

**EFEKTIVITAS PENURUNAN KADAR COD LIMBAH CAIR
BATIK MENGGUNAKAN FOTOKATALIS CuO-TiO_2 DAN
DİKOMBINASIKAN DENGAN ANALISIS KEMOMETRI**

SKRIPSI



Disusun oleh :

Nesty Alfiana (1708036005)

**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS SAINS DAN TEKNOLOGI
UNIVERSITAS ISLAM NEGERI WALISONGO
KOTA SEMARANG
2025**

**EFEKTIVITAS PENURUNAN KADAR COD LIMBAH CAIR
BATIK MENGGUNAKAN FOTOKATALIS CuO-TiO₂ DAN
DIKOMBINASIKAN DENGAN ANALISIS KEMOMETRI**

SKRIPSI

Oleh :

Nesty Alfiana (1708036005)

Untuk Memenuhi Syarat Melaksanakan Skripsi
**Strata Satu Program Studi Kimia
Fakultas Sains Dan Teknologi
UIN Walisongo Semarang**

**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS SAINS DAN TEKNOLOGI
UNIVERSITAS ISLAM NEGERI WALISONGO
KOTA SEMARANG
2025**

PERNYATAAN KEASLIAN

Yang bertanda tangan dibawah ini :

Nama : Nesty Alfiana

NIM : 1708036005

Jurusan : Kimia

Menyatakan bahwa skripsi yang berjudul:

**EFEKTIVITAS PENURUNAN KADAR COD LIMBAH CAIR
BATIK MENGGUNAKAN FOTOKATALIS CuO-TiO_2 DAN
DIKOMBINASIKAN DENGAN ANALISIS KEMOMETRI**

Secara keseluruhan adalah hasil penelitian/karya saya sendiri,
kecuali bagian tertentu yang dirujuk sumbernya.

Semarang, 24 Juni 2024

Pembuat pernyataan

A 1000 Rupiah Indonesian postage stamp is shown, partially obscured by a handwritten signature in black ink. The stamp features the Garuda Pancasila emblem and the text '1000', 'METERAI TEMPEL', and the serial number '138CDAKX857383564'.

Nesty Alfiana

NIM. 1708036005



KEMENTERIAN AGAMA REPUBLIK INDONESIA
UNIVERSITAS ISLAM NEGERI WALISONGO
FAKULTAS SAINS DAN TEKNOLOGI
Jl. Prof. Hamka Ngaliyan Semarang
Telp. 024-76433366 Fax.7615387

PENGESAHAN

Naskah skripsi berikut ini:

Judul : Efektivitas Penurunan Kadar COD Limbah Cair
Batik Menggunakan Fotokatalis CuO-TiO₂ Dan
Dikombinasikan Dengan Analisis Kemometri

Penulis : Nesty Alfiana

NIM : 1708036005

Jurusan : Kimia

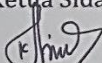
Telah diujikan dalam sidang tugas akhir oleh Dewan Penguji
Fakultas Sains dan Teknologi UIN Walisongo dan dapat diterima
sebagai salah satu syarat memperoleh gelar sarjana dalam Ilmu
Kimia.

Semarang, 28 Juni 2024

DEWAN PENGUJI

Ketua Sidang,

Sekretaris Sidang,


Kholidah, M.Sc

NIP. 198508112019032000

Penguji Utama I,


Hafshah, M.Si

NIP. 199401022019032015

Penguji Utama II,


Mulyatun, S.Pd., M.Si

NIP. 198305042011012008

Pembimbing I,

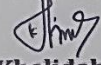

Azizati, M.Sc

NIP. 011172018012001

Pembimbing II


Wirda Udaibah, M.Si

NIP. 198501042009122003


Kholidah, M.Sc

NIP. 198508112019032008

NOTA DINAS

Semarang, 24 Juni 2024

Kepada
Yth. Dekan Fakultas Sains dan Teknologi
UIN Walisongo
Di Semarang

Assalamu'alaikum. Wr. Wb.

Dengan ini diberitahukan bahwa saya telah melakukan bimbingan arahan, dan koreksi naskah skripsi dengan :

Judul : **EFEKTIVITAS PENURUNAN KADAR COD LIMBAH CAIR BATIK MENGGUNAKAN FOTOKATALIS CuO-TiO_2 DAN DIKOMBINASIKAN DENGAN ANALISIS KEMOMETRI**

Penulis : Nesty Alfiana

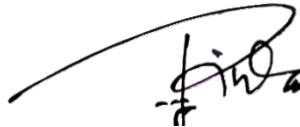
NIM : 1708036005

Jurusan : Kimia

Saya menyatakan bahwa naskah skripsi tersebut sudah dapat diajukan kepada Fakultas Sains dan Teknologi UIN Walisongo untuk diajukan dalam Sidang Munaqosah.

Wassalamu'alaikum. Wr. Wb.

Pembimbing I,



Wirda Udaibah, M. Si
NIP.198501042009122003

NOTA DINAS

Semarang, 25 Juni 2024

Kepada
Yth. Dekan Fakultas Sains dan Teknologi
UIN Walisongo
Di Semarang

Assalamu'alaikum. Wr. Wb.

Dengan ini diberitahukan bahwa saya telah melakukan bimbingan arahan, dan koreksi naskah skripsi dengan :

Judul : **EFEKTIVITAS PENURUNAN KADAR COD LIMBAH CAIR BATIK MENGGUNAKAN FOTOKATALIS CuO-TiO_2 DAN DIKOMBINASIKAN DENGAN ANALISIS KEMOMETRI**

Penulis : Nesty Alfiana

NIM : 1708036005

Jurusan : Kimia

Saya menyatakan bahwa naskah skripsi tersebut sudah dapat diajukan kepada Fakultas Sains dan Teknologi UIN Walisongo untuk diajukan dalam Sidang Munaqosah.

Wassalamu'alaikum. Wr. Wb.

Pembimbing II,



Kholidah, M. Sc
NIP. 198508112019032008

SURAT PERNYATAAN

Saya yang bertanda tangan dibawah ini :

Nama :Nesty Alfiana

NIM : 170836005

Program Studi : Kimia

Dengan ini menyatakan bahwa karya saya, yang berjudul :

"Efektivitas Penurunan Uji COD Limbah Batik Cair dan Dikombinasikan Dengan Analisis Kemometri".

Telah dijadikan sebagai Tugas Akhir/Skripsi pada Program Studi Kimia di Universitas Islam Negeri Walisongo dan telah di uji pada Semester Genap tahun 2023/2024.

Dan tidak berkenan/keberatan Skripsi diajukan sebagai publikasi manapun, baik di dalam kampus maupun luar kampus karena keterbatasan data hasil penelitian bahwa data hasil uji yang telah dilakukan hanya untuk keperluan tugas skripsi tidak untuk disebarluaskan.

Surat pernyataan ini dibuat dengan penuh kesadaran dan tanpa paksaan dari pihak manapun.

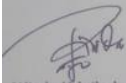
Semarang, 14 Mei 2025

Mengetahui,

Hormat saya,

Dosen pembimbing I

Dosen Pembimbing II



Wirda Udaibah, M.Si.

Kholidah, M.Sc.

Nesty Alfiana

NIP.198501042009122003

NIP.198508112019032008

NIM. 1708036005

KATA PENGANTAR

Puji syukur kita panjatkan kehadirat Allah SWT atas limpahan rahmat, taufik, serta hidayah-Nya sehingga skripsi ini dapat terselesaikan. Sholawat serta salam senantiasa tercurahkan kepada Nabi Agung Muhammad SAW, beserta keluarga, para sahabat, serta para pengikutnya. Penyusunan skripsi dengan judul "Efektivitas Penurunan Kadar COD Limbah Cair Batik Menggunakan Fotokatalis CuO-TiO₂ dan Dikombinasikan Dengan Analisis Kemometri" bertujuan untuk memenuhi syarat memperoleh gelar Sarjana Sains di Jurusan Kimia Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri Walisongo Semarang.

Penulis menyadari bahwa penyelesaian skripsi ini tidak lepas dari berbagai pihak yang telah memberikan nasihat, bimbingan, arahan, serta dukungan dan do'a. Oleh sebab itu, penulis ingin mengucapkan terimakasih kepada:

1. Prof. Dr. Nizar Ali, M.Ag., Rektor Universitas Islam Negeri Walisongo Semarang
2. Prof. Dr. H. Musahadi, M.Ag., Dekan Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri Walisongo Semarang
3. Mulyatun, S.Pd.,M.Si Ketua Program Studi Kimia UIN Walisongo Semarang
4. Wirda Udaibah, M.Si. serta Kholidah, M.Sc., selaku Dosen

Pembimbing yang telah memberikan banyak semangat, dedikasi, bimbingan, kritik, saran, serta motivasi kepada penulis dengan penuh pengertian sehingga mampu untuk terus berkarya dalam proses penyusunan skripsi

5. Segenap Dosen, Pegawai dan Civitas Akademik Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri Walisongo Semarang yang telah memberikan banyak ilmu pengetahuan dan pemahaman.
6. Kedua orang tua, ayah tercinta (bapak M. Kasbani Ajis) dan ibu tercinta (Ibu Jumini). Kepada Kakek dan nenek penulis (Simbah Jamen dan Simbah Parmi), serta adek tercinta (Moh. Hafidz Ubaidillah) yang selalu memberikan do'a, dukungan, semangat, dan kasih sayang kepada penulis sehingga menyelesaikan studi dengan baik dan lancar.
7. Keluarga besar kelas kimia 2017, segenap keluarga asisten laboratorium kimia, keluarga besar pondok pesantren Al Jaelani, serta sahabat (Arie Zayyin Qurratul Aini, Elok NurFaizah, Ninik Indah Rohmadtun, dan Isna Paramitha) yang telah turut membentuk pribadi penulis.
8. Semua pihak yang tidak dapat disebutkan satu persatu dan telah memberikan semangat demi terselesaikannya skripsi ini.

Penulis menyadari bahwa dalam penyusunan skripsi ini banyak kekurangan dan jauh dari kata sempurna. Oleh

karenanya, penulis mengharapkan kritik dan saran agar penulis dapat memperbaiki tugas akhir ini. Semoga naskah skripsi ini dapat memberikan manfaat bagi penulis dan pembaca.

Semarang, 24 Juni 2024

A handwritten signature in black ink, consisting of a large, stylized initial 'N' followed by 'A' and a period.

Nesty Alfiana

NIM. 1708036005

ABSTRAK

Studi penggunaan fotokatalis TiO_2 terdoping CuO untuk pengolahan limbah cair batik telah dilakukan dengan tujuan untuk mengurangi nilai COD pada limbah cair batik dengan menggunakan proses fotokatalis. Limbah cair batik berasal dari kampung batik Semarang, Jawa Tengah. Penelitian ini dimulai dengan pembuatan sintesis CuO , sintesis CuO-TiO_2 , dan dilanjutkan dengan proses fotokatalis CuO-TiO_2 . Nilai persentase CuO-TiO_2 1 % (w/w), serta menggunakan CuO dan TiO_2 dikarakterisasi menggunakan FTIR dan pengujian COD di Dinas Lingkungan Hidup (DLH) Kota Semarang sesuai dengan SNI 6989.2:2019. Nilai persentase penurunan COD menggunakan fotokatalis CuO , TiO_2 , dan CuO-TiO_2 . Berdasarkan uji friedman diperoleh nilai asymp sig 0,368 > 0,05 (tidak berbeda secara signifikan), penggunaan ketiga jenis fotokatalis tidak memberikan nilai COD yang berbeda. Sehingga dapat disimpulkan berdasarkan hasil penelitian TiO_2 sudah dikompositkan dengan CuO (C) ternyata tidak mampu meningkatkan kemampuan fotokatalis dalam menurunkan COD limbah batik cair.

Keyword : Fotokatalis, CuO-TiO_2 , COD, Analisis Kemometri

TRANSLITERASI ARAB-LATIN

Penulisan transliterasi huruf-huruf Arab Latin dalam skripsi ini berpedoman pada SKB Menteri Agama, Menteri Pendidikan, dan Kebudayaan R.I Nomor: 158/1987 dan Nomor 0543b/U/1987. Penyimpanan penulisan kata sandang (al-) disengaja secara konsisten supaya sesuai teks Arabnya.

