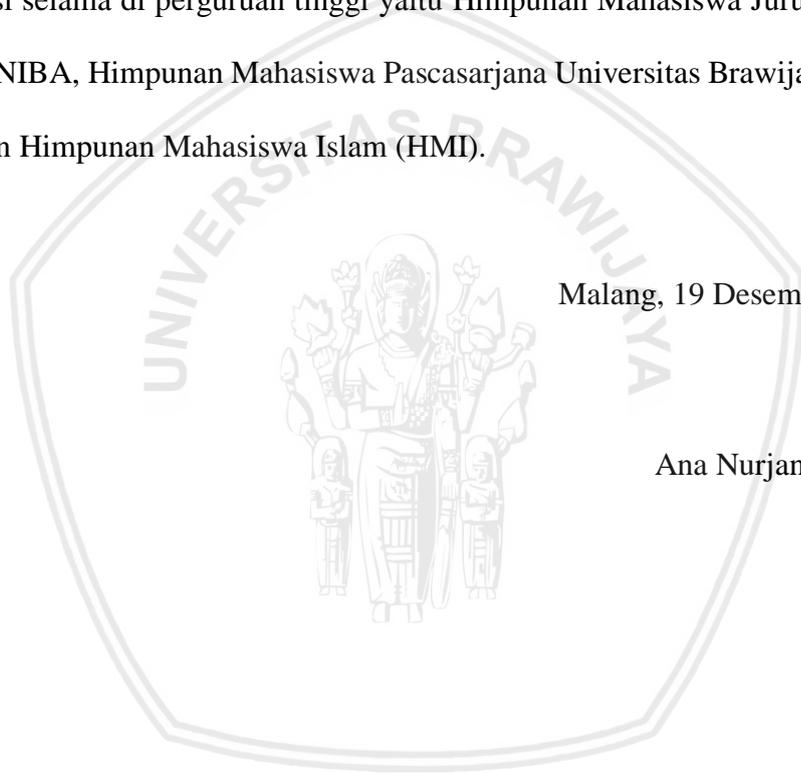
Ana Nurjanah
17609020011009

RIWAYAT HIDUP

Anna Nurjanah, Lahir di Banyuwangi, tanggal 03 April 1995. Jenjang pendidikan diawali di SDN 5 Sarimulyo, MTsN 1 Cluring, MAN 2 Banyuwangi,. Pendidikan Sarjana S1 ditempuh di Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas PGRI Banyuwangi, dan lulus pada tahun 2017. Pengalaman organisasi selama di perguruan tinggi yaitu Himpunan Mahasiswa Jurusan (HMJ) Kimia UNIBA, Himpunan Mahasiswa Pascasarjana Universitas Brawijaya (FKMP - UB) dan Himpunan Mahasiswa Islam (HMI).

Malang, 19 Desember 2019

Ana Nurjanah



UCAPAN TERIMA KASIH

Segala puji dan syukur penulis panjatkan kehadirat Tuhan Yang Maha Esa atas limpahan rahmat, karunia dan bimbingan-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan tesis dengan judul **“Penyisihan Cr(VI) Dalam Perairan Melalui Proses Fotokatalitik Reduksi Menggunakan Asam Oksalat Dari Tongkol Jagung (*Zea Mays L*)”**

Keberhasilan penulisan tesis ini tidak lepas dari bantuan berbagai pihak, oleh karena itu, penulis mengucapkan terima kasih kepada:

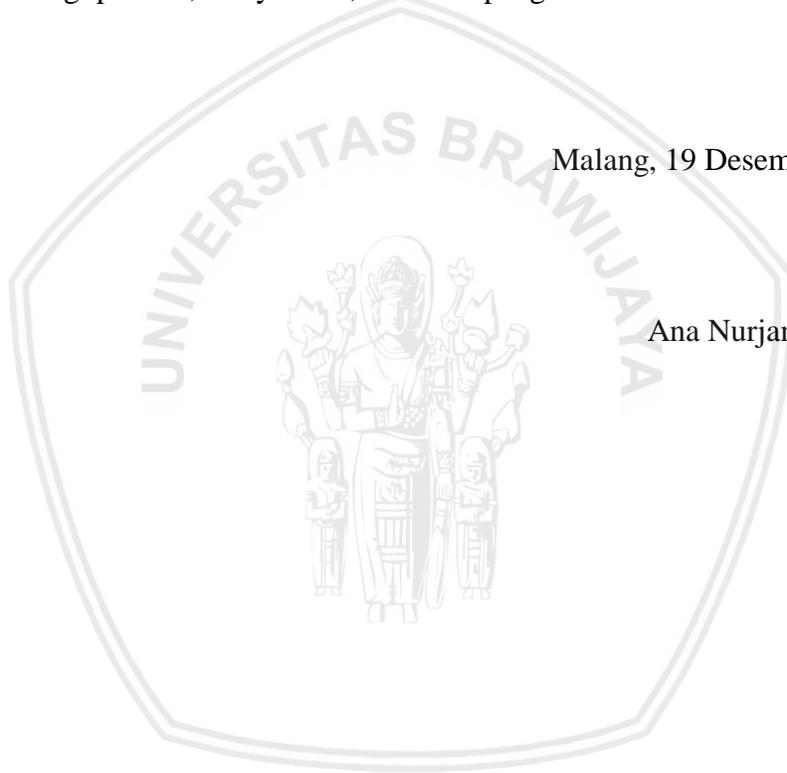
1. Barlah Rumhayati., S.Si., M.Si., Ph.D, selaku dosen pembimbing I atas ilmu, bimbingan dan pengarahan yang diberikan kepada penulis selama penyusunan tesis ini.
2. Dr. Ir. Adam Wiryawan, MS, selaku dosen pembimbing I atas ilmu, bimbingan dan pengarahan yang diberikan kepada penulis selama penyusunan tesis ini.
3. Dr. Dra. Tutik Setianingsih, M.Si dan Dra. Hermin Sulistyarti, Ph.D selaku dosen penguji yang telah memberikan masukan dan saran kepada penulis untuk memperbaiki naskah tesis ini.
4. Dr. Arie Srihardyastutie, S.Si., M.Kes, selaku Ketua Program Studi S2 Kimia Universitas Brawijaya atas semua bimbingan dan arahan yang diberikan.
5. Seluruh Dosen dan Staf Jurusan Kimia yang telah memberikan ilmu, bimbingan dan bantuan selama perkuliahan.

6. Semua rekan-rekan penulis yang telah banyak membantu, memberikan ilmu, semangat, motivasi dan dukungan selama perkuliahan.

Semoga Tuhan Yang Maha Kuasa memberikan pahala yang berlipat ganda kepada semua pihak yang membantu penulis, baik yang namanya penulis sebutkan maupun tidak sempat disebutkan. Selain itu, semoga ilmu yang penulis peroleh dapat bermanfaat bagi penulis, masyarakat, dan ilmu pengetahuan. Amin.

Malang, 19 Desember 2019

Ana Nurjanah



RINGKASAN

ANA NURJANAH . Program Magister Kimia FMIPA Universitas Brwajaya, Desember 2019. Penyisihan Cr(VI) Dalam Perairan Melalui Proses Fotokatalitik Reduksi Menggunakan Asam Oksalat Dari Tongkol Jagung (*Zea Mays L*). Komisi Pembimbing, Ketua: Dr.Ir. Adam Wiryawan, MS., Barlah Rumhayati., S.Si., M.Si., Ph.D.

Logam kromium merupakan salah satu logam berat yang merupakan polutan. Kromium ada di perairan alami dirubah dalam dua keadaan yaitu, Cr(VI) dan Cr(III). Spesies ion Cr(III) merupakan suatu spesies yang ada dalam makanan yang digunakan untuk mengontrol metabolisme glukosa dan lipid dalam membran sel, sedangkan ion Cr(VI) memiliki sifat karsinogenik dan mutagenik serta sangat beracun bagi makhluk hidup.

Akibat dampak buruk yang diakibatkan oleh Cr(VI) maka pemerintah mengeluarkan PP No. 82 tahun 2001 mengenai kadar maksimum kromium total untuk keperluan air baku air minum dan kegiatan perikanan sebesar 0,05 mg/L. Metode fotoreduksi telah dikembangkan untuk mengatasi menurunkan konsentrasi Cr(VI) dengan memanfaatkan pereduksi dari biomassa. Salah satu biomassa yang dapat dimanfaatkan sebagai reduksi adalah tongkol jagung. Tongkol jagung dapat digunakan untuk mereduksi Cr(VI) karena mengandung selulosa yang dapat dipecah menjadi asam oksalat yang merupakan agen pereduksi.

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari karakterisasi asam oksalat dari tongkol jagung yang digunakan sebagai pereduksi untuk menurunkan konsentrasi Cr(VI) secara optimal. Serbuk tongkol jagung diperoleh dengan mereaksikan selulosa

serbuk tongkol jagung dengan larutan NaOH pada konsentrasi 2 M dengan suhu 90 °C selama 3 jam. Kemudian direaksikan dengan CaCl₂ 1 M. Untuk tahap pengasaman direaksikan dengan H₂SO₄ konsentrasi 2 M. Karakterisasi asam oksalat diamati dengan FTIR dan uji titik leleh. Efisiensi reduksi dengan reaktor dengan berbagai variasi massa asam oksalat (10; 20; 30 dan 40 mg). Dilakukan proses fotoreduksi dengan ditambahkan 25 mL larutan Cr(VI) 300 mg/L, ditambahkan Fe(III) 100 mg/L sebanyak 2 mL, dimasukkan dalam erlemeyer 50 mL, selanjutnya disinari lampu UV dalam reaktor selama 120 menit. Untuk pemisahan filtrat dari padatannya dilakukan dengan cara penyaringan dengan kertas saring. Kemudian diambil 0,1 mL dimasukkan labu ukur 50 mL, ditambah aquades sekitar 47 mL, ditambah asam sulfat 10% sampai pH 2. Dan ditambah diphenylkarbazide 1 mL, ditanda bataskan sampai 50 mL didiamkan 8 menit agar terbentuk kompleks yang sempurna. Kemudian diukur pada panjang gelombang 540 nm. Selanjutnya optimasi waktu (10; 20; 30; 40; 50; 60; 120; 180 dan 240 menit), optimasi konsentrasi katalis (0; 3,8; 7,4; 10,7; 13,7; 16,8 mg/L), optimasi konsentrasi Cr(VI) (5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40; 50; 75; 100; 150; 200; 250 dan 300 mg/L), aplikasi penentuan Cr(VI) di lingkungan menggunakan metode spike.

Hasil penelitian ini mendapatkan yield sebesar (30 ± 0,27) %, untuk karakterisasi asam oksalat, gugus fungsi yang terdapat pada asam oksalat dari serbuk tongkol jagung berupa O-H, C=O dan C-O pada 3411,84 cm⁻¹, 1627,81 cm⁻¹ dan 1124,42 cm⁻¹. Uji titik leleh T= 106 – 107 °C. Proses fotoreduksi didapatkan hasil optimum massa asam oksalat sebanyak 30 mg, waktu reduksi 120 menit, konsentrasi katalis 13,7 mg/L, dengan konsentrasi 5-15 mg/L Cr(VI) dapat tereduksi 100%.

SUMMARY

ANA NURJANAH . Magister Of Chemistry Departement Faculty Of Sciences Brawijaya University, December 2019. Elimination of Cr (VI) in Water Through Photocatalytic Reduction Using Oxalic Acid from Corn Stalk. Supervisor : Dr. Ir. Adam Wiryawan, MS., CO. Supervisor : Barlah Rumhayati., S.Si., M.Si., Ph.D.

Chromium is a heavy metal which is a pollutant. Chromium in natural waters is changed in two circumstances namely, Cr (VI) and Cr (III). Cr (III) ion species is a species present in food that is used to control glucose and lipid metabolism in cell membranes, whereas Cr (VI) ion have carcinogenic and mutagenic properties and are highly toxic to living things.

As a result of adverse effects caused by Cr (VI), the government issued PP No. 82 of 2001 concerning maximum levels of total chromium for drinking water and fishery raw water requirements of 0.05 mg / L. Photoreduction methods have been developed to overcome lowering Cr (VI) concentrations by utilizing reducing agents from biomass. One of the biomass that can be used as a reducing agent is corn cob. Corn cobs can be used to reduce Cr (VI) because they contain cellulose which can be broken down into oxalic acid. This oxalic acid is a reducing agent.

This study aims to study the characteristics of oxalic acid from corn stalks which are used as reducing agents to reduce Cr (VI) concentration optimally. Corn stalk powder is obtained by reacting cellulose corn stalks powder with NaOH solution at a concentration of 2 M at 90 °C for 3 hours. then reacted with CaCl₂ 1 M. For acidification stage reacted with H₂SO₄ concentration of 2 M. Oxalic acid characterization with FTIR and melting point test. Reduction efficiency with variation

with mass of oxalic acid (10; 20; 30 and 40 mg). After the photoreduction process is added 25 mL of Cr (VI) 300 mg / L solution, added 2 mL of Fe (III) 100 mg / L, put in a 50 mL erlemeyer, then irradiated by UV lamps in the reactor for 120 minutes. To discuss the filtrate from its solids is done by filtering with filter paper. Then 0.1 mL was taken into a 50 mL volumetric flask, plus about 47 mL of distilled water, plus 10% sulfuric acid to pH 2. And 1 mL diphenylcarbazide was added, marked up to 50 mL, left for 8 minutes for a perfect surface. Then estimated at a wavelength of 540 nm. Furthermore optimization time (10; 20; 30; 40; 50; 60; 120; 180 and 240 minutes), optimization of the catalyst ratio (0; 3.8; 7.4; 10.7; 13.7; 16.8 mg / L), optimization of Cr(VI) concentration (5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40; 50; 75; 100; 150; 200; 250 and 300 mg / L), application of Cr (VI) application in the Environment using the spike method.

The results of this study obtained a yield of $(30 \pm 0,27)$ %, for the characterization of oxalic acid, the functional groups found in oxalic acid from corncobs powder in the form of OH, C = O and CO at 3411.84 cm^{-1} , 1627.81 cm^{-1} and $1124, 42 \text{ cm}^{-1}$. Melting point test $T \equiv 106 - 107 \text{ }^{\circ}\text{C}$. The photoreduction process obtained optimum results of oxalic acid mass of 30 mg, reduction time of 120 minutes, catalyst concentration of 13.7 mg / L, with a concentration of 5-15 mg/ L Cr(VI) can be reduced 100%.

KATA PENGANTAR

Puji dan syukur yang melimpah penulis panjatkan kehadirat Tuhan Yang Maha Esa atas segala rahmat, berkat dan bimbingan-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan penulisan proposal tesis yang berjudul “Pemanfaatan asam oksalat dari tongkol jagung (*zea mays l*) sebagai reduktor pada reaksi Cr(VI) menjadi Cr(III) dengan katalis Fe(III)”. Penyusunan naskah proposal tesis ini merupakan salah satu persyaratan dalam memperoleh gelar Magister sains di Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Brawijaya.

Penulis menyadari atas segala keterbatasan dan kekurangan yang dimiliki sehingga tuisan ini masih jauh dari kesempurnaan. Oleh karena itu, penulis sangat mengharapkan masukan, kritik dan saran dari para pembaca untuk perbaikan dan penyempurnaan naskah tesis ini. Penulis berharap naskah tesis ini dapat memberikan sumbangsi yang bermanfaat bagi perkembangan ilmu pengetahuan.

Malang, 19 Desember 2019

Penulis

DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PENGESAHAN	ii
PERNYATAAN ORISINALITAS	iv
RIWAYAT HIDUP	v
UCAPAN TERIMA KASIH	vi
RINGKASAN	vii
SUMMARY	x
KATA PENGANTAR	xii
DAFTAR ISI	xiii
DAFTAR GAMBAR	xv
DAFTAR TABEL	xvi
DAFTAR LAMPIRAN	xvii
 BAB I PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	5
1.3 Tujuan Penelitian	5
1.4 Manfaat Penelitian	6
1.5 Batasan Masalah	6
 BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Jagung (<i>Zee Mays L</i>)	7
2.2 Asam Oksalat dan Sintesis Asam Oksalat	9
2.3 Kromium	11
2.4 Fotokatalitik	13
2.5 Analisis FTIR	15
2.6 Pengukuran kromium (VI) secara Spektrofotometri	17
2.7 Hipotesisi	21
 BAB III METODE PENELITIAN	
3.1 Waktu dan Tempat Penelitian	22
3.2 Alat dan Bahan	22
3.3 Prosedur Penelitian	23
3.3.1 Preparasi Bahan dan Larutan	23
3.3.1.1 Persiapan Bahan Baku	23
3.3.1.2 Ekstraksi asam oksalat	23

3.3.1.3 Pengkristalan Asam Oksalat	24
3.3.1.4 Karakterisasi Asam Oksalat	25
3.3.1.5 Pembuatan Larutan Baku Cr(VI) 500 ppm	25
3.3.1.6 Pembuatan Larutan Pereaksi H ₂ SO ₄	25
3.3.1.7 Pembuatan Larutan Reagen <i>Diphenylkarbazide</i>	25
3.3.1.8 Pembuatan Larutan standart Cr	25
3.3.2 Blanko	26
3.3.3 Pembuatan Kurva Kalibrasi	26
3.3.4 Proses Optimasi Massa Asam Oksalat Terhadap Fotoreduksi Cr(VI)	27
3.3.5 Pengaruh Variasi Konentrasi Katalis Terhadap Efektivitas Fotoreduksi Cr(VI)	27
3.3.6 Pengaruh Waktu Penyinaran Terhadap Efektifitas Fotoreduksi Cr(VI)	26
3.3.7 Pengaruh Variasi Konsentrasi Cr(VI) Terhadap Efektivitas Fotoreduksi.....	29
3.3.8 Analisis Kandungan Kromium Dilingkungan	29
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	
4.1 Isolasi Asam Oksalat	31
4.2 Penentuan Kondisi Maksimum	35
4.2.1 Optimasi Massa Asam Oksalat Terhadap Fotoreduksi Cr(VI)	35
4.2.2 Pengaruh Variasi Konsentrasi Katalis Fe(III) Terhadap Efektifitas Fotoreduksi Cr(VI)	37
4.2.3 Pengaruh Waktu Penyinaran Terhadap Efektifitas Fotoreduksi Cr(VI)	39
4.2.4 Pengaruh Konsentrasi Cr(VI) Terhadap Efektifitas Fotoreduksi	40
BAB V PENUTUP	
5.1 Kesimpulan	43
5.2 Saran	44
Daftar Pustaka	45
Lampiran	47

