



Penurunan Kadar Metilen Biru Dalam Limbah Batik Sokaraja Menggunakan Sistem $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-UV}$

Decrease Level of Methylene Blue In Sokaraja Liquid Waste Using $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-UV}$ System

Dian Windy Dwiasi*, Tien Setyaningtyas, Kapti Riyani

Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Jenderal Soedirman
Jl. Dr. Soeparno, Karangwangkal, Purwokerto, Jawa Tengah 53123
*E-mail: mbawindy@yahoo.com

Terima draft: 19 April 2018; Terima draft revisi: 30 Mei 2018; Disetujui: 5 Juni 2018

Abstrak

Telah dilakukan penelitian mengenai penurunan kadar zat warna metilen biru pada limbah cair batik Sokaraja dalam sistem $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-UV}$. Dalam penelitian ini dilakukan beberapa perlakuan antara lain penentuan berat Fe_2O_3 optimum, konsentrasi H_2O_2 optimum, pH optimum, waktu optimum, dan efektivitas sistem AOP optimum. Dari hasil penelitian diperoleh kondisi optimum reaksi antara lain yaitu berat Fe_2O_3 sebanyak 0,5 gram, konsentrasi H_2O_2 sebesar 50 ppm, pH optimum pada pH 2, waktu kontak 10 jam, dan sistem AOP optimum pada sistem $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-UV}$ dengan persentase penurunan metilen biru sebesar 63 %.

Kata kunci: AOP, metilen biru, Fe_2O_3 , H_2O_2 , radiasi UV

Abstract

A study has been conducted on the reduction of methylene blue dye in Sokaraja batik waste in $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-UV}$ system. In this research, several treatments were done, such as determination of optimum Fe_2O_3 weight, optimum concentration of H_2O_2 , optimum pH, optimum time, and optimum AOP system effectiveness. From the research obtained the optimum condition of the reaction was Fe_2O_3 weight of 0.5 gram, H_2O_2 concentration of 50 ppm, optimum pH at pH 2, contact time of 10 hours, and optimum AOP system on $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-UV}$ system with a percentage of methylene blue decrease of 63%.

Keywords: AOP, methylene blue, Fe_2O_3 , H_2O_2 , UV irradiation

1. Pendahuluan

Perkembangan industri batik di beberapa daerah di Indonesia saat ini mengalami kemajuan yang cukup berarti sehingga menimbulkan dampak yang positif terhadap perekonomian masyarakat. Selain dampak positif, kegiatan di bidang tekstil ini juga menimbulkan dampak negatif terhadap lingkungan. Penggunaan warna sintesis dalam industri batik sudah tidak dapat dihindari lagi, mengingat harganya yang murah, warnanya lebih tahan lama, dan pilihan warna yang lebih beragam jika dibandingkan dengan pewarna alami. Akan tetapi, pewarna sintesis memiliki sifat yang susah terurai di alam. Apalagi umumnya industri batik ini banyak terdapat di daerah yang dekat dengan sungai, sehingga apabila limbah yang dihasilkan dari proses produksi dibuang ke badan air, maka akan mengakibatkan terjadinya perubahan kualitas air (Tuty, 2011).

Industri batik dan tekstil merupakan salah satu penghasil limbah cair yang berasal dari proses pengankjian, proses penghilangan kanji, pengelantangan, pemasakan, maserasi, pencetakan, pewarnaan dan proses penyempurnaan dengan jumlah yang cukup besar sehingga dapat menimbulkan pencemaran lingkungan, karena kemampuan lingkungan sangat terbatas untuk dapat mendegradasi bahan pencemar tersebut (Sugiharto, 1987). Senyawa zat warna di lingkungan perairan sebenarnya dapat mengalami dekomposisi secara alami oleh adanya cahaya matahari, namun reaksi ini berlangsung relatif lambat, karena intensitas cahaya ultraviolet (UV) yang sampai ke permukaan bumi relatif rendah sehingga akumulasi zat warna ke dasar perairan atau tanah lebih cepat daripada fotodegradasinya (Dae-Hee dkk., 1999 dan Al-kdasi, 2004). Jika industri tersebut membuang limbah cair, maka aliran limbah tersebut akan melalui perairan di sekitar pemukiman.

Dengan demikian mutu lingkungan tempat tinggal penduduk menjadi turun.