ا	A	ط	t'z
ب	B	ظ	z
ت	T	ع	°
ث	ś	غ	G
ج	J	ف	F
ح	h	ق	Q
خ	Kh	ك	K
د	D	ل	L
ذ	Ž	م	M
ر	R	ن	N
ز	Z	و	W
س	S	ه	H
ش	Sy	ء	'
ص	š	ي	Y
ض	Đ		

DAFTAR ISI

PERNYATAAN KEASLIAN	ii
PENGESAHAN	iii
NOTA DINAS	iv
NOTA DINAS	v
PERNYATAAN	vi
KATA PENGANTAR.....	vii
ABSTRAK	x
TRANSLITERASI ARAB-LATIN.....	xi
DAFTAR ISI	xii
DAFTAR GAMBAR.....	xvi
DAFTAR TABEL	xvii
DAFTAR LAMPIRAN.....	xviii
BAB I	1
PENDAHULUAN	1
A. Latar Belakang.....	1
B. Rumusan masalah.....	8
C. Tujuan Penelitian	8

D. Manfaat penelitian	9
BAB II.....	10
LANDASAN PUSTAKA.....	10
A. Landasan Teori.....	10
1. Limbah Cair Batik	10
2. Kualitas Baku Mutu Air Limbah Cair Batik...12	12
3. Chemical Oxygen Demand (COD)	13
4. Fotokatalisis.....	14
5. Senyawa TiO ₂ dan CuO	16
6. Uji Karakterisasi FTIR atau Forier Transform Infra Red.....	19
7. Analisis Kemometri.....	20
B. Kajian pustaka	26
BAB III	30
METODOLOGI PENELITIAN.....	30
A. Alat dan Bahan.....	30
1. Alat	30
2. Bahan.....	30
B. Prosedur percobaan	30
1. Preparasi sampel	30

2. Pengenceran Sampel Limbah Cair Batik (100x)	31
3. Sintesis CuO	31
4. Sintesis CuO-TiO ₂	32
5. Uji FT-IR	32
6. Penentuan Kadar <i>Chemical Oxygen Demand</i> (COD) limbah cair batik	33
7. Uji fotokatalis CuO-TiO ₂	33
8. Analisis kemometri	34
BAB IV	36
HASIL DAN PEMBAHASAN	36
A. Sintesis Tembaga Oksida (CuO)	36
B. Sintesis Fotokatalis CuO-TiO ₂	37
C. Uji FT-IR	38
D. Uji Fotokatalisis	40
E. Analisis Kemometri	45
BAB V	48
KESIMPULAN DAN SARAN	48
A. Kesimpulan	48
B. Saran	48

DAFTAR PUSTAKA	50
LAMPIRAN.....	55
A. Lampiran 1 : Diagram Alir Penelitian.....	55
1. Pengambilan Sampel Limbah Cair Batik	55
2. Pengenceran Sampel Limbah Cair Batik (100x)	56
3. Sintesis CuO.....	56
4. Sintesis CuO-TiO₂.....	57
5. Penentuan Kadar Chemical Oxygen Demand (COD) limbah cair batik.....	58
6. Analisis Fotokatalis.....	58
7. Analisis Kemometri.....	60
B. Lampiran 2. Perhitungan Massa Cu(NO₃)₂. 3H₂O	61
C. Lampiran 3. Hasil Data COD.....	62
D. Lampiran 4. Perhitungan Efektivitas Fotokatalis.....	63
E. Lampiran 5. Dokumentasi	64
DAFTAR RIWAYAT HIDUP.....	67

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Mekanisme fotokatalis	15
Gambar 2.2	Anatas (A) dan Rutil (B)	18
Gambar 2.3	Prinsip kerja FT-IR	20
Gambar 4.1	Hasil Sintesis CuO	37
Gambar 4.2	Hasil Sintesis CuO-TiO ₂ 1%	38
Gambar 4.3	Spektra Fotokatalis CuO; TiO ₂ ; dan CuO-TiO ₂ 1%	39

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Fasilitas Pelayanan Kesehatan yang Melakukan Pengolahan Limbah Domestik	13
Tabel 2.2	Perbandingan sifat TiO ₂ jenis rutil dan anatas	18
Tabel 2.3	Layout Data untuk Uji Friedman	24
Tabel 3.1	Gugus Fungsi TiO ₂ Fase Anatase	33
Tabel 4.1	Data Serapan FTIR	40
Tabel 4.2	Penurunan COD Menggunakan Variasi Fotokatalis	41
Table 4.3	Hasil Normalitas	45
Table 4.4	Hasil Uji Friedman	47

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1	Diagram Alir Penelitian	54
Lampiran 2	Perhitungan Massa $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	60
Lampiran 3	Hasil Data COD	61
Lampiran 4	Perhitungan Efektivitas Fotokatalis	62
Lampiran 5	Dokumentasi	63

BAB I

PENDAHULUAN

A. Latar Belakang

Air merupakan bagian dari unsur penting yang diperlukan untuk kelangsungan hidup manusia serta makhluk hidup lainnya. Oleh sebab itu, sumber daya perairan harus tetap dijaga kemurniannya agar dapat digunakan dengan sebaik mungkin, sehingga manusia tidak mengalami kekurangan air bersih (Dermawan, 2020). Air bersih dibutuhkan dalam kehidupan sehari-hari dan distribusi air bersih perlu mematuhi standar kualitas, kuantitas, serta kontinuitasnya. Kualitas air berkaitan dengan mutu, mulai dari air baku hingga air yang telah diolah dan siap didistribusikan. Kuantitas berkaitan dengan ketersediaan dari air mentah yang akan dilakukan pengolahan. Sedangkan, kontinuitas adalah mengenai penyediaan air bersih secara terus menerus (Diandi et al., 2019).

ظَهَرَ الْفَسَادُ فِي الْبَرِّ وَالْبَحْرِ بِمَا كَسَبَتْ أَيْدِي النَّاسِ لِيُذِيقَهُمْ بَعْضَ الَّذِي

عَمِلُوا لَعَلَّهُمْ يَرْجِعُونَ

Artinya : “telah tampak kerusakan di darat dan di laut disebabkan karena perbuatan tangan manusia; Allah menghendaki agar mereka merasakan sebagian dari (akibat)

perbuatan mereka, agar mereka kembali (ke jalan yang benar)."

Telah disampaikan dalam Q.S Ar-Rum ayat 41, mengenai kerusakan yang ada di darat ataupun laut karena tindakan manusia, dimana contoh nyatanya yakni pembuangan limbah secara sembarangan tanpa adanya pengolahan yang mengakibatkan pencemaran di perairan dan membunuh biota di dalamnya. Akibat lainnya yaitu ketersediaan dari air bersih yang berkurang, karena tercemarnya sumber air.

Ketersediaan air bersih semakin berkurang karena adanya berbagai aktivitas baik industri atau rumah tangga yang akhirnya menghasilkan air limbah. Air limbah merupakan air limbah dari proses produksi dan banyak kegiatan lainnya yang ditampung dalam wadah buatan. Air limbah berpotensi mengandung bahan yang berbahaya dan berdampak pada pencemaran lingkungan apabila dalam produksinya menggunakan bahan kimia yang sangat berlebihan. Adapun limbah yang sangat berpotensi dalam menyebabkan pencemaran adalah limbah cair batik. Air limbah yang dihasilkan dari industri batik umumnya memiliki tingkat kecerahan warna yang sangat tinggi. Pencemaran ini berasal dari tahapan proses produksi seperti pencelupan, pelapisan warna untuk mencegah kelunturan, serta proses pencucian. Selain itu, kandungan fenol yang terdapat dalam lilin atau malam juga turut berkontribusi terhadap tercemarnya limbah tersebut. Zat warna pada industri tekstil

umumnya bersifat tidak dapat terurai secara hayati (non-biodegradable). Sebagian besar zat warna tersebut disusun dari senyawa azo, yakni turunan dari gugus benzena yang dikenal sangat stabil, sehingga sulit didegradasi dan memerlukan waktu yang cukup lama untuk terurai. Jika senyawa azo bertahan di lingkungan dalam jangka waktu lama, senyawa ini dapat menjadi sumber penyakit karena sifat karsinogenik dan mutageniknya.

Beberapa metode telah dikembangkan untuk mengolah limbah zat warna, seperti adsorpsi, ozonisasi, proses foto-Fenton, serta fotokatalisis. Selain itu, metode biologis menggunakan bakteri juga dapat diterapkan, meskipun hanya efektif untuk menguraikan senyawa organik tertentu. Meskipun sinar matahari secara alami dapat memecah zat warna, intensitas cahaya UV yang mencapai permukaan bumi relatif rendah, sehingga proses degradasi berlangsung sangat lambat. Akibatnya, senyawa zat warna lebih cepat terserap ke lingkungan dan menyebabkan pencemaran sebelum sempat terurai (Riyani et al., 2012).

Berdasarkan Peraturan Menteri Lingkungan Hidup Nomor 5 Tahun 2014, limbah cair tekstil memiliki ambang batas tertentu untuk kualitas air limbah. Salah satu parameter utamanya adalah Chemical Oxygen Demand (COD), yang menunjukkan jumlah oksigen yang dibutuhkan untuk mengoksidasi zat organik dalam air secara kimia (Bayu et al.,

2020). Jika kandungan COD terlalu tinggi, hal ini dapat menurunkan kadar oksigen terlarut dan membahayakan kehidupan organisme akuatik (Ramadani et al., 2021). Nilai standar intensitas warna limbah tekstil berkisar antara 50–2500 skala Pt-Co, sedangkan nilai COD berada pada rentang 150–12000 mg/L. Untuk limbah cair dari kegiatan industri secara umum, nilai COD yang diperbolehkan berdasarkan KepMen LH No. 51/MENLH/10/2014 adalah antara 100–300 mg/L (Kementerian Lingkungan Hidup Republik Indonesia, 2014).

Limbah cair yang dihasilkan dari proses pewarnaan batik memiliki kandungan bahan organik tinggi dan intensitas warna yang pekat, sehingga diperlukan pengelolaan khusus. Kewajiban pengelolaan limbah ini diatur dalam Undang-Undang Nomor 32 Tahun 2009 tentang Perlindungan dan Pengelolaan Lingkungan Hidup. Dalam Pasal 103 disebutkan bahwa pihak yang menghasilkan limbah bahan berbahaya dan beracun (B3) namun tidak melaksanakan pengelolaan sesuai prosedur meliputi pengurangan, penyimpanan, pengumpulan, pengangkutan, pemanfaatan, pengolahan, hingga penimbunan dapat dikenai sanksi pidana dan denda. Sanksi tersebut berupa pidana penjara paling singkat 1 tahun dan paling lama 3 tahun, serta denda paling sedikit Rp1 miliar dan paling banyak Rp3 miliar. Apabila pengelolaan tidak dapat dilakukan sendiri oleh pelaku usaha, maka dapat diserahkan kepada pihak ketiga

dengan syarat harus memenuhi izin sesuai ketentuan yang berlaku (No.32 UU, 2009). Oleh karena itu, pengelolaan limbah merupakan aspek yang krusial dan tidak boleh diabaikan karena menyangkut keselamatan, kesehatan, lingkungan, serta konsekuensi hukum yang menyertainya.

Proses fotokatalis dipilih sebagai salah satu cara alternatif pengolahan air limbah batik, karena dapat mendegradasikan senyawa atau polutan organik. Proses fotokatalisis membutuhkan bahan utama fotokatalis. Material yang paling banyak digunakan titanium dioksida (TiO_2) (Rasyid et al., 2021).

Fotokatalis dari TiO_2 memiliki sifat oksidatif kuat yaitu dapat menguraikan beberapa bahan organik serta dapat digunakan sebagai penyaring udara, antibakteri, serta pengolahan air minum. Selain memiliki sifat oksidatif, TiO_2 juga bersifat super-hidrofilik, sehingga sesuai untuk bahan pembersih. Selain itu, TiO_2 memiliki stabilitas kimia tinggi, rendah biaya, tidak beracun, dan ramah lingkungan (Riyani et al., 2012). Kekurangan dari TiO_2 yaitu pada fotoaktivitas TiO_2 yang lambat karena memiliki *band gap* yang lebar 3,4 eV. Akibatnya, TiO_2 hanya mampu diaktifkan menggunakan sinar ultra-violet (UV). Band gap yang besar pada TiO_2 mengakibatkan kemampuan dalam fotokatalis berkurang, sehingga ditambahkan dopan logam pada fotokatalis TiO_2 untuk mencegah adanya rekombinasi elektron dan *hole*

(lubang). Perubahan fotokatalisis TiO_2 dapat menggunakan cahaya tampak untuk mengaktifkannya, maka akan menghilangkan batas penggunaan dari TiO_2 dalam proses degradasi polutan organik. Sampai sekarang fotokatalisis TiO_2 dikembangkan secara efektif dengan menggunakan sinar matahari ataupun cahaya di dalam ruangan. Modifikasi fotokatalis TiO_2 dengan cara menambahkan (doping) unsur logam (Riyani et al., 2012). Doping logam tembaga (Cu) yang memiliki kelimpahan sangat tinggi dan relatif terjangkau sehingga dapat digunakan dalam proses pembuatan CuO-TiO_2 (Rasyid et al., 2021).

Pada penelitian sebelumnya, berbagai upaya telah dilakukan untuk mengaktifkan bahan fotokatalis menggunakan cahaya tampak, namun hasil yang diperoleh belum mencapai tingkat optimal (Aristianto, 2021). Penelitian yang dilakukan oleh Gultom (2021) menunjukkan bahwa terjadi penurunan nilai COD, BOD, dan TSS sebelum dan sesudah proses degradasi. Proses degradasi dilakukan terhadap limbah air muara dengan menggunakan katalis TiO_2 /zeolit melalui metode fotokatalisis yang dibantu oleh lampu UV (Luster BLB 10 W-TB) dengan panjang gelombang 365 nm. Hasil pengujian menunjukkan bahwa nilai COD, BOD, dan TSS sebelum perlakuan masing-masing sebesar 37,9 mg/L; 5,81 mg/L; dan 53 mg/L. Setelah dilakukan fotodegradasi, ketiga parameter tersebut mengalami penurunan menjadi 23,3 mg/L; 3,89 mg/L; dan 41

mg/L.