DAFTAR GAMBAR

	<i>Halaman</i>
Gambar 2.1. Jagung (<i>Zea Mays L</i>).....	7
Gambar 2.2. Struktur Asam Oksalat	9
Gambar 2.3. Keberadaan Spesi Cr(VI) Terhadap Ph	12
Gambar 2.4 Mekanisme Fotokatalitik Reduksi Cr(VI) Menjadi Cr(III) Dengan Reduktor Asam Oksalat Dan Fotokatalis Fe(III)	15
Gambar 2.5. Diagram Sederhana Instrumen Spektrofotometri	17
Gambar 2.6. Kurva Baku Berdasarkan Hukum Lambert Beer	19
Gambar 2.7. Reaksi Diphenylkarbazide Dengan Kromium Heksavalen	20
Gambar 3.1. Reaktor Fotokatalitik	23
Gambar 4.1. Spektra FTIR Asam Oksalat	33
Gambar 4.2. Pengaruh Massa Asam Oksalat Terhadap Efisiensi Reduksi Cr(VI) ..	35
Gambar 4.3. Penaruh Konsentrasi Katalis Terhadap Efisiensi Reduksi Cr(VI)	37
Gambar 4.4. Penaruh Waktu Terhadap Efisiensi Reduksi Cr(VI)	39
Gambar 4.5. Penaruh Konsentrasi Terhadap Efisiensi Reduksi Cr(VI)	40
Gambar 4.6. Pengaruh Penyinaran Dan Tanpa Penyinaran Terhadap Efisiensi Reduksi Cr(VI)	41

DAFTAR TABEL

	<i>Halaman</i>
Tabel 2.1. Komposisi Tongkol Jagung	8
Tabel 2.2. Hasil Penelitian Fotoreduksi Cr(VI) Menjadi Cr(III)	14
Tabel 4.1 Gugus Fungsi Asam Oksalat Standard An Asam Oksalat Dari Tongkol Jagung	43



DAFTAR LAMPIRAN

	<i>Halaman</i>
Lampiran 1. Perhitungan Yield Asam Oksalat	47
Lampiran 2. Kurva Baku Cr(VI)	48
Lampiran 3. Massa Asam Oksalat Terhadap Persen Reduksi Cr(VI)	49
Lampiran 4. Optimasi Waktu Reduksi Cr(VI) Didalam Reaktor	50
Lampiran 5. Optimasi Katalis Untuk Reduksi Cr(VI)	51
Lampiran 6. Optimasi Konsentrasi Cr(VI)	52
Lampiran 7. Aplikasi Sampel Untuk Reduksi Cr(VI) Secara Fotokatalitik	54
Lampiran 8. FT-IR	55
Lampiran 9. Perhitungan Larutan	55



BAB I

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Saat ini banyak bahan-bahan pencemar yang mengganggu lingkungan. Bahan pencemar yang sering menjadi perhatian adalah ion-ion logam berat, seperti kromium (Cr). Efek samping kromium terhadap kesehatan adalah jika terjadi kontak langsung dengan kulit (iritan), kontak mata (iritasi), Jika terhirup akan menghasilkan iritasi pada gastro-intestinal atau saluran pernapasan, ditandai dengan rasa terbakar, bersin dan batuk. Akibat dampak buruk yang diakibatkan oleh Cr(VI) maka pemerintah mengeluarkan PP No. 82 tahun 2001 mengenai kadar maksimum kromium total untuk keperluan air baku air minum dan kegiatan perikanan sebesar 0,05 mg/L.

Logam kromium merupakan salah satu logam berat yang merupakan polutan. Kromium ada di perairan alami diubah dalam dua keadaan yaitu, Cr(VI) dan Cr(III) (Testa, dkk., 2004). Spesies ion Cr(III) merupakan suatu spesies yang ada dalam makanan yang digunakan untuk mengontrol metabolisme glukosa dan lipid dalam membran sel, sedangkan ion Cr(VI) memiliki sifat karsinogenik dan mutagenik serta sangat beracun bagi makhluk hidup (Hug, dkk., 1997)

Logam Cr yang masuk ke lingkungan dapat berasal dari berbagai sumber, tetapi sumber umum yang diduga paling banyak berpengaruh yaitu dari aktivitas industri, pertambangan, kegiatan rumah tangga dan zat sisa pembakaran serta mobilitas bahan bakar. Toksisitas dan mobilitas kromium dalam lingkungan perairan bergantung pada keadaan oksidasinya (Testa, dkk., 2004). Tingkat toksisitas Cr(VI) sekitar 100 kali dibandingkan dengan Cr(III) sehingga Cr(VI) harus direduksi menjadi Cr(III)

untuk menurunkan toksisitasnya. Cr(VI) mudah larut dalam air dan membentuk divalent oxyanion yaitu kromat (CrO_4^{2-}) dan dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) yang dapat menyebabkan penyakit ginjal dan kanker paru-paru. Sedangkan Cr(III) mudah diendapkan atau diabsorpsi oleh senyawa-senyawa organik dan anorganik (Wang, dkk., 2010).

Metode pengolahan limbah kimia Cr(VI) yang selama ini sudah banyak dikembangkan yaitu menggunakan metode adsorpsi, pertukaran ion. Metode tersebut relatif sederhana dan efektif, tetapi memiliki kelemahan yaitu pada saat proses adsorpsi atau pertukaran ion, Cr(VI) hanya berpindah dari larutan ke adsorben atau resin penukar ion. Selanjutnya diperlukan pengolahan limbah kembali Cr(VI) yang terperangkap pada padatan adsorben atau resin penukar ion dan padatan adsorben atau bahan penukar ion yang sudah jenuh. Dari kelemahan metode pengolahan limbah yang telah ada, maka sebagai alternatif dikembangkan metode fotoreduksi yang relatif murah dan mudah diterapkan. Metode fotoreduksi menggunakan cahaya lampu UV yang dapat mereduksi Cr(VI) yang sangat berbahaya bagi lingkungan.

Berdasarkan penelitian sebelumnya (Irawan, dkk., 2016) menyatakan bahwa katalis Fe dapat mereduksi kromium dan (Hug, dkk., 1997) membuktikan bahwa menggunakan katalis Fe(III) dengan penambahan asam oksalat dan asam sitrat dapat mereduksi ion Cr(VI). Oleh karena itu dalam penelitian ini dilakukan uji efektivitas katalis Fe(III) dengan penambahan asam oksalat (reduktor) dalam proses fotoreduksi Cr(VI) menjadi Cr(III). Perbedaan penelitian ini dengan penelitian sebelumnya yaitu dimana penelitian dilakukan menggunakan asam oksalat dari ekstrak tongkol jagung

dan reaktor dengan tahanan lampu UV 30 Watt dengan variasi massa, waktu, katalis dan konsentrasi.

Penelitian yang akan dilakukan ini menggunakan katalis yang sama dengan penelitian sebelumnya (Hug, dkk., 1997) yaitu katalis Fe(III) dalam bentuk stok FeCl_3 . Fe(III) merupakan senyawa logam transisi yang mempunyai banyak manfaat, diantaranya yaitu dapat digunakan sebagai katalis, selektif memiliki sifat tahan terhadap racun katalis seperti SO_2 , sehingga dapat digunakan sebagai reaksi fotokatalis untuk mendegradasi suatu senyawa dan katalis Fe(III) dapat diaktifkan menggunakan asam oksalat. Asam oksalat merupakan turunan dari asam karboksilat yang mengandung 2 gugus karboksil yang terletak pada ujung-ujung rantai karbon yang lurus yang mempunyai rumus molekul $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$.

Maka penelitian ini memilih menggunakan asam oksalat karena selain biayanya rendah, asam oksalat mudah diperoleh dalam bentuk limbah seperti limbah tongkol jagung, serbuk gergaji, ampas tebu, dll. Asam oksalat juga memiliki sifat yang tidak berbahaya, selain itu asam oksalat merupakan agen reduktor yang efektif (Wahyudi, dkk., 2013).

Dalam penelitian ini asam oksalat didapat dari ekstrak tongkol jagung. Tongkol jagung mengandung karbon dalam bentuk selulosa dalam jumlah yang cukup besar. Selulose termasuk senyawa karbon rantai panjang yang bisa dipecah menjadi senyawa karbon yang lebih sederhana menggunakan alkali kuat (Afriandi, dkk., 2015). Salah satu senyawa karbon yang dihasilkan dalam proses perengkahan adalah asam oksalat (Melwita dan kurniadi, 2014). Menurut penelitian Melwita (2014) asam oksalat didapatkan dalam sekam padi sebanyak 15% sedangkan hasil sintesis dari tongkol

jagung didapatkan asam oksalat sebanyak 36,54%. Karena hal itu maka penelitian ini menggunakan asam oksalat dari tongkol jagung.

Jagung merupakan salah satu tanaman dari sektor pertanian yang cukup banyak diproduksi dan dikonsumsi oleh masyarakat Indonesia. Berdasarkan hitungan Direktorat Jenderal Tanaman Pangan (Ditjen TP) Kementan, produksi jagung dalam 5 tahun terakhir meningkat rata-rata 12,49% per tahun. Pada tahun 2018 produksi jagung mencapai 30 juta ton. Dari data tersebut, tanaman jagung menghasilkan limbah padat yaitu tongkol jagung yang tidak dapat dikonsumsi. Hingga saat ini masyarakat hanya menggunakan tongkol hanya sebagai bahan bakar, sehingga jumlah tongkol jagung melimpah. Oleh karena itu nilai jual tongkol jagung sangat rendah. Dengan tongkol jagung menjadi sumber agen fotokatalitik yaitu asam oksalat, maka dapat meningkatkan nilai manfaat dari tongkol jagung. Sehingga dalam penelitian ini dilakukan fotoreduksi Cr(VI) penambahan asam oksalat dari ekstrak tongkol jagung sebagai reduktor dengan katalis Fe(III) untuk melihat seberapa efektifitas Cr(VI) yang tereduksi. Penentuan kadar Cr(VI) dilakukan dengan metode Spektrofotometri UV-Vis dengan panjang gelombang 540 nm.

1.2 Rumusan Masalah:

- 1.2.1 Bagaimana karakteristik asam oksalat dari tongkol jagung ?
- 1.2.2 Bagaimana pengaruh massa asam oksalat terhadap efektifitas fotoreduksi Cr(VI)?
- 1.2.3 Bagaimana pengaruh konsentrasi katalis Fe(III) terhadap efektifitas fotoreduksi Cr(VI)?

- 1.2.4 Bagaimana pengaruh waktu penyinaran UV terhadap efektifitas fotoreduksi Cr(VI)?
- 1.2.5 Bagaimana pengaruh konsentrasi Cr(VI) terhadap efektifitas fotoreduksinya?
- 1.2.6 Bagaimana aplikasi fotoreduksi Cr(VI) di lingkungan?

1.3 Tujuan penelitian :

- 1.3.1 Bagaimana karakteristik asam oksalat dari tongkol jagung.
- 1.3.2 Menentukan pengaruh massa asam oksalat terhadap efektifitas fotoreduksi Cr(VI).
- 1.3.3 Menentukan pengaruh konsentrasi katalis Fe(III) terhadap efektifitas fotoreduksi Cr(VI).
- 1.3.4 Menentukan pengaruh waktu penyinaran UV terhadap efektifitas fotoreduksi Cr(VI).
- 1.3.5 Menentukan pengaruh konsentrasi Cr(VI) terhadap efektifitas fotoreduksinya.
- 1.3.6 Aplikasi fotoreduksi Cr(VI) di lingkungan.

1.4 Batasan masalah

- 1.3.1 Karakterisasi asam oksalat dengan FTIR dan melihat titik lelehnya.
- 1.3.2 Reaktor lampu UV dalam penelitian ini menggunakan tegangan 60 W.
- 1.3.3 Asam oksalat diambil dari tongkol jagung mutiara (*Flint Corn*).

1.4 Manfaat penelitian :

Manfaat dalam penelitian adalah menambah nilai guna dan manfaat dari limbah tongkol jagung sebagai sintesis bahan dasar asam oksalat untuk mereduksi Cr(VI) dilingkungan dengan penambahan katalis.



BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Jagung (*Zea Mays L*)

Jagung merupakan tanaman semusim (annual) yang memiliki masa hidup 70 - 120 hari, dengan tinggi tanaman jagung sangat bervariasi. Meskipun tanaman jagung umumnya berketinggian antara 1 m sampai 3 m, ada varietas yang dapat mencapai tinggi 6 m. Tinggi tanaman biasa diukur dari permukaan tanah hingga ruas teratas sebelum bunga jantan. Menurut (Melwita dan Kurniadi, 2014) tanaman jagung dalam tata nama atau sistematika (Taksonomi) tumbuh-tumbuhan jagung diklasifikasi sebagai berikut:

Kingdom	: Plantae
Divisi	: Spermatophyta
Kelas	: Angiospermae
Ordo	: Graminae
Famili	: Graminaceae
Spesies	: <i>Zea mays L.</i>



Gambar 2.1 Jagung (*Zea Mays L*) - (Melwita and Kurniadi, 2014)

Tongkol memiliki sifat-sifat seperti salah satu bagiannya keras dan sebagian bersifat menyerap, juga sifat-sifat yang merupakan gabungan beberapa sifat, seperti: tidak terjadi reaksi kimia bila dicampur dengan zat kimia lain (*inert*), dapat terurai secara alami.

Table 2.1 komposisi tongkol jagung - (Fitriani, dkk., 2018)

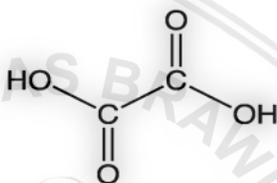
Komposisi	Persen (%)
Selulosa	44
Hemiselulosa	30
Lignin	15
Abu	1,5
Air	9,5

Pemanfaatan jagung saat ini sangat beraneka ragam mulai bahan pangan hingga bioenergi. Buah jagung terdiri dari 40 – 50 % limbah yang berupa tongkol jagung. Sehingga dari jumlah limbah tersebut dapat dikatakan cukup banyak dan akan menjadi sangat potensial jika dapat dimanfaatkan secara tepat (Melwita dan Kurniadi, 2014). Komposisi serat dalam tongkol jagung dapat dilihat pada Tabel 2.1.

Tongkol jagung merupakan limbah yang belum banyak dimanfaatkan. Padahal, tongkol jagung memiliki kandungan selulosa yang cukup tinggi (Melwi dan Kurniadi, 2014). Kandungan selulosa yang cukup tinggi ini membuat tongkol jagung dapat dimanfaatkan sebagai bahan pembuat pulp yang dapat digunakan sebagai bahan baku pembalut yang lebih aman.

2.2 Asam Oksalat dan Sintesis Asam Oksalat

Asam oksalat terjadi secara alami ditanaman. Terbentuknya senyawa ini disebabkan oleh bergabungnya asam oksalat dengan kalsium, besi, sodium, magnesium serta kalium untuk membentuk sedikit garam yang dapat larut (Afriandi, dkk., 2015). Asam oksalat mempunyai nama lain asam etanadioat merupakan suatu senyawa yang termasuk di dalam kelompok asam dikarboksilat.



Gambar 2.2 Struktur asam oksalat

Asam oksalat adalah senyawa kimia yang memiliki rumus $H_2C_2O_4$ dengan nama sistematis asam etanadioat. Asam dikarboksilat paling sederhana ini biasa digambarkan dengan rumus $HOOC-COOH$. Asam oksalat merupakan asam organik relatif kuat, 10.000 kali lebih kuat dari pada asam asetat. Dianionnya, dikenal sebagai oksalat juga agen peredukor (Melwita dan Kurniadi, 2014). Senyawa ini banyak sekali kegunaannya. Kegunaan asam oksalat antara lain adalah:

- ✓ Pada industri kulit digunakan sebagai formula pada proses penyamakan
- ✓ Untuk menghilangkan karat yang tertimbun pada sistem pendingin
- ✓ Dapat digunakan untuk regenerasi dan pengaktifan kembali katalis-katalis
- ✓ Sebagai pembersih logam
- ✓ Sering digunakan sebagai reagent dalam analisis kimia.

Adapun sifat-sifat yang khas dari asam ini adalah:

1. Dapat membentuk kristal dengan mengikat dua molekul air dan bila dipanaskan sedikit diatas 100°C airnya akan menguap.
2. Keasamannya lebih kuat dari asam metanoat ataupun asam cuka. Asam oksalat merupakan asam organik kuat dengan nilai pKa sebesar 1,3 dan 4,3
3. Garam alkali oksalat semuanya mudah larut dalam air kecuali kalsium oksalat hanya dapat larut dalam asam kuat.
4. Mudah untuk dioksidasi oleh KMnO_4 dalam suasana asam pada temperatur $60 - 70^{\circ}\text{C}$. Asam oksalat mempunyai nama lain asam etanadioat merupakan suatu senyawa yang termasuk di dalam kelompok asam dikarboksilat.

Pembuatan asam oksalat dari bahan - bahan limbah pertanian telah banyak dilakukan dengan cara pemecahan memakai larutan alkali dan oksidasi dengan menggunakan larutan nitrat pekat. Peleburan zat- zat buangan yang berasal dari hasil - hasil pertanian seperti sekam padi, tongkol jagung, kulit kacang tanah bahkan serbuk gergaji memakai larutan Natrium Hidroksida menghasilkan asam oksalat, asam asetat dan asam formiat. Apabila bahan-bahan buangan ini dihidrolisis dengan asam encer diperoleh furfural.