Limbah batik mengandung zat warna rodamin B mencapai 0,344 ppm, metilen biru mencapai 0,179 ppm dan metil orange mencapai 0,779 ppm. Kandungan zat warna tersebut melebihi ambang batas yang telah di atur dalam Peraturan Pemerintah dengan No. 82 tahun 2001 yaitu masing-masing 0,1 ppm. Beberapa teknologi pengolahan air limbah dengan biaya yang relatif murah telah dilakukan sebelumnya untuk mengatasi permasalahan air limbah pewarna sintetis seperti pengolahan secara fisika-kimia (koagulasi, adsorpsi dengan C aktif, dan ultrafiltrasi) dapat menghilangkan zat warna tekstil dengan efektif (Schrank dkk., 2007). Adsorpsi dengan menggunakan karbon aktif dari tempurung kelapa (Tuty, 2011), ataupun kombinasi filtrasi dan adsorpsi (Tuty dan Herni, 2009).

Namun menurut Aleboeyh dkk (2003), proses-proses tersebut bersifat non destruktif, karena hanya memindahkan zat warna dari limbah cair ke media padat yang memerlukan penanganan lebih lanjut. Selain itu juga seringkali teknologi tersebut membutuhkan biaya operasional yang sangat mahal, baik dari segi pembelian bahan-bahan kimia, instalasi, maupun dari segi waktu proses yang relatif lama. Metode ini dianggap kurang efektif karena zat warna tekstil yang diadsorpsi tersebut masih terakumulasi di dalam adsorben yang pada suatu saat nanti akan menimbulkan persoalan baru. Sebagai alternatif dikembangkan metode fotodegradasi dengan menggunakan bahan fotokatalis dan radiasi sinar ultraviolet (UV).

Teknologi *Advanced Oxidation Processes* (AOP) merupakan teknologi alternatif pengolahan limbah cair yang cukup ekonomis karena mampu menghemat tempat dan energi, biaya investasi murah, aman, sederhana, proses pengolahannya cepat dan cukup efektif. Kelebihan metode ini adalah dapat mendegradasi senyawa-senyawa berbahaya yang bersifat *non-biodegradable* dalam limbah melalui proses oksidasi (Malato dkk, 2002). Pada teknologi AOP melibatkan kombinasi dari proses fotokimia dan katalisis yang terintegrasi untuk dapat melangsungkan suatu reaksi transformasi kimia. Reaksi transformasi tersebut berlangsung pada permukaan bahan katalis semikonduktor yang terinduksi oleh sinar. Beberapa jenis semikonduktor yang dapat dipakai untuk proses fotokatalisis dari kelompok oksida misalnya TiO_2 , Fe_2O_3 ,

ZnO , WO_3 , atau SnO_2 . Sedangkan dari kelompok sulfida adalah CdS , ZnS , CuS , FeS , dan lain-lain (Slamet dkk., 2003). Sistem AOP dengan berbagai kombinasinya banyak diterapkan pada pengolahan limbah cair tekstil karena mampu mendegradasi zat warna dan kontaminan lain yang terkandung didalamnya (Radka dkk, 2011; Shashank dkk, 2011). Teknologi ini juga belum pernah diterapkan pada limbah cair batik yang banyak terdapat di sentra-sentra pengrajin batik di Indonesia. Dengan demikian, perlu dikembangkan teknologi AOP yang cocok untuk diterapkan pada limbah batik di Indonesia khususnya di Banyumas.

Teknologi AOP telah banyak diterapkan pada proses pengolahan limbah cair. Dwiasi dkk (2010) melakukan degradasi zat warna limbah batik menggunakan sistem $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ dan menggunakan radiasi sinar matahari. Kondisi optimum diperoleh pada pH 2 dan waktu kontak 3,5 jam, dengan persentase penurunan sebesar 96,522 %. Sedangkan pada penyinaran dengan sinar matahari diperoleh persentase penurunan sebesar 96,71%. Riyani dkk (2010) melakukan penurunan fenol, COD dan BOD limbah cair industri tekstil menggunakan sistem sinar matahari/ $\text{TiO}_2\text{-N}$.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa persentase penurunan BOD dan COD sebesar 48,4 % dan 72,7%, sedangkan untuk fenol sebesar 87,3%. Setyaningtyas dkk (2012) melakukan penurunan kadar tartrazin dalam limbah cair mie menggunakan sistem $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-Vis}$. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa persentase penurunan kadar tartrazin mencapai 65%. Wardiyati dkk (2013) menerapkan proses fenton dan foto fenton untuk mendekolorisasi limbah batik dengan hasil 77,5 % untuk proses Fenton dan 98,5 % untuk proses Foto Fenton.