Sementara itu, penelitian oleh Arsa (2022) menggunakan katalis TiO_2 dengan variasi massa 0,75; 1; dan 1,25 gram, serta waktu kontak 1, 2, dan 3 jam, ditambah variasi jumlah lampu UV sebanyak 1, 2, dan 4 unit. Hasil penelitian menunjukkan bahwa TiO_2 yang terpapar sinar UV-A efektif dalam mendegradasi senyawa organik dalam sampel, dengan tingkat efisiensi fotodegradasi yang bervariasi tergantung pada parameter yang digunakan. Nilai pH dapat meningkat hingga 7,8, sedangkan nilai COD mengalami penurunan hingga 95,87%.

Setiap nilai yang dihasilkan dari satu atau dua sampel saja, belum bisa mengukur dengan ukuran sampel kecil dan menyebabkan nilai yang didapatkan belum akurat (Hermansah, 2017). Kemometri adalah metode analisis pengukuran yang dilakukan terhadap sistem atau proses kimia dengan menerapkan teknik matematika atau statistik untuk memahami dan menerapkan sistem tersebut. Analisisnya dapat menggunakan mini tab 19 ataupun menggunakan software SPSS 20. Analisis kemometri sangat penting dalam penelitian ini, karena kita akan mendapatkan data analisis yang lebih akurat.

Berdasarkan penjelasan dari beberapa penelitian tersebut, dan dilihat dari lingkungan peneliti yang mana air sungai berwarna keruh akibat pembuangan limbah batik

secara langsung ke lingkungan tanpa pengolahan sehingga mengakibatkan banyak biota dalam air mati. Selain itu, penggunaan analisis kemometri ini untuk melihat kebenaran data dan mengukur persentase keberhasilan penyerapan pada bahan yang digunakan. Peneliti berinisiatif untuk melakukan penelitian tentang “efektivitas penurunan kadar COD limbah cair batik menggunakan fotokatalis CuO-TiO_2 dan dikombinasikan dengan analisis kemometri” sebagai baku mutu air bersih sehingga dapat dibuang ke lingkungan dengan aman.

B. Rumusan masalah

Berdasarkan dari uraian latar belakang yang telah disampaikan, sehingga rumusan masalahnya adalah sebagai berikut:

1. Bagaimana pengaruh variasi massa CuO yang didoping pada TiO_2 terhadap aktivitas fotokatalis $\text{CuO} - \text{TiO}_2$ dalam menurunkan kadar COD limbah cair batik?
2. Bagaimana efektivitas penurunan COD menggunakan fotokatalis $\text{CuO} - \text{TiO}_2$ berdasarkan analisis kemometri?

C. Tujuan Penelitian

Tujuan Umum

Untuk mengkaji efektivitas fotokatalis $\text{CuO} - \text{TiO}_2$ dalam proses menurunkan kadar COD limbah cair batik.

Tujuan Khusus

1. Untuk mengetahui aktivitas fotokatalis material $CuO - TiO_2$ dalam menurunkan kadar COD limbah cair batik
2. Untuk mengetahui efektivitas penurunan COD pada fotokatalis $CuO - TiO_2$ berdasarkan analisis kemometri

D. Manfaat penelitian

Adapun manfaat yang diperoleh dari penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Memberikan pengetahuan dalam penggunaan fotokatalis $CuO - TiO_2$ dalam menurunkan kadar COD limbah cair batik dengan analisis kemometri
2. Menjaga kualitas lingkungan dari pencemaran air limbah agar sesuai baku mutu limbah cair batik dengan cara penurunan COD menggunakan fotokatalis $CuO - TiO_2$ berdasarkan analisis kemometri

BAB II

LANDASAN PUSTAKA

A. Landasan Teori

1. Limbah Cair Batik

Batik merupakan teknik memotif bahan tekstil dengan berbagai model pada kain batik. Proses pembuatan batik melibatkan teknik khusus, seperti proses pewarnaan pada selembar kain yang akan digunakan, dan dibagian corak yang tidak diinginkan ditutup dengan lilin, pengeringan, serta proses pelunturan lilin (Kurniyati, 2018).

Sejak masa pemerintahan Raja Hamengku Buwono I dan berdirinya Istana Yogyakarta, kain batik telah menjadi bagian dari budaya ekonomi yang diperjualbelikan di wilayah pesisir utara Pulau Jawa (Kurniyati, 2018). Batik secara resmi diakui sebagai warisan budaya tak benda milik Indonesia oleh Organisasi Pendidikan, Ilmu Pengetahuan, dan Kebudayaan Dunia (UNESCO) pada 2 Oktober 2009. Sejak saat itu, batik semakin berkembang dan dapat ditemui di berbagai wilayah, termasuk di Kota Semarang.

Peningkatan minat masyarakat terhadap batik turut mendorong pertumbuhan industry batik, yang pada

akhirnya menghasilkan limbah cair dalam jumlah besar dari proses produksinya. Limbah ini tidak hanya mengandung zat warna dalam konsentrasi tinggi, tetapi juga senyawa sintetis. Kandungan BOD dan COD yang tinggi di dalam air akibat limbah tersebut menyebabkan penurunan kadar oksigen terlarut, yang berdampak negatif terhadap kehidupan biota air seperti ikan, udang, dan organisme lainnya. Dampak bagi kesehatan manusia mencakup risiko diare dan penyakit kulit. Sementara itu, paparan terhadap pewarna kimia tanpa alat pelindung, seperti sarung tangan, dapat meningkatkan risiko kanker kulit pada pengrajin. Pembuangan limbah pewarna secara sembarangan juga berpotensi mencemari lingkungan dan merusak ekosistem sungai (Sari, 2015). Diketahui bahwa sekitar 80% dari total limbah yang dihasilkan selama proses produksi berbentuk cair.

Limbah cair yang dihasilkan oleh industri batik mengandung berbagai komponen pencemar yang berpotensi mencemari perairan, seperti padatan tersuspensi, senyawa berminyak atau berlemak, material organik, serta logam berat beracun seperti kromium (Cr), timbal (Pb), seng (Zn), tembaga (Cu), dan kadmium (Cd) (Ida, 2006). Limbah pewarna dari industri batik umumnya terdiri atas senyawa organik

non-biodegradable dan dapat mencemari lingkungan. Hanya sekitar 5% dari senyawa pewarna yang digunakan dalam proses produksi, sementara sisanya, sekitar 95% terbuang sebagai limbah. Beberapa zat pewarna yang mengandung kromium klorida (CrCl_3), kalium dikromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), serta zat mordan seperti kromium nitrat ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$) dan timbal kromat (PbCrO_4), merupakan sumber utama pencemaran logam berat Cr dan Pb yang bersifat toksik (Suharty, 1999).

2. Kualitas Baku Mutu Air Limbah Cair Batik

Baku mutu dari limbah pada industri batik merujuk pada nilai ambang batas tertinggi limbah cair yang diperkenankan dibuang ke lingkungan sebagai hasil dari proses kegiatan industri. Dari kegiatan industri batik, pemerintah pada keputusan menteri lingkungan hidup telah memberikan aturannya sendiri, yaitu tertuang dalam Permen LH Nomor 5 Tahun 2014 (Miller, 2000). Berikut merupakan tabel 2.1, fasilitas pelayanan kesehatan yang melakukan pengolahan limbah domestik.

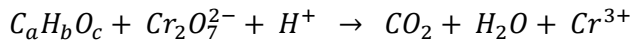
Tabel 2.1 Fasilitas Pelayanan Kesehatan yang Melakukan Pengolahan Limbah Domestik

Parameter	Konsentrasi paling tinggi	
	Nilai	Satuan
Fisika		
Suhu	38	°C
Zat yang terlarut	2000	mg/l
Zat yang tersuspensi	200	mg/l
Kimia		
Ph	6-9	
BOD	50	mg/l
COD	100	mg/l
TSS	30	mg/l
Minyak dan Lemak MBAS	10	mg/l
	10	mg/l
Amonia Nitrogen	10	mg/l
Total Caliform	5000	(MPN/100 ml)

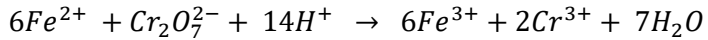
3. Chemical Oxygen Demand (COD)

Chemical Oxygen Demand (COD) mengacu pada total oksigen yang dibutuhkan dalam proses oksidasi senyawa organik dalam suatu sampel air melalui reaksi kimia, dengan kalium dikromat ($K_2Cr_2O_7$) berperan sebagai pengoksidasi utama.

Persamaan reaksi:



Sisa $K_2Cr_2O_7$ ditentukan melalui proses tritansi menggunakan ferro ammonium sulfat (FAS), dengan reaksi yang terjadi yaitu:



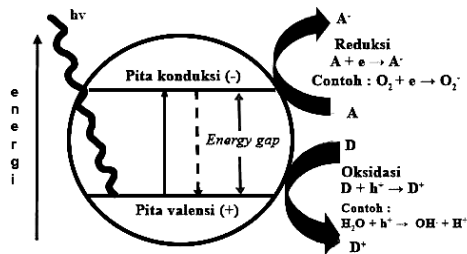
Angka COD (*chemical oxygen demand*) adalah parameter dari pencemaran air akibat keberadaan senyawa organik alami yang dapat diuraikan melalui proses biologis, menyebabkan penurunan kadar oksigen terlarut (O_2) dalam perairan (Sinaga, 2017). Zat organik yang dapat dioksidasi, misalnya benzena, kloroform, detergen, dan *pentachlorophenol*. Zat organik merupakan senyawa yang mengandung unsur karbon (C) dalam jumlah besar, yang umumnya berasal dari hewan atau tanaman yang tersusun dari komponen utama seperti karbon, protein, dan lemak (lipid) menghasilkan senyawa organik yang mudah terurai oleh aktivitas bakteri dengan bantuan oksigen terlarut. Kadar zat organik yang tinggi dalam air menunjukkan bahwa perairan tersebut telah terkontaminasi oleh limbah dan tidak layak digunakan sebagai sumber air minum.

4. Fotokatalisis

Fotokatalisis merupakan gabungan dari proses fotokimia dan penggunaan katalis. Fotokimia melibatkan perubahan kimia akibat paparan cahaya, sedangkan katalis berfungsi mempercepat laju reaksi. Ketika reaksi kimia melibatkan material fotokatalis, proses tersebut disebut

reaksi fotokatalisis (Zainul, 2021).

Fotokatalisis adalah proses yang melibatkan cahaya dan katalis untuk menurunkan energi aktivasi, sehingga mempercepat reaksi kimia. Efektivitas fotokatalis yang berbasis material semikonduktor ditentukan oleh berbagai faktor, salah satunya yaitu ukuran partikel. Ukuran partikel semikonduktor berperan penting dalam menentukan aktivitas katalitiknya; umumnya, partikel berukuran lebih kecil memiliki aktivitas fotokatalitik lebih tinggi, disebabkan oleh laju transfer muatan yang lebih cepat ke area aktif dari semikonduktor (Zainul et al., 2020). Mekanisme fotokatalis dapat dilihat pada gambar 2.1



Gambar 2.1 Mekanisme fotokatalis

Saat fotokatalis terpapar cahaya, energi dalam bentuk foton diserap dan memicu transisi elektron dari level energi pita valensi ke level energi pita konduksi akibat eksitasi. Foton yang mengaktifkan katalis dapat berasal dari sinar lampu UV atau cahaya alami seperti matahari. Pemanfaatan sinar matahari sebagai sumber aktivasi fotokatalitik

dianggap potensial karena merupakan sumber energi terbesar di alam dan tersedia secara gratis (Zainul, 2021).

Secara umum, fotokatalis dibedakan menjadi dua jenis:

- 1) Fotokatalis homogen, yaitu sistem dimana katalis, medium, reaktan berada dalam satu fase yang sama, biasanya menggunakan oksidator seperti ozon atau hidrogen peroksida.
- 2) Fotokatalis heterogen, yaitu proses yang melibatkan katalis dengan satu fase berbeda dari medium dan reaktan, umumnya menggunakan semikonduktor seperti tembaga oksida (CuO), titanium dioksida (TiO₂) dan seng dioksida (ZnO₂) sebagai katalis (Zainul, 2021).

5. Senyawa TiO₂ dan CuO

a. Senyawa TiO₂

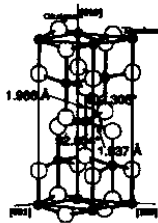
Titanium dioksida (TiO₂), yang juga dikenal sebagai Titania atau Titanium(IV) oksida, adalah senyawa oksida dari unsur titanium dengan rumus kimia TiO₂. Senyawa ini memiliki beragam aplikasi, seperti pigmen, antibakteri, komponen dalam pasta gigi, fotokatalis, dan elektroda pada sel surya. TiO₂ dapat diperoleh melalui reaksi titanium tetraklorida (TiCl₄) dengan oksigen (O₂) pada suhu 700°C dalam lorong silika. Bersifat amfoter, senyawa ini larut dalam larutan asam sulfat pekat membentuk kristal sulfat, serta mampu bereaksi dengan

alkali cair menghasilkan titanat. TiO_2 berwarna putih, tidak tembus cahaya, stabil secara kimia, tidak beracun, dan ekonomis. Produksinya dapat dilakukan melalui proses sulfat maupun klorinasi (Nguyen et al., 2013).