Tahap-tahap pembuatan Asam Oksalat dengan proses peleburan alkali yaitu sebagai berikut:

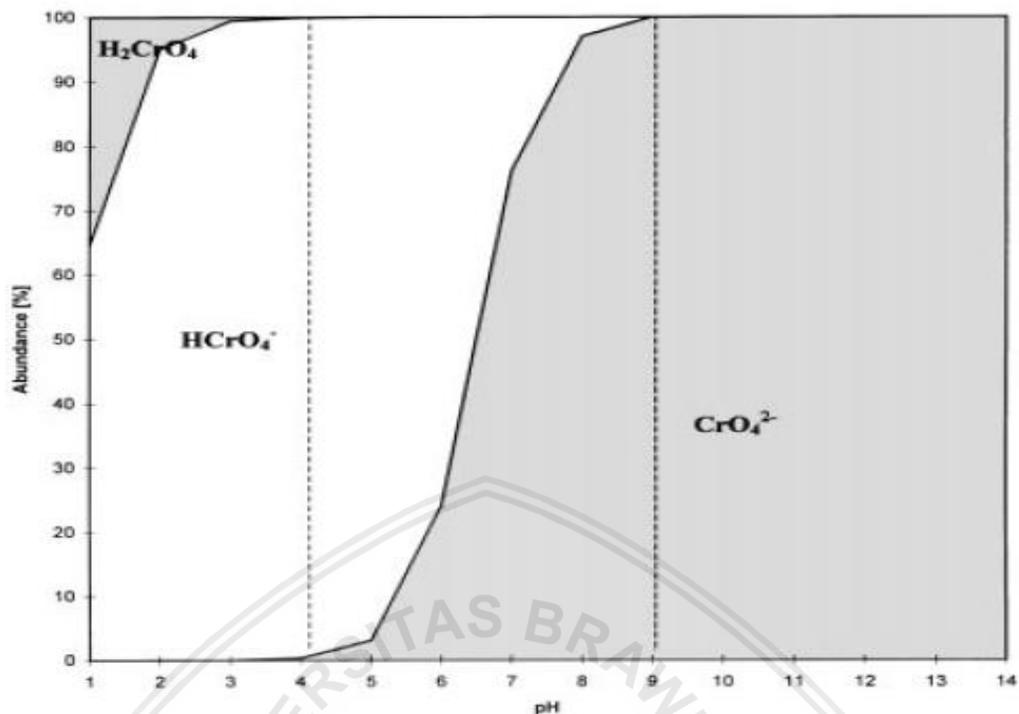
1. Tahap peleburan selulosa
2. Tahap Pengendapan dan penyaringan
3. Tahap Pengasaman
4. Tahap Pengkristalan (Melwita and Kurniadi, 2014).

2.3 Kromium

Kromium adalah logam putih keabu-abuan yang berkilauan, keras dan tidak suram jika dibiarkan di udara terbuka. Logam bereaksi dengan asam sulfat encer, asam klorida dan basa, namun tahan terhadap asam nitrat. Biasanya dikombinasikan dengan baja tahan karat (*stainless steel*) dan baja kromium atau untuk keperluan pelapisan sebagai penyempurnaan hasil akhir. Logam kromium dengan simbol Cr (Chromium) mempunyai nomor atom 24. Dalam tabel periodik unsur termasuk dalam logam transisi periode 4 golongan VI B. Kromium mempunyai konfigurasi elektron $[\text{Ar}] 4\text{S}^1 3\text{d}^5$, nomor atom 24, massa atom 51,996 sma dan jari-jari atom 128 pm (Haryani, dkk., 2011).

Dalam badan perairan kromium dapat masuk melalui dua cara, yaitu secara alamiah dan non alamiah. Masuknya kromium secara alamiah dapat disebabkan oleh beberapa faktor fisika, seperti erosi yang terjadi pada batuan mineral. Masukan kromium yang terjadi secara non alamiah lebih merupakan dampak atau efek dari aktivitas yang dilakukan manusia. Sumber-sumber kromium non-alamiah diantaranya adalah pembakaran sampah-sampah di kota dan knalpot kendaraan bermotor (Zhu and Qi, 2007).

Gambar 2.3 dapat dilihat bahwa kromium diperiran dapat ditemukan dalam dua bentuk senyawa yaitu CrO_4^{2-} (kromat-kuning), dengan struktur tetrahedral, larutan ini dapat terbentuk dalam larutan basa yaitu diatas pH 6, dan dikromat $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (merah-orange), dengan struktur dua tetrahedron yang bersekutu dalam salah satu titik sudutnya (atom O). Larutan ini berada dalam keadaan setimbang, pada larutan asam pH 1 terbentuk HCrO_4^- (Zhu and Qi, 2007).



Gambar 2.3 Keberadaan spesi Cr(VI) terhadap pH - (Zhu and Qi, 2007)

Menurut (Wang, dkk., 2010) tingkat toksisitas Cr (VI) sangat tinggi sehingga bersifat racun terhadap semua organisme untuk konsentrasi lebih dari 0,05 ppm. Walaupun hanya terdapat dalam jumlah kecil, kromium bersifat stabil dan terakumulasi dalam tubuh, sehingga lama-kelamaan dapat memicu selsel kanker (karsinogenik) yang dapat membahayakan kesehatan. Selain itu bahaya logam kromium dapat mengakibatkan anemia, depresi, kelelahan, lemahnya daya ingat, insomnia, sakit kepala, iritasi bahkan kematian (Haryani, dkk., 2011).

Kromium (VI) bersifat karsinogenik dan dapat menyebabkan iritasi pada kulit manusia. Sementara itu, toksisitas Cr (III) jauh lebih rendah bila dibandingkan dengan Cr (VI), yaitu sekitar 1/100 kalinya, sehingga untuk mengolah limbah kromium maka Cr (VI) harus direduksi terlebih dahulu menjadi Cr (III). Di samping itu, Cr (III)

mudah diendapkan atau diabsorpsi oleh senyawa-senyawa organik dan anorganik pada pH netral atau alkali. Pada kondisi basa sampai asam spesies Cr (VI) yaitu CrO_4^{2-} , HCrO_4^- dan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ tidak teradsorpsi secara kuat oleh tanah. Dalam suasana sama asam spesies Cr(VI) $E^0_{\text{red}} = 1,232 \text{ V}$.

2.4 Fotokatalitik

Fotokatalitik merupakan proses reaksi yang melibatkan cahaya (foton) dan katalis. Dalam media air, senyawa organik dapat dioksidasi menjadi karbondioksida dan air, berarti proses tersebut dapat membersihkan air dari pencemar organik. Secara umum fotokatalis dikelompokkan menjadi 2 proses, berdasarkan tempat terjadinya eksitasi. Proses pertama, fotoeksitasi awal terjadi dalam molekul yang kemudian berinteraksi dengan keadaan dasar (*ground state*) dari bahan katalis. Proses ini dinyatakan sebagai suatu fotoreaksi yang terkatalisis (*catalyzed photoreaction*). Proses kedua, fotoeksitasi awal terjadinya di dalam bahan katalis yang kemudian mentransfer elektron atau energi ke keadaan dasar dari molekul. Proses ini dinyatakan sebagai fotoreaksi yang tersensitisasi (*sensitized photoreaction*) (Linsebigler, dkk, 1995).

Logam transisi merupakan salah satu senyawa yang dapat digunakan sebagai katalis yaitu Fe(III) karena senyawa ini memiliki kemampuan mengubah tingkat oksidasi dan dapat mengadsorpsi substansi yang lain pada permukaan logam dan mengaktifasi substansi tersebut selama proses berlangsung. Logam transisi ini juga kaya akan elektron dan memiliki elektron yang tidak berpasangan sehingga mudah berikatan dengan atom lain. Pada penelitian (Hug, dkk., 1997) Fe(III) digunakan sebagai katalis pada proses fotoreduksi reaksinya ditunjukkan pada persamaan di bawah ini.



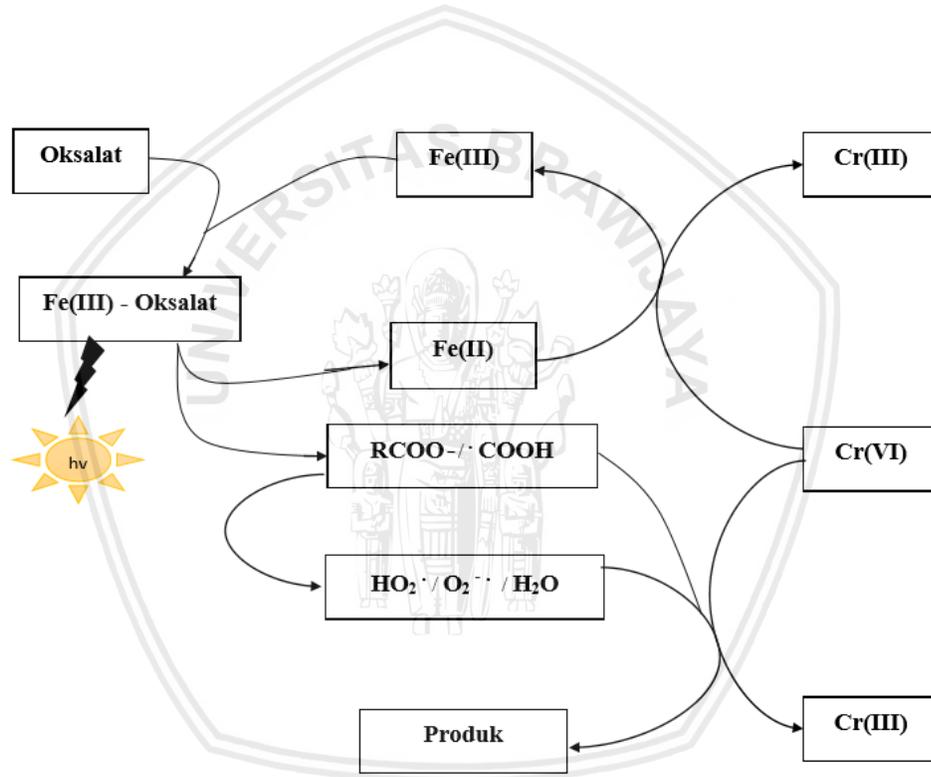
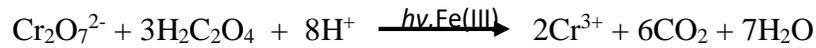
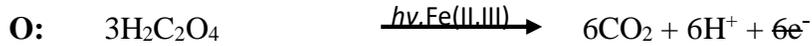
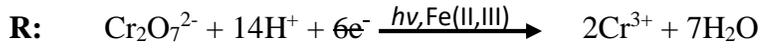
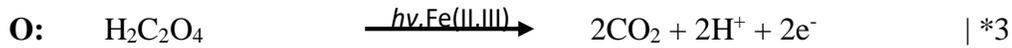
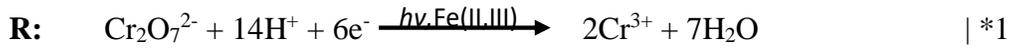
Setelah disinari UV, ion Fe^{3+} tereduksi menjadi Fe^{2+} membentuk hidroksil, radikal hidroksil (HO^\cdot) yang dihasilkan digunakan dalam proses oksidasi senyawa organik. Seperti yang dilakukan oleh (Hug, dkk., 1997) Fe(III) diperoleh dari FeCl_3 yang ditunjukkan tabel 2.2. Pada penelitian Hug (1997) dalam proses penyinaran selama 20-40 menit, menggunakan katalis Fe(III) dan reduktor asam oksalat dan asam sitrat dapat mereduksi Cr(VI) menjadi Cr(III) sebesar 95%. Mekanisme reaksi fotokatalitik Cr(VI) dapat dilihat pada gambar 2.3.

Tabel 2.2 Hasil penelitian fotoreduksi Cr(VI) menjadi Cr(III) -(Hug, dkk 1997)

Reduktor	Asam sitrat dan asam oksalat
Katalis	Fe(III)
Lampu UV	Lampu xenon 75 W
Proses penyinaran	20 - 40 menit

Senyawa Fe(III) membentuk kompleks dengan oksalat kemudian ketika terkena sinar cahaya UV menjadi Fe(II) dan radikal karboksil, selanjutnya Fe(II) dan radikal hidroksil berperan dalam mengurangi Cr(VI) . Reduksi Cr(VI) mempercepat siklus $\text{Fe(III)} / \text{Fe(II)}$, dan Fe(II, III) yang bertindak sebagai fotokatalis untuk photoreduksi Cr(VI) . Produk radikal seperti HO_2^\cdot , O_2^- dan H_2O_2 dihasilkan dari proses fotokimia sekunder dari radikal bebas karboksil juga merupakan agen pereduksi Cr(VI) seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.7 (Feng, dkk., 2012).

Reaksi reduksi yang terjadi adalah



Gambar 2.4 Mekanisme fotokatalitik reduksi Cr(VI) dengan reduktor asam oksalat dan fotokatalis Fe(III) - (Feng, dkk., 2012)

2.5 Analisis *Fourier Transform Infra Red (FTIR)*

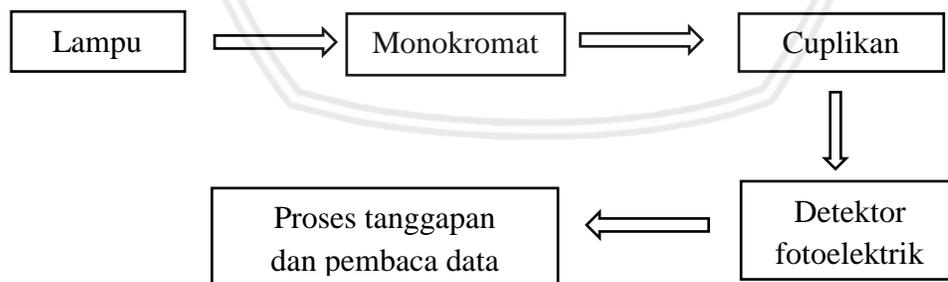
Dasar *Fourier Transform Infra Red (FTIR)* dikemukakan oleh Hooke dan didasarkan pada senyawa yang terdiri atas dua atom atau diatom yang

digambarkan dengan dua buah bola yang saling terikat oleh pegas. Jika pegas direntangkan atau ditekan pada jarak keseimbangan tersebut maka energi potensial dari sistem tersebut akan naik. Setiap senyawa pada keadaan tertentu telah mempunyai tiga macam gerak, yaitu gerak translasi, vibrasi dan rotasi. Bila ikatan bergetar, maka energi vibrasi secara terus menerus dan secara periodik berubah dari energi kinetik ke energi potensial dan sebaliknya. Energi yang dimiliki oleh sinar infra merah hanya cukup kuat untuk mengadakan perubahan vibrasi (Anam, dkk., 2007).

Prinsip FTIR adalah dengan menembakkan sinar inframerah dapat berupa *near IR*, *middle IR* atau *far IR* menuju sampel yang telah di preparasi. Sampel akan menyerap sejumlah energi yang diperlukan untuk meregangkan suatu ikatan tergantung pada tegangan ikatan dan massa atom yang terikat. Bilangan gelombang suatu serapan dapat dihitung menggunakan persamaan yang diturunkan dari hukum Hooke. Persamaan Hooke menghubungkan bilangan gelombang dari variasi regangan (ν) terhadap konstanta gaya ikatan (f) dan massa atom dalam gram yang digabungkan oleh ikatan. Sinar yang tidak diserap akan diteruskan dan ditransmisikan ke detektor. Sebelum memasuki detektor, cahaya akan melewati interferometer, yaitu dua buah cermin, tetap dan bergerak, dan mentransformasikan spektrum yang terbaca ke persamaan Fourier. Spektrum akan muncul pada komputer sebagai rekorder, dan dianalisis menggunakan software tertentu seperti Opus. Spektrum kemudian dapat dicetak menggunakan printer. Analisis menggunakan FTIR bersifat non destruktif artinya tidak merusak sampel (Anam, dkk., 2007).

2.6 Pengukuran kromium(VI) secara Spektrofotometri

Metode pengukuran yang berdasarkan pada spektrum sinar, dinamakan metode spektrofotometri, sedang instrumennya disebut spektrofotometer. Spektrofotometer yang digunakan untuk pengukuran di daerah ultra violet dan di daerah tampak, disebut spektrofotometer UV-Vis (Ultra Violet-Visible). Spektrofotometer Ultra-violet dan Sinar Tampak, suatu sumber cahaya dipancarkan (dimasukkan) melalui monokromator. Monokromator menguraikan sinar yang masuk dari sumber cahaya tersebut menjadi pita-pita panjang gelombang yang diinginkan untuk pengukuran suatu zat tertentu, yang menunjukkan bahwa setiap gugus kromofor mempunyai panjang gelombang maksimum yang berbeda. Dari monokromator cahaya tersebut kemudian diteruskan melalui sel yang berisi sampel di dalam kuvet. Cahaya sebagian diserap oleh sel dan sebagiannya lagi diteruskan ke fotosel yang berfungsi untuk mengubah energi cahaya menjadi energi listrik. Energi listrik yang dihasilkan oleh fotosel memberikan sinyal pada detektor, yang mana signal elektrik ini sebanding dengan cahaya yang diserap oleh larutan tersebut.



Gambar 2.5. Diagram Sederhana Instrumen Spektrofotometri - (Gusnedi, 2013).

Besarnya signal elektrik yang dialirkan ke pencatat dapat dilihat sebagai angka (Triyati, 1985). Secara umum diagram instrumen spektrometer dapat dilihat dalam Gambar 2.4.

Sebagai sumber sinar digunakan lampu deuterium, wadah cuplikan (kuvet) dibuat dari plastik atau yang lebih baik dari gelas kuarsa. Gelas kuarsa bersifat transparan untuk daerah ultra violet sampai daerah tampak, sehingga tidak akan mengurangi intensitas sinar masuk ke dalam cuplikan. Monokromator lebih banyak menggunakan kisi karena daya pisahnya lebih baik. Detektor fotoelektrik biasanya menggunakan sel *Barrier Layer* yaitu suatu sel yang dapat mengubah tenaga radiasi menjadi tenaga listrik.

