

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MONTMORILLONITE / TiO₂ COMPOSITES AS A PHOTOCATALYST IN REDUCING BOD AND COD OF DOMESTIC WASTEWATER

Hayati, I.¹⁾; Bawa, A.A.²⁾; Sutha Negara, I.M.³⁾

¹⁾ FMIPA Universitas Udayana, Bali, Indonesia; hay.ismi@yahoo.com

²⁾ FMIPA Universitas Udayana, Bali, Indonesia; bawa_putra@unud.ac.id

³⁾ FMIPA Universitas Udayana, Bali, Indonesia; suthanegara@unud.ac.id

Abstract: *The development of hotels in Bali is increasing every year, this is directly proportional to the number of tourists and the waste generated. Hotel liquid waste has the potential to pollute the environment if there is no pre-disposal treatment. This study aims to obtain the best MMT/TiO₂ composite that acts as an adsorbent and photocatalytic in reducing BOD (Biological Oxygen Demand) and COD (Chemical Oxygen Demand) levels of domestic wastewater. Composite synthesis was carried out by combining the top-down method, ball milling, and sonication. The ball milling method is used to produce montmorillonite, which has a smaller size, with a ball mass to sample mass ratio of 2:1 at a speed of 250 rpm. Variations in milling times of 0, 2, 4, and 6 hours were applied to determine the effect of milling time. The sonication method was used to obtain a smaller TiO₂ particle size by exposing it to ultrasonic waves for 30 minutes. Calcination of the composite was carried out at a temperature of 400 °C. The results of composite characterization using the PSA (Particle Size Analyzer) showed that the composite did not meet the nanoparticle requirements because it had a particle size > 100 nm with a PI value > 0.5, which was still classified as polydispersity. NMT 6 has the best PI value of 0.65, which is then used to determine the optimum composite time to reduce BOD and COD levels. The optimum irradiation time obtained from composites in degrading waste is 90 minutes, which can reduce BOD levels by 78.53% and COD levels by 69%. The ability of composites NMT-6 to reduce BOD and COD levels is greater than that of montmorillonite and TiO₂.*

Keywords: *Composites, Photocatalytic; Montmorillonite, TiO₂; Domestic Wastewater.*

Abstrak: Limbah cair hotel sangat berpotensi mencemari lingkungan apabila tidak dilakukan pengolahan pra pembuangan. Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan komposit MMT/TiO₂ terbaik yang bertindak sebagai adsorben maupun fotokatalitik untuk menurunkan kadar BOD (*Biology Oxygen Demand*) dan COD (*Chemical Oxygen Demand*) limbah cair domestik. Sintesis komposit dilakukan dengan metode *ball milling* untuk menghasilkan montmorillonite yang memiliki ukuran lebih kecil, dengan perbandingan rasio massa bola dan massa sampel 2:1 pada kecepatan 250 rpm serta diberi perlakuan variasi waktu *milling* 0, 2, 4, dan 6 jam untuk mengetahui pengaruh waktu *milling*. Metode sonikasi digunakan untuk mendapatkan ukuran partikel TiO₂ lebih kecil dengan memaparkan gelombang ultrasonik selama 30 menit. Pemanasan komposit dilakukan pada suhu 400°C. Hasil karakterisasi komposit menggunakan PSA (*Particle Size Analyzer*) menunjukkan bahwa NMT 6 memiliki nilai PI terbaik senilai 0,65 dan selanjutnya digunakan untuk menentukan waktu optimum komposit dalam menurunkan kadar BOD COD. Waktu optimum komposit dalam mendegradasi limbah yakni 90 menit dimana dapat menurunkan kadar BOD sebesar 78,53% dan COD sebesar 69%. Kemampuan Komposit NMT 6 dalam menurunkan kadar BOD dan COD lebih besar dibandingkan montmorillonite dan TiO₂.

Kata kunci: *Komposit, Fotokatalitik; Montmorillonit, TiO₂; Air Limbah Domestik*

1. PENDAHULUAN

Dewasa ini perkembangan pariwisata Bali terlihat semakin meningkat dari tahun ke tahun dan menjadi penggerak ekonomi sebagai penyumbang pendapatan terbesar daerah karena memiliki keindahan alam dan budaya yang unik, sehingga banyak wisatawan domestik maupun mancanegara yang menjadikan Bali sebagai tujuan wisatanya. Tingginya angka wisatawan sangat berpengaruh terhadap perkembangan fasilitas akomodasi, salah satunya pembangunan hotel yang kian berkembang pesat. Tentunya hal ini membuka peluang pekerjaan dan pendapatan bagi masyarakat yang ada di Bali. Namun demikian, perkembangan yang dicapai tidaklah terlepas dari dampak negatif yang ditimbulkan, salah satunya yaitu penurunan kualitas lingkungan hidup akibat limbah cair yang dihasilkan dan dibuang begitu saja (Andini dan Arida, 2019).

Data Badan Lingkungan Hidup (2014), menunjukkan bahwa hotel di Bali yang mengikuti program penilaian upaya penanggung jawab usaha dan kegiatan pengendalian atas kerusakan lingkungan hanya sebesar 21%. Penanganan limbah cair yang tidak dilakukan dengan baik dapat menimbulkan berbagai permasalahan kesehatan maupun lingkungan, contohnya yakni: Pencemaran badan air yang dapat menimbulkan kerusakan ekosistem sehingga menyebabkan air tidak layak fungsi bagi makhluk hidup (Fitriyani, 2019). Limbah cair domestik dapat menyebabkan timbulnya berbagai penyakit karena adanya bahan organik, anorganik dan gas di dalamnya (Filliazati, 2013).

Limbah cair hotel harus memenuhi standar baku mutu yang sudah ditetapkan. Baku mutu COD dan BOD Limbah Domestik berdasarkan keputusan Menteri Lingkungan Hidup No. 68 Tahun 2016 yakni 100mg/L dan 30mg/L.