Dwiasi dkk (2014) melakukan penurunan kadar zat warna methyl orange (MO), congo red (CR), dan metilen biru (MB) limbah batik menggunakan kombinasi sistem $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, TiO_2/UV , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{UV}$, FeSO_4/UV , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa zat warna limbah batik terdegradasi pada pH 3 untuk sistem $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ dan pH 7 untuk sistem $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ seperti yang terlihat pada Tabel 1. Berdasarkan uraian tersebut, maka pada penelitian ini dilakukan penurunan kadar zat warna metilen biru dalam limbah cair industri batik menggunakan teknologi AOP dengan sistem $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-UV}$. Tujuan penelitian ini adalah

untuk mengetahui efektifitas dari sistem AOP pada penurunan kadar metilen biru limbah cair batik. Hasil dari penelitian ini diharapkan dapat memberikan metode alternatif yang tepat, aman, ekonomis dan ramah lingkungan untuk pengolahan limbah cair industri, khususnya industri batik.

Tabel 1. Persentase penurunan zat warna limbah batik dalam sistem AOP

Sistem	Persentase penurunan (%)		
	MO	CR	MB
TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	99,56	99,79	99,56
FeSO ₄ /H ₂ O ₂ /UV	99,33	99,59	99,82

2. Metodologi

2.1. Bahan dan Alat

Penelitian ini menggunakan air limbah dari industri batik di Desa Sokaraja Kulon. Air limbah ini berwarna merah tua dengan pH air limbah sekitar 7,8, konsentrasi metilen biru dalam limbah sebesar 4,54 ppm, sedangkan parameter pencemar lain yang terukur adalah COD sebesar 840 ppm, BOD sebesar 741,67 ppm, dan fenol 0,195 ppm. Semua bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini antara lain metilen biru (CI. 52015, Merck), aquademin, buffer pospat, Fe₂O₃(Merck), H₂O₂ (Merck), Na₂HPO₄ (Merck), NaH₂PO₄ (Merck). Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah reaktor UV ukuran 100 cm x 50 cm x 50 cm, lampu UV 9 W (*Goldstar* ; SNI :04-6504-2001), magnetic stirrer, kertas saring Whatman 41, stopwatch, pH meter SI Analytics, sentrifuse, Spektrofotometer UV-Vis Shimadzu 1800, timbangan merek Mettler PE 300I, alat-alat gelas.

2.2. Penentuan panjang gelombang maksimum larutan metilen biru

Larutan metilen biru 2 ppm diukur pada panjang gelombang 400 sampai 700 nm. Panjang gelombang pada serapan maksimum digunakan untuk pengukuran dalam penelitian ini.

2.3. Penentuan kurva kalibrasi larutan standar metilen biru

Larutan metilen biru masing masing 0; 1,5; 2,5; 3,5; 4,5; dan 5,5 ppm diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis. Kurva kalibrasi dibuat dengan memplotkan kurva hubungan antara konsentrasi (x) dengan absorbansi (y).

2.4. Penentuan berat optimum Fe₂O₃

Lima buah gelas beker 50 mL diisi dengan 25 mL limbah batik kemudian ditambah dengan kristal Fe₂O₃ dengan variasi berat 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; dan 0,5 gram. Semua larutan diaduk dengan magnetic stirrer dan diradiasi dengan sinar UV selama 10 jam. Setelah proses radiasi selesai, larutan dari masing-masing gelas beker kemudian disentrifugasi dengan kecepatan 4500 rpm selama 10 menit. Larutan dari masing-masing gelas beker kemudian diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum metilen biru, kemudian dimasukkan ke dalam persamaan regresi linear larutan metilen biru. Nilai konsentrasi dari metilen biru kemudian dimasukkan ke dalam rumus persentase penurunan, yang dirumuskan sebagai berikut :

$$\% \text{ penurunan} : \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad 1)$$

Dengan C_0 adalah konsentrasi awal metilen biru (sebelum radiasi), sedangkan C_t adalah konsentrasi metilen biru pada $t = 10$ jam. Dari nilai % penurunan metilen biru maka dapat diketahui berat optimum dari Fe₂O₃.