Menurut Lambert (1760) dan Beer (1852) prinsip kerja spektrofotometri berdasarkan hukum Lambert-Beer, bila cahaya monokromatik (I_0) melalui suatu media (larutan), maka sebagian cahaya tersebut akan diserap (I_a), sebagian dipantulkan (I_r), dan sebagian lagi diteruskan (I_t). Berdasarkan hukum Lambert-Beer, rumus yang digunakan untuk menghitung banyaknya cahaya yang dihamburkan:

$$T = \frac{I_t}{I_0} = 10^{-abc}$$

Keterangan: T = Transmittansi

I_t = Intensitas sinar yang diteruskan

I_0 = Intensitas sinar datang

a = Tetapan absorptivitas

b = Jarak tempuh optic

c = Konsentrasi

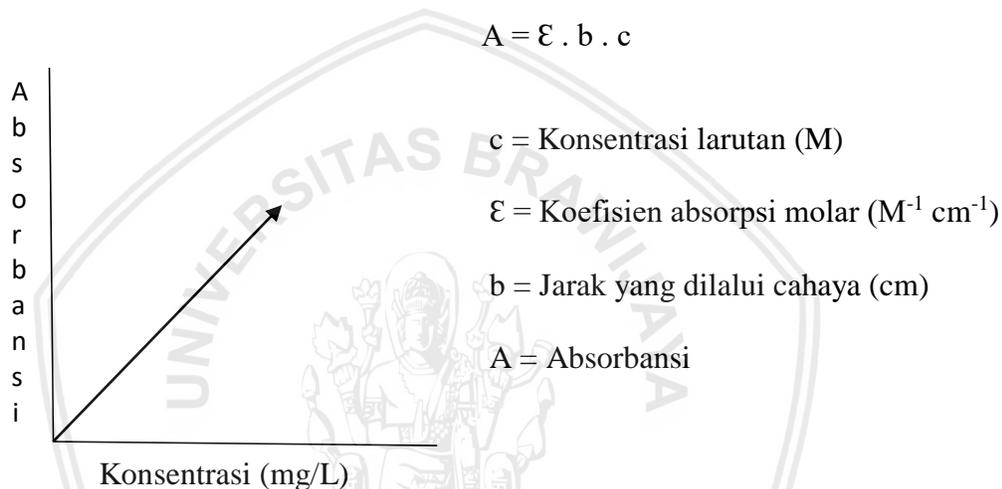
Dan absorbansi dinyatakan dengan rumus:

$$\text{Log}(T) = -\log \frac{I_t}{I_0} = -abc$$

$$-\text{Log}(T) = \log \frac{I_t}{I_0} = abc = A$$

Dengan $A =$ absorbansi, $-\text{Log } T = abc = A = \epsilon \cdot b \cdot c$

Dimana I_0 merupakan intensitas cahaya datang dan I_t atau I_1 adalah intensitas cahaya setelah melewati sampel. Rumus yang diturunkan dari Hukum Beer, dapat dilihat pada gambar 2.6.



Gambar 2.6. Kurva baku berdasarkan hukum lambert beer – (Triyati, 1985).

Transmittansi adalah perbandingan intensitas cahaya yang ditransmisikan ketika melewati sampel (I_t), dengan intensitas cahaya mula-mula sebelum melewati sampel (I_0). Absorptivitas (a) merupakan suatu konstanta yang tidak tergantung pada konsentrasi, tebal kuvet, dan intensitas radiasi yang mengenai larutan sampel. Absorptivitas tergantung pada suhu, pelarut, struktur molekul, dan panjang gelombang radiasi (Gusnedi, 2013). Untuk mengetahui Cr(VI) yang tereduksi dapat ditentukan dengan spektrofotometer UV. Absorbansi dari warna yang terbentuk diukur dengan spektrofotometer UV. Perhitungan ini berdasarkan pada hukum Lambert-Beer yang

menunjukkan hubungan lurus antara absorbansi dan konsentrasi analit. Data larutan standart ini digunakan untuk membuat persamaan regresi yaitu persamaan yang digunakan adalah:

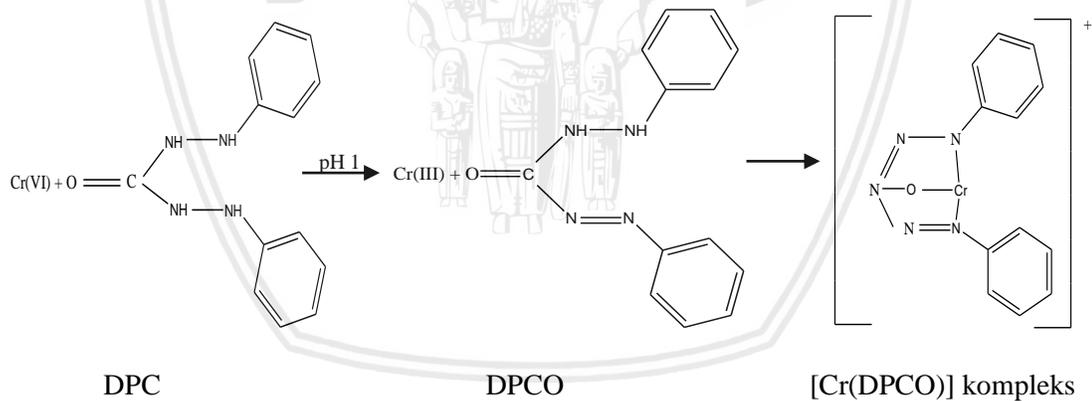
$$Y = a x$$

Dimana : Y = nilai absorbansi

a = slope

x = konsentrasi

Pengujian Cr(VI) dapat dilakukan secara spektrofotometer dengan menggunakan reagen *diphenylkarbazide*. Reagen ini digunakan dalam penentuan kromium, Cr (VI) dari suatu larutan dimana akan dibentuk suatu molekul kompleks dengan kromium tersebut. Jenis reagen ini dalam pembentukan kompleks berperan sebagai ligan dimana ligan ini bersifat bidentat yang akan menyumbangkan dua atom donor dalam pembentukan ikatan.



Gambar 2.7 Reaksi diphenylkarbazide dengan kromium heksavalen-
(Duffy, dkk., 2018)

Sifat ligan ini yaitu sebagai akseptor π yang baik dimana memiliki ikatan rangkap dua dan atom N yang sangat elektronegatif serta cenderung bersifat stabil. Ligan ini juga memiliki lone pair untuk berikatan dengan atom pusat sehingga bersifat sebagai donor σ .

Prinsip analisisnya yaitu ion Cr(VI) bereaksi dengan diphenylkarbazide dalam suasana asam membentuk senyawa kompleks berwarna merah-ungu yang menyerap cahaya tampak pada panjang gelombang 530 nm atau 540 nm. Serapannya yang diukur pada panjang gelombang tersebut sebanding dengan kadar ion kromium heksavalen. Dimana kompleks kromium *diphenylkarbazide* dibentuk oleh molekul Cr (VI) dengan reagen pengompleks 1,5-*diphenylkarbazide*.

Metode ini didasarkan pada pengukuran serapan larutan berwarna ungu kemerahan yang menunjukkan terbentuknya kompleks antara *diphenylkarbazide* (C_6H_5NHNH)₂CO dan kromium heksavaen. *Diphenylcarbaid* akan membentuk *diphenylkarbazone* sebagai akibat reduksi dari Cr(VI) menjadi Cr(III) dan selanjutnya akan memberikan warna merah violet. Reaksi kromium dengan *diphenylkarbazide* sangat sensitif pada panjang gelombang 540 nm (Ye, dkk., 2013).

2.7 Hipotesis

Berdasarkan uraian sebelumnya maka hipotesis dari penelitian ini adalah asam oksalat (reduktor) dengan penambahan katalis Fe(III) dapat mereduksi Cr(VI) menjadi Cr(III).

BAB III

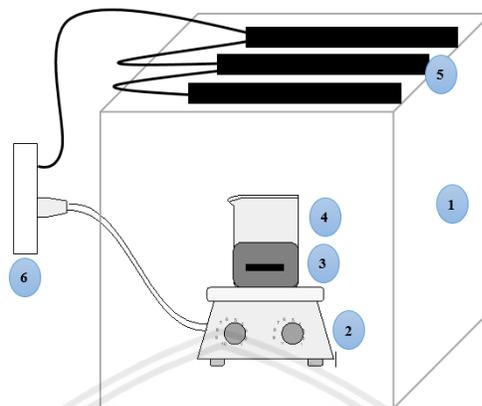
METODE PENELITIAN

3.1 Waktu Dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dimulai pada bulan April 2019 sampai Desember 2019. Tempat penelitian di Laboratorium Kimia Analitik jurusan Kimia FMIPA Universitas Brawijaya. Penelitian yang dilakukan yaitu pengamatan gugus fungsi asam oksalat dari serbuk tongkol jagung menggunakan FTIR dilakukan di laboratorium Instrument jurusan Kimia FMIPA Universitas Brawijaya, pembuatan asam oksalat dari tongkol jagung, penentuan kondisi maksimum yaitu optimasi asam oksalat, optimasi waktu, optimasi penyinaran, optimasi katalis dan analisis sampel fotoreduksi Cr(VI) sedangkan untuk uji titik leleh dilakukan asam oksalat di laboratorium fisika Universitas Brawijaya.

3.2 Alat Dan Bahan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah seperangkat alat gelas, reaktor, oven, termometer, UV-Vis (Genesys 10S VV-Vis Spectrophotometer). Reduksi fotokatalitik dilakukan menggunakan reaktor (Gambar 3.1) yang memiliki ukuran 110 x 35 x 50 cm. Kotak reaktor (1) terbuat dari kayu dan dilengkapi dengan magnetic stirrer (2), sample holder (3), dan lampu UV @30 watt, yang memiliki panjang gelombang 254 nm (4) beaker gelas (5). Lampu dan pengaduk magnetik dihubungkan dengan daya listrik menggunakan koneksi saat ini (6).



Gambar 3.1 Reaktor fotokatalitik

Bahan – bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain dalah tongkol jagung, natrium hidroksida (Emsure-Merck), kalsium klorida (Merck), aquadest, asam sulfat 98% (AR), asam nitrat (Merck), diphenylkarbazid (Merck), aseton (Merck), FeCl_3 (Merck), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Merck).

3.3 Prosedur Penelitian

3.3.1 Preparasi Bahan dan Larutan

3.3.1.1 Persiapan Bahan Baku

Tongkol jagung dibersihkan dari kotoran yang menempel pada tongkol jagung. Tongkol jagung yang sudah bersih dikeringkan sampai kering. Kemudian tongkol jagung dihaluskan menggunakan grinder untuk mendapatkan serbuk tongkol jagung .

3.3.1.2 Ekstraksi Asam Oksalat

Serbuk tongkol jagung ditimbang sebanyak 15 gram, serbuk tongkol jagung yang sudah ditimbang dimasukkan dalam labu leher dua kemudian ditambah NaOH dengan konsentrasi 2 M sebanyak 250 mL. Kemudian dipanaskan pada suhu 90 °C sambil diaduk magnetik stirrer selama 3 jam. Setelah pemanasan selesai mendinginkan dan menyaring larutan, selanjutnya endapan dicuci dengan aquadest panas. Filtrat hasil penyaringan dicampur dengan filtrat hasil pencucian sampai 400 mL sebagai larutan induk, dilakukan pengulangan sebanyak 10 kali (Afriandi, dkk., 2015).

3.3.1.3 Pengkristalan Asam Oksalat

Filtrat hasil percobaan 3.3.1.2 diambil sebanyak 25 mL kemudian ditambahkan (CaCl₂) 1M sebanyak 25 mL, sehingga akan terjadi endapan putih kalsium oksalat. Kemudian endapan disaring dan ditambahkan H₂SO₄ 2M sebanyak 100 mL sehingga endapan akan larut menjadi asam oksalat dan kalsium sulfat. Selanjutnya disaring dan diperoleh filtrat dimasukkan kedalam erlenmeyer 100 mL dan dipanaskan sampai 70°C selama 1 jam. Larutan didinginkan dalam lemari es selama 24 jam sehingga terbentuk endapan asam oksalat yang berupa kristal jarum berwarna putih. Endapan disaring dan dikeringkan dalam oven suhu 70 °C selama 30 menit, kemudian ditimbang dan dicatat hasilnya (Afriandi, dkk., 2015), selanjutnya menghitung hasil yang diperoleh dengan cara menimbang hasil kristal asam oksalat kemudian dibagi dengan berat sampel serbuk tongkol jagung dikali 100%, seperti persamaan di bawah ini:

$$\text{Yield} = \frac{\text{massa asam oksalat}}{\text{massa serbuk tongkol jangung}} \times 100\% \quad 3.1$$

3.3.1.4 Karakterisasi Asam Oksalat

Kristal asam oksalat yang sudah terbentuk dianalisa secara kualitatif. Pertama dilakukan dengan uji *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) untuk mendeteksi gugus fungsi, mengidentifikasi senyawa dan menganalisis campuran dari sampel, yang kedua dilakukan dengan uji titik leleh dengan Melting Point Apparatus, sebagai perbandingan asam oksalat murni mempunyai titik leleh 100,1 °C (Afriandi, dkk., 2015)

3.3.1.5 Pembuatan Larutan Baku Cr 500 mg/L

Dilarutkan sebanyak 0,84 gram kalium dikromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) kedalam aquades kemudian diencerkan sampai tanda batas menggunakan labu ukur 1000 mL.

3.3.1.6 Pembuatan Larutan H_2SO_4

Larutan H_2SO_4 2 M dibuat dengan 11,11 mL larutan H_2SO_4 pekat lalu diencerkan dengan aquades sampai tanda batas dengan volume 100 mL.

3.3.1.7 Pembuatan Larutan Reagen *Diphenylkarbazide*

Larutan reagen diphenylkarbazide dibuat dengan melarutkan 0,25 mg kristal *diphenylkarbazide* dalam 50 mL aseton.

3.3.1.8 Pembuatan Larutan Standar Cr

Larutan standar Cr(VI) dibuat dari larutan baku 500 mg/L dengan variasi konsentrasi Cr(VI) 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 dan 1 mg/L.

3.3.2 Blanko

Dituang aquades sebanyak 45 mL dimasukkan ke dalam labu ukur 50 mL. Ditambah asam sulfat 10% sampai pH 2, selanjutnya 1 mL *diphenylkarbazide* menggunakan pipet ukur. Ditambah aquades sampai tanda batas 50 mL, dihomogenkan.

3.3.3 Pembuatan Kurva Baku

Pengukuran absorbansi larutan baku kromium heksavalen Cr(VI) 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1 mg/L dilakukan pada kondisi pH 2 dari asam sulfat 10%, kemudian menambahkan 1 mL *diphenylkarbazide*, dihomogenkan dan didiamkan selama 8 menit akan terjadi perubahan warna secara maksimum, selanjutnya diukur absorbansinya dengan panjang gelombang 540 nm. Nilai absorbansi yang sudah diperoleh kemudian digunakan untuk membuat kurva baku antar konsentrasi larutan standar dengan absorbansi. Kurva baku yang diperoleh akan menghasilkan persamaan regresi (persamaan 3.2) yang akan digunakan sebagai penentuan kadar kromium heksavalen Cr (VI) dalam sampel.

Persamaan regresi:

$$Y = a x \quad 3.2$$

x sebagai konsentrasi larutan standar (mg/L) dan sumbu y sebagai absorbansi yang dihasilkan oleh larutan standar.

3.3.4 Optimasi Massa Asam Oksalat Terhadap Fotoreduksi Cr(VI)

Sebanyak 10; 20; 30; 40 50 mg dari variasi asam oksalat ditambahkan 25 mL larutan Cr(VI) 300 mg/L, ditambahkan Fe(III) 100 mg/L sebanyak 2 mL, dimasukkan dalam erlemeyer 50 mL, selanjutnya disinari lampu UV dalam reaktor selama 120 menit. Untuk pemisahan filtrat dan residu dilakukan dengan cara penyaringan dengan kertas saring. Kemudian diambil 0,1 mL dimasukkan labu ukur 50 mL, ditambah aquades sekitar 47 mL, ditambah asam sulfat 10% sampai pH 2. Dan ditambah *diphenylkarbazide* 1 mL, ditanda bataskan sampai 50 mL didiamkan 8 menit agar terbentuk kompleks yang sempurna. Kemudian diukur pada panjang gelombang 540 nm (Hug, dkk., 1997).

Persentase Cr yang tereduksi ditentukan dengan persamaan 3.2 dan persamaan 3.3

$$\% \text{ Reduksi} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

(3.2)

Keterangan

C_0 : konsentrasi awal Cr sebelum tereduksi (sebelum radiasi)

C_t : konsentrasi Cr pada t menit (setelah tereduksi) yang didapat dari nilai absorbansi yang diplotkan pada persamaan (3.2).

3.3.5 Pengaruh Variasi konsentrasi katalis Terhadap Efektivitas Fotoreduksi Cr(VI)

Massa asam oksalat maksimum (percobaan 3.3.4) ditambahkan 25 mL larutan Cr(VI) 300 mg/L, ditambahkan katalis variasi konsentrasi 0; 3,8; 7,4; 10,7; 13,7; 16,8 mg/L, dimasukkan dalam erlemeyer 50 mL, selanjutnya disinari lampu UV dalam

reaktor dengan waktu maksimum (percobaan 3.3.5). Untuk pemisahan filtrat dan resisu dilakukan dengan cara penyaringan dengan kertas saring. Kemudian diambil 0,1 mL dimasukkan labu ukur 50 mL, ditambah aquades sekitar 47 mL, ditambah asam sulfat 10% sampai pH 2. Dan ditambah *diphenylkarbazide* 1 mL, ditanda bataskan sampai 50 mL didiamkan 8 menit agar terbentuk kompleks yang sempurna. Kemudian diukur pada panjang gelombang 540 nm. Persentase Cr yang tereduksi ditentukan dengan persamaan 3.2 dan persamaan 3.3.

3.3.6 Pengaruh Waktu Penyinaran Terhadap Efektivitas Fotoreduksi Cr(VI) Menggunakan Fotokatalis Asam Oksalat Dan Sinar UV

Massa asam oksalat maksimum (percobaan 3.3.4) ditambahkan 25 mL larutan Cr(VI) 300 mg/L, ditambahkan Fe(III) 100 mg/L sebanyak 2 mL, dimasukkan dalam erlemeyer 50 mL, selanjutnya disinari lampu UV dalam reaktor dengan variasi waktu 10; 20; 30; 40; 50; 60; 120; 180; 240 menit. Untuk pemisahan filtrat dan resisu dilakukan dengan cara penyaringan dengan kertas saring. Kemudian diambil 0,1 mL dimasukkan labu ukur 50 mL, ditambah aquades sekitar 47 mL, ditambah asam sulfat 10% sampai pH 2 dan ditambah *diphenylkarbazide* 1 mL, ditanda bataskan sampai 50 mL didiamkan 8 menit agar terbentuk kompleks yang sempurna. Kemudian diukur pada panjang gelombang 540 nm. Persentase Cr yang tereduksi ditentukan dengan persamaan 3.2 dan persamaan 3.3.