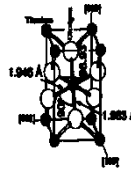
TiO_2 memiliki tiga terdapat dalam tiga bentuk kristal, yaitu anatase, rutil, dan brookite, namun hanya anatase dan rutil yang bersifat stabil secara alami. Aktivitas fotokatalitik dari semikonduktor TiO_2 dipengaruhi oleh bentuk morfologinya, luas permukaan, tingkat kristalinitas, serta ukuran partikelnya. Fase anatase diidentifikasi lebih fotoaktif dibandingkan dengan rutil, karena memiliki energi *band gap* (E_g) yang lebih tinggi, yakni 3,2 eV dibandingkan dengan 3,0 eV pada rutil. Band gap (E_g) yang lebih besar meningkatkan luas permukaan aktif, sehingga menghasilkan fotoaktivitas yang lebih optimal (Nguyen et al., 2013).

Fase stabil dari TiO_2 adalah rutil, sementara bentuk lainnya dapat mengalami transformasi pada suhu tinggi. Struktur kristal rutil mirip dengan anatase, namun berbeda dalam susunan Ti-O octahedral; pada rutil, octahedral terhubung melalui empat sisi, bukan empat sudut seperti pada anatase. Baik rutil maupun anatase terdiri dari rantai oktahedral TO_6 , dan perbedaan terletak pada tingkat penyimpangan oktahedral serta struktur rantainya. Penyusunan ini membuat struktur

rantai dengan simetri empat lipat, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 2.2



Gambar (A)



Gambar (B)

Gambar 2.2 anatase (A) dan rutil (B)

Tabel 2.2 Perbandingan sifat TiO₂ jenis rutil dan anatase

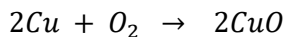
Sifat	Rutil	Anatase
Bentuk kristal	Tetragonal	Tetragonal
Tetapan kisi a	4,58 Å	3,78 Å
Tetapan kisi b	2,95 Å	4,49 Å
Berat jenis	4,2	3,9
Indeks bias	2,71	2,52
Kekerasan	6,0-7,0	5,5-6,0
Permitivitas	114	31
Titik didih	1858 °C	Berubah jadi rutil pada suhu tinggi

Partikel halus TiO₂ berstruktur rutil memiliki penerapan paling luas digunakan karena koefisien bias tinggi, daya pewarnaan yang kuat, serta kestabilan kimia yang tinggi. Sementara itu, susunan anatase lebih unggul diterapkan pada sel surya dengan sistem pewarna-sensitiser yang dilapiskan pada TiO₂ tipis.

b. Senyawa CuO

Tembaga (II) oksida atau CuO merupakan senyawa anorganik yang berbentuk bubuk hitam. Sifat dari CuO yaitu memiliki densitas 6.315 g/cm^3 , titik didih $2000 \text{ }^\circ\text{C}$, titik lebur $1326 \text{ }^\circ\text{C}$, tidak dapat larut di dalam air, dapat larut dalam (NH_4Cl) , KCN tidak larut di dalam alkohol, NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (Nguyen et al., 2013).

Senyawa CuO umumnya diproduksi secara massal melalui proses pirometalurgi, digunakan dalam ekstraksi tembaga dari bijih. Proses ini melibatkan perlakuan bijih dengan campuran air, amonia $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, dan oksigen untuk membentuk kompleks amina tembaga (I) dan (II), yang kemudian dipisahkan dari padatan. Kompleks tersebut diuraikan menggunakan uap untuk menghasilkan CuO. Selain itu, CuO juga dapat diperoleh dengan cara memanaskan tembaga di udara pada suhu antara 300 hingga $800 \text{ }^\circ\text{C}$:



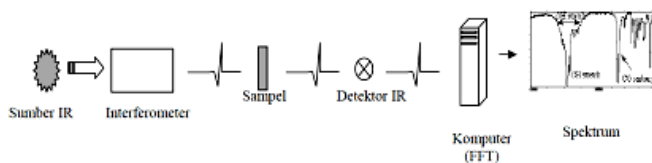
(Nguyen et al., 2013)

6. Uji Karakterisasi FTIR atau Forier Transform Infra

Red

FTIR merupakan metode yang dimanfaatkan untuk memperoleh spektrum inframerah dari absorbansi, emisi, maupun fotokonduktivitas pada sampel padat, cair,

maupun gas. Tujuan dari karakterisasi ini adalah untuk mengidentifikasi jenis vibrasi antar atom dalam suatu molekul (Fu'ad Syafaat. AM, 2020). Dalam teknik spektroskopi FTIR, sistem optiknya memanfaatkan laser sebagai sumber radiasi, yang kemudian dikombinasikan dengan radiasi inframerah melalui proses interferensi untuk memastikan sinyal yang diterima detektor tetap optimal dan utuh (Sibilia, 1996). Prinsip kerja spektroskopi ini melibatkan pancaran sinar inframerah yang diarahkan melalui sebuah celah menuju sampel; celah tersebut berfungsi untuk mengatur jumlah energi yang disalurkan. Sebagian energi inframerah akan diserap oleh sampel, sedangkan sisanya diteruskan melalui permukaannya. Sinar inframerah yang lolos akan ditangkap oleh detektor, lalu sinyal yang diperoleh diproses oleh komputer untuk dianalisis, seperti ditampilkan pada Gambar 2.3 (Thermo, 2001).



Gambar 2.3 Prinsip kerja FT-IR

7. Analisis Kemometri

Analisis kemometri (chemometrics) adalah cabang ilmu yang menggabungkan kimia, statistik, dan matematika

untuk menganalisis data kimia. Analisis kemometri berfungsi pada tahap analisis data kimia yang kompleks, mengidentifikasi pola dan hubungan antara variabel, mengembangkan model prediktif, serta meningkatkan akurasi dan efisiensi analisis kimia. Teknik yang digunakan dalam analisis kemometri sebagai berikut.

1. Analisis Komponen Utama (PCA).
2. Analisis Cluster.
3. Regresi Linear dan Non-Linear.
4. Analisis Diskriminan.
5. Uji Statistik Non-Parametrik.

(Massart, 1983)

Adapun perangkat lunak yang dapat digunakan adalah MATLAB, R, Python (library scikit-learn), SPSS, dan Excel (dengan add-in Analysis ToolPak) (Massart, 1983). Dalam analisis kemometri, ada berbagai macam uji statistik yang umum digunakan, antara lain:

a. Uji Parametrik

Uji parametrik adalah statistik yang memerlukan asumsi-asumsi tertentu tentang distribusi data, seperti normalitas, homogenitas varian, dan independensi data. Berikut jenis uji parametrik.

1. Uji t (t-test) adalah menilai perbedaan mean antara dua kelompok.
2. Uji ANOVA (Analysis of Variance) adalah

menganalisis variasi rerata antar beberapa kelompok.

3. Uji Regresi Linear adalah menghubungkan variabel independen dengan variabel dependen.
4. Uji Korelasi Pearson adalah mengukur korelasi antara 2 variabel.

b. Uji Non-Parametrik

Uji non-parametrik adalah uji statistik yang tidak memerlukan beberapa asumsi tentang distribusi data. Berikut jenis uji non-parametrik.

1. Uji Wilcoxon (Uji Tanda) merupakan metode statistik yang digunakan untuk membandingkan rerata dari dua kelompok data yang saling berhubungan atau memiliki pasangan.
2. Uji Mann-Whitney (Uji U) adalah teknik analisis statistik yang digunakan untuk membandingkan nilai rata-rata antara dua kelompok yang bersifat independen atau tidak saling terkait (independent).
3. Uji Friedman digunakan untuk menganalisis perbedaan rerata pada tiga kelompok atau lebih yang saling berkaitan atau berasal dari pengukuran yang berulang.
4. Uji Korelasi Spearman adalah mengukur korelasi antara dua variabel.

(Guenther, 1986)

Penelitian ini dapat Uji Anova untuk distribusi normal. ANOVA (Analysis of Variance) termasuk uji parametrik. Uji parametrik adalah jenis uji statistik yang memerlukan asumsi-asumsi tertentu tentang distribusi data, seperti: normalitas data, homogenitas varian (homoskedastisitas), independensi data, data harus berdistribusi secara acak. ANOVA mempunyai beberapa tujuan yaitu

1. Membandingkan rata-rata lebih dari dua kelompok.
2. Menguji signifikansi perbedaan antara kelompok.
3. Mengidentifikasi faktor yang mempengaruhi variabel.

(Guenther, 1986)

Dalam distribusi data yang tidak normal, termasuk metode analisis kemometri yang bisa dimanfaatkan adalah uji Friedman. Uji ini mula-mula dikenalkan oleh Friedman pada tahun 1937. Analisis dilakukan minimal dengan data berskala ordinal. Apabila data yang diperoleh berada dalam skala interval atau rasio, maka perlu dikonversi terlebih dahulu ke bentuk data ordinal. Uji Friedman digunakan untuk menguji kesamaan efek perlakuan tetap pada dua atau lebih kelompok populasi (Rose Mawati, 2018)

Sebelum menerapkan uji Friedman, terdapat beberapa prosedur yang perlu dilakukan. Langkah awal adalah memberikan peringkat pada setiap nilai pengamatan dalam masing-masing blok, dimulai dari peringkat 1 untuk nilai

terkecil hingga t untuk nilai terbesar. Prinsip ini berlaku sebaliknya sesuai arah pengurutan yang ditentukan. Jika terdapat nilai yang sama dalam satu blok, maka nilai-nilai tersebut diberi peringkat rata-rata berdasarkan posisi peringkat seandainya tidak ada nilai yang sama (Rose Mawati, 2018).

Langkah berikutnya adalah menghitung total peringkat untuk setiap perlakuan, yang dinotasikan sebagai R_i , dimana $i = 1, 2, 3, \dots, t$. jika keadaan hipotesis alternatif (H_1) diterima, maka jumlah peringkat di tiap perlakuan seharusnya memiliki nilai yang sama (Rose Mawati, 2018).

Tabel 2.3 Layout Data untuk Uji Friedman

Perlakuan	1	2	3	...	t	
Blok	1	X_{11}	X_{12}	X_{13}	...	X_{1t}
	2	X_{21}	X_{22}	X_{23}	...	X_{2t}
	3	X_{31}	X_{32}	X_{33}	...	X_{3t}

	R	X_{r1}	X_{r2}	X_{r3}	...	X_{rt}

Menentukan hipotesis yang akan digunakan dalam pengujian statistik non-parametrik sangat penting. Dalam uji non-parametrik ini, hipotesis yang digunakan terdiri dari hipotesis nol dan juga hipotesis alternatif. Hipotesis nol, yang disimbolkan sebagai H_0 , adalah hipotesis yang ingin ditolak. Sementara itu, hipotesis alternatif,

disimbolkan sebagai H_1 , adalah hipotesis yang ingin diterima (Rose Mawati, 2018)

Hipotesis pada uji Friedman ini adalah

H_0 Setiap perlakuan memberikan pengaruh yang sama

H_1 Terdapat setidaknya sepasang perlakuan yang memberikan pengaruh berbeda

Langkah selanjutnya adalah menentukan tingkat signifikansi (α), yang umumnya digunakan adalah 0,01 atau 0,05. Taraf signifikansi ini menunjukkan bahwa dari 100 percobaan, kemungkinan terjadinya kesalahan pengambilan keputusan sebanyak 1 atau 5 kali.

Uji Friedman digunakan untuk membandingkan beberapa kelompok perlakuan yang berasal dari populasi yang sama. Misalnya, jika R_i menyatakan jumlah peringkat untuk perlakuan ke- i , maka nilai harapan dari R_i dapat dinyatakan sebagai berikut:

$$R_i = \frac{r(t+1)}{2} \quad \text{persamaan 7.1}$$

Dimana: r = banyaknya blok dan t = banyaknya perlakuan. Jumlah peringkat dalam uji Friedman untuk setiap blok dihitung dan dinyatakan dengan rumus sebagai berikut:

$$S = \sum_{i=1}^t \left[R_i - \frac{r(t+1)}{2} \right]^2 \quad \text{persamaan 7.2}$$

Dengan, R_i = jumlah peringkat teramati pada perlakuan ke- i , $i = 1, 2, 3, \dots t$.