2.5 Penentuan konsentrasi optimum H₂O₂

Lima buah gelas beker 50 mL diisi dengan 25 mL limbah batik kemudian ditambah dengan 5 mL larutan H₂O₂ 0, 10, 20, 40, dan 50 ppm. Semua larutan diaduk dengan magnetic stirrer dan diradiasi dengan sinar UV selama 10 jam. Setelah proses radiasi selesai, larutan dari masing-masing gelas beker kemudian disentrifugasi dengan kecepatan 4500 rpm selama 10 menit. Larutan dari masing-masing gelas beker kemudian diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum metilen biru, kemudian dimasukkan ke dalam persamaan regresi linear larutan metilen biru. Nilai konsentrasi dari metilen biru kemudian dimasukkan ke dalam rumus persentase penurunan, yang dirumuskan sebagai berikut :

$$\% \text{ penurunan} : \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad 2)$$

Dengan C_0 adalah konsentrasi awal metilen biru (sebelum radiasi), sedangkan C_t adalah konsentrasi metilen biru pada $t = 10$ jam. Dari nilai % penurunan metilen biru maka dapat diketahui konsentrasi optimum dari H₂O₂.

2.6. Penentuan pH optimum

Lima buah gelas beker 50 mL masing-masing diisi dengan 25 limbah batik, kemudian ke dalam masing-masing gelas beker dimasukkan sejumlah Fe_2O_3 dan konsentrasi H_2O_2 optimum yang diperoleh dari perlakuan sebelumnya. Masing-masing larutan kemudian dilakukan variasi pH yaitu 2, 5, 7, 9 dan 12. Untuk mencapai pH yang diinginkan, dilakukan dengan penambahan buffer sesuai pH yang diinginkan. Langkah selanjutnya yaitu dimasukan dalam reaktor UV. Semua larutan diaduk dengan *magnetic stirrer* dan diradiasi dengan sinar UV selama 10 jam. Hasil perlakuan diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum metilen biru, kemudian dimasukkan ke dalam persamaan regresi linear larutan metilen biru. Nilai konsentrasi dari metilen biru kemudian dimasukkan ke dalam rumus persentase penurunan pada Persamaan 3.

$$\% \text{ penurunan} : \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad 3)$$

Dengan C_0 adalah konsentrasi awal metilen biru (sebelum radiasi), sedangkan C_t adalah konsentrasi metilen biru pada $t = 10$ jam. Dari nilai % penurunan metilen biru maka dapat diketahui pH optimumnya.

2.7. Penentuan waktu optimum

Degradasi dengan radiasi sinar UV (tanpa penambahan Fe_2O_3 dan H_2O_2)

Sepuluh buah gelas beker 50 mL diisi dengan 25 mL limbah batik, kemudian diatur pH nya pada pH optimum. Tahap selanjutnya larutan diaduk dan diradiasi sinar UV masing-masing dengan variasi waktu 1 jam sampai 10 jam radiasi, kemudian diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis pada anjang gelombang maksimum metilen biru.

Degradasi dengan Fe_2O_3 dan H_2O_2 (tanpa radiasi sinar UV)

Sepuluh buah gelas beker 50 mL diisi dengan 25 mL limbah batik, kemudian masing-masing ditambah sejumlah Fe_2O_3 dan H_2O_2 optimum dan diatur pH nya pada pH optimum. Tahap selanjutnya semua gelas diaduk dan disimpan dalam ruang gelap selama variasi waktu 1 jam sampai 10 jam, kemudian diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis pada anjang gelombang maksimum metilen biru.

2.7.1 Degradasi dengan Fe_2O_3 , H_2O_2 dan radiasi sinar UV (Fe_2O_3 - H_2O_2 -UV)

Sepuluh buah gelas beker 50 mL diisi dengan 25 mL limbah batik, kemudian masing-masing ditambah sejumlah Fe_2O_3 dan H_2O_2 optimum dan diatur pH nya pada pH optimum. Tahap selanjutnya larutan diaduk dan diradiasi sinar UV masing-masing dengan variasi waktu 1 jam sampai 10 jam radiasi, kemudian diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum metilen biru.

Setelah semua proses selesai, larutan dari masing-masing gelas beker kemudian disentrifugasi dengan kecepatan 4500 rpm selama 10 menit. Larutan dari masing-masing gelas beker kemudian diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum metilen biru, kemudian dimasukkan ke dalam persamaan regresi linear larutan metilen biru. Nilai konsentrasi dari metilen biru kemudian dimasukkan ke dalam rumus persentase penurunan, yang dirumuskan sebagai berikut :

$$\% \text{ penurunan} : \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad 4)$$

Dengan C_0 adalah konsentrasi awal metilen biru (sebelum radiasi), sedangkan C_t adalah konsentrasi metilen biru pada t jam. Dari nilai % penurunan metilen biru maka dapat diketahui waktu optimumnya.