3.3.7 Pengaruh konsentrasi Cr(VI) terhadap efektifitas fotoreduksi

Massa asam oksalat maksimum (percobaan 3.3.4) ditambahkan 25 mL larutan Cr(VI) dengan konsentrasi 5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40; 50; 75; 100; 150; 150; 200; 250; 300 mg/L, ditambahkan Fe(III) 100 mg/L volume maksimum (percobaan 3.3.6), dimasukkan dalam erlemeyer 50 mL, selanjutnya disinari lampu UV dalam reaktor dengan waktu maksimum (percobaan 3.3.5). Untuk pemisahan filtrat dan residu dilakukan dengan cara penyaringan dengan kertas saring. Kemudian diambil 0,1 mL dimasukkan labu ukur 50 mL, ditambah aquades sekitar 47 mL, ditambah asam sulfat 10% sampai pH 2 dan ditambah *diphenylkarbazide* 1 mL, ditanda bataskan sampai 50 mL didiamkan 8 menit agar terbentuk kompleks yang sempurna. Kemudian diukur pada panjang gelombang 540 nm. Persentase Cr yang tereduksi ditentukan dengan persamaan 3.2 dan persamaan 3.3

3.3.8 Analisis Kandungan Kromium Di Lingkungan

Pada aplikasi di lingkungan dilakukan dengan metode spike, untuk sampel yang digunakan yaitu air sumur, dengan cara sebagai berikut: sampel air diambil 25 mL diberi kandungan Cr(VI) 40 mg/L kemudian dimasukkan erlemeyer 50 ml ditambah asam oksalat dengan massa maksimum (3.3.4), ditambah volemum katalis maksimum (percobaan 3.3.5), dilanjutkan proses fotoreduksi di dalam reaktor disinari lampu UV dengan waktu maksimum (percobaan 3.3.6). Dengan perlakuan beberapa variasi yaitu: fotoreduksi di dalam reaktor dengan diaduk dan penyinaran UV dan fotoreduksi di dalam reaktor dengan diaduk dan tanpa penyinaran UV.

Setelah proses fotoreduksi larutan disaring menggunakan kertas saring, kemudian diambil 0,1 mL, dimasukkan labu ukur 50 mL, ditambah aquades sekitar 47 mL, ditambah asam sulfat 10% sampai pH 2 dan ditambah *diphenylkarbazide* 1 mL, ditanda bataskan sampai 50 mL didiamkan 8 menit agar terbentuk kompleks yang sempurna. Kemudian diukur pada panjang gelombang 540 nm, untuk mengetahui jumlah Cr(VI). Persentase Cr yang tereduksi ditentukan dengan persamaan 3.2 dan persamaan 3.3.

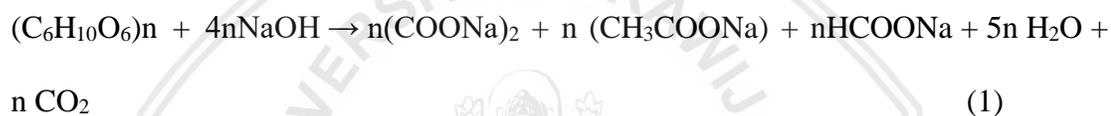


BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Isolasi Asam Oksalat

Dalam penelitian ini, untuk mendapatkan asam oksalat yaitu diproduksi dari selulosa biomassa, seperti tongkol jagung dengan cara peleburan alkali. Tahap-tahap pembuatan Asam Oksalat dengan proses peleburan alkali (Afriandi, dkk., 2015). Pertama yaitu tahap peleburan, pada tahap ini terjadi peleburan antara selulosa yang terkandung dalam bahan baku, direaksikan dengan larutan NaOH 2 M sebanyak 250 mL dengan bantuan pemanasan.



Hidrolisis serbuk tongkol jagung, merupakan proses pemecahan polisakarida dari serbuk tongkol jagung yang terdiri dari lignin, selulosa dan hemiselulosa menjadi glukosa dengan menggunakan larutan asam atau basa. Dalam proses hidrolisis serbuk tongkol jagung, akan terjadi pemutusan ikatan glikosidik pada selulosa dan menghasilkan monomer-monomer glukosa. Sedangkan dengan pemanasan lebih lanjut akan terjadi oksidasi dan perombakan glukosa menjadi garam-garam oksalat, asetat dan formiat (Febrianty, 2016).

Kemudian proses pemanasan bertujuan mempercepat reaksi hidrolisis selulosa yang terkandung dalam serbuk tongkol jagung dan perombakan glukosa menjadi garam oksalat, asetat dan formiat. Setelah dipanaskan sampel kemudian didinginkan untuk memperlambat reaksi hidrolisis yang terjadi. Tahapan selanjutnya sampel ditambahkan dengan air panas untuk melarutkan garam oksalat, asetat dan

formiat yang dihasilkan selama proses hidrolisis berlangsung.

Selanjutnya dilakukan tahap penyaringan, proses ini bertujuan untuk memisahkan sisa serbuk tongkol jagung yang tidak terhidrolisis dengan produk hasil hidrolisis. Filtrat yang didapat ditambahkan dengan larutan CaCl_2 1M untuk mengendapkan garam oksalat, karena apabila bahan yang dihasilkan masih dalam bentuk natrium kelarutannya sangat tinggi atau sangat larut dalam air. Berikut reaksi yang terjadi (Coniwanti, dkk., 2008) :

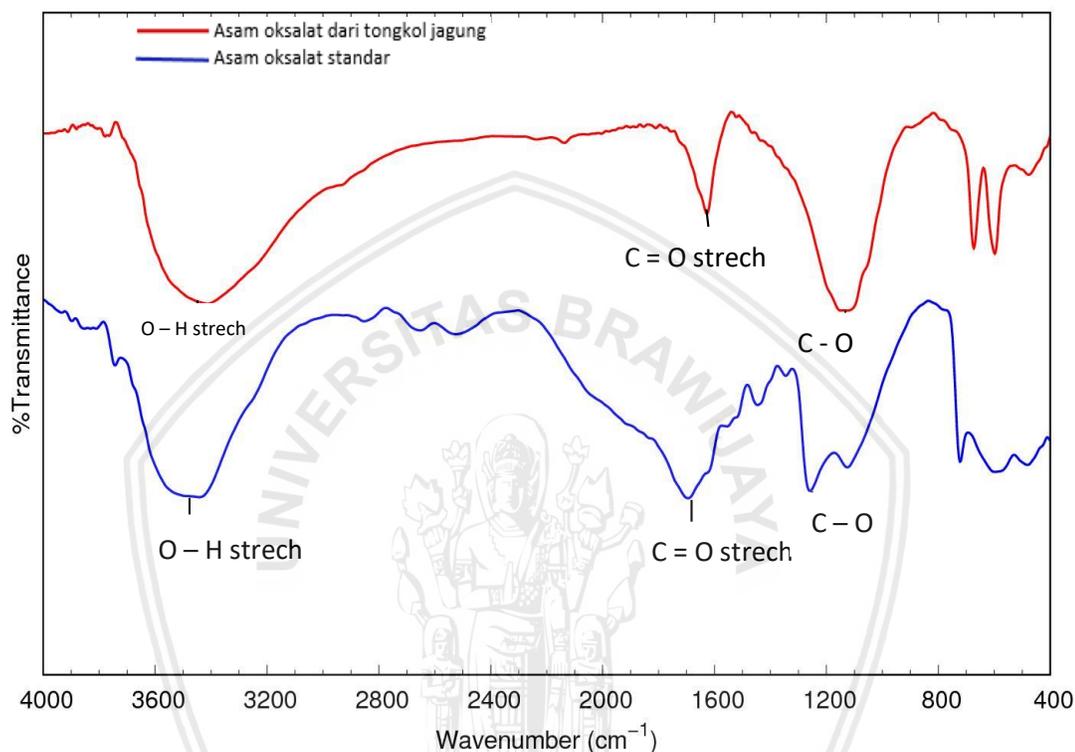


Dari reaksi di atas, dapat dilihat adanya penggantian ion dari natrium menjadi kalsium, dimana penggantian ion tersebut akan mengendapkan larutan kalsium oksalat yang dihasilkan. Endapan yang dihasilkan disaring untuk memisahkan hasil reaksi dari natrium oksalat menjadi kalsium oksalat. Endapan kalsium oksalat yang dihasilkan dilarutkan dalam asam sulfat 2M, berikut reaksinya (Coniwanti, dkk., 2008):



Penambahan asam sulfat bertujuan untuk merubah kalsium oksalat menjadi asam oksalat. Reaksi ini menghasilkan asam oksalat yang berupa endapan dan kalsium sulfat yang berupa filtrat. Setelah ditambahkan asam sulfat kemudian disaring dan dipanaskan selama 1 jam sampai terbentuk asam oksalat yang berupa kristal jarum berwarna putih. Hasil yang diperoleh dimurnikan dengan proses rekristalisasi yaitu dengan cara didinginkan dalam lemari es selama 24 jam kemudian disaring dan dikeringkan dalam oven selama 30 menit suhu 50°C , didapatkan hasil asam oksalat yang berupa kristal jarum berwarna putih. Dalam 15 gram sampel terdapat yeild ($30 \pm 0,27$)% yaitu 4,5 gram.

Dalam percobaan ini untuk membuktikan hasil tersebut merupakan asam oksalat, maka kristal asam oksalat dilakukan uji *Fourier Transform InfraRed* (FTIR) untuk melihat gugus fungsi yang terbentuk. Pengujian ini dilakukan di lab instrument Universitas Brawijaya. Hasil yang diperoleh ditampilkan pada Gambar 4.1.



Gambar 4.1. Spektra FT-IR pada asam oksalat sintetis (garis biru), asam oksalat hasil penelitian (garis merah).

Rumus kimia asam oksalat adalah $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, setelah ditinjau dari spektrum infra merah yang didapatkan, maka dapat diketahui bahwa asam oksalat menunjukkan karakter gugus fungsi yang melebar yaitu memiliki serapan kuat vibrasi regangan gugus hidroksi (O – H) yang terdapat pada bilangan gelombang $3200 - 3700 \text{ cm}^{-1}$.

Tabel 4.1 Gugus fungsi asam oksalat standar dan asam oksalat dari tongkol

jagung

Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang (cm^{-1})	
	Asam oksalat dari tongkol jagung	Asam oksalat standart
O – H	3411,84	3441,53
C = O	1627,81	1694,15
C - O	1124,42	1258,26

Gugus hidroksil asam oksalat sintetis dikarakterisasi kuat dan tajam pada bilangan gelombang $3441,53 \text{ cm}^{-1}$, sedangkan asam oksalat dari hasil percobaan pada bilangan gelombang $3411,84 \text{ cm}^{-1}$. Hal ini juga didukung dengan puncak terjadi vibrasi ulur dari atom hidrogen dengan atom lainnya. Ikatan hidrogen menyebabkan puncak melebar dan terjadi pergeseran ke arah bilangan gelombang yang lebih pendek. Hal tersebut merupakan ciri khas dari O – H.

Serapan gugus karbonil (C = O) terdapat pada bilangan gelombang $1600 - 1800 \text{ cm}^{-1}$. Asam oksalat sintetis terdapat gugus karbonil (C = O) pada bilangan gelombang $1627,81 \text{ cm}^{-1}$ dan C – O pada bilangan gelombang $1124,42 \text{ cm}^{-1}$. Sementara untuk asam oksalat dari tongkol jagung terdapat gugus karbonil (C = O) pada bilangan gelombang $1694,15 \text{ cm}^{-1}$ dan gugus fungsi C – O pada bilangan gelombang $1258,26 \text{ cm}^{-1}$.

Hasil spektrum FTIR Gambar 4.1 terlihat bahwa asam oksalat dari tongkol jagung memiliki puncak yang lebih lebar dibandingkan asam oksalat sintetis. Ini dikarenakan asam oksalat dari tongkol jagung masih belum murni. Namun dari vibrasi rentang gugus hidroksil dan gugus karbonil antara asam oksalat standart dengan asam oksalat dari serbuk tongkol jagung memiliki puncak

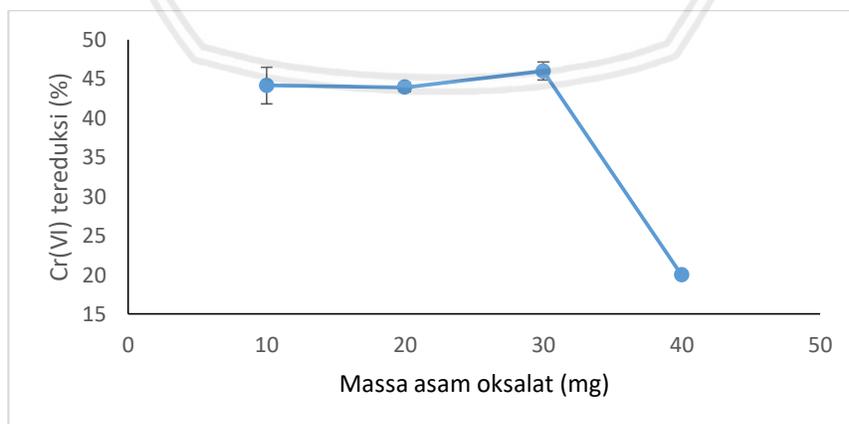
yang tidak jauh berbeda. Hal ini membuktikan bahwa dalam penelitian ini, senyawa yang dihasilkan merupakan asam oksalat.

Selain itu untuk menunjukkan adanya asam oksalat juga dilakukan analisis uji titik leleh di Laboratorium Fisika Universitas Brawijaya. Kristal dari hasil penelitian di analisa dengan Melting Point Apparatus diperoleh titik leleh $T = 106 - 107 ^\circ\text{C}$. Sedangkan asam oksalat murni mempunyai titik leleh $100,3 ^\circ\text{C}$. Dari perbedaan hasil titik leleh ini kemungkinan disebabkan hasil kristalisasi belum murni atau masih banyak pengotornya. Hal ini juga dibuktikan dari hasil FTIR gambar 4.1 yang memiliki puncak yang melebar.

4.2 Penentuan Kondisi Optimum

4.2.1 Optimasi Massa Asam Oksalat Terhadap Fotoreduksi Cr(VI)

Dalam penelitian ini, massa asam oksalat merupakan salah satu faktor yang dapat mempengaruhi banyaknya Cr(VI) yang tereduksi. Pada tahap penelitian ini digunakan konsentrasi awal Cr(VI) sebesar 300 mg/L, dan massa asam oksalat divariasikan 10; 20; 30; 40 mg.



Gambar 4.2. Pengaruh massa asam oksalat terhadap efisiensi reduksi Cr(VI)

Untuk mempercepat proses reduksi Cr(VI) dilakukan penambahan katalis Fe(III) 100 mg/L sebanyak 2 mL. Hasil penelitian pengaruh massa fotokatalis asam oksalat terhadap fotoreduksi ion Cr(VI) dapat dilihat pada Gambar 4.2.

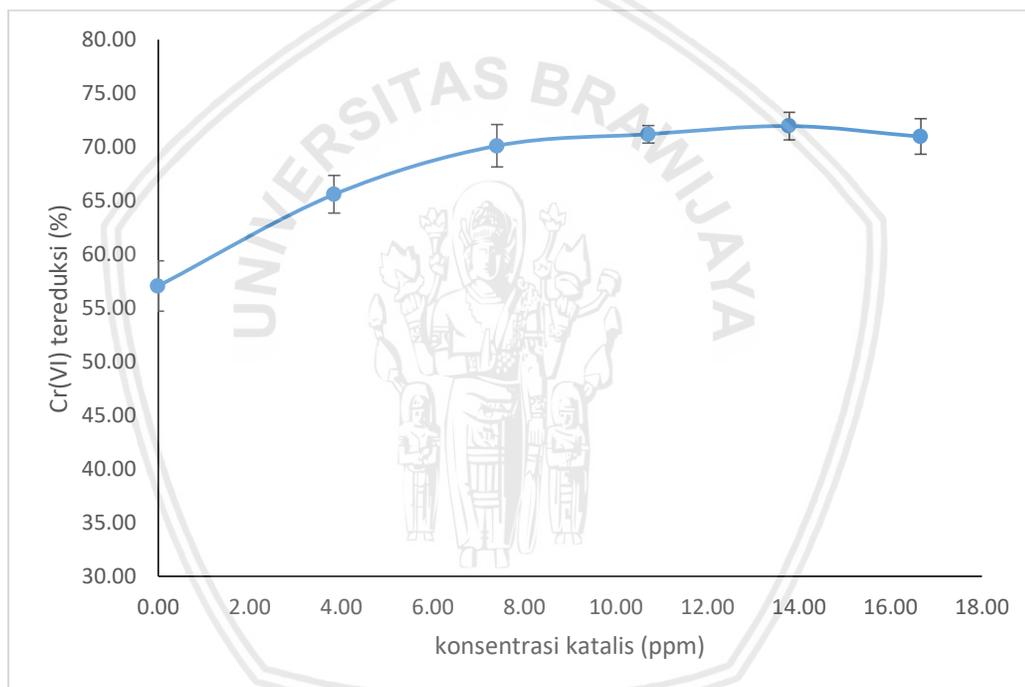
Seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.2 bahwa massa oksidan mempengaruhi efisiensi reduksi Cr(VI). Efisiensi reduksi fotokatalitik Cr(VI) tidak menunjukkan perubahan pada massa asam oksalat yang rendah sebagai oksidan. Dari 10 - 30 mg asam oksalat, Cr(VI) yang tereduksi bisa mencapai 46%. Peningkatan massa oksidan justru menurunkan efisiensi reduksi Cr(VI). Asam oksalat sebanyak 40 mg hanya mereduksi Cr(VI) hingga 19,95%.

Cr(VI) dapat tereduksi dengan adanya Fe(II) dan radikal, namun dengan massa asam oksalat semakin meningkat sehingga konsentrasi asam oksalat meningkat, menyebabkan terbentuknya spesies yang utama ada yaitu H₂-oksalat dan H-oksalat⁻. Spesies H₂-oksalat dan H-oksalat⁻ dapat mengkonsumsi [•]OH, mengakibatkan terjadinya kompetisi didalam sistem, dan hanya sebagian [•]OH yang mereduksi Cr(VI). [•]OH yang seharusnya berfungsi mereduksi Cr(VI), dikonsumsi oleh H₂-oksalat dan H-oksalat⁻, sehingga Cr(VI) yang tereduksi semakin menurun (Ley, dkk., 2006).