Dengan demikian, statistik uji Friedman diperoleh dari perbandingan antara total peringkat yang diamati dan total peringkat yang diharapkan, yang dapat dinyatakan dalam notasi sebagai berikut:

$$T = \frac{12}{r(t+1)} \sum_{i=1}^t \left[R_i^2 - \frac{r(t+1)}{2} \right] \quad \text{persamaan 7.3}$$

Alternatif rumus dari statistik uji T adalah

$$T = \frac{12}{r(t+1)} \sum_{i=1}^t R_i^2 - 3r(t+1) \quad \text{persamaan 7.4}$$

(Rose Mawati, 2018)

B. Kajian Pustaka

Penelitian yang telah dilakukan oleh Paramitha (2022) mengenai sintesis fotokatalis TiO₂ terdoping CuO untuk mereduksi bakteri *escherichia coli* pada air hujan. Hasil dari penelitian ini adalah variasi doping CuO pada karakterisasi CuO-TiO₂ nilai tertingginya pada 0,85 % (w/w). Sehingga peneliti menggunakan nilai tersebut pada penelitian yang akan dilakukan ini, yakni menggunakan proses sintesis CuO-TiO₂.

Studi yang dilakukan oleh Gultom (2021) menunjukkan bahwa terjadi penurunan nilai dari COD, BOD, dan TSS sebelum dan sesudah proses degradasi. Pengembangan pengolahan limbah cair menjadi air bersih terus dilakukan sebagai salah satu solusi alternatif penyediaan sumber air yang dapat digunakan

oleh masyarakat. Penelitian ini menggunakan katalis TiO_2 atau zeolit untuk mendegradasi limbah air muara, yang diaktifkan melalui proses fotolisis menggunakan lampu UV (Luster BLB 10 W-TB) dengan panjang gelombang 365 nm. Hasil pengujian menunjukkan bahwa nilai COD, BOD, dan TSS sebelum proses degradasi masing-masing sebesar 37,9 mg/L; 5,81 mg/L; dan TSS 53 mg/L, sedangkan setelah degradasi nilai tersebut menurun menjadi 23,3; 3,89; dan 41 mg/L secara berurutan.

Riset sebelumnya oleh Hamdan et al (2022) berfokus pada pengolahan limbah laundry dengan menggunakan fotokatalis $\text{TiO}_2\text{NP-SiO}_2\text{NP}$ melalui mekanisme adsorpsi degradasi. Hasil pengujian menunjukkan efektivitas penurunan parameter sebagai berikut: COD sebesar 96,77 %, TSS 83,78 %, fosfat 95,31 %, kekeruhan 97,72 % dan pH akhir mencapai 7,8. Dalam studi ini, nanopartikel dari titanium dioksida (TiO_2NP) dan juga silika dioksida (SiO_2NP) berperan penting dalam mendukung proses fotodegradasi.

Sementara itu, penelitian oleh Arsa (2022) menggunakan metode gabungan berupa saringan bertingkat dan fotokatalis berbasis TiO_2 dengan variasi massa 0,75; 1; dan 1,25 gram serta waktu kontak selama 1, 2, dan 3 jam. Percobaan juga menggunakan 1 hingga

4 buah lampu UV. Data hasil pengujian mengindikasikan bahwa TiO_2 yang terkena paparan UV A mampu menguraikan senyawa organik dengan baik, dimana efektivitas fotodegradasi menghasilkan perubahan pH hingga 7,8 dan penurunan COD mencapai 95,87%. Aji et al (2016) juga melakukan penelitian terkait sintesis komposit TiO_2 -Bentonit yang diaplikasikan untuk mereduksi nilai BOD dan COD di dalam air embung UNNES. Hasilnya menunjukkan bahwa penurunan BOD dan COD paling signifikan terjadi dengan penggunaan TiO_2 -Bentonit, yakni BOD sebesar 18,40 ppm dan COD sebesar 10,05 ppm.

Meskipun berbagai penelitian telah dilakukan, Sebagian besar masih mengandalkan ukuran sampel yang relative kecil, sehingga belum cukup mewakili populasi secara menyeluruh dan bisa berdampak pada Tingkat akurasi hasil. Dalam kaitannya dengan analisis kemometri, Rohmawati & Kustomo (2020) melaporkan bahwa PDAM Tirta Moedal Kota Semarang bersinergi dengan Puskesmas dan Dinas Kesehatan Kota Semarang dalam memantau kualitas air limbah. Berdasarkan hasil uji laboratorium terhadap parameter fisika dan kimia, seluruh sampel dinyatakan memenuhi standar kualitas air sesuai ketentuan pemerintah. Oleh karena itu, dalam penelitian ini, sampel limbah dikirimkan ke Dinas

Lingkungan Hidup (DLH) untuk memastikan kesesuaiannya dengan standar kualitas yang berlaku.

Analisis kemometri adalah metode analisis pengukuran yang mengintegrasikan sistem atau proses kimia dengan pendekatan matematika dan statistik. Teknik ini dapat diterapkan menggunakan perangkat lunak seperti Minitab 19 atau software SPSS versi 27.01. Dalam konteks penelitian ini, analisis kemometrik krusial guna memperoleh hasil yang lebih akurat dan dapat diandalkan.

Berdasarkan sejumlah studi yang telah dijelaskan, peneliti berinisiatif melakukan percobaan guna menurunkan kadar COD dalam air limbah batik dengan menggunakan fotokatalis CuO-TiO_2 yang didukung oleh analisis kemometri. Tujuan utamanya adalah agar limbah yang dihasilkan lebih aman sebelum dibuang ke lingkungan. Selain itu, percobaan ini dilakukan mengingat potensi dampak lingkungan yang ditimbulkan, seperti gangguan terhadap biota serta perubahan warna air akibat kandungan limbah.

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

A. Alat dan Bahan

1. Alat

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah gelas ukur 100 mL, labu ukur 1000 mL, pengaduk, spatula, gelas arlogi, neraca analitik, cawan porselen, pH universal, kapsul magnet, *magnetic stirrer*, *furnace*, kertas saring halus, pipet volume 1 mL, erlenmeyer, corong gelas, pipet tetes, fotoreaktor, sentrifuse, *thermoreaktor spektrquant 620*, *stopwatch*, parameter COD : metode SNI 6989.2:2019 , lampu UV (Luster BLB 10 W-TB).

2. Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah sampel limbah cair batik di kampung batik Semarang; nama sampel dan tanggal masuk, akuades, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dengan massa Cu 1 %(w/w) gram, TiO_2 , NH_4OH , etanol.

B. Prosedur percobaan

1. Preparasi sampel

Pengambilan sampel limbah cair batik dari Kampung Batik Semarang, dilakukan dengan menyiapkan botol

penampung (botol kaca) untuk limbah. Kemudian limbah ditampung dalam botol penampung, diberikan label dan juga sampel disaring agar tidak terdapat endapan pada setiap sampel limbah batik.

Sampel limbah cair batik yang didapatkan dari Kampung Batik Semarang, selanjutnya diujikan keefektivitasan penurunan COD menggunakan fotokalis CuO-TiO_2 di Dinas Lingkungan Hidup (DLH) dengan metode SNI 6989.2:2019. Kemudian hasil uji di analisis kemometri.

2. Pengenceran Sampel Limbah Cair Batik (100x)

Air limbah batik diambil sebanyak 10 mL, kemudian ditambahkan dengan akuades ke dalam labu ukur sampai tanda batas 1000 mL. Larutan stok limbah pengenceran 100x digunakan dalam analisa fotokatalisis dan uji COD (Permadi, Puri K, 2019)

3. Sintesis CuO

$\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ diambil sebanyak 3 gram dan dilarutkan dengan 10 mL akuades. Kemudian ditambahkan ammonium hidroksida (NH_4OH) hingga larutan pH 9. Setelah terbentuk endapan Cu(OH)_2 di dasar larutan. Larutan disaring dan di cuci menggunakan akuades dan etanol. Endapan Cu(OH)_2 dikeringkan dengan oven selama 16 jam pada suhu 80°C . Kemudian di kalsinasi dengan *furnace* selama 4 jam pada suhu 400°C , sehingga

mendapatkan CuO (Paramitha, 2022).

4. Sintesis $CuO-TiO_2$

Sintesis $CuO-TiO_2$ menggunakan metode presipitasi, dengan diambil serbuk TiO_2 yang memiliki berat 2 gram dimasukkan ke dalam gelas beker 50 mL. Kemudian ditambahkan larutan $Cu[NO_3]_2 \cdot 6H_2O$ dengan massa Cu 1 % (w/w) dan dilarutkan dalam 10 mL akuades. Selanjutnya larutan dicampur dan diaduk dengan *magnetic stirrer* pada suhu $80^\circ C$. Kemudian ditambahkan larutan NH_4OH secara perlahan hingga pH 9, larutan diaduk kembali selama 1 jam. Padatan endapan $CuO-TiO_2$ dapat terbentuk, lalu padatan disaring menggunakan kertas saring dan dicuci dengan akuades. Selanjutnya padatan dikeringkan menggunakan oven pada suhu $80^\circ C$ selama 4 jam. Padatan dikalsinasi selama 3 jam pada suhu $400^\circ C$ (Slamet e (Walton, 2007)t al., 2007).

5. Uji FT-IR

Karakterisasi FTIR digunakan untuk mengenali gugus fungsi yang terdapat pada nanokatalis $CuO-TiO_2$ berdasarkan rentang bilangan gelombang tertentu. Vibrasi gugus fungsi ditunjukkan dalam spektrum FTIR dengan resolusi $4cm^{-1}$ pada daerah gelombang $4000 - 400 cm^{-1}$ dengan metode pelet KBr. Gugus fungsi TiO_2 fase anatase dapat dilihat pada tabel 3.1

Tabel 3.1 Gugus Fungsi TiO₂ Fase Anatase

Vibrasi Atom	Bilangan Gelombang
Ti-O	633 cm ⁻¹ dan 732 cm ⁻¹
Ti-O-Ti	1400 cm ⁻¹
Ti-O-O	503 cm ⁻¹
O-C-O	1047 cm ⁻¹
O-H	1632 cm ⁻¹ dan 3368 cm ⁻¹

6. Penentuan Kadar *Chemical Oxygen Demand* (COD) limbah cair batik

Sampel limbah cair batik diambil sebanyak 100 mL dan disentrifuse. Kemudian sampel limbah cair batik dikirimkan ke Dinas Lingkungan Hidup (DLH) untuk dilakukan uji.

7. Uji fotokatalis CuO-TiO₂

Setelah diketahui nilai COD limbah cair batik, kemudian dilakukan uji fotokatalisis, sebagai berikut (Widiarti, 2021).

1. Fotokatalis CuO

Sampel limbah batik yang sudah dipreparasi ditambahkan 0,5 gram CuO. Kemudian diambil sampel fotokatalisnya lalu dilakukan fotokatalis di uji fotokatalisis selama 5 jam. Selanjutnya disentrifuse untuk memisahkan antara larutan dan endapan. Uji ini dilakukan sebanyak dua kali (duplo). Kemudian

disentrifuse kembali.

2. Fotokatalis TiO_2

Sampel limbah batik yang sudah dipreparasi ditambahkan 0,5 gram TiO_2 . Kemudian diambil sampel fotokatalisnya lalu dilakukan uji fotokatalisis selama 5 jam. Selanjutnya disentrifuse untuk memisahkan antara larutan dan endapan. Uji ini dilakukan sebanyak dua kali (duplo). Kemudian disentrifuse kembali.

3. Fotokatalis CuO-TiO_2 1 %(w/w)

Sampel limbah batik yang sudah dipreparasi ditambahkan 0,5 gram CuO-TiO_2 1 %(w/w). Kemudian diambil sampel fotokatalisnya lalu dilakukan uji fotokatalisis selama 5 jam. Selanjutnya disentrifuse untuk memisahkan antara larutan dan endapan. Uji ini dilakukan sebanyak dua kali (duplo). Kemudian disentrifuse kembali.

8. Analisis kemometri

Analisis kemometri merupakan turunan dari matematik dan statistik dalam pengolahan data kimia. Analisis kemometri dilakukan dengan menggunakan uji Friedman, yaitu salah satu metode statistic non-parametrik yang digunakan untuk menguji perbedaan signifikansi antara dua ataupun lebih kelompok data yang terkait (paired data). Uji Friedman sering digunakan dalam

penelitian yang melibatkan desain eksperimen dengan menguji efek perlakuan pada kelompok data yang sama serta dapat digunakan pada data ordinal dengan menganalisis data yang tidak memenuhi asumsi normalitas. Uji Friedman merupakan alternatif yang bertujuan untuk uji ANOVA berulang (Repeated Measures ANOVA) ketika asumsi normalitas tidak terpenuhi. Sehingga dalam penelitian ini menggunakan uji Friedman. Hipotesis yang digunakan dalam uji Friedman adalah sebagai berikut

H_0 Seluruh perlakuan memberikan pengaruh yang setara

H_1 Terdapat minimal satu pasang perlakuan yang menunjukkan perbedaan pengaruh secara signifikan

(Mawati, R, dkk, 2018)

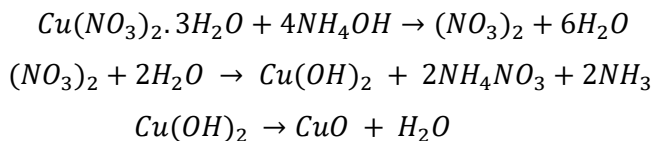
BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Sintesis Tembaga Oksida (*CuO*)

Penelitian *CuO* ini dilakukan dengan tahapan *Cu(NO₃)₂ · 3H₂O* diambil sebanyak 3 gram dan dilarutkan dengan 10 mL akuades sehingga warna larutannya menjadi biru, kemudian ditambahkan ammonium hidroksida (*NH₄OH*) 0,1 M hingga larutan pH 9. Warna larutan akan berubah, yang semula biru menjadi warna biru kehijaun dan terbentuk endapan *Cu(OH)₂* di dasar larutan. Endapan disaring dan di cuci menggunakan akuades dan etanol. Perlakuan ini bertujuan untuk menghilangkan pengotor dari permukaan endapan.