2.8. Penentuan efektivitas sistem AOP dalam mendegradasi metilen biru

Degradasi dengan radiasi sinar UV (tanpa penambahan Fe_2O_3 dan H_2O_2)

Tiga buah gelas beker 50 mL diisi dengan 25 mL limbah batik, kemudian diatur pH nya pada pH optimum. Gelas kemudian dimasukkan dalam reaktor UV, diaduk dan diradiasi selama waktu optimum. Selanjutnya, diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum metilen biru.

Degradasi dengan Fe_2O_3 dan H_2O_2 (tanpa radiasi sinar UV)

Tiga buah gelas beker 50 mL diisi dengan 25 mL limbah batik, kemudian masing-masing ditambah sejumlah Fe_2O_3 dan H_2O_2 optimum dan diatur pH nya pada pH optimum. Tahap selanjutnya gelas dimasukkan dilaam reaktor UV, diaduk dan disimpan dalam ruang gelap

selama waktu optimum, kemudian diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum metilen biru.

Degradasi dengan Fe₂O₃, H₂O₂ dan radiasi sinar UV (Fe₂O₃-H₂O₂-UV)

Tiga buah gelas beker 50 mL diisi dengan 25 mL limbah batik, kemudian masing-masing ditambah sejumlah Fe₂O₃ dan H₂O₂ optimum dan diatur pH nya pada pH optimum. Tahap selanjutnya gelas dimasukkan ke dalam reaktor UV, diaduk dan diradiasi sinar UV selama waktu optimum, kemudian diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum metilen biru.

Setelah semua proses selesai, larutan dari masing-masing gelas beker kemudian disentrifugasi dengan kecepatan 4500 rpm selama 10 menit. Larutan dari masing-masing gelas beker kemudian diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum metilen biru, kemudian dimasukkan ke dalam persamaan regresi linear larutan metilen biru. Nilai konsentrasi dari metilen biru kemudian dimasukkan ke dalam rumus persentase penurunan, yang dirumuskan sebagai berikut :

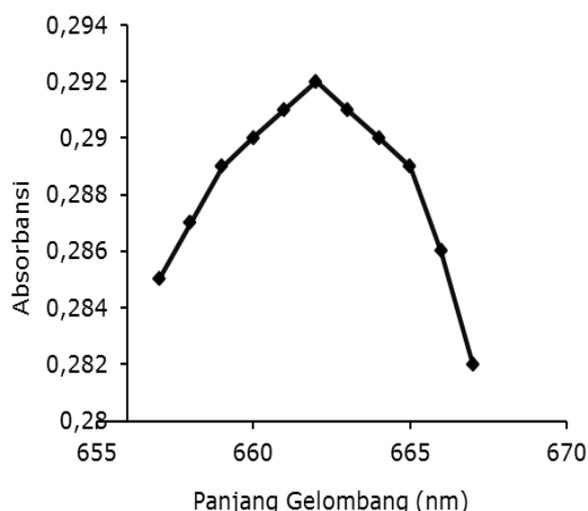
$$\% \text{ penurunan} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad 5)$$

Dengan C₀ adalah konsentrasi awal metilen biru (sebelum radiasi), sedangkan C_t adalah konsentrasi metilen biru pada t jam. Dari nilai % penurunan metilen biru maka dapat diketahui waktu optimumnya.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Panjang Gelombang Maksimum Metilen Biru

Panjang gelombang maksimum metilen biru ditentukan dengan mengukur nilai absorbansi dari larutan metilen biru 2 ppm pada range panjang gelombang 400-700 nm. Panjang gelombang maksimum diperoleh dari kurva hubungan antara panjang gelombang dengan absorbansi. Kurva panjang gelombang maksimum metilen biru ditunjukkan pada Gambar 1.

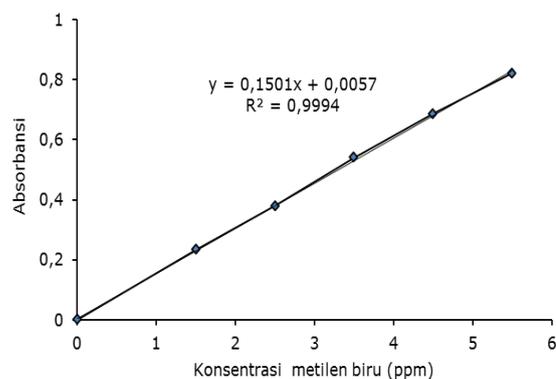


Gambar 1. Kurva panjang gelombang maksimum metilen biru

Berdasarkan hasil penelitian menunjukkan bahwa panjang gelombang metilen biru diperoleh sebesar 662 nm dengan absorbansi 0,292. Panjang gelombang maksimum dari larutan metilen biru yang diperoleh akan digunakan untuk pengukuran absorbansi larutan metilen biru pada penelitian selanjutnya.