Berdasarkan mekanisme reaksi fotoreduksi (gambar 2.3) nampak bahwa semakin banyak jumlah Fe(II) dan radikal yang terbentuk, maka Cr(VI) yang tereduksi juga semakin meningkat. Kehadiran oksalat dapat mereduksi Fe(III) menjadi Fe(II), yang berlangsung cepat dengan adanya radiasi UV. Fe(II) mereduksi Cr(VI) menjadi Cr(III) dan seterusnya sehingga terjadi siklus redoks (Wang, dkk., 2010).

4.2.2 Pengaruh Variasi konsentrasi katalis Fe(III) Terhadap Efektivitas Fotoreduksi Cr(VI)

Dalam penelitian ini variasi penambahan konsentrasi katalis sangat berperan penting pada proses reduksi. Hal ini dibuktikan pada hasil penelitian proses reduksi Cr(VI) secara fotokatalitik, dengan variasi konsentrasi 0; 3,8; 7,4; 10,7; 13,7; 16,8 mg/L penambahan asam oksalat 0,03 mg, dan proses reduksi selama 120 menit. Hasil penelitian bisa dilihat pada Gambar 4.3.



Gambar 4.3. Pengaruh konsentrasi katalis terhadap efisiensi reduksi Cr(VI)

Pada Gambar 4.3 terlihat pengaruh jumlah katalis terhadap efisiensi reduksi Cr(VI). Saat penggunaan katalis dengan konsentrasi 0 mg/L terdapat efisiensi Cr tereduksi yaitu sebesar 57,04%, karena asam oksalat sendiri merupakan agen pereduksi, jadi meskipun belum ada penambahan katalis Cr(VI) dapat tereduksi

meskipun hasilnya belum terlalu maksimal. Disini katalis berperan untuk mempercepat proses reduksi Cr(VI).

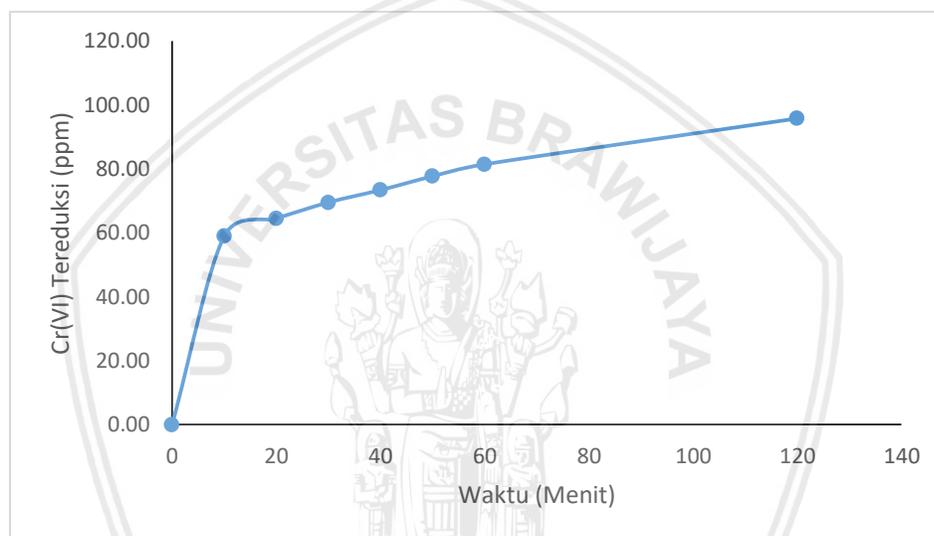
Dengan penambahan konsentrasi katalis sebanyak 7,4 mg/L jumlah Cr(VI) yang tereduksi mengalami kenaikan yang signifikan yaitu 65,74%. Ketika penambahan katalis semakin banyak hasil yang tereduksi juga semakin banyak. Ini dibuktikan saat penambahan katalis Fe(III) 13,7 mg/L Cr(VI) dapat tereduksi sebanyak 71,94%. Tetapi saat penambahan katalis mencapai 16,7 mg/L jumlah Cr(VI) yang tereduksi mengalami penurunan menjadi 70,95%, menunjukkan bahwa katalis berfungsi untuk mempercepat proses reduksi Cr(VI) menjadi Cr(III).

Semakin banyak jumlah katalis, radikal bebas yang terbentuk semakin banyak maka Fe(III) yang tereduksi menjadi Fe(II) juga banyak, sehingga jumlah Cr(VI) yang tereduksi semakin efisien. Namun untuk penambahan katalis di atas 13,7 mg/L, penambahan katalis tidak lagi menaikkan efisiensi reduksi yang signifikan.

Hal ini dibuktikan dengan perbandingan mol dimana, Fe(III) sebagai katalis fotoreduksi membentuk senyawa kompleks dengan asam oksalat. Jika kompleks yang terbentuk adalah 1:1 maka semakin tinggi konsentrasi katalis rasio mol asam oksalat : mol Fe(III) semakin rendah sehingga mengakibatkan kemampuan reduksi menjadi rendah. Rasio mol asam oksalat : mol Fe(III) ketika konsentrasi katalis Fe(III) 13,7 mg/L adalah 1 : 1,2 sementara rasionya menjadi 1 : 1,01 jika konsentrasi katalis 16,6 mg/L.

4.2.3 Pengaruh Waktu Penyinaran Terhadap Efektivitas Fotoreduksi Cr(VI)

Peneliti mengamati pengaruh waktu Cr(VI) saat tereduksi, dimana penyinaran proses fotoreduksi perlu dipelajari untuk mendapatkan informasi tentang seberapa maksimal Cr(VI) dapat tereduksi secara efektif dengan menggunakan sejumlah asam oksalat dan katalis Fe. Untuk mengamati pengaruh waktu penyinaran dilakukan proses penyinaran selama 10; 20; 30; 40; 50; 60 dan 120 menit dengan penambahan asam oksalat 30 mg dan katalis 2 mL. Hasil penelitian disajikan pada gambar 4.4.



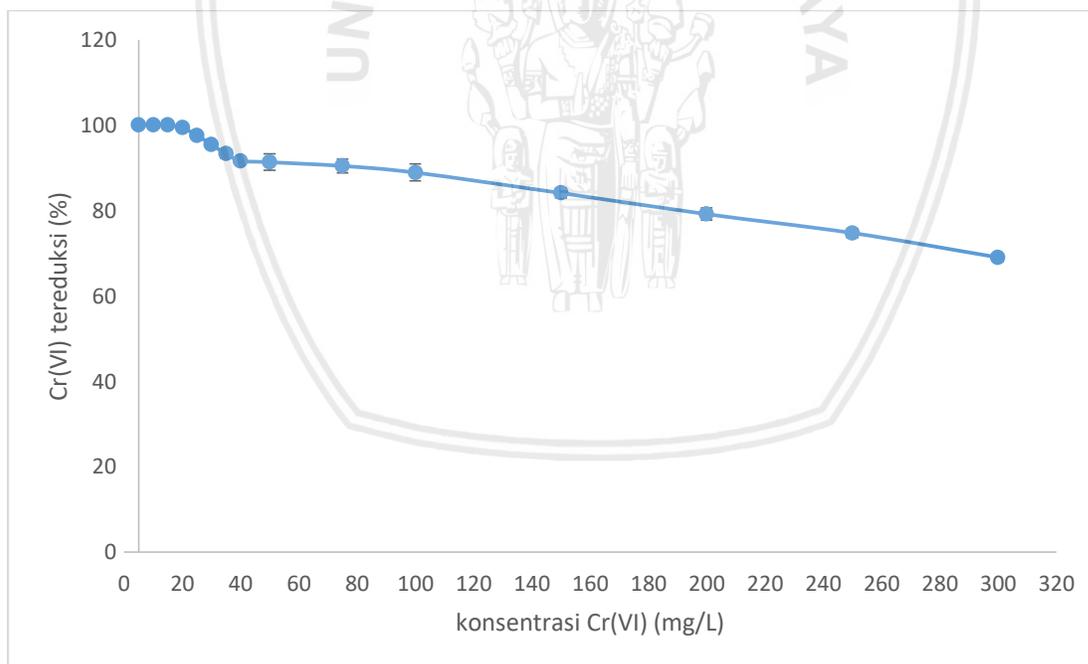
Gambar 4.4. Pengaruh waktu terhadap efisiensi reduksi Cr(VI)

Gambar 4.4 diatas terlihat bahwa hubungan antara waktu reduksi (menit) dengan Cr(VI) yang tereduksi, dari grafik tersebut dapat dilihat bahwa semakin lama waktu reduksi didalam reaktor maka Cr(VI) yang tereduksi juga semakin meningkat. Dengan waktu reduksi selama 120 menit dapat mereduksi Cr(VI) sebanyak 95%. Hal ini disebabkan semakin lama waktu reduksi senyawa kompleks Fe(III)-oksalat mengalami reaksi fotolisis dengan adanya sinar sehingga membentuk Fe(II) dan radikal

karboksil dengan maksimal, maka Cr(VI) yang tereduksi semakin meningkat. Fe(II) dan radikal karboksil itulah yang berperan mereduksi Cr(VI) menjadi Cr(III).

4.2.4 Pengaruh konsentrasi Cr(VI) Terhadap Efektivitas Fotoreduksi Cr(VI)

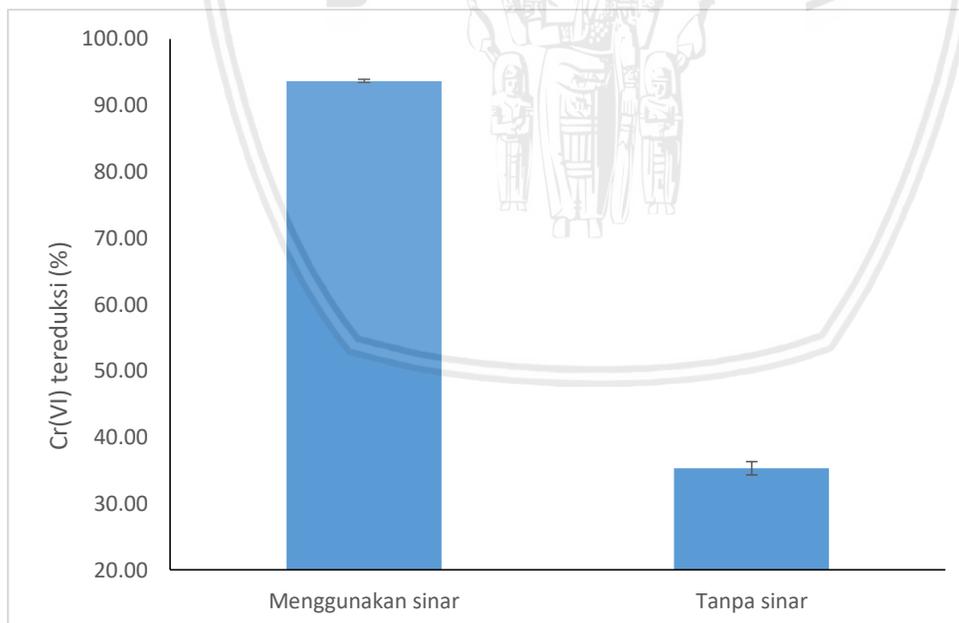
Pada pengamatan kali ini, peneliti juga mengamati pengaruh konsentrasi awal Cr(VI), guna untuk mendapatkan informasi tentang konsentrasi Cr(VI) maksimal yang dapat tereduksi secara efektif dengan menggunakan tertentu asam oksalat dan katalis. Untuk pengamatan ini asam oksalat yang digunakan sebanyak 30 mg, katalis 13,7 mg/L dan konsentrasi Cr(VI) 5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40; 50; 75; 100; 150; 200; 250 dan 300 mg/L dalam waktu fotoreduksi selama 120 menit. Hasil pengamatan ditampilkan pada Gambar 4.5.



Gambar 4.5. Pengaruh konsentrasi terhadap efisiensi reduksi Cr(VI)

Gambar 4.5 menunjukkan secara umum bahwa semakin tinggi konsentrasi awal Cr(VI) dari 5 – 300 mg/L persen reduksi Cr(VI) semakin turun. Konsentrasi Cr(VI) 5 -50 mg/L terlihat bahwa Cr(VI) tereduksi sangat tinggi. Pada konsentrasi Cr(VI) 5 - 15 mg/L efektifitas reduksi mencapai 100%. Hal ini menunjukkan bahwa pada interval konsentrasi Cr(VI) yang rendah, memberikan hasil fotoreduksi yang relatif besar terhadap jumlah Cr(VI) yang tereduksi.

Namun pada konsentrasi awal Cr(VI) yang besar yaitu 75 – 300 mg/L, kenaikan konsentrasi menunjukkan Cr(VI) tereduksi lebih rendah yaitu sebesar 90,40% – 69,01%. Dari pernyataan tersebut membuktikan bahwa, semakin kecil konsentrasi Cr(VI) maka Cr(VI) yang tereduksi juga semakin banyak, dan sebaliknya apabila konsentrasi Cr(VI) semakin besar maka Cr(VI) yang tereduksi semakin kecil.



Gambar 4.6. Pengaruh penyinaran dan tanpa penyinaran terhadap efisiensi reduksi Cr(VI)

Pada penelitian ini juga diamati adanya kemungkinan adsorpsi Cr(VI) selama proses fotokatalitik. Pengamatan dilakukan menggunakan sampel air sumur yang ditambahkan Cr(VI) standar 40 mg/L. Hasil pengamatannya ditampilkan pada Gambar 4.6

Dari gambar 4.6 dapat dilihat bahwa pada proses fotoreduksi menggunakan penyinaran sinar UV dapat mereduksi Cr(VI) hingga 93,64 %. Sedangkan proses fotoreduksi tanpa penyinaran UV jumlah Cr(VI) mengalami penurunan yaitu 35,28%. Hal ini dikarenakan asam oksalat dengan penambahan katalis Fe(III), penyinaran sinar UV dan dilakukan pengadukan mampu mereduksi Cr(VI) lebih cepat hingga mencapai 93,64 % (Hug, dkk., 1997). Maka dengan terpapar sinar UV dapat mengubah Fe(III) menjadi Fe(II) dan radikal. Kemudian radikal dan Fe(II) inilah yang dapat mereduksi ion Cr(VI) menjadi ion Cr(III), sehingga reduksi ion Cr(VI) semakin besar (Hidayati, dan Endang, 2008).

Dari hal tersebut membuktikan bahwa penyinaran sinar UV dengan waktu fotoreduksi yang relatif singkat yaitu 120 menit, dapat digunakan sebagai salah satu alternatif proses reduksi Cr(VI). Dapat diketahui juga bahwa proses fotokatalitik melibatkan proses adsorpsi Cr(VI) pada penambahan asam oksalat yang ditunjukkan pada perlakuan tanpa sinar, Cr(VI) dapat teradsorpsi sebesar 35,28%.

BAB V

PENUTUP

5.1 Kesimpulan

Kesimpulan yang dapat diambil dari penelitian ini adalah:

1. Karakteristik asam oksalat dari serbuk tongkol jagung dilakukan uji FTIR gugus O-H ($3411,84 \text{ cm}^{-1}$), gugus C=O ($1627,81 \text{ cm}^{-1}$) dan gugus C – O ($1124,42 \text{ cm}^{-1}$). Sedangkan hasil uji titik leleh asam oksalat dari tongkol jagung yaitu $T = 106 - 107 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Untuk hasil yield asam oksalat dari tongkol jagung sebesar ($30 \pm 0,27$) %.
2. Asam oksalat dapat mereduksi ion logam Cr(VI) dengan massa optimal 30 mg.
3. Kondisi setimbang untuk mereduksi Cr(VI) yaitu pada waktu kontak optimum 120 menit.
4. Penggunaan katalis dapat mereduksi ion logam Cr(VI) dengan konsentrasi katalis 13,7 mg/L.
5. Semakin rendah konsentrasi Cr(VI) kemampuan mereduksi Cr(VI) semakin meningkat hingga mencapai 100 dengan konsentrasi Cr(VI) 5 – 15 mg/L.
6. Proses fotokatalitik reduksi juga melibatkan proses adsorpsi. Fotoreduksi didalam reaktor dan penyinaran UV, mampu mereduksi Cr(VI) sebesar ($93,64 \pm 0,24$) %.

5.2 Saran

Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai analisis kemampuan reduksi Cr(VI) menggunakan asam oksalat dengan katalis Fe(III), dengan variasi pH, variasi waktu dalam penambahan katalis untuk melihat laju reduksi.



Daftar Pustaka

- Afriandi, Akbar, F. and Amri, I. (2015) 'Studi Kajian Pembuatan Asam Oksalat dengan Variasi Kecepatan Pengadukan dan Lama Waktu Pengadukan dari Bahan Dasar Ampas Tebu', 3(1), pp. 1–7.
- Anam, C., Sirojudin dan Firdausi, K (2007) 'Analisis Gugus Fungsi Pada Sampel Uji, Bensin Dan Spiritus Menggunakan Metode Spektroskopi Ftir', Berkala Fisika, 10(2), pp. 79-85–85.
- Anindyawati, T. (2010) 'Potensi Selulase Dalam Mendegradasi Lignoselulosa Limbah Pertanian Untuk Pupuk Organik', Berita Selulosa, 45(2), pp. 70–77.
- Coniwanti, P. Oktarisky dan Rangga. W (2008) 'Bahan Baku Pembuatan Asam Oksalat Dengan Reaksi Oksidasi Asam Nitrat', 15(4).
- Duffy, G., Maguire, Bredan, H., Pauline, G., Ducree, J., Regan, F., (2018) 'Talanta ChromiSense : A colourimetric lab-on-a-disc sensor for chromium speciation in water', Talanta, pp. 392–399.
- Febrianty, Irma. R. (2016) 'Perbandingan Metode Hidrolisis Asam Dan Basa Tandan Kosong Kelapa Sawit Sebagai Bahan Baku Pembuatan Asam Oksalat', JKK, 5(4), pp. 22-28
- Feng, X., Ding, S. and Zhang, L. (2012) 'Photocatalytic reduction of hexavalent chromium induced by photolysis of ferric/tartrate complex', Bulletin of the Korean Chemical Society, 33(11), pp. 3691–3695.
- Fitriani, Rauf, F., Vonieta I., Syahril, R. M., (2018) 'Sellulosa , Hemisellulosa , and Lignin Content of Complete Feed Based Corn Cob Substituted Azolla pinnata at Different Levels', 7(3), pp. 220–228.
- Gusnedi, R. (2013) 'Analisis Nilai Absorbansi dalam Penentuan Kadar Flavonoid untuk Berbagai Jenis Daun Tanaman Obat', Pillar of Physics, 2, pp. 76–83.
- Haryani, K., Hargono, H. and Budiwati, S. (2011) 'Pembuatan Khitosan Dari Kulit Udang Untuk Mengadsorpsi Logam Krom (Cr^{6+}) Dan Tembaga (Cu)', Reaktor, 11(2), p. 86. doi: 10.14710/reaktor.11.2.86-90.
- Hidayati M., Endang T. (2008) Perbedaan Degradasi Cr(VI) Dengan Penyinaran UV Dan Tanpa Penyinaran UV, 01(01), pp. 21-28.
- Hug, S. J., Laubscher, H. U. and James, B. R. (1997) 'Iron(III) catalyzed photochemical reduction of chromium(VI) by oxalate and citrate in aqueous solutions', Environmental Science and Technology, 31(1), pp. 160–170.