Endapan *Cu(OH)₂* dikeringkan menggunakan oven selama 16 jam dengan suhu 80°C. Hal ini dilakukan untuk menghilangkan etanol dan membentuk endapan *CuO*. Endapan *CuO* yang didapatkan kemudian di kalsinasi dengan furnace selama 4 jam pada suhu 400°C, sehingga mendapatkan *CuO*. Hasil sintesis *CuO* berupa bubuk yang berwarna hitam. Hasil dari sintesis *CuO-TiO₂* dapat dilihat pada gambar 4.1. Rumus reaksinya adalah sebagai berikut.



(Walton, 2007)



Gambar 4.1 Hasil Sintesis CuO

B. Sintesis Fotokatalis CuO-TiO₂

Serbuk TiO_2 dipanaskan dengan oven selama 1 jam pada suhu $105^\circ C$ untuk menghilangkan kadar air yang terserap pada saat penyimpanan TiO_2 . Larutan $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ menggunakan massa CuO 1% (w/w) di doping TiO_2 . Selanjutnya dilakukan penambahan NH_4OH 0,1 M hingga pH 9, sehingga dapat membentuk endapan. Endapan yang terbentuk disaring menggunakan kertas saring halus dan dicuci dengan akuades.

Endapan yang terbentuk kemudian di oven pada suhu $80^\circ C$ selama 3 jam sehingga didapatkan padatan putih kebiruan atau warna biru laut. Padatan berwarna biru pekat bersamaan dengan peningkatan jumlah *loading* Cu.

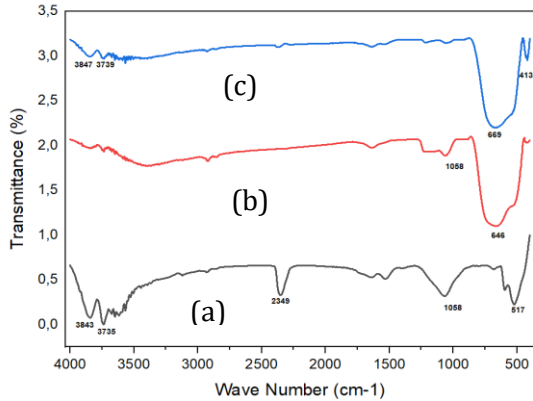


Gambar 4.2 Hasil Sintesis CuO-TiO₂ 1%

Hasil sintesis terlihat seperti pada gambar 4.2. Dimana hasilnya menunjukkan bahwa hasil sintesis CuO-TiO₂ berwarna kebiruan.

C. Uji FT-IR

Karakterisasi dengan menggunakan FTIR bertujuan untuk mengetahui gugus fungsi yang terdapat dalam material fotokatalis. Karakterisasi FTIR dilakukan pada rentang bilangan gelombang 4000-400cm⁻¹. Karakterisasi digunakan untuk menentukan gugus fungsi dari CuO, TiO₂, dan CuO-TiO₂ dengan mengidentifikasi struktur dan karakteristik ikatan pada kedua senyawa tersebut secara kualitatif. Hasil uji FTIR dapat dilihat spectra fotokatalisnya seperti pada gambar 4.3



Gambar 4.3 Spektra Fotokatalis CuO (a), TiO₂ (b), dan CuO-TiO₂ 1% (c)

Hasil uji FT-IR pada gambar 4.3 berupa spektra dan intepretasi TiO₂ dan CuO-TiO₂, hasilnya terdapat adanya serapan bilangan gelombang 3744 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi ulur O-H, bilangan gelombang 1527 cm⁻¹ yang menunjukkan vibrasi tekuk O-H, bilangan gelombang 678 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi ulur Ti-O-Ti, bilangan gelombang 526 cm⁻¹ yang menunjukkan vibrasi ulur Ti-O. Pada modifikasi CuO-TiO₂ adanya serapan bilangan gelombang 420 cm⁻¹ yang menunjukkan vibrasi ulur CuO. Data serapan FTIR ditunjukkan pada tabel 4.1

Tabel 4.1 Data Serapan FTIR

No.	CuO (cm^{-1})	TiO ₂ (cm^{-1})	CuO- TiO ₂ 1% (cm^{-1})	Vibrasi
1.	518	-	420	Cu-O
2.	-	526	510	Ti-O
3.	-	665	678	Ti-O-Ti
4.	3850	-	3744	O-H

Pergeseran bilangan gelombang 665 cm^{-1} menjadi 678 cm^{-1} pada vibrasi Ti-O-Ti dan pergeseran bilangan gelombang 518 cm^{-1} menjadi 420 cm^{-1} pada vibrasi Cu-O menunjukkan keberhasilan doping CuO pada TiO₂. Penelitian yang telah dilakukan oleh Paramitha (2022) menyatakan bahwa serapan bilangan gelombang pada TiO₂ munculnya vibrasi Ti-O-Ti sebesar 728 cm^{-1} . Menurut hasil penelitian Azam et al., (2012), serapan bilangan gelombang pada senyawa tembaga oksida (CuO) nanopartikel sebesar 480 cm^{-1} , 530 cm^{-1} , dan 580 cm^{-1} yang menunjukkan adanya vibrasi ulur Cu-O. berdasarkan hasil uji FTIR CuO-TiO₂ dapat dinyatakan berhasil dengan munculnya serapan baru yang mengindikasikan adanya CuO pada rentang serapan bilangan gelombang sebesar 400-600 cm^{-1} .

D. Uji Fotokatalisis

Konsentrasi awal COD limbah cair batik sebesar 986

mg/L. Hasil data COD ditunjukkan pada lampiran 3. Tabel 4.2 menunjukkan data hasil penurunan COD menggunakan variasi fotokatalis.

Tabel 4.2 Penurunan COD Menggunakan Variasi Fotokatalis

No.	Fotokatalis	Kadar COD awal (mg/L)	Kadar COD akhir (mg/L)	Standar deviasi (mg/L)	COD rata-rata (mg/L)	%	Eg (eV)	Referensi
1	Tanpa katalis	986	-	-	-	-	-	-
2	CuO	986	130,5	± 4,95	130,5	86,76	3,5	A
3	TiO ₂	986	161,5	± 34,64	161,5	83,62	3,24	B
4	CuO-TiO ₂	986	137	± 16,97	137	86,1	3,16	C

Keterangan

A = Referensi Eg CuO (Sarimanella et al, 2022)

B = Referensi Eg TiO₂ (Fauzyah, 2023)

C = Referensi Eg CuO-TiO₂ (Paramitha, 2021)

Pada uji fotokatalisis dimana dilakukan dengan lampu UV selama 5 jam menunjukkan penurunan COD, dengan COD awal sebesar 986 mg/L dan COD akhir secara

berurutan 130,5 untuk CuO; TiO₂ 161,5 mg/L; serta CuO-TiO₂ sebesar 137 mg/L. Hasil uji fotokatalis dapat dilihat pada lampiran 3. Hal ini, menunjukkan adanya penurunan COD, dapat dilihat dari tabel 4.2 bahwa aktivitas dari fotokatalis CuO-TiO₂ menurun dengan semakin besar E_g maka aktivitas fotokatalis semakin kecil atau rendah. Namun, dapat dilihat juga pada nilai fotokatalis CuO 130,5 yang lebih rendah dibandingkan dengan nilai COD CuO-TiO₂ dikarenakan energi cahaya tidak cukup, dimana cahaya dengan energi yang lebih rendah tidak dapat mengeksitasi elektron, sehingga efisiensi fotokatalis menurun. Dampak dari nilai E_g yang terlalu kecil atau tidak seimbang dapat memiliki efek negative, seperti peningkatan rekombinasi elektron *hole*. Oleh sebab itu, nilai E_g yang optimal sangat penting untuk mencapai efisiensi fotokatalisis yang tinggi.

Proses ini terjadi karena TiO₂ mampu mengkatalisis reaksi reduksi dan oksidasi. Dalam reaksi oksidasi, lubang positif (*hole*) yang terbentuk selama proses aktivasi fotokatalis akan mengoksidasi ion hidroksida atau molekul air di permukaan katalis, menghasilkan radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$). Radikal ini berperan penting dalam mengoksidasi senyawa organik yang terdapat dalam limbah cair batik (Riyani et al., 2012).

Penurunan konsentrasi COD dengan menggunakan

fotokatalis TiO_2 dan CuO-TiO_2 melibatkan reaksi redoks, yang terjadi akibat perpindahan elektron yang dipicu oleh energi foton dari sinar UV. Proses fotokatalisis ini merupakan gabungan antara reaksi fotooksidasi dan fotoreduksi, yang diawali dengan adsorpsi substrat ke permukaan semikonduktor. Sifat semikonduktor TiO_2 dengan struktur pita valensi dan pita konduksi memungkinkan terjadinya eksitasi elektron saat terkena sinar UV. Elektron akan tereksitasi dari pita valensi ke pita konduksi (membentuk e^-_{cb}), meninggalkan lubang (h^+_{vb}) pada pita valensi yang berperan sebagai muatan positif. Lubang ini kemudian bereaksi dengan molekul air (H_2O) di larutan dan membentuk radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$), yang merupakan agen pengoksidasi kuat dan dapat menguraikan senyawa organik menjadi CO_2 dan H_2O (Riyani et al., 2012).

Dalam reaksi reduksi, elektron (e^-) yang berada di permukaan semikonduktor akan berinteraksi dengan molekul O_2 yang berperan sebagai akseptor elektron, membentuk radikal superoksida ($\bullet\text{O}_2^-$). Radikal ini juga memiliki kemampuan untuk mengoksidasi senyawa organik dalam larutan (Hoffman et al, 1995). Selama proses penyinaran UV terus berlangsung, radikal $\bullet\text{OH}$ dan $\bullet\text{O}_2^-$ akan terbentuk secara berkelanjutan dan terus mendegradasi senyawa organik menjadi senyawa yang

lebih sederhana, seperti karbon dioksida dan air. Efisiensi reaksi fotokatalitik ini sangat dipengaruhi oleh persaingan antara proses rekombinasi pasangan muatan (elektron dan hole) dengan proses transfer elektron dari substrat ke lubang (h^{+}_{vb}). Untuk menghambat rekombinasi ini, disediakan akseptor elektron berupa molekul oksigen yang teradsorpsi, sehingga terbentuk anion radikal superoksida ($\bullet O_2^{-}$) yang berperan dalam oksidasi senyawa organik (Riyani et al., 2012).

Hal ini sejalan dengan pendapat Sonawane dan Dongare (2006) yang menyatakan bahwa radikal hidroksil ($\bullet OH$) memiliki kontribusi penting dalam proses oksidasi senyawa organik. Semakin tinggi jumlah radikal $\bullet OH$ yang terbentuk, semakin besar pula efektivitas fotokatalis dalam mendegradasi senyawa organik.

Jika dilihat perbandingan antara nilai E_g 3,5 dengan fotokatalis 130,5 pada CuO dan nilai E_g 3,16 dengan fotokatalis 137. Hal ini karena nilai E_g 3,16 lebih kecil daripada 3,5 yang berarti bahwa material dengan nilai E_g 3,16 memerlukan energi yang lebih rendah untuk mengeksitasi elektron. Sedangkan pada nilai fotokatalisis, material dengan nilai E_g 3,16 memiliki aktivitas fotokatalisis yang lebih tinggi. Hal ini menunjukkan bahwa material dengan nilai E_g lebih kecil dapat memiliki efisiensi fotokatalisis lebih baik.

Hasil pada uji penurunan COD menunjukkan bahwa limbah cair batik yang telah difotokatalis menggunakan CuO, TiO₂ dan CuO-TiO₂ bernilai positif, dapat dilihat pada lampiran 3. Perhitungan rata-rata didapatkan penurunan nilai COD secara berturut-turut adalah CuO (86,76%), TiO₂ (83,62%), dan CuO-TiO₂ (86,1%). Perhitungannya dapat dilihat pada lampiran 4.

E. Analisis Kemometri

Kemometri adalah metode matematik, statistik, grafis atau simbolis untuk meningkatkan pemahaman mengenai kimia. Kemometri berfungsi pada tahap analisis, dimulai dari perencanaan eksperimen sampai data dibuang. Dalam analisis kemometri ini menggunakan uji Friedman, dimana langkah-langkah uji Friedman dengan melakukan uji normalitas Kolmogorov Smirnov, dilanjutkan dengan uji Friedman. Berikut adalah tabel 4.3 hasil normalitas dalam uji Friedman.