3.2. Kurva Kalibrasi Larutan Standar Metilen biru

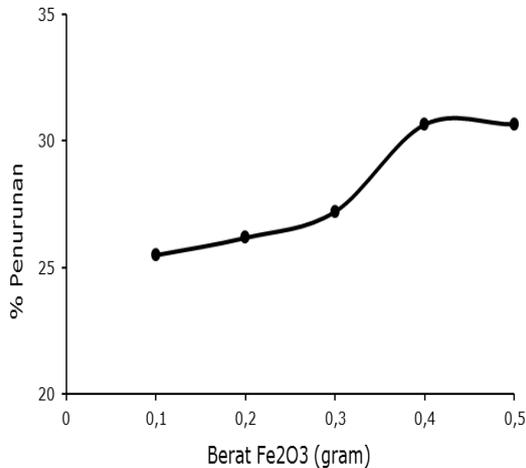
Kurva kalibrasi merupakan kurva hubungan antara absorbansi dengan konsentrasi larutan standar. Kurva kalibrasi metilen biru dibuat dengan mengukur nilai absorbansi larutan standar metilen biru dengan variasi konsentrasi larutan standar metilen biru yaitu 0; 1,5; 2,5; 3,5; 4,5; dan 5,5 ppm pada panjang gelombang 662 nm. Kurva kalibrasi larutan metilen biru ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Kurva kalibrasi metilen biru

3.3. Berat optimum Fe₂O₃

Pada penelitian ini dilakukan variasi berat Fe₂O₃ yaitu 0,1 0,2 0,3 0,4 dan 0,5 gram. Fe₂O₃ berperan sebagai katalis dalam degradasi zat warna metilen biru. Persentase penurunan kadar metilen biru dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Kurva hubungan antara berat Fe₂O₃ dan persentase penurunan metilen biru

Hasil pengukuran menunjukkan bahwa berat Fe₂O₃ mulai konstan pada 0,4 gram dan memberikan persentase penurunan kadar metilen biru sebesar 30,6 %. Hal ini membuktikan bahwa dengan bertambahnya katalis Fe₂O₃ maka semakin banyak zat warna metilen biru yang terdegradasi, oksidasi homogen dengan adanya Fe₂O₃ menghasilkan keberadaan ion feri atau fero yang akan menghasilkan radikal hidroksil. Pada reaksi oksidasi ini Fe₂O₃ berperan sebagai katalis (Tekin dkk., 2006; Saritha dkk., 2007). Selain itu dengan adanya radiasi sinar UV maka akan menyebabkan semakin banyaknya radikal hidroksil yang terbentuk (Ravina dkk., 2002; Perez-Estrada dkk., 2005; Shemer dkk., 2006).

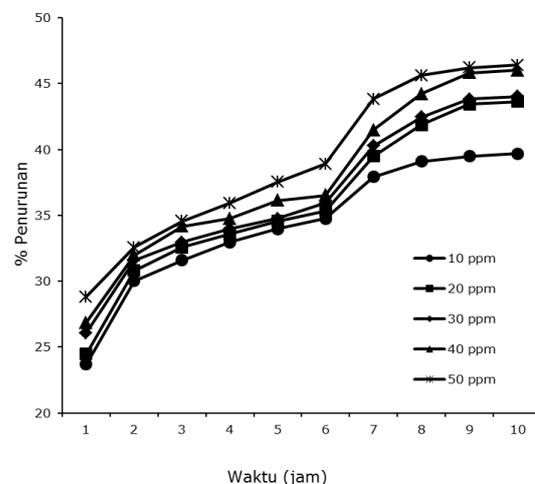
Proses fotodegradasi metilen biru terjadi ketika Fe₂O₃ dikenai sinar UV sehingga elektron pada Fe₂O₃ tereksitasi dari pita valensi ke pita konduksi, dan meninggalkan *hole* pada pita valensi (h_{vb}^+). Elektron pada pita konduksi (e_{cb}^-) akan menginisiasi reaksi reduksi, dan muatan positif pada pita valensi (h_{vb}^+) dapat menginisiasi reaksi oksidasi senyawa yang ada di sekitar permukaan semikonduktor.