- Irawan, R. M. B. and Nurcholis, L. (2016) 'Pemanfaatan Logam Transisi Tembaga dan Nikel Sebagai Bahan Katalis Untuk Mereduksi Emisi Gas Karbon Monoksida Kendaraan Bermotor', *Simposium Nasional Teknologi Terapan*, 4(10), pp. 458–468.
- Lei W., Changbo Z., Feng W. & Nansheng D., (2006) 'Photoproduction and determination of hydroxyl radicals in aqueous solutions of Fe (III)– tartrate complexes : a quantitative assessment', 59(07), pp. 803-813.
- Linsebigler, A. L., Lu, G. and Yates, J. T. (1995) 'Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results', *Chemical Reviews*, 95(3), pp. 735–758.
- Melwita, E. and Kurniadi, E. (2014) 'Pengaruh waktu hidrolisis dan konsentrasi H₂SO₄ pada pembuatan asam oksalat dari tongkol jagung', *Teknik Kimia*, 20(2), pp. 55–63.
- Testa, J. J., Grela, M. A. and Litter, M. I. (2004) 'Heterogeneous Photocatalytic Reduction of Chromium(VI) over TiO₂ Particles in the Presence of Oxalate: Involvement of Cr(V) Species', *Environmental Science and Technology*, 38(5), pp. 1589–1594.
- Triyati, E. (1985) 'Spektrofotometri Ultra-Violet dan Sinar Tampak Serta Aplikasinya dalam Oseanologi', *Jurnal Oseana*, X(1), pp. 39–47.
- Wahyudi, H., Zaharah, T. and Wahyudi, N. (2013) 'Ekstraksi Mangan Dengan Proses Leaching Asam Sulfat Menggunakan Tandan Kosong Sawit Sebagai Reduktor', 2(1), pp. 34–37.
- Wang, N., Zhu, L., Deng, K., She, Y., Yu, Y., and Tang, H. (2010) 'Visible light photocatalytic reduction of Cr(VI) on TiO₂ in situ modified with small molecular weight organic acids', *Applied Catalysis B: Environmental*. Elsevier B.V., 95(3–4), pp. 400–407.
- Ye, Y., Congcong C., Hui F., Jin Z., Juanjuan M., Jianrong C., Junhua Y, Lichun K., Zhaosheng Q. (2013) 'Visible photoluminescence of polyoxoniobates in aqueous solution and their high electrocatalytic activities for water oxidation', *Open Journal of Inorganic Chemistry*, 03(03), pp. 59–69.
- Zhu, F. X. and Qi, W. F. (2007) 'Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation', *Dianzi Yu Xinxu Xuebao/Journal of Electronics and Information*, 107, pp 263-83.

LAMPIRAN

Lampiran 1. Perhitungan asam oksalat

1.1 Yeild asam oksalat

Cara menentukan yield dapat dihitung dengan persamaan berikut:

$$\% \text{ Yield} = \frac{\text{massa asam oksalat}}{\text{massa serbuk tongkol jangung}} \times 100\%$$

Perhitungan persen yield asam oksalat dimana, massa serbuk tongkol jagung = 15 gram, massa asam oksalat 4,5 gram. Maka:

$$\begin{aligned} \% \text{ Yeild} &= \frac{4,5 \text{ gram}}{15 \text{ gram}} \times 100\% \\ &= \pm 30,00 \% \end{aligned}$$

1.2 Standar Deviasi

Standar deviasi dihitung dengan menggunakan persamaan:

$$S = \sqrt{\frac{n \sum_{i=1}^n X_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2}{n(n-1)}}$$

Perhitungan standart deviasi asam oksalat

Pengulangan	Xi	Xi ²
1	4.5	20.25
2	4.1	16.81
3	4.5	20.25
4	4.2	17.64
5	3.9	15.21
6	4.1	16.81
7	4.4	19.36
8	3.8	14.44
9	4.5	20.25
10	3.9	15.21
Total	41.9	176.23

$$(\sum_{i=1}^n x_i)^2 = 41,9^2 = 1755,61$$

$$S = \sqrt{\frac{n \sum_{i=1}^n X_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2}{n(n-1)}}$$

$$S^2 = \frac{(10) \times (176,23) - (1755,61)}{10(10-1)}$$

$$= \frac{6,69}{90}$$

$$= 0,0743$$

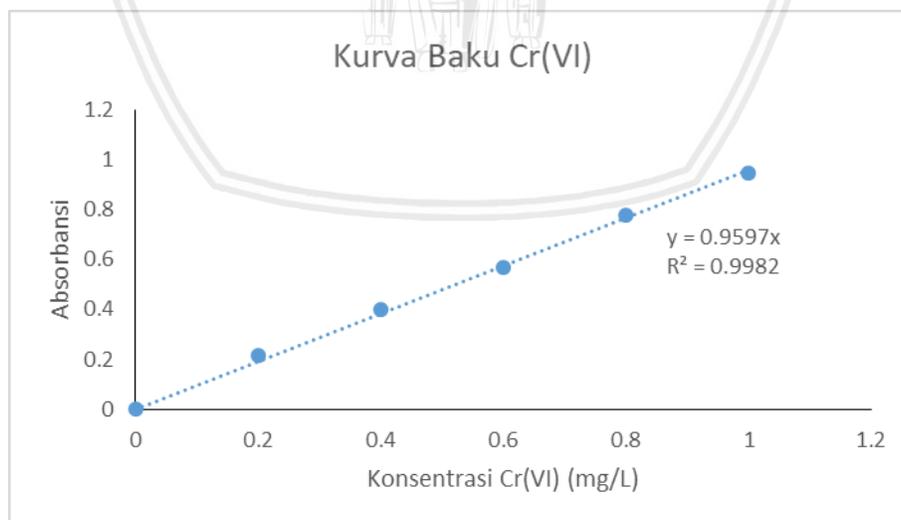
$$S = \sqrt{0,0743}$$

$$= 0,27$$

Lampiran 2. Kurva baku Cr(VI)

Table 1. Kurva Baku Cr(VI)

ppm	A (y)	fp	Slope	Konsentrasi
0.2	0.216	50	0.9597	0.225
0.4	0.398	50	0.9597	0.415
0.6	0.569	50	0.9597	0.593
0.8	0.777	50	0.9597	0.810
1	0.946	50	0.9597	0.986



Lampiran 3. Massa asam oksalat terhadap persen reduksi Cr(VI)

Persen reduksi Cr(VI) dapat dihitung dengan persamaan berikut:

$$\% \text{ Reduksi} = \frac{\text{massa Cr(VI)awal} - \text{massa Cr(VI) akhir}}{\text{massa Cr(VI) awal}} \times 100\%$$

Contoh persen reduksi Cr(VI) untuk massa awal asam oksalat 0,01 gram, volume sebelum reduksi 0,025 L, volume Setelah reduksi 0,023 L, diulangi dengan variasi massa 0,01 ; 0,02 ; 0,03 ; 0,04 gram

$$\text{Massa Cr(VI) awal} = \text{konsentrasi awal} \times \text{volume Sebelum reduksi}$$

$$= 277,691 \times 0,025$$

$$= 7,498$$

$$\text{Massa Cr(VI) akhir} = \text{konsentrasi akhir} \times \text{volume Setelah reduksi}$$

$$= 167,204 \times 0,023$$

$$= 4,014$$

$$\% \text{ Reduksi} = \frac{7,498 - 4,014}{7,498} \times 100\%$$

$$= 46,67 \%$$

Tabel 2. Optimasi variasi massa asam oksalat

Masa (g)	fp	slope	abs. Cr awal	C awal	Abs akhir	C akhir	V sbml reduksi (L)	V stlh reduksi (L)	m awal	m cr akhir	% reduksi	rata"	SD
0.01	500	0.96	0.533	277.691	0.321	167.240	0.027	0.024	7.498	4.014	46.47	44.13	2.335
0.01	500	0.96	0.533	277.691	0.335	174.534	0.027	0.024	7.498	4.189	44.13		
0.01	500	0.96	0.533	277.691	0.349	181.828	0.027	0.024	7.498	4.364	41.80		
0.02	500	0.96	0.533	277.691	0.333	173.492	0.027	0.024	7.498	4.164	44.47	43.91	0.586
0.02	500	0.96	0.533	277.691	0.340	177.139	0.027	0.024	7.498	4.251	43.30		
0.02	500	0.96	0.533	277.691	0.336	175.055	0.027	0.024	7.498	4.201	43.96		

0.03	500	0.96	0.533	277.691	0.316	164.635	0.027	0.024	7.498	3.951	47.30	45.97	1.167
0.03	500	0.96	0.533	277.691	0.327	170.366	0.027	0.024	7.498	4.089	45.47		
0.03	500	0.96	0.533	277.691	0.329	171.408	0.027	0.024	7.498	4.114	45.13		
0.04	500	0.96	0.533	277.691	0.483	251.641	0.027	0.024	7.498	6.039	19.45	19.95	0.441
0.04	500	0.96	0.533	277.691	0.479	249.557	0.027	0.024	7.498	5.989	20.12		
0.04	500	0.96	0.533	277.691	0.478	249.036	0.027	0.024	7.498	5.977	20.28		

Lampiran 4. Optimasi waktu reduksi Cr(VI) di dalam reaktor

Persen reduksi Cr(VI) dapat dihitung dengan persamaan berikut:

$$\% \text{ Reduksi} = \frac{\text{massa Cr(VI)awal} - \text{massa Cr(VI) akhir}}{\text{massa Cr(VI) awal}} \times 100\%$$

Contoh persen reduksi Cr(VI) untuk massa awal asam oksalat 0,03 gram, volume sebelum reduksi 0,025 L, volume setelah reduksi 0,023 L, volume katalis 4 mL, diulangi dengan variasi waktu reduksi di dalam reaktor 60, 120, 180, 240 menit.

$$\begin{aligned} \% \text{ Reduksi} &= \frac{7,568 - 2,488}{7,568} \times 100\% \\ &= 67,13 \% \end{aligned}$$

Tabel 3. Optimasi waktu reduksi Cr(VI) di dalam reaktor

waktu	massa (g)	fp	slope	abs. Cr awal	C awal mg/L	Abs akhir	C akhir	V sbml reduksi (L)	V stlh reduksi (L)	m awal	m cr akhir	% reduksi	rata"	SD
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0.06	50	0.9597	0.753	39.231	0.317	16.516	0.042	0.040	1.628	0.661	59.42	58.91	0.443
10	0.06	50	0.9597	0.753	39.231	0.323	16.828	0.042	0.040	1.628	0.673	58.66		
10	0.06	50	0.9597	0.753	39.231	0.323	16.828	0.042	0.040	1.628	0.673	58.66		
20	0.06	50	0.9597	0.753	39.231	0.286	14.900	0.054	0.05	2.118	0.775	63.43	64.45	1.023
20	0.06	50	0.9597	0.753	39.231	0.278	14.484	0.054	0.05	2.118	0.753	64.45		
20	0.06	50	0.9597	0.753	39.231	0.270	14.067	0.054	0.05	2.118	0.731	65.47		
30	0.06	50	0.9597	0.753	39.231	0.239	12.452	0.054	0.05	2.118	0.647	69.44	69.48	0.577

30	0.06	50	0.9597	0.753	39.231	0.234	12.191	0.054	0.05	2.118	0.634	70.08		
30	0.06	50	0.9597	0.753	39.231	0.243	12.660	0.054	0.05	2.118	0.658	68.92		
40	0.06	50	0.9597	0.753	39.231	0.225	11.722	0.054	0.05	2.118	0.610	71.23	73.36	1.850
40	0.06	50	0.9597	0.753	39.231	0.201	10.472	0.054	0.05	2.118	0.545	74.30		
40	0.06	50	0.9597	0.753	39.231	0.199	10.368	0.054	0.05	2.118	0.539	74.55		
50	0.06	50	0.9597	0.753	39.231	0.164	8.544	0.054	0.05	2.118	0.444	79.03	77.66	1.409
50	0.06	50	0.9597	0.753	39.231	0.186	9.691	0.054	0.05	2.118	0.504	76.21		
50	0.06	50	0.9597	0.753	39.231	0.174	9.065	0.054	0.05	2.118	0.471	77.75		
60	0.06	50	0.9597	0.753	39.231	0.153	7.971	0.054	0.05	2.118	0.415	80.43	81.41	0.907
60	0.06	50	0.9597	0.753	39.231	0.144	7.502	0.054	0.05	2.118	0.390	81.58		
60	0.06	50	0.9597	0.753	39.231	0.139	7.242	0.054	0.05	2.118	0.377	82.22		
120	0.06	50	0.9597	0.753	39.231	0.033	1.719	0.054	0.05	2.118	0.089	95.78	95.74	0.577
120	0.06	50	0.9597	0.753	39.231	0.029	1.511	0.054	0.05	2.118	0.079	96.29		
120	0.06	50	0.9597	0.753	39.231	0.038	1.980	0.054	0.05	2.118	0.103	95.14		

Lampiran 5. Optimasi katalis untuk reduksi Cr(VI)

Table 4. optimasi katalis

V. katalis (mL)	massa	fp	slope	abs. Cr awal	C awal	Abs akhir	C akhir	V sbml reduksi (L)	V stlh reduksi (L)	m awal	m cr akhir	% reduksi	rata"	SD
0	0.03	500	0.9597	0.559	291.237	0.251	130.770	0.025	0.023	7.281	3.008	58.69	57.04	2.33
0	0.03	500	0.9597	0.559	291.237	0.271	141.190	0.025	0.023	7.281	3.247	55.40		
1	0.03	500	0.9597	0.559	291.237	0.216	112.535	0.026	0.024	7.572	2.701	64.33	65.57	1.75
1	0.03	500	0.9597	0.559	291.237	0.201	104.720	0.026	0.024	7.572	2.513	66.81		
2	0.03	500	0.9597	0.559	291.237	0.189	98.468	0.027	0.025	7.863	2.462	68.69	70.10	1.99
2	0.03	500	0.9597	0.559	291.237	0.172	89.611	0.027	0.025	7.863	2.240	71.51		
3	0.03	500	0.9597	0.559	291.237	0.177	92.216	0.028	0.026	8.155	2.398	70.60	71.18	0.82
3	0.03	500	0.9597	0.559	291.237	0.170	88.569	0.028	0.026	8.155	2.303	71.76		
4	0.03	500	0.9597	0.559	291.237	0.174	90.653	0.029	0.027	8.446	2.448	71.02	71.94	1.30

4	0.03	500	0.9597	0.559	291.237	0.163	84.922	0.029	0.027	8.446	2.293	72.85		
5	0.03	500	0.9597	0.559	291.237	0.181	94.300	0.030	0.028	8.737	2.640	69.78	70.95	1.65
5	0.03	500	0.9597	0.559	291.237	0.167	87.006	0.030	0.028	8.737	2.436	72.12		

Lampiran 6. Optimasi konsentrasi Cr(VI)

Cara mengetahui konsentrasi Cr(VI) menggunakan persamaan berikut

$$X = \frac{y}{a} \text{ fp}$$

Dimana x = konsentrasi yang dicari, y = absorbansi, a = slope, fp = faktor pengenceran

Contoh perhitungan mengetahui konsentrasi dimana massa asam oksalat 0,03 mg, faktor pengenceran = 500, volume awal 0,025 mL, volume akhir 0,023 mL.