Tabel 4.3 Hasil Normalitas

Tests of Normality			
Fotokatalis	Kolmogorov-Smirnov ^a		
	Statistic	Df	Sig.
Standardized Residual for A	.260	2	.
Standardized Residual for B	.260	2	.
Standardized Residual for C	.260	2	.

Kriteria dalam pengambilan keputusan untuk uji normalitas adalah sebagai berikut: apabila nilai signifikansi (sig.) $< 0,05$, maka data dianggap tidak berdistribusi normal. Sebaliknya, jika nilai signifikansi $> 0,05$, maka data dinyatakan berdistribusi normal. Dimana hasil normalitas diperoleh dari *Standardized Residual for A* (CuO), B (TiO₂), ataupun C (CuO-TiO₂) adalah signifikansi $0,000 < 0,05$ sehingga dapat dikatakan bahwa signifikansi tidak normal. Berdasarkan dari hasil keputusan uji normalitas, maka uji analisis kemometri menggunakan uji Friedman. Uji Friedman merupakan uji signifikansi untuk data yang tidak berdistribusi normal.

Uji Kolmogorov-Smirnov merupakan salah satu metode statistik non-parametrik yang digunakan untuk uji normalitas dan kesamaan distribusi. Uji Kolmogorov-Smirnov ini membandingkan distribusi data yang diamati dengan distribusi data yang diharapkan (dalam kasus normalitas, distribusi normal). Jika perbedaan antara kedua distribusi tersebut signifikan, maka hipotesis nol (distribusi normal) ditolak (Mawati, R, dkk, 2018). Berdasarkan output dari "Test of Normality", tidak dapat diperoleh nilai signifikansinya (sig) atau didapatkan hasil sig yaitu $0,000 < 0,05$. Maka perbedaan antara kedua distribusi tersebut signifikan, maka hipotesis nol

(distribusi normal) ditolak sehingga dilanjutkan Uji Friedman dengan hasil uji menunjukkan tabel 4.4 sebagai berikut.

Tabel 4.4 Hasil Uji Friedman

N	2
Chi-Square	2.000
Df	2
Asymp. Sig.	.368

Dasar dari pengambilan keputusan pada analisis Friedman yakni jika nilai Asymp sig < 0,05 maka dapat disimpulkan bahwa ada perbedaan secara signifikan pada penurunan COD. Sedangkan jika nilai Asymp sig > 0,05 maka tidak ada perbedaan secara signifikan pada penurunan COD. Berdasarkan dari uji Friedman diperoleh nilai Asymp sig 0,368 > 0,05, dari nilai tersebut maka dapat disimpulkan bahwa tidak ada perbedaan secara signifikan setelah dilakukan uji COD. Dimana dari penggunaan ketiga fotokatalis yaitu CuO, TiO₂, dan CuO-TiO₂, dalam penelitian ini TiO₂ sudah dikompositkan dengan CuO ternyata tidak mampu meningkatkan kemampuan fotokatalisisnya dalam menurunkan COD limbah batik.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

A. Kesimpulan

1. Berdasarkan data FTIR CuO berhasil didoping dengan TiO₂. Hal ini dapat diketahui dengan adanya pita vibrasi 420 cm⁻¹ menunjukkan vibrasi Cu-O pada TiO₂. Vibrasi 678 cm⁻¹ ada vibrasi Ti-O-Ti. Bersamaan dengan terjadinya pergeseran absorbansi ke arah pita cahaya tampak.
2. Perbedaan penurunan COD menggunakan fotokatalis CuO, TiO₂, dan CuO-TiO₂. Berdasarkan uji Friedman diperoleh nilai Asymp sig 0,368 > 0,05, dari nilai tersebut maka dapat dinyatakan bahwa tidak ada perbedaan secara signifikan atau hasil dari penggunaan fotokatalis CuO, TiO₂, dan CuO-TiO₂ tidak memberikan penurunan nilai COD yang berbeda. Berdasarkan dari hasil penelitian TiO₂ sudah dikompositkan dengan CuO (C) ternyata tidak mampu meningkatkan kemampuan fotokatalisnya dalam menurunkan COD limbah batik cair.

B. Saran

1. Disarankan penelitian selanjutnya untuk menggunakan karakterisasi SEM, UV-DRS, dan XRD

untuk mengidentifikasi kandungan pada unsur bahan, ukuran kristal dari TiO_2 dan CuO-TiO_2 . Serta dalam penggunaan sampel lebih banyak sehingga mendapatkan hasil dari signifikansi lebih maksimal.

2. Disarankan penelitian selanjutnya melakukan uji karakterisasi *photoluminescence spectroscopy* (PL) untuk lebih mengetahui pengaruh dopan CuO terhadap penurunan rekombinasi elektron dan hole.

DAFTAR PUSTAKA

- Advernesia. (2017). *Cara Uji Normalitas SPSS Shapiro-Wilk dan Kolmogorov-Smirnov*. Advernesia.Com.
- Aji, N. R., Wibowo, E. A. P., Ujiningtyas, R., Wirasti, H., & Widiarti, N. (2016). Sintesis Komposit TiO₂-Bentonit dan Aplikasinya untuk Penurunan BOD dan COD Air Embung UNNES. *Jurnal Kimia VALENSI*, 2(2), 114–119. <https://doi.org/10.15408/jkv.v2i2.3620>
- Anonim. (2020). *Kemometri*. E-Learning : Open for Knowledge Sharing.
- Anwar Hidayat. (2013). *Pengertian Dan Rumus Uji Saphiro Wilk – Cara Hitung*. Statistikian.Com.
- Aristianto. (2021). *Prinsip Fotokatalis TiO₂ Dan Peluang Aplikasinya Di Indonesia*. Buletin Balai Besar Keramik.
- Arsa, D. A. (2022). Pengolahan Limbah Cair Domestik menjadi Air Bersih dengan Metode Saringan Bertingkat dan Fotodegradasi menggunakan Fotokatalis TiO₂. *Program Studi Teknik Lingkungan UIN Ar-Raniry Banda Aceh*.
- Bayu, A., Wahyuningsih, P., & Fajri, R. (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*, 2(1), 14–22.
- Dermawan, A. (2020). *Pemanfaatan Air Laut sebagai Koagulan Alami dalam Menurunkan Parameter pH, Suhu, Total Suspended Solid (TSS) dan Turbiditas pada Limbah Cair Domestik*.
- Diandi, A. A., Wardhani, E., Kramawijaya, A. G., & Lingkungan, J. T. (2019). *Analisis Sumber Air Baku Untuk Memenuhi Kebutuhan Air Rusunawa Giriasih Di Kecamatan Batujajar Kabupaten Bandung Kebutuhan tempat tinggal sebagian hunian bagi warga masyarakat dari waktu ke waktu terus mengalami peningkatan seiring dengan pertumbuhan pend. 4(2)*, 68–77.

- D. L. Massart and L. Kaufman. 1983 "Interpretation of Analytical Chemical Data by the Use of Cluster Analysis," Journal of Wiley, New York (Massart, 1983)
- Fauzyah, Farida N. (2023). Sintesis Dan Karakterisasi Fotokatalis TiO₂/Karbon Aktif Tongkol Jagung Untuk Fotodegradasi Zat Warna *Remazol Yellow* FG. Program Studi Kimia UIN Walisongo. Semarang
- Fu'ad Syafaat. AM. (2020). Pemanfaatan Zeolit Alam Lampung Sebagai Katalis Terimpregnasi Logam ZnO Dan TiO Dalam Pembuatan 2 BiodiseL. *Www.Itk.Ac.Id*.
- Guenther, W.C. (1986) Beverages in the diets of American teenagers. *J. Am. for Diet. Assoc.* 86: 493-499.
- Gultom, S. D. (2021). *Pengaruh Degradasi Sampel Air Sungai Muara Padang Terhadap Konsentrasi Reduksi Ion Fe³⁺, Nilai COD, BOD, Dan TSS Menggunakan Katalis TiO₂/Zeolit Secara Fotolisis*. <http://scholar.unand.ac.id/71046/>
- Hamdan, A. M., Arfi, F., Risma, H., & Nisah, K. (2022). Pengolahan Limbah Binatu dengan Penggunaan TiO₂ NP-SiO₂ NP sebagai Fotokatalis secara Adsorbsi Degradasi. *J. Aceh Phys.Soc.*, 11(2), 59-64. <https://doi.org/10.24815/jacps.v11i2.24924>
- Hermansah, H. (2017). Uji Rata-Rata Satu Sampel Menggunakan R Untuk Mengetahui Pengaruh Model Belajar Terhadap Hasil Belajar Mata Kuliah Analisis Vektor. *Pythagoras: Jurnal Program Studi Pendidikan Matematika*, 6(2), 161-166. <https://doi.org/10.33373/pythagoras.v6i2.915>
- Ida Nurdalia. (2006). Kajian dan Analisis Peluang Penerapan Produksi Bersih Pada Usaha Kecil Batik Cap. Tesis. Semarang: Program Pascasarjana UNDIP.
- Kementerian Lingkungan Hidup Republik Indonesia. (2014). Peraturan Menteri Lingkungan Hidup Republik Indonesia. *Angewandte Chemie International Edition*, 6(11), 951-952., 13(April), 15-38.
- Kurniyati, 2018. Dinamika Industri Batik Di Kota Yogyakarta. 1901 1942, Universitas Negri Yogyakarta
- Mawati, R. 2018. Uji Friedman dan Uji Anderson pada

- Rancangan Acak Kelompok Lengkap Dasar Nonparametrik. Universitas Bengkulu: Bengkulu
- Miller, R. (2000). Review Essay: The Third Way. *Political Science*, 52(2), 174–180.
<https://doi.org/10.1177/003231870005200207>
- Muhson, A. (2016). Pedoman Praktikum Analisis Statistik. *Universitas Negeri Yogyakarta*, 53(9), 5–76.
- Nguyen, T. H., Nguyen, T. L., Ung, T. D. T., & Nguyen, Q. L. (2013). Synthesis and characterization of nano-CuO and CuO/TiO₂ photocatalysts. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 4(2).
<https://doi.org/10.1088/2043-6262/4/2/025002>
- No.32, U., Zerizghy, M. G., Vieux, B. B. E., Tilahun, A., Taye, M., Zewdu, F., Ayalew, D., Stanton, G. P., Sime, C. H., Demissie, T. A., Tufa, F. G., Plug-ins, A. D., Parmenter, B., Melcher, J., Kidane, D., Alemu, B., Gisladottir, G., Stocking, M., Bazie Fentie, M.,(2009). Undang-Undang RI No.32 tentang PPLH. *American Journal of Research Communication*, 5(August), 12–42.
[http://downloads.esri.com/archydro/archydro/Doc/Overview of Arc Hydro terrain preprocessing workflows.pdf](http://downloads.esri.com/archydro/archydro/Doc/Overview%20of%20Arc%20Hydro%20terrain%20preprocessing%20workflows.pdf)
<https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2017.11.003>
<http://sites.tufts.edu/gis/files/2013/11/Watershed-and-Drainage-Delineation-by-Pour-Point.pdf>
- Paramitha, I. (2022). *Sintesis Fotokatalis TiO₂ Terdoping CuO Untuk Mereduksi Bakteri Escherichia Coli Pada Air Hujan*.
- Putra, A. Y., & Yulia, P. A. R. (2019). Kajian Kualitas Air Tanah Ditinjau dari Parameter pH, Nilai COD dan BOD pada Desa Teluk Nilap Kecamatan Kubu Babussalam Rokan Hilir Provinsi Riau. *Jurnal Riset Kimia*, 10(2), 103–109.
<https://doi.org/10.25077/jrk.v10i2.337>
- Ramadani, R., Samsunar, S., & Utami, M. (2021). Analisis Suhu, Derajat Keasaman (Ph), Chemical Oxygen Demand (COD), Dan Biologycal Oxygen Demand (BOD) Dalam Air Limbah Domestik Di Dinas Lingkungan Hidup Sukoharjo. *Indonesian Journal of Chemical Research*, 6(1), 12–22.