Penurunan zat pencemar dari air limbah dapat dilakukan dengan memanfaatkan fotokatalis dan juga adsorben (Qodri, 2011). Titanium dioksida (TiO_2) merupakan semikonduktor yang banyak digunakan dalam menguraikan polutan organik dan anorganik karena memiliki sifat yang tidak beracun dan ramah lingkungan (Chen dkk., 2012). TiO_2 memiliki energi celah pita tinggi (3.2eV) dan toksisitas rendah (Yuningrat dkk., 2015). Degradasi zat berbahaya oleh TiO_2 melibatkan reaksi redoks yang disebabkan adanya penyerapan foton oleh TiO_2 , sehingga menghasilkan pasangan elektron-hole (Syafii dan Nugraha, 2019). Reaksi redoks akan menghasilkan radikal hidroksil yang mengurai molekul organik menjadi CO_2 dan H_2O (Fauzi dan Tuhu, 2018).

Montmorillonite merupakan material yang memiliki daya adsorpsi karena memiliki luas permukaan yang besar, dan kapasitas tukar kation yang tinggi, serta dapat menyerap zat organik baik di permukaan luar atau ruang antar lapisan melalui interaksi atau substitusi (Rama, 2016).

Dikarenakan montmorillonite sangat mudah menyerap air, pori-porinya yang tidak rata sehingga tidak stabil saat digunakan sebagai bahan penyerap (Sedyadi dan Huda, 2016) maka perlu dilakukan modifikasi untuk meningkatkan kinerja adsorpsinya. Salah satu upaya yang dilakukan yakni membentuk nanokomposit antara montmorillonite dan TiO_2 .

Semakin kecil ukuran partikel maka kinerja dari fotokatalis akan meningkat, sehingga fotokatalis dalam ukuran nanometer memiliki nilai efisiensi yang lebih tinggi (Afrozi, 2010). Nanokomposit memiliki kelebihan diantaranya memiliki nilai perbandingan antara luas permukaan dan volume yang lebih besar dibandingkan dengan partikel sejenis dalam ukuran besar (bulk) (Suwarda dan Maarif 2012). Proses aktivasi menggunakan asam anorganik juga menghasilkan montmorillonite dengan situs aktif yang lebih besar dan keasaman permukaan yang lebih tinggi, sehingga memiliki kapasitas adsorpsi yang lebih tinggi dibandingkan sebelum aktivasi (Suarya, 2009). Pengembangan TiO_2 dalam Montmorillonite menjadikan adsorben memiliki kemampuan dalam menurunkan kadar BOD dan COD dari limbah, karena adanya aktivitas fotokatalitik dari TiO_2 yang turut mendegradasi polutan secara maksimal. Penelitian mengenai pemanfaatan komposit Montmorillonite/ TiO_2 dan Aplikasinya dalam menurunkan kadar BOD dan COD limbah cair ayam potong yang dilakukan oleh Sandi, dkk (2021) membuktikan bahwa komposit dapat mendegradasi polutan dalam limbah. Selain itu penelitian yang telah dilakukan Aji, dkk (2016) juga membuktikan kemampuan komposit lebih besar dibandingkan kemampuan montmorillonite dan TiO_2 dalam menurunkan kadar BOD dan COD Air Embung UNNES.

Metode pembuatan nanokomposit terdiri dari dua metode yakni metode *ball-milling* dan Sonikasi. *Ball Milling* yaitu proses penggilingan yang memanfaatkan energi kinetik yang ditransfer ke material berukuran bulk sehingga dapat memecahkan dan mengurangi ukuran material tersebut (Arole, 2014) dan metode sonikasi adalah pemanfaatan gelombang ultrasonik dalam menghasilkan partikel berukuran lebih kecil dan hanya membutuhkan waktu reaksi yang lebih singkat serta pembentukan reaksi kimia yang bersih, aman, dan murah (Saraswati dan Nugraha, 2014).

Berdasarkan hal tersebut maka penelitian ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh komposit montmorillonite/ TiO_2 yang disintesis dengan menggunakan metode *ball-milling* dan sonikasi dalam menurunkan kadar BOD dan COD limbah cair domestik.

2. METODE PENELITIAN

Pencucian Montmorillonite

100 gram sampel montmorillonite yang telah digerus dan diayak menggunakan ayakan 200 mesh didispersikan ke dalam 500 mL akuades kemudian diaduk menggunakan pengaduk magnet selama 2 jam. Campuran didiamkan selama 24 jam kemudian dilakukan penyaringan menggunakan kertas saring. Endapan yang diperoleh dikeringkan menggunakan oven dengan temperatur 105°C hingga berat konstan. Lempung montmorillonite kering kemudian kembali digerus dan diayak dengan ayakan 200 mesh.

Proses *Milling* Montmorillonite

Montmorillonite yang sudah dipreparasi kemudian diproses dengan menggunakan mesin *Ball Mill* dengan putaran 250 rpm dan variasi waktu *milling* 0, 2, 4 dan 6 jam. Jenis bola yang digunakan yakni bola baja yang memiliki diameter 47, 22 dan 16 mm yang masing-masing memiliki berat 104, 38 dan 18 gram. Perbandingan antara bola dan sampel yakni 2:1 dan masing-masing sampel lolos ayakan 400 mesh.

Aktivasi Lempung Montmorillonite dengan H₂SO₄

Montmorillonite didispersikan ke dalam 250 mL H₂SO₄ 1,5 M sambil diaduk dengan pengaduk magnet selama 3 jam dengan suhu 70°C dengan kecepatan 100 rpm. Aktivasi dilakukan selama 24 jam lalu campuran disaring dan dicuci dengan air panas sampai terbebas dari ion sulfat (uji negatif dengan BaCl₂). Uji positifnya ditandai dengan terbentuknya endapan warna putih. Residu lempung montmorillonite dikeringkan dengan oven pada temperatur 105°C-110°C selama 3 jam sampai kering. Sampel yang sudah kering dihaluskan, kemudian diayak menggunakan ayakan 400 mesh.