Fe₂O₃ berfungsi sebagai semikonduktor fotokatalis. ehingga dapat mempercepat reaksi oksidasi yang diinduksi oleh cahaya. Kemampuan ini disebabkan karena struktur

yang dikarakterisasi oleh adanya pita valensi terisi dan pita konduksi kosong yang membentuk band gap (E_g) di antara kedua pita tersebut (Mondestov, 1997). Jika oksida tersebut dikenai cahaya atau energi foton sebesar $h\nu$ yang sama atau lebih besar dari energi band gap (E_g) semikonduktor fotokatalis itu, maka satu elektron dari pita valensi terisi akan tereksitasi ke dalam pita konduksi kosong dengan meninggalkan hole. Elektron yang tereksitasi dan hole tersebut akan saling berekombinasi sambil membebaskan energi panas, atau terperangkap di dalam suatu akseptor dan donor elektron (reduktor dan oksidator), sehingga akan merubah energi radiasi menjadi energi kimia yang akan mempercepat reaksi.

3.4. Konsentrasi optimum H₂O₂

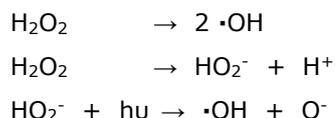
Penambahan spesies oksidator kuat seperti hidrogen peroksida akan menyebabkan peningkatan tingkat degradasi (Ali, 2006). Variasi konsentrasi H₂O₂ yang digunakan yaitu 0, 10, 20, 40 dan 50 ppm. Hidrogen peroksida (H₂O₂) diketahui dapat mengalami pemecahan menjadi dua radikal •OH apabila ditambahkan ke dalam suatu larutan berair atau air limbah. Hal ini disebabkan oleh kenyataan bahwa tanpa adanya sinar UV, hanya sebagian kecil H₂O₂ yang dapat mengalami pemecahan menjadi radikal •OH. Konsentrasi optimum H₂O₂ dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Kurva hubungan antara berat H₂O₂ dan persentase penurunan metilen biru

Dari gambar 4 dapat diketahui bahwa persentase penurunan metilen biru tertinggi pada konsentrasi H₂O₂ 50 ppm yaitu sebesar 46,4 %. Hal ini dapat dijelaskan karena sifat peroksida (H₂O₂) sebagai oksidator semakin

besar atau melimpah radikal hidroksil yang dihasilkan sehingga semakin banyak metilen biru yang terdegradasi. Hal ini diperjelas dengan reaksi sebagai berikut :



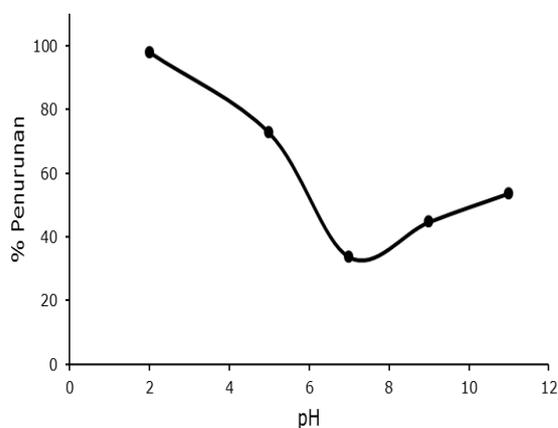
Dengan radiasi sinar UV hidrogen peroksida menghasilkan dua radikal bebas hidroksil (OH^\bullet) yang bersifat sebagai bahan pengoksidasi kuat dengan reaksi sebagai berikut :



Radikal bebas hidroksil yang dihasilkan merupakan keadaan dimana terjadinya kekurangan elektron yang menyebabkan sangat tidak stabil. Karena ketidakstabilan tersebut, radikal bebas hidroksil akan cenderung bereaksi dengan senyawa-senyawa kimia lain yang berhubungan.

3.5. pH optimum

Parameter yang penting dalam reaksi fotokatalitik pada permukaan partikel adalah pH dari larutan (Qourzal, dkk., 2009). pH memiliki peranan penting dalam menghasilkan radikal hidroksi pada proses fotodegradasi. Radikal hidroksil ini memiliki kereaktifan yang tinggi dalam mengoksidasi sehingga dengan meningkatnya jumlah radikal hidroksil maka semakin banyak zat warna metilen biru yang terdegradasi. Oleh karena itu, pengaruh pH dalam proses fotodegradasi limbah perlu dipelajari.