Persen reduksi Cr(VI) dapat dihitung dengan persamaan berikut:

$$\% \text{ Reduksi} = \frac{\text{massa Cr(VI)awal} - \text{massa Cr(VI) akhir}}{\text{massa Cr(VI) awal}} \times 100\%$$

Contoh persen reduksi Cr(VI) untuk massa awal asam oksalat 0,03 gram, volume sebelum reduksi 0,025 L, volume Setelah reduksi 0,023 L, volume katalis 4 mL, diulangi dengan variasi konsentrasi Cr(VI) 5; 10; 20; 25; 30; 35; 40; 50; 75; 100; 150; 200, 250; 300 ppm.

$$\begin{aligned} \text{Konsentrasi awal} &= \frac{\text{absorbansi awal}}{\text{slope}} \times \text{faktor oengenceran} \\ &= \frac{0,397}{0,9597} \times 500 \\ &= 19,746 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Konsentrasi akhir} &= \frac{\text{absorbansi akhir}}{\text{slope}} \times \text{faktor oengenceran} \\ &= \frac{0,002}{0,9597} \times 500 \\ &= 1,042 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ Reduksi} &= \frac{0,494 - 0,002}{0,494} \times 100\% \\ &= 99,35 \% \end{aligned}$$

konsentrasi (ppm)	massa	fp	slope	abs. Cr awal	C awal	Abs akhir	C akhir	V sbilm reduksi (L)	V stlh reduksi (L)	m awal	m cr akhir	% reduksi	rata"	SD
5	0.03	50	0.9597	0.097	5.054	0	0.000	0.025	0.023	0.126	0.000	100.00	100.00	0.00
5	0.03	50	0.9597	0.097	5.054	0	0.000	0.025	0.023	0.126	0.000	100.00		
5	0.03	50	0.9597	0.097	5.054	0	0.000	0.025	0.023	0.126	0.000	100.00		
10	0.03	50	0.9597	0.185	9.638	0.000	0.000	0.025	0.023	0.241	0.000	100.00	100.00	0.00
10	0.03	50	0.9597	0.185	9.638	0.000	0.000	0.025	0.023	0.241	0.000	100.00		
10	0.03	50	0.9597	0.185	9.638	0.000	0.000	0.025	0.023	0.241	0.000	100.00		
15	0.03	50	0.9597	0.283	14.744	0.000	0.000	0.025	0.023	0.369	0.000	100.00	100.00	0.00
15	0.03	50	0.9597	0.283	14.744	0.000	0.000	0.025	0.023	0.369	0.000	100.00		
15	0.03	50	0.9597	0.283	14.744	0.000	0.000	0.025	0.023	0.369	0.000	100.00		
20	0.03	50	0.9597	0.379	19.746	0.002	0.104	0.025	0.023	0.494	0.002	99.51	99.35	0.28
20	0.03	50	0.9597	0.379	19.746	0.002	0.104	0.025	0.023	0.494	0.002	99.51		
20	0.03	50	0.9597	0.379	19.746	0.004	0.208	0.025	0.023	0.494	0.005	99.03		
25	0.03	50	0.9597	0.481	25.060	0.012	0.625	0.025	0.023	0.626	0.014	97.70	97.58	0.40
25	0.03	50	0.9597	0.481	25.060	0.011	0.573	0.025	0.023	0.626	0.013	97.90		
25	0.03	50	0.9597	0.481	25.060	0.015	0.781	0.025	0.023	0.626	0.018	97.13		
30	0.03	50	0.9597	0.574	29.905	0.026	1.355	0.025	0.023	0.748	0.031	95.83	95.41	0.61
30	0.03	50	0.9597	0.574	29.905	0.027	1.407	0.025	0.023	0.748	0.032	95.67		
30	0.03	50	0.9597	0.574	29.905	0.033	1.719	0.025	0.023	0.748	0.040	94.71		
35	0.03	50	0.9597	0.659	34.334	0.042	2.188	0.025	0.023	0.858	0.050	94.14	93.30	1.01
35	0.03	50	0.9597	0.659	34.334	0.046	2.397	0.025	0.023	0.858	0.055	93.58		
35	0.03	50	0.9597	0.659	34.334	0.056	2.918	0.025	0.023	0.858	0.067	92.18		
40	0.03	50	0.9597	0.768	40.013	0.073	3.803	0.025	0.023	1.000	0.087	91.26	91.61	0.36
40	0.03	50	0.9597	0.768	40.013	0.067	3.491	0.025	0.023	1.000	0.080	91.97		
40	0.03	50	0.9597	0.768	40.013	0.070	3.647	0.025	0.023	1.000	0.084	91.61		
50 ppm	0.03	500	0.9597	0.095	49.495	0.009	4.689	0.025	0.023	1.237	0.108	91.28	91.28	1.94
50 ppm	0.03	500	0.9597	0.095	49.495	0.011	5.731	0.025	0.023	1.237	0.132	89.35		
50 ppm	0.03	500	0.9597	0.095	49.495	0.007	3.647	0.025	0.023	1.237	0.084	93.22		
75 ppm	0.03	500	0.9597	0.131	68.250	0.015	7.815	0.025	0.023	1.706	0.180	89.47	90.40	1.62
75 ppm	0.03	500	0.9597	0.131	68.250	0.015	7.815	0.025	0.023	1.706	0.180	89.47		
75 ppm	0.03	500	0.9597	0.131	68.250	0.011	5.731	0.025	0.023	1.706	0.132	92.27		
100 ppm	0.03	500	0.9597	0.187	97.426	0.022	11.462	0.025	0.023	2.436	0.264	89.18	88.85	1.99

100 ppm	0.03	500	0.9597	0.187	97.426	0.027	14.067	0.025	0.023	2.436	0.324	86.72		
100 ppm	0.03	500	0.9597	0.187	97.426	0.019	9.899	0.025	0.023	2.436	0.228	90.65		
150 ppm	0.03	500	0.9597	0.281	146.400	0.045	23.445	0.025	0.023	3.660	0.539	85.27	84.07	1.15
150 ppm	0.03	500	0.9597	0.281	146.400	0.052	27.092	0.025	0.023	3.660	0.623	82.98		
150 ppm	0.03	500	0.9597	0.281	146.400	0.049	25.529	0.025	0.023	3.660	0.587	83.96		
200 ppm	0.03	500	0.9597	0.379	197.458	0.086	44.806	0.025	0.023	4.936	1.031	79.12	79.12	1.46
200 ppm	0.03	500	0.9597	0.379	197.458	0.080	41.680	0.025	0.023	4.936	0.959	80.58		
200 ppm	0.03	500	0.9597	0.379	197.458	0.092	47.932	0.025	0.023	4.936	1.102	77.67		
250 ppm	0.03	500	0.9597	0.473	246.431	0.125	65.125	0.025	0.023	6.161	1.498	75.69	74.71	1.08
250 ppm	0.03	500	0.9597	0.473	246.431	0.129	67.209	0.025	0.023	6.161	1.546	74.91		
250 ppm	0.03	500	0.9597	0.473	246.431	0.136	70.855	0.025	0.023	6.161	1.630	73.55		
300 ppm	0.03	500	0.9597	0.561	292.279	0.188	97.947	0.025	0.023	7.307	2.253	69.17	69.01	0.91
300 ppm	0.03	500	0.9597	0.561	292.279	0.184	95.863	0.025	0.023	7.307	2.205	69.83		
300 ppm	0.03	500	0.9597	0.561	292.279	0.195	101.594	0.025	0.023	7.307	2.337	68.02		

Lampiran 7. Aplikasi sampel untuk reduksi Cr(VI) secara fotokatalitik

Persen reduksi Cr(VI) dapat dihitung dengan persamaan berikut:

$$\% \text{ Reduksi} = \frac{\text{massa Cr(VI)awal} - \text{massa Cr(VI) akhir}}{\text{massa Cr(VI) awal}} \times 100\%$$

Contoh persen reduksi Cr(VI) untuk massa awal asam oksalat 0,03 gram, volume sebelum reduksi 0,025 L, volume Setelah reduksi 0,023 L, volume katalis 4 mL,

$$\begin{aligned} \text{Massa Cr(VI) awal} &= \text{konsentrasi awal} \times \text{volume Sebelum reduksi} \\ &= 39.908 \times 0,025 \\ &= 1.157 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Massa Cr(VI) akhir} &= \text{konsentrasi akhir} \times \text{volume Setelah reduksi} \\ &= 2.709 \times 0,023 \\ &= 0.073 \end{aligned}$$

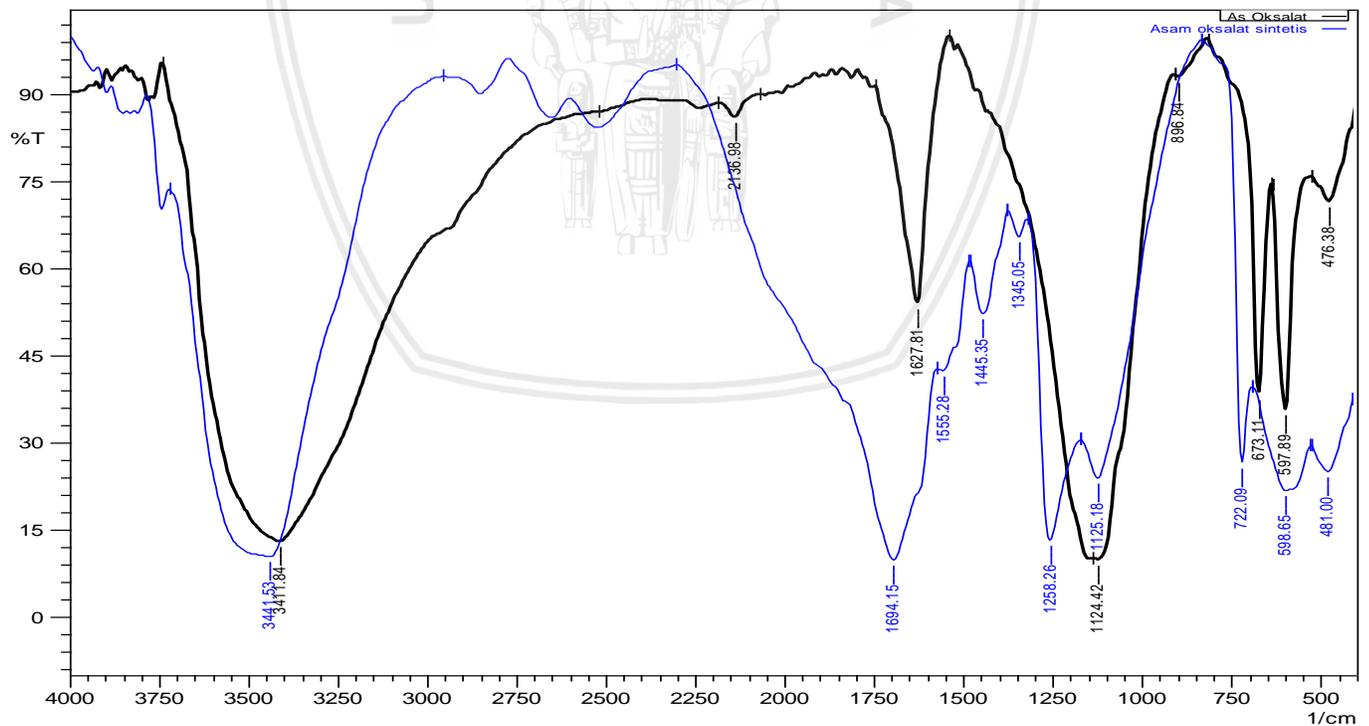
$$\% \text{ Reduksi} = \frac{1.157 - 0.113}{0.073} \times 100\%$$

$$= 93,68 \%$$

Tabel 6. Aplikasi sampel

konsentrasi	massa	fp	slope	abs. Cr awal	C awal	Abs akhir	C akhir	V sbml reduksi (L)	V stlh reduksi (L)	m awal	m cr akhir	% reduksi	rata"	SD
40 ppm (reduksi)	0.03	50	0.9597	0.761	39.648	0.052	2.709	0.029	0.027	1.150	0.073	93.64	93.64	0.24
40 ppm	0.03	50	0.9597	0.761	39.648	0.050	2.605	0.029	0.027	1.150	0.070	93.88		
40 ppm	0.03	50	0.9597	0.761	39.648	0.054	2.813	0.029	0.027	1.150	0.076	93.39		
40 ppm (tanpa sinar)	0.03	50	0.9597	0.761	39.648	0.532	27.717	0.029	0.027	1.150	0.748	34.91	35.28	0.97
40 ppm	0.03	50	0.9597	0.761	39.648	0.535	27.873	0.029	0.027	1.150	0.753	34.55		
40 ppm	0.03	50	0.9597	0.761	39.648	0.520	27.092	0.029	0.027	1.150	0.731	36.38		

Lampiran 8. Hasil FTIR



Asam oksalat standar(garis biru), asam oksalat dari tongkol jagung (garis hitam)

Lampiran 9. Perhitungan untuk persiapan larutan

1. Pembuatan larutan Cr(VI)

1.1 Pembuatan larutan baku Cr(VI) 500 ppm

Mr $K_2Cr_2O_7$ = 294,184 g/mol

Mr Cr = 51,996 g/mol

1 Liter = 1000 mL

$$500 \text{ ppm} = \frac{500 \text{ mg Cr}}{10^3 \text{ mL lart.}} = \frac{500 \text{ g}}{10^6 \text{ gram}}$$

→ 500 ppm Cr dari garam $K_2Cr_2O_7$

→ 1 mol $K_2Cr_2O_7$ = 2 mol Cr

$$\begin{aligned} \text{Massa } K_2Cr_2O_7 &= \left(\frac{500 \text{ g Cr}}{\text{Mr Cr}} \times \frac{1 \text{ mol } K_2Cr_2O_7}{2 \text{ mol Cr}} \times \text{Mr } K_2Cr_2O_7 \right) : 1 \text{ Liter} \\ &= \left(\frac{500}{51,996} \times \frac{1}{2} \times 294,184 \right) : 1000 \\ &= \frac{1414,454}{1000} \\ &= 1,4144 \text{ gram (1,4144 dalam 1 Liter)} \end{aligned}$$

1.2 Pengenceran larutan Cr(VI) dari 500 ppm

<p>✓ 40 ppm → 100 mL</p> $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$ $40 \text{ ppm} \times 100 \text{ mL} = 500 \text{ ppm} \times V_2$ $V_2 = \frac{40 \times 100}{500}$ $= 8 \text{ mL}$	<p>✓ 50 ppm → 100 mL</p> $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$ $50 \text{ ppm} \times 100 \text{ mL} = 500 \text{ ppm} \times V_2$ $V_2 = \frac{50 \times 100}{500}$ $= 10 \text{ mL}$
<p>✓ 75 ppm → 100 mL</p> $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$ $75 \text{ ppm} \times 100 \text{ mL} = 500 \text{ ppm} \times V_2$	<p>✓ 100 ppm → 100 mL</p> $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$ $100 \text{ ppm} \times 100 \text{ mL} = 500 \text{ ppm} \times V_2$

$V_2 = \frac{75 \times 100}{500}$ $= 15 \text{ mL}$	$V_2 = \frac{100 \times 100}{500}$ $= 20 \text{ mL}$
<p>✓ 150 ppm → 100 mL</p> $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$ $150 \text{ ppm} \times 100 \text{ mL} = 500 \text{ ppm} \times V_2$ $V_2 = \frac{150 \times 100}{500}$ $= 30 \text{ mL}$	<p>✓ 200 ppm → 100 mL</p> $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$ $200 \text{ ppm} \times 100 \text{ mL} = 500 \text{ ppm} \times V_2$ $V_2 = \frac{200 \times 100}{500}$ $= 40 \text{ mL}$
<p>✓ 250 ppm → 100 mL</p> $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$ $250 \text{ ppm} \times 100 \text{ mL} = 500 \text{ ppm} \times V_2$ $V_2 = \frac{250 \times 100}{500}$ $= 50 \text{ mL}$	<p>✓ 300 ppm → 100 mL</p> $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$ $300 \text{ ppm} \times 100 \text{ mL} = 500 \text{ ppm} \times V_2$ $V_2 = \frac{300 \times 100}{500}$ $= 60 \text{ mL}$

2. Pembuatan larutan difenilkabazide

Mr = 242,28 gram/mol

V pelarut = 50 mL

Massa = 0,25 gram

M =?

$$M = \frac{\text{massa}}{\text{Mr}} \times \frac{1000}{V}$$

$$= \frac{0,25}{242,28} \times \frac{1000}{50}$$

$$= 0,020 \text{ molar}$$

3. Pembuatan larutan Fe 100 ppm

$$\text{Mr FeCl}_3 = 162,5$$

$$\text{Mr Fe} = 56$$

$$V = 500$$

$$\begin{aligned}\text{Massa Fe} &= \frac{\text{Mr FeCl}_3}{\text{Mr Fe}} \times 100 \text{ ppm} \times \frac{V}{1000} \\ &= \frac{162,5}{56} \times 100 \times \frac{500}{1000} \\ &= 145,08 \text{ mg} \\ &= 0,145 \text{ gram}\end{aligned}$$

4. Pembuatan larutan H₂SO₄

4.1 Pembuatan larutan H₂SO₄ pekat 98%

$$\text{Mr H}_2\text{SO}_4 = 98$$

$$\text{kadar larutan} = 98\%$$

$$\text{massa jenis larutan } (\rho) = 1,8 \text{ kg/L} = 1,8 \text{ gram/mL}$$

$$M = \frac{\rho \times 10 \times \%}{\text{Mr}}$$

$$M = \frac{1,8 \times 10 \times 98}{98}$$

$$= 18 \text{ molar (atau 18 mol/L)}$$

✓ Pembuatan H₂SO₄ 2 M → 100 mL

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$18 \times V_1 = 2 \times 100$$

$$V_1 = \frac{200}{18}$$

$$V_1 = 11,11 \text{ mL}$$

4.2 Pembuatan larutan H_2SO_4 10% \rightarrow 100 mL

$$\text{Mr H}_2\text{SO}_4 = 98$$

$$\text{kadar larutan} = 98\%$$

$$\text{massa jenis larutan } (\rho) = 1,8 \text{ kg/L} = 1,8 \text{ gram/mL}$$

$$M = \frac{\rho \times 10 \times \%}{\text{Mr}}$$

$$M = \frac{1,8 \times 10 \times 10}{98}$$

$$= 1,83 \text{ molar}$$

$$M_1 = 18$$

$$M_2 = 1,83$$

$$V_1 = \dots\dots\dots?$$

$$V_1 = 100 \text{ mL}$$

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$18 \times V_1 = 1,83 \times 100$$

$$V_1 = \frac{1,83 \times 100}{18}$$

$$= 10,167 \text{ mL}$$

5. Pembuatan larutan NaOH 2M

$$\text{Mr NaOH} = 40$$

$$M = \frac{\text{massa}}{M_r} \times \frac{1000}{V}$$

$$2 = \frac{\text{massa}}{40} \times \frac{1000}{1000}$$

$$\text{Massa} = \frac{2 \times 40 \times 1000}{1000}$$

$$= 80 \text{ gram}$$

6. Pembuatan CaCl₂ 1M

$$M_r \text{ CaCl}_2 = 111 \text{ g/mol}$$

$$M = \frac{\text{massa}}{M_r} \times \frac{1000}{V}$$

$$1 = \frac{\text{massa}}{111} \times \frac{1000}{250}$$

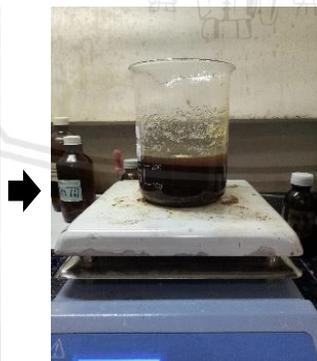
$$\text{Massa} = \frac{1 \times 111 \times 250}{1000}$$

$$= 27,75 \text{ gram}$$

10. Lampiran 10. Gambar penelitian



Tongkol jagung



Pembuatan as.oksalat



Asam oksalat



Sampel disiapkan



Proses fotoreduksi