Sintesis Komposit Montmorillonite/TiO₂

Sintesis komposit montmorillonite/TiO₂ dilakukan dengan mengembankan TiO₂ ke partikel montmorillonite. Perbandingan komposisi montmorillonite:TiO₂ yakni 10:3. Pendispersian sebanyak 20 gram montmorillonite dalam 200 ml aquades, kemudian diaduk menggunakan magnet stirer selama 3 jam. Proses sonikasi dilakukan terhadap TiO₂ sebanyak 6 gram yang didispersikan ke dalam 100 ml aquades, selanjutnya campuran tersebut disonikasi menggunakan sonikator selama 30 menit dengan paparan gelombang 20kHz. TiO₂ hasil sonikasi dimasukkan secara perlahan kedalam campuran montmorillonite dan diaduk menggunakan magnet stirer selama 15 menit.

Suspensi kemudian disaring (Syafi'i dan Nugraha, 2019) dan dikalsinasi pada suhu 400°C selama 3 jam. Kemudian komposit yang dihasilkan dikarakterisasi menggunakan PSA.

Fotodegradasi Limbah Cair Domestik

Uji pengaruh waktu fotodegradasi pada limbah cair domestik yang diambil dari outlet penginapan daerah Kuta Selatan dilakukan dengan memanfaatkan sinar matahari. Empat buah gelas kaca masing-masing ditambahkan sebanyak 350 ml sampel air limbah dan 7 gram fotokatalis montmorillonite/TiO₂. Penyinaran dilakukan dengan memvariasikan waktu yakni 30, 60, 90, dan 120 menit untuk mengetahui aktivitas waktu optimumnya.

Penentuan Kadar BOD

Penentuan kadar DO₀ sebanyak 100 mL sampel limbah dimasukkan ke dalam botol BOD 100 mL, kemudian ditambahkan 1 mL MnSO₄ juga larutan alkali-iodida sebanyak 1 mL. Botol BOD ditutup lalu goyangkan hingga homogen. Secara perlahan, sampel ditambahkan 1 mL H₂SO₄ pekat, kemudian dihomogenkan kembali. Sebanyak 50 mL larutan kemudian dimasukkan ke dalam Erlenmeyer dan dititrasi dengan Na₂S₂O₃ 0,1 N hingga berwarna kuning keemasan, kemudian ditambahkan 3 tetes indikator amilum dan dilanjutkan proses titrasi hingga warna biru hilang. Perlakuan yang sama juga dilakukan untuk penentuan kadar DO₅, dan sampel terlebih dahulu diinkubasi pada suhu ± 2°C selama 5 hari. Nilai BOD didapatkan dengan menghitung nilai DO₀ dan DO₅ dengan rumus:

$$DO = \frac{\text{volume tiosulfat} \times N \text{ tiosulfat} \times BE \text{ O}_2 \times 1000}{\text{volume sampel}}$$

$$BOD = DO_0 - DO_5$$

Penentuan Kadar COD

Sampel air sebanyak 10 mL dimasukkan ke dalam labu refluks, ditambahkan K₂Cr₂O₇ 0,025 N sebanyak 25 mL kemudian dihomogenkan. Larutan ditambahkan dengan 10 mL larutan AgSO₄ H₂SO₄ dan ditambahkan beberapa batu didih kemudian direfluks selama 90 menit. Setelah proses refluks selesai dan campuran mencapai suhu ruang, campuran ditambahkan dengan ± 80 mL akuades. Larutan ditambahkan 3 tetes indikator ferroin, kemudian dititrasi dengan (NH₄)₂Fe(SO₄)₂ hingga berubah warna dari biru kehijauan menjadi merah bata. Perlakuan yang sama juga dilakukan terhadap blanko (akuades). Nilai COD didapatkan dengan menghitung rumus:

$$COD \text{ (mg/L)} = \frac{(A-B) \times N \text{ FAS} \times BE \text{ O}_2 \times 1000}{\text{volume sampel}}$$

Keterangan:

A = mL titran blanko

B = mL titran sampel

N = Normalitas FAS

BE $O_2 = 8$

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis Komposit Montmorillonite/TiO₂

Metode *ball milling* adalah pembentukan material berukuran kecil yang terjadi karena adanya tumbukan antar bola-bola baja sehingga mengenai material pada saat mesin digerakkan dan diputar secara horizontal. Semakin kecil ukuran partikel serbuk, maka semakin efektif dan efisien proses penggilingan (Muhriz, dkk., 2013). Hariyadi (2010) dan Mustafa (2013) menyebutkan bahwa seiring meningkatnya waktu *milling*, partikel yang dihasilkan semakin kecil. Akan tetapi apabila proses *milling* dilakukan secara berlebih dapat mengakibatkan proses aglomerasi. Agusetiani, dkk (2012) pada penelitiannya menerangkan bahwa sebuah partikel yang diberi perlakuan *ball milling* menghasilkan volume pori dan ukuran pori lebih besar daripada partikel tanpa *milling*.