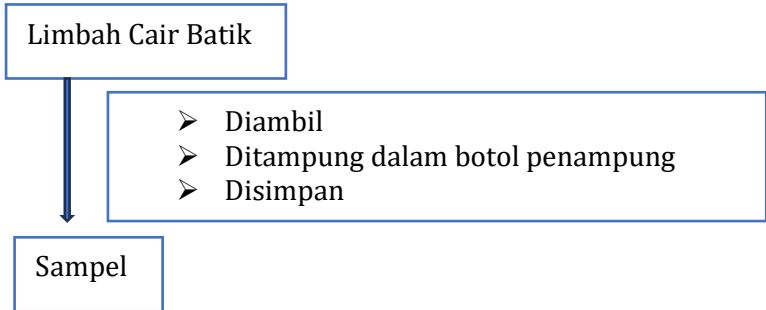
- <https://doi.org/10.20885/ijcr.vol6.iss1.art2>
- Rasyid, R. A. Al, Wardhani, S., & Mutrofin, S. (2021). Fotodegradasi metil jingga dengan TiO₂/CuO-zeolit-alginat pada sinar UV. *The Indonesian Green Technology Journal*, 10(2), 79–87. <https://doi.org/10.21776/ub.igtj.2021.009.01.07>
- Risal, Y. (2020). Analisis Kemometri Senyawa Inhibitor Tirosinase Menggunakan Spektrofotometer IR (FTIR). *Majalah Farmasi Dan Farmakologi*, 24(2), 59–62. <https://doi.org/10.20956/mff.v24i2.10610>
- Riyani, K., Setyaningtyas, T., & Dwiasih, D. W. (2012). Pengolahan Limbah Cair Batik menggunakan Fotokatalis TiO₂-Dopan-N dengan Bantuan Sinar Matahari. *Jurnal Kimia VALENSI*, 2(5). <https://doi.org/10.15408/jkv.v2i5.301>
- Rohmawati, Y., & Kustomo, K. (2020). Analisis Kualitas Air pada Reservoir PDAM Kota Semarang Menggunakan Uji Parameter Fisika, Kimia, dan Mikrobiologi, serta Dikombinasikan dengan Analisis Kemometri. *Walisongo Journal of Chemistry*, 3(2), 100. <https://doi.org/10.21580/wjc.v3i2.6603>
- Sari, M. M., Hartini, S., & Sudarno, S. 2015. Pemilihan Desain Instalasi Pengelolaan Air Limbah Batik yang Efektif dan Efisien dengan Menggunakan Metode Life Cycle Cost (Studi Kasus di Kampung Batik Semarang). *J@Ti Undip : Jurnal Teknik Industri*. 10(1), 27–32.
- Sarimanella, Stefhanie B, Apriliska Titahena, Altje Latununuwe. (2022). Green Sintesis dan Karakterisasi Material Nanokomposit TiO₂/CuO Menggunakan Ekstrak Daun Wedelia Trilobata (L). *Physikos J Phys & Phys Educ* 1(1) 2022, 19-29
- Sibilia, John P, (1996), A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis 2nd Edition, Willey-VCH, Singapura.
- Sinaga, K. (2017). Penentuan Kadar Chemical Oxygen Demand (Cod), Fosfat, Dan Sulfat Pada Air Limbah Rumah Sakit Karya Ilmiah Krisno Sinaga 142401096 Program Studi D-

- 3 Kimia Departemen Kimia. *Journal of MIPA*, 1(1), 11-13.
- Slamet, S., Arbiанти, R., & Marliana, E. (2007). Pengolahan Limbah Cr(Vi) Dan Fenol Dengan Fotokatalis Serbuk TiO₂ Dan CuO/TiO₂. *Reaktor*, 11(2), 78. <https://doi.org/10.14710/reaktor.11.2.78-85>
- Suharty, N.S. 1999. "Dasar-dasar Pengelolaan Limbah Industri". Cetakan pertama. Jakarta. Penerbit UI Press
- Thermo Nicolet. (2001). Introduction to FTIR Spectrometry. Thermo Nicolet Inc: Madison, USA.
- Zainuddin, M. (2000). . 11)1/10. *Jurnal : Kimia Analisis*, 4(4), 4.
- Zainul, R. (2021). *Fotokatalis & Fototransformasi Asam Humat: Vol. V* (p. 11).
- Zainul, R., Hermansyah, H., Arief, S., & Kurniawati, D. (2020). *Fotokatalis Fototransformasi Asam Humat*.

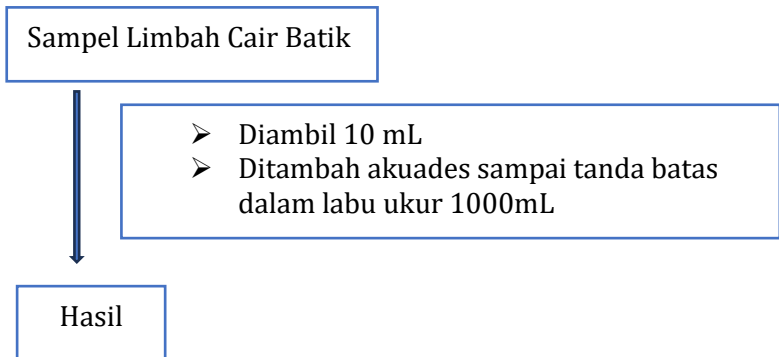
LAMPIRAN

A. Lampiran 1 : Diagram Alir Penelitian

1. Pengambilan Sampel Limbah Cair Batik



2. Pengenceran Sampel Limbah Cair Batik (100x)



3. Sintesis CuO

Sintesis CuO

- $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ diambil sebanyak 3 gram.
- Dilarutkan dengan 10 mL akuades.
- Ditambahkan ammonium hidroksida (NH_4OH) 0,1 M hingga larutan pH 9.
- Larutan disaring dan di cuci dengan akuades dan etanol.

Endapan $Cu(OH)_2$

- Endapan $Cu(OH)_2$ dikeringkan dengan oven selama 16 jam pada suhu $80^\circ C$.
- Dikalsinasi dengan furnace selama 4 jam pada suhu $400^\circ C$

CuO

4. Sintesis CuO- TiO₂

Sintesis CuO-TiO₂

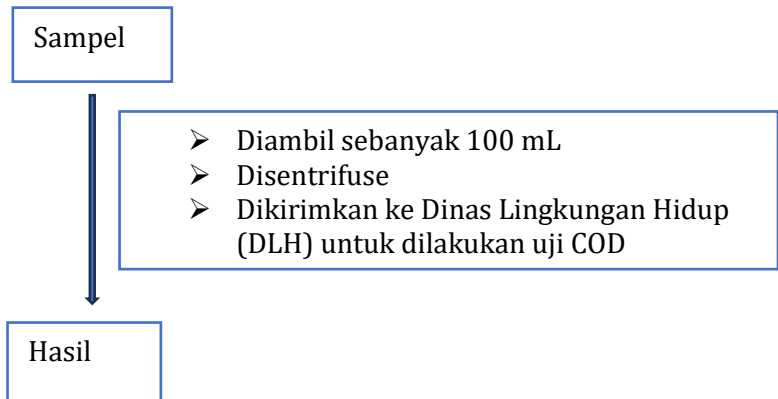
- Diambil serbuk TiO₂ dengan massa 2 gram.
- Dimasukkan ke dalam gelas beker 50 mL.
- Ditambahkan larutan Cu[NO₃]₂.6H₂O dengan perbandingan massa Cu 1 %(w/w) dan dilarutkan dalam 10 mL akuades.
- Larutan dicampur dan diaduk dengan *magnetic stirrer* pada suhu 80°C.
- Ditambahkan larutan NH₄OH 0,1 M secara perlahan hingga pH 9
- Larutan diaduk kembali selama 1 jam

Endapan CuO-TiO₂

- Disaring dengan kertas saring dan dicuci menggunakan akuades.
- Dikeringkan menggunakan oven pada suhu 80°C selama 4 jam.
- Dikalsinasi selama 3 jam pada suhu 400°C(Slamet et al., 2007).

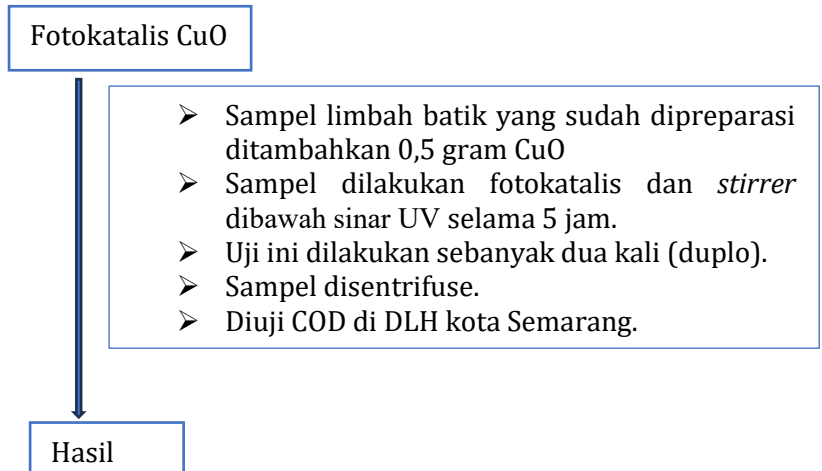
CuO-TiO₂

5. Penentuan Kadar Chemical Oxygen Demand (COD) limbah cair batik



6. Analisis Fotokatalis

1) Fotokatalis CuO



2) Fotokatalis TiO₂

Fotokatalis TiO₂

- Sampel limbah batik yang sudah dipreparasi ditambahkan 0,5 gram TiO₂
- Sampel dilakukan fotokatalis dan *stirrer* dibawah sinar UV selama 5 jam.
- Uji ini dilakukan sebanyak dua kali (duplo).
- Sampel disentrifuse.
- Diuji COD di DLH kota Semarang.

Hasil

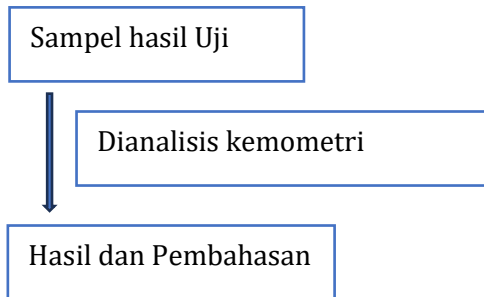
3) Fotokatalis CuO-TiO₂ 1%

Fotokatalis CuO-TiO₂ 1%(w/w)

- Sampel limbah batik yang sudah dipreparasi ditambahkan 0,5 gram CuO-TiO₂ 1%(w/w)
- Sampel dilakukan fotokatalis dan *stirrer* dibawah sinar UV selama 5 jam.
- Uji ini dilakukan sebanyak dua kali (duplo).
- Sampel disentrifuse.
- Diuji COD di DLH kota Semarang.

Hasil

7. Analisis kemometri



B. Lampiran 2. Perhitungan Massa $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Cu 1%

$$1\% \text{ Cu} = \frac{x}{x + 2 \text{ gram}} \times 100\%$$

$$x + 2 = 100x$$

$$100x - x = 2$$

$$99x = 2$$

$$x = 0,02 \text{ gram}$$

Untuk membuat 0,02 gram Cu dalam $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,
maka

$$\frac{\text{Mr } \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}{\text{Ar Cu}} \times \text{massa Cu}$$

$$= \frac{241,6}{63,5} \times 0,02 \text{ gram}$$

$$= 0,076 \text{ gram}$$

C. Lampiran 3. Hasil Data COD

No.	Fotokatalis	COD awal (limbah batik) (mg/L)	COD akhir (mg/L)		
			1	2	Rata-rata (mg/L)
1	X	986	-	-	-
2	A	986	134	127	130,5
3	B	986	137	186	161,5
4	C	986	125	149	137

Keterangan.

Tanpa katalis (X) = Limbah Cair Batik

A = CuO

B = TiO₂

C = CuO-TiO₂ 1 %(w/w)

D. Lampiran 4. Perhitungan Efektivitas Fotokatalis

$$(\%)R = \frac{\text{COD awal} - \text{COD akhir}}{\text{COD awal}} \times 100\%$$

$$\text{CuO } (\%) R = \frac{986 - 130,5}{986} \times 100 = 86,76 \%$$

$$\text{TiO}_2 (\%) R = \frac{986 - 161,5}{986} \times 100\% = 83,62 \%$$

$$\text{CuO} - \text{TiO}_2 (\%) R = \frac{986 - 137}{986} \times 100\% = 86,1 \%$$

E. Lampiran 5. Dokumentasi

1. Gambar Sampel Limbah Cair Batik



Proses Sentrifuse



Sampel limbah cair batik

2. Gambar Hasil Proses Sintesis



Proses Stirer Sintesis



Proses Penyaringan



Hasil Sintesis CuO



Hasil Sintesis CuO-TiO 1%

3. Gambar Proses Uji Fotokatalisis



Sampel pengenceran 100x



Sampel sebelum fotokatalisis



Proses Fotokatalisis



Hasil Proses Fotokatalisis
CuO



Hasil Proses Fotokatalisis
TiO₂



Hasil Proses Fotokatalisis
CuO-TiO₂

4. Gambar Proses Setelah Sentrifuse dan Uji COD di DLH Kota Semarang



Sampel limbah cair batik
100 mL



Hasil Proses Fotokatalisis
CuO, dikirimkan ke DLH
untuk uji COD



Hasil Proses Fotokatalisis
TiO₂ dikirimkan ke DLH
untuk uji COD



Hasil Proses Fotokatalisis
CuO-TiO₂ dikirimkan ke
DLH untuk uji COD

DAFTAR RIWAYAT HIDUP

Identitas Diri

Nama Lengkap : Nesty Alfiana
Tempat, Tgl Lahir : Pati, 1 Juni 1999
NIM : 1708036005
Jenis Kelamin : Perempuan
Agama : Islam
Pekerjaan : Mahasiswa UIN Walisongo Semarang
Alamat : Desa Karaban RT 01 RW 05, Kec.
Gabus Kab. Pati
Email : nestynesty8@gmail.com

Daftar Pendidikan Formal

1. SDN Karaban 01
2. MTs Abadiyah
3. MA Abadiyah
4. UIN Walisongo Semarang