Metode sonikasi dilakukan dengan memanfaatkan gelombang ultrasonik yang dipaparkan pada TiO₂ dengan besaran gelombang 20kHz selama 30 menit. Energi ultrasonik berperan dalam proses pemecahan partikel TiO₂ hingga partikel yang didapatkan memiliki ukuran yang lebih kecil. Perlakuan ini dilakukan untuk memudahkan proses dispersi TiO₂ ke dalam matriks montmorillonite serta mencegah aglomerasi yang cenderung terjadi pada partikel yang memiliki ukuran besar, karena adanya ikatan van der waals. Menurut Zhang, dkk (2013), aglomerasi dapat dicegah dengan memaparkan gelombang ultrasonik pada partikel berukuran besar dengan memecah dan memisah molekul yang saling berikatan sehingga terdispersi baik dalam matriks atau pelarut. Terpecahnya TiO₂ disebabkan karena tingginya tekanan gelombang ultrasonik yang dapat membentuk gelembung udara pada air hingga terpecah secara mikroskopik dalam waktu singkat. Pemecahan partikel TiO₂ dapat meningkatkan aktivitas fotokatalitiknya, karena partikel yang telah dipapari gelombang ultrasonik akan memiliki luas permukaan yang lebih besar (Saraswati dan Nugraha, 2014). Terdapat 2 faktor yang dapat memengaruhi penurunan luas permukaan spesifik diantaranya, terjadi penutupan interlayer montmorillonite oleh partikel TiO₂ dan adanya proses *sintering* partikel TiO₂ pada permukaan montmorillonite.

Setelah dilakukannya proses pengembanan TiO₂ ke dalam matriks montmorillonite, dilakukan

proses *sintering* atau penggabungan partikel-partikel dengan temperatur tinggi (Saraswati dan Nugraha, 2014). Proses klasinasi sangat penting dilakukan dalam sintesis komposit, karena dapat membuka antar lapis montmorillonite secara permanen juga menghilangkan kadar air pada komposit (Saraswati dan Nugraha, 2014). Ikatan antara TiO_2 dan montmorillonite akan semakin kuat seiring dengan bertambahnya suhu kalsinasi. Gugus O-H dari H_2O akan semakin banyak terhidrolisis dari antar lapis montmorillonite (vibrasi H-O-H) akan semakin melemah (Syafii dan Nugraha, 2019). Kalsinasi suhu 400°C pada Komposit montmorillonite/ TiO_2 secara signifikan tidak merubah kristalinitas TiO_2 sehingga tidak berpengaruh pada penurunan aktivitas fotokatalisnya (Saraswati dan Nugraha, 2014).

Hasil Analisa PSA (*Particle Size Analyzer*)

Karakterisasi komposit menggunakan PSA (*Particle Size Analyzer*) dilakukan untuk melihat ukuran distribusi partikel dari komposit yang dihasilkan. Distribusi ukuran partikel NMT (Komposit Montmorillonit/ TiO_2) dianalisis menggunakan PSA (*Particle Size Analyzer*) tipe *Horiba Scientific SZ-100*. Nilai ukuran partikel dan nilai indeks polidispersitas dari Montmorillonite/ TiO_2 dengan perlakuan variasi waktu *milling* 0, 2, 4 dan 6 jam disajikan pada Tabel 1 berikut:

Tabel 1. Pengaruh Waktu *Milling* Terhadap Ukuran Partikel dan PI Montmorillonite/ TiO_2

Kode Sampel	Ukuran Partikel (nm)	Indeks Polidispersitas
NMT 0 rep 1	831,8	1,751
NMT 0 rep 2	776,0	1,795
NMT 0 rep 3	779,3	1,879
NMT 2 rep 1	2140,6	0,656
NMT 2 rep 2	2394,3	0,710
NMT 2 rep 3	2157,2	0,714
NMT 4 rep 1	1297,2	0,746
NMT 4 rep 2	1351,1	0,812
NMT 4 rep 3	1404,3	0,813
NMT 6 rep 1	1351,4	0,631
NMT 6 rep 2	1481,2	0,680
NMT 6 rep 3	1480,2	0,631

Tabel 1. menunjukkan hasil analisa distribusi ukuran partikel dan indeks dispersitas dari komposit montmorillonite/TiO₂ hasil sintesis dengan variasi waktu *milling* dimana rata-rata ukuran partikel komposit terkecil didapatkan oleh NMT 0 sebesar 795,7 nm. Komposit hasil sintesis tidak relevan dengan literatur dimana komposit yang tidak diberi perlakuan waktu *milling* memiliki ukuran lebih kecil dibandingkan dengan komposit yang telah diberi perlakuan *milling* 2, 4, dan 6 jam. Selain itu semakin bertambahnya waktu *milling* akan semakin kecil pula ukuran partikel yang didapatkan, akan tetapi komposit hasil sintesis tidak demikian. Terlalu berlebihnya waktu yang digunakan pada saat proses *milling* juga akan mengakibatkan terjadinya aglomerasi terhadap partikel. Ada banyak faktor lain yang dapat memengaruhi hasil *milling* selain waktu yakni kecepatan *miling*, temperatur, dan perbandingan antara massa bola dan massa sampel serta kelembapan bahan gerinding, juga kadar air dari sampel (Suryanaraya, 2003).

Ukuran distribusi massa molekul dalam sampel atau yang biasa disebut dengan PI (Indeks dispersitas) menunjukkan kestabilan dari sebuah partikel. Semakin kecil nilai indeks dispersitas maka kestabilan dari stuktur partikel akan semakin baik. Nilai PI yang besar menunjukkan bentuk yang tidak seragam. Berdasarkan data yang didapatkan nilai PI terbaik sebesar 0,65 dimiliki oleh komposit yang MNT 6. Nilai dispersitas dari NMT 6 tergolong dalam polidispersitas karena nilai >0,5.

Pemilihan perbandingan massa bola dan massa sampel sebesar 2:1 merupakan rasio yang belum cukup baik untuk menghasilkan komposit yang memiliki ukuran nano. Hal ini didukung pula dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Rahmalina, dkk (2020) sintesis komposit dengan rasio massa bola dan massa sampel sebesar 2:1, menghasilkan ukuran yang belum mencapai nano yakni 44 µm.

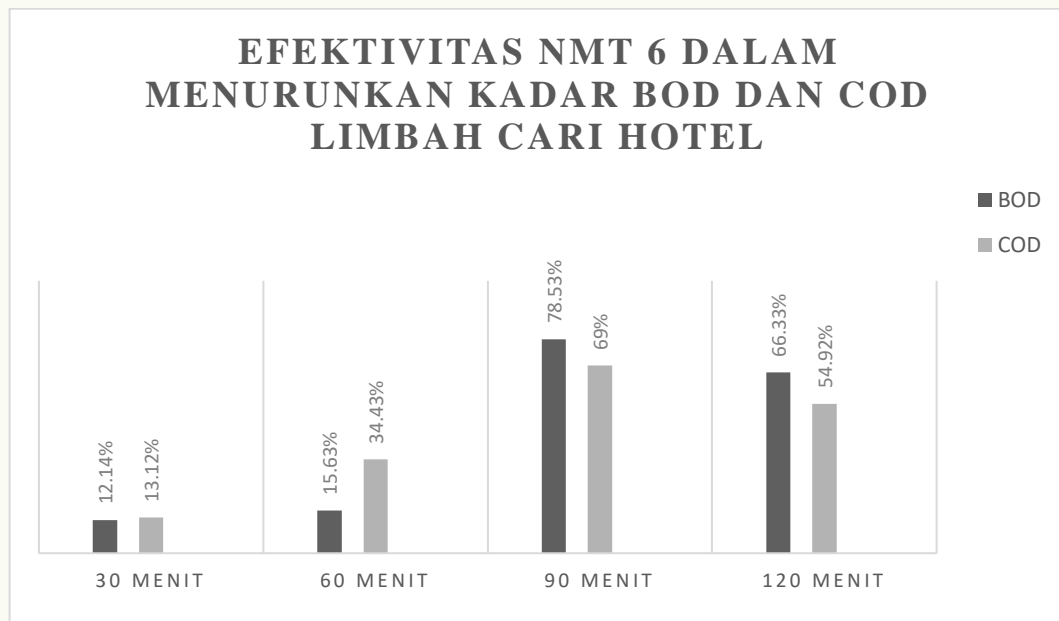
Fotodegradasi dan Adsorpsi Limbah Cair Hotel dengan TiO₂, Montmorillonite, dan Komposit MMT/TiO₂

Pengaplikasian montmorillonite, TiO₂, dan komposit hasil sintesis terhadap limbah cair hotel guna mengetahui perbandingan aktivitas adsorben dan fotokatalitiknya. Perbandingan massa fotokatalis dan volume limbah yakni 1:50 (g:mL). Sampel limbah cair hotel didegradasi menggunakan fotokatalis montmorillonite/TiO₂ dengan bantuan sinar matahari dan memvariasikan waktu penyinaran 30, 60, 90, dan 120 menit. Pada saat penyinaran dilakukan pengadukan terhadap sampel setiap 10 menit sekali. Pemilihan variasi waktu kontak dimaksudkan untuk menentukan

waktu optimum komposit dalam mendegradasi senyawa polutan organik maupun anorganik pada sampel limbah cair hotel. Pemilihan waktu optimum didapatkan dari hubungan lama penyinaran dengan penurunan nilai kadar BOD dan COD ditunjukkan pada Tabel 2 dan Gambar 1:

Tabel 2. Optimasi Waktu Komposit NMT 6 dalam Menurunkan Kadar BOD dan COD Limbah Cair Hotel

Waktu	Nilai BOD (mg/L)	Nilai COD (mg/L)
30 menit	52,37	150,38
60 menit	50,6	113,49
90 menit	12,87	53,91
120 menit	20,18	78,03



Gambar 1. Waktu Optimum NMT 6 dalam menurunkan kadar BOD dan COD

Tabel 2 dan Gambar 1. menunjukkan bahwa lama penyinaran dapat mempengaruhi penurunan kadar COD dan BOD. Berdasarkan data yang disajikan dapat disimpulkan bahwa, semakin bertambahnya waktu kontak komposit dengan air limbah persentase penurunan kadar COD dan BOD semakin besar. Waktu kontak optimum terjadi pada menit ke 90, dimana persentase yang dihasilkan memiliki nilai paling besar yakni COD sebesar 69% dan BOD 78,53%. Hasil penelitian yang sama juga telah dilakukan oleh Saraswati dan Nugraha (2014), waktu kontak optimum komposit Monmorilloit/TiO₂ dalam mendegradasi senyawa organik maupun anorganik pada limbah cair pabrik gula yakni 90 menit. Sedangkan penyinaran selama 120 menit terjadi penurunan persen

degradasi, dikarenakan kemampuan fotokatalis dalam mendegradasi polutan organik dan anorganik sudah mencapai batas maksimum, sehingga tidak dapat mendegradasi limbah dengan jumlah yang lebih banyak lagi.

Sampel air limbah didapatkan dari saluran buangan akhir salah satu penginapan yang berlokasi di daerah Kuta Selatan. Alasan pengambilan sampel air penginapan tersebut dikarenakan berada didekat aliran sungai yang masih aktif. Sampel air limbah yang didapat memiliki ciri fisik warna air keruh dan menimbulkan bau yang menyengat, hal ini dikarenakan jumlah mikroorganisme pengurai berbanding terbalik dengan zat pencemar yang jumlahnya dan beberapa faktor antara lain adanya pemecahan polutan secara anaerob dan tingginya kandungan bahan organik. Pengolahan air limbah perlu dilakukan sebelum dibuang langsung ke lingkungan, karena limbah tersebut mengandung bakteri patogen maupun non-patogen. Hasil analisis kadar BOD dan COD limbah cair hotel dapat dilihat pada Tabel 3 sebagai berikut:

Tabel 3. Hasil Analisis Kadar BOD dan COD Limbah Cair Hotel

Sampel	Nilai BOD (mg/L)	Nilai COD (mg/L)
Tanpa Perlakuan	59,93	173,08
Montmorillonite	27,05	61,81
TiO ₂	45,37	77,54
MMT/TiO ₂	12,87	53,91

Tabel 3. Menunjukkan bahwa ada perbedaan hasil penurunan kadar BOD dan COD antara sampel yang diberi fotokatalis, adsorben, maupun komposit hasil sintesis. Montmorillonite bertindak sebagai adsorben dalam proses penurunan kadar BOD dan COD limbah cair karena memiliki kapasitas tukar kation yang tinggi (Atikah, 2017). Kemampuan suatu montmorillonite dalam mengadsorpsi atau menjerap suatu molekul atau senyawa dapat meningkat apabila dilakukan modifikasi, seperti aktivasi menggunakan asam, penambahan surfaktan kation, pilarisasi montmorillonit atau dengan memperluas permukaannya (Geraldina, dkk., 2016). Montmorillonite yang telah dipreparasi memiliki luas permukaan lebih besar dibandingkan montmorillonite sebelum preparasi. Pengotor-pengotor yang menutupi permukaan bentonit dapat dihilangkan, sehingga pori lebih terbuka. Proses deshidrasi dilakukan pada suhu 105°C-110°C, dimaksudkan untuk mengurangi kandungan air dan pengotor yang masih menempel pada permukaan montmorillonite (Saraswati dan Irwan., 2014).

Beberapa peneliti telah melakukan aktivasi montmorillonite menggunakan asam yang diyakini dapat meningkatkan kemampuannya sebagai adsorben dengan memperbesar luas permukaannya, membuka pori dan ruang kosong menjadi lebih besar. Asam klorida (HCl) dan Asam Sulfat (H_2SO_4) paling sering digunakan dalam proses aktivasi bentonit. Penggunaan asam dapat menukar kation yang ada dalam bentonit (Na^+ dan Ca^{2+}) berganti dengan ion H^+ dan melepaskan ion Al, Fe dan Mg serta pengotor-pengotor lainnya yang terdapat pada kisi-kisi struktur sehingga bentonit menjadi lebih aktif (S. Salem, dkk, 2015).

Montmorillonite aktif memiliki nilai intensitas lebih rendah dibandingkan dengan montmorillonite tanpa aktivasi. Hal ini dikarenakan montmorillonite aktif lebih bersih sehingga memiliki bentuk amorf (Machfud dan Rusmini, 2017). Dalam proses aktivasi, salah satu faktor yang berpengaruh pada keberhasilannya yakni konsentrasi asam yang digunakan. Oleh karenanya pemilihan konsentrasi asam sangat perlu diperhatikan. Konsentrasi yang terlalu rendah akan berdampak pada pembentukan situs aktif pada bentonit yang kurang sempurna, sebaliknya apabila konsentrasi terlalu besar akan merusak struktur bentonit (Geraldina, dkk, 2016).

Pengembangan TiO_2 ke dalam interlayer montmorillonite akan meningkatkan keefektifan montmorillonit dalam proses penurunan kadar BOD dan COD. TiO_2 bertindak dalam mendegradasi polutan organik maupun anorganik karena memiliki sifat fotokatalitik selama terkena sumber ultraviolet (Bayu Andika dkk, 2020). Penggunaan fotokatalis dipilih dalam proses pengolahan limbah pra-pembuangan. Penambahan fotokatalis atau adsorben dipilih sebagai alternatif pengolahan air limbah karena dapat mendegradasi polutan organik (Sandi, dkk., 2021). Berdasarkan data yang didapatkan persentase penurunan kadar BOD dan COD oleh montmorillonite sebesar 54,86 dan 64,3%. Hasil persentase yang didapatkan lebih besar dibandingkan dengan kemampuan TiO_2 , dimana penurunan kadar BOD 24,3% dan COD 55,2%. Perbedaan kemampuan ini bisa disebabkan oleh beberapa faktor yakni, luas permukaan atau ukuran dari partikelnya, sumber cahaya yang digunakan TiO_2 dalam proses fotodegradasi, dan Intensitas Radiasi. Hasil penelitian menunjukkan kesesuaian kaidah bahwa dengan adanya penambahan TiO_2 dapat meningkatkan aktivitas montmorillonite dalam menurunkan kadar BOD dan COD limbah cair hotel, dimana persentase penurunan kadar BOD sebesar 78,53% sedangkan COD sebesar 69%.

Nilai baku mutu air limbah domestik pada peraturan menteri lingkungan hidup dan kehutanan RI tahun 2016 menjadi acuan kualitas air limbah tercemar. Limbah cair yang dihasilkan dapat

mencemari lingkungan apabila parameter melebihi ambang batas yang sudah ditentukan. Standar mutu air limbah domestik dapat dilihat pada Tabel 4:

Tabel 4. Baku Mutu Limbah Cair Domestik

No	Parameter	Satuan	Baku Mutu*
1.	BOD	mg/L	30
2.	COD	mg/L	100
3.	TSS	mg/L	30
5.	Minyak Lemak	mg/L	5
6.	Amoniak (NH ₃)	mg/L	10

Tabel 4 diketahui bahwa nilai BOD Limbah awal atau sebelum diberi adsorben, fotokatalis dan komposit memiliki nilai 59,93 mg/L sedangkan COD 173,08 mg/L. Nilai tersebut telah melebihi ambang batas limbah domestik yang sudah ditentukan yakni 30 mg/L untuk BOD 100 mg/L untuk COD, sehingga air limbah tersebut tidak boleh dibuang secara langsung ke badan air, dikarenakan akan merusak dan mencemari lingkungan dan mengganggu kesehatan manusia dan biota lainnya (Kementrian Lingkungan Hidup, 2016). Perlakuan limbah yang diberi adsorben dan fotokatalis menunjukkan nilai BOD dan COD yang dimiliki lebih kecil dibandingkan dengan limbah awal. Nilai BOD limbah yang diberi TiO₂, Montmorillonit, dan komposit MMT/TiO₂ secara berturut yakni 45,37 mg/L, 27,05 mg/L dan 12,87 mg/L, sedangkan untuk nilai COD yang diperoleh yakni 77,54 mg/L, 61,81 mg/L dan 53,91 mg/L.

Khan dkk. (2011) menyatakan bahwa nilai BOD selalu lebih rendah dibanding dengan nilai COD. Hal ini dikarenakan banyaknya zat organik yang tidak dapat dioksidasi secara biologi. Nilai BOD dan COD yang tinggi diakibatkan oleh besarnya senyawa organik. Tingginya nilai BOD pada air limbah dikarenakan terdapat sedikitnya jumlah mikroorganisme. Sehingga proses pemecahan secara biokimia tidak optimal.

Penurunan nilai BOD dan COD disebabkan karena adanya proses adsorpsi oleh montmorillonite dan proses fotodegradasi oleh TiO₂. Pada saat proses fotodegradasi, elektron-elektron semikonduktor yang terdapat pada pita valensi akan tereksitasi ke pita konduksi dan kemudian akan menghasilkan e⁻ dan *hole* (h⁺) (Syafii dan Nugraha, 2019). *Hole* ini kemudian akan

bereaksi dengan hidroksida titan yang terkandung dalam sampel limbah cair hotel, hingga kemudian membentuk radikal hidroksida titan. Radikal bebas akan terbentuk seiring dengan paparan sinar UV terhadap semikonduktor TiO_2 dalam limbah cair (Syafii dan Nugraha, 2019). Pemanfaatan sinar matahari pada proses penyinaran dipilih karena dapat memberikan degradasi yang lebih besar dari pada sinar UV. Hal ini disebutkan dalam penelitian yang dilakukan oleh Wardhani, dkk (2016), bahwa sinar matahari Fotokatalis TiO_2 dapat mendegradasi senyawa metilen biru lebih banyak yakni sebesar 50% dibandingkan dengan bantuan sinar UV yang hanya bisa mendegradasi sebanyak 30%. Sinar matahari merupakan gabungan antara sinar tampak juga sinar UV sehingga sinar matahari memiliki panjang gelombang dan intensitas yang lebih besar dibandingkan sinar UV, dimana sinar matahari memiliki panjang gelombang (310-2300 nm) sedangkan sinar UV (200-380 nm).

4. SIMPULAN DAN SARAN

SIMPULAN

Kadar BOD limbah awal sebesar 59,93 mg/L sedangkan COD 173,08 mg/L. Penambahan Montmorillonit mampu menurunkan kadar BOD menjadi 27,05 mg/L dan COD menjadi 61,81 mg/L. Sedangkan penambahan TiO_2 mampu menurunkan kadar COD menjadi 77,54 mg/L dan BOD menjadi 45,37 mg/L. NMT 6 dapat menurunkan kadar BOD menjadi 12,87 mg/L dan COD menjadi 53,91 mg/L

SARAN

Komposit NMT 6 dapat digunakan untuk menurunkan kadar BOD dan COD

5. UCAPAN TERIMAKASIH

Terimakasih penulis haturkan kepada Kepala Pusat Penelitian Nanosains dan Nanoteknologi Institut Teknologi Bandung saya ucapkan terimakasih banyak karena telah membantu proses karakterisasi komposit.

DAFTAR PUSTAKA

Aji, N. R., Wibowo, E. A. P., Ujiningtyas, R., Wirasti, R., dan Widiarti, N. 2016. Sintesis Komposit TiO_2 -Bentonit dan Aplikasinya untuk Penurunan BOD dan COD Air Embung UNNES. *Jurnal Kimia VALENSI: Jurnal Penelitian dan Pengembangan Ilmu Kimia, Vol. 2, No. 2*, P-ISSN: 2460-6065, E- ISSN: 2548-3013;

- Afrozi, A. 2010. Sintesis dan Karakterisasi Katalis Non Komposit Berbasis Titania Untuk Produksi Hidrogen dari Gliserol dan Air. *Skripsi*. Jakarta: Fakultas Teknik Jurusan Teknik Kimia Universitas Indonesia;
- Agusetiani, L. dkk. 2012. *Pembuatan Nanozeolit dari Zeolit Alam Secara Top Down Menggunakan High Energy Milling dan Aplikasinya untuk Penyerapan Ion Fe³⁺*. Universitas Diponegoro : Semarang;
- Arole, V. M. and Munde, S. V (2014) 'Fabrication of Nanomaterials by Top-down and Bottom-up Approches - An Overview', *Journal of Advances in applied Sciences and Technology*, 1(2),pp.89–93;
- Andika B, Puji Wahyuningsih, Rahmatul Fajri (2020), Penentuan Nilai Bod Dan Cod Sebagai Parameter Pencemaran Air Dan Baku Mutu Air Limbah Di Pusat Penelitian Kelapa Sawit (PPKS) Medan, *Jurnal Kimia Sains dan Terapan*, Vol 2 (1),h 14-22;
- Andini, S.A dan Arida, I.N.Y. 2019. Pengolahan Air Limbah Hotel dan Pemanfaatannya dala Pembangunan Pariwisata Berkelanjutan: Studi Kasus Pada Pengolahan Air Limbah Lagon Itdc Nusa Dua. *Jurnal Destinasi Pariwisata*, Vo. 7, No.2, ISSN: 2338-8811;
- Atikah. 2017. Efektivitas Bentonit sebagai Adsorben pada Proses Peningkatan Kadar Bioetanol. *Distilasi*, Vol. 2 No. 2, Hal. 23-32;
- Badan Lingkungan Hidup Provinsi Bali. 2014. *Laporan Pelaksanaan PROPER 2013-2014 di Provinsi Bali*. Denpasar;
- Chen, Daimei., Qian Zhu., Fengan Zhou., Xutao Deng and Fatang Li. 2012. Synthesis and Photocatalytic Performances of The TiO₂ Pillared Montmorillonite: a article, Elsevier. *Journal of Hazardous Materials*, 235-236, 186– 193;
- Fauzi, A.R dan Tuhi, A.R. 2018. Kombinasi Fenton dan Fotokatalis sebagai Alternatif Pengolahan Limbah Batik. *Jurnal Envirotek*, Vol.10, No. 1;
- Filliazati, M., Apriani, I., & Zahara, T. A.2013. Pengolahan Limbah Cair Domestik dengan Biofilter Aerob Menggunakan Media Bio ball dan Tanam Kiambang. Pontianak: Program Studi Teknik Lingkungan;
- Fitriyanti, A.P dan Rahman, A.G. 2017. Pengolahan dan Kualitas Limbah Cair Hotel Swiss-Bell Panakukbang di Kota Makasar Tahun 2017. *Celebes Environmental Sciences Journal*, Vol. 1, No. 1, pp 13-20;

- Geraldina., Taslimah., Rachmad, N. 2016. Pemanfaatan Montmorillonite Terpillar Al-Cr pada Adsorpsi Zat Warna Rhodamin B dengan Variasi Massa Adsorben dan Waktu Adsorpsi. *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi* 19 (39) : 99-106;
- Hariyadi Sigid, (2010), BOD Dan COD Sebagai Parameter Pencemaran Air Dan Baku Mutu Air Limbah. Bogor; *Makalah Institut Pertanian*. 2004;
- Machfud M, Rusmini, (2017), Pengaruh Waktu Interaksi Bentonit Teraktivasi Terhadap Daya Serap Iodium, *Indonesian Chemistry And Application Journal (ICAJ)*, Vol 1 (1) h 1-8;
- Muhriz, M., A. Subagio., dan Pradoyo. 2011. Pembuat Nanopartikel dengan High Energy Milling. *Jurnal Sains dan Matematika*, 19(1):11-17;
- Mustafa, A. (2013). Constructed Wetland for Wastewater Treatment and Reuse: A Case Study of Developing Country. *International Journal of Environmental Science and Development*, 4(1), 20- 24. <https://doi.org/10.7763/IJESD.2013.V4.296>;
- Qodri, A.A. (2011). Fotodegradasi Zat Warna Remazol Yellow Fg dengan Fotokatalis Komposit TiO_2/SiO_2 . *Skripsi*. Surakarta: FMIPA Universitas Sebelas Maret;
- Rahmalina, D., Rahman, R.A., Suwandi, A., Hananto, G., dan Rillianto, D.A.2020. Pengaruh Penambahan 14-16 wt % NI pada Komposit MG-NI Hail Proses Ball Milling Terhadap Karakteristik Penyerapan Hidrogen. *Jurnal Teknologi Universitas Muhammadiyah Jakarta*, Vol. 12, No. 2, ISSN: 2085-1669;
- Rama, Indera K. dkk. 2016. Stabilisasi Tanah dengan Menggunakan Fly Ash dan Pengaruhnya Terhadap Nilai Kuat Tekan Bebas. *Jurnal Fondasi* Volume 5 Nomor 1. Jurusan Teknik Sipil Fakultas Teknik Universitas Sultan Ageng Tirtayasa;
- Sandi, D.K., Baharianto, M.Y., Sani., dan Astuti, D.H. 2021. Pembuatan Komposit Bentonit dengan TiO_2 Untuk Menurunkan Kadar COD dan BOD Limbah Cair Ayam Potong. *Jurnal ChemPro*, Vol. 2 No. 1, Hal 39-43;
- Saraswati, A. dan Nugraha, I. 2014. Sintesis dan Karakterisasi Montmorillonite- TiO_2 dan Aplikasinya untuk Pengolahan Limbah Cair Pabrik Gula. *Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia VI*. 501, ISBN: 979363174-0;
- Sedyadi, E dan Huda, K. 2016. Kajian Adsorpsi Remazol Yellow FG Oleh Montmorillonite-Kitosan. *Integrated Lab Journal*, Vol. 04. No. 02, hal. 139-152;

- S. Salem, A. Salem, dan A. A. Babaei. 2015. Application of Iranian nano-porous Ca-bentonite for recovery of waste lubricant oil by distillation and adsorption techniques. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, volume (23), pp. 154-162;
- Suarya, P. 2009. Adsorpsi Pengotor Minyak Daun Cengkeh oleh Lempung Teraktivasi Asam. *Review Kimia*, 2(1), 19-24;
- Suryanarayana C.(2003). *Mechanical Alloying and Milling*. New York : Marcel Dekker;
- Suwarda R, Maarif MS. 2012. Pengembangan inovasi teknologi nanopartikel berbasis pati untuk menciptakan produk yang berdaya saing. *J Tek Ind*. 13(2):104-122;
- Wardhani, S., Bahari, A., Khunur, M. 2017. Aktivitas Fotokatalitik Beads TiO₂-N/Zeolit-Kitosan pada Fotodegradasi Metilen Biru (Kajian Pengembangan, Sumber Sinar dan Lama Penyinaran). *Journal of Environmental Engineering and Sustainable Technology*, vol.3, No.2, pp. 78-84;
- Yuningrat, N.M. Oviantari. M.V. Gunamantha. I. 2015. Fotodegradasi Senyawa Organik dengan Menggunakan Katalis TiO₂ Termobilisasi pada Plat Kaca. *Jurnal Sains dan Teknologi*, Vol.4 No.2;
- Zhang, G., Huang, K., Jiang, X., Huang, D., and Yang, Y., (2013), *Acetylation of Rice Straw for Thermoplastic Applications*, *Carbohydrate Polymer*, 96, pp. 218-226.