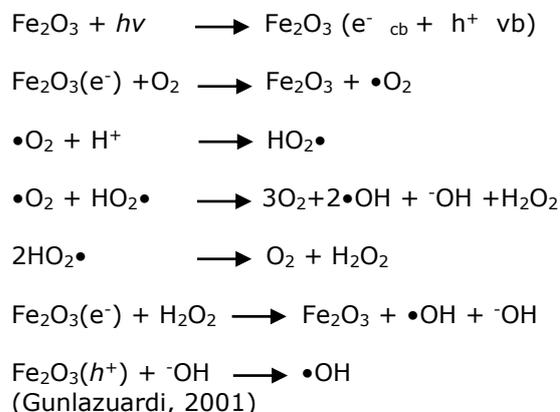


Gambar 5. Kurva hubungan antara pH dengan persentase penurunan metilen biru

pH optimum adalah pH dimana fotokatalis menghasilkan penurunan zat warna metilen

biru terbesar. Fotodegradasi metilen biru dipelajari pada pH yang berbeda, yaitu pada rentang pH 2, 5, 7, 9 dan 11. Dengan radiasi sinar UV selama 10 jam, serta konsentrasi H_2O_2 dan berat Fe_2O_3 yang optimum. pH optimum dapat diketahui dengan membuat kurva hubungan antara pH dan persentase penurunan metilen biru pada Gambar 5.

Gambar 5 menunjukkan bahwa pH optimum degradasi metilen biru diperoleh pada pH 2 dengan persentase penurunan sebesar 97,87 %. Hal ini dikarenakan pada pH 2 banyak terdapat ion H^+ yang telah dikondisikan dalam pH asam yang bereaksi dengan radikal oksigen ($\cdot\text{O}_2$) yang terbentuk dari interaksi elektron Fe_2O_3 dengan oksigen dalam air yang menyebabkan semakin tingginya pembentukan radikal $\cdot\text{OH}$ (Palar, 2004). Menurut Astuti (2004) pada suasana asam, radikal hidroksil yang dihasilkan oleh sistem fotokatalis akan meningkat karena semakin melimpahnya H^+ . Hal ini dapat dijelaskan dengan mekanisme reaksi berikut:

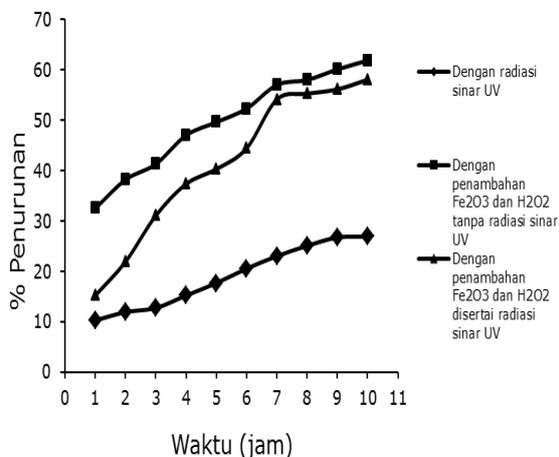


3.6. Waktu optimum

Penentuan waktu optimum degradasi metilen biru dilakukan pada penambahan berat Fe_2O_3 dan konsentrasi H_2O_2 pada pH optimum dengan variasi waktu yaitu 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 dan 10 jam. Proses ini dilakukan pada 3 perlakuan, yaitu (1) perlakuan dengan radiasi UV saja (tanpa katalis dan oksidator); (2) perlakuan dengan Fe_2O_3 dan H_2O_2 tanpa radiasi UV; dan (3) perlakuan dengan Fe_2O_3 dan H_2O_2 dengan radiasi UV. Waktu optimum dapat diketahui dengan membuat kurva hubungan antara waktu dan persentase penurunan metilen biru yang ditunjukkan pada Gambar 6.

Dari Gambar 6 dapat diketahui bahwa persentase penurunan metilen biru semakin tinggi dengan bertambahnya waktu radiasi. Pada perlakuan dengan radiasi sinar UV

saja, persentase penurunan metilen biru meningkat sampai waktu radiasi 10 jam dengan persentase sebesar 26,9 %. Pada perlakuan dengan Fe_2O_3 dan H_2O_2 tanpa radiasi UV diperoleh persentase penurunan metilen biru sebesar 58 % pada waktu 10 jam.



Gambar 6. Kurva hubungan antara waktu radiasi dengan persentase penurunan metilen biru

Dalam hal ini meskipun tanpa radiasi sinar UV namun karena adanya kombinasi antara katalis Fe_2O_3 dan oksidator H_2O_2 sehingga pembentukan radikal hidroksil lebih besar daripada perlakuan sebelumnya. Sedangkan pada perlakuan dengan penambahan Fe_2O_3 dan H_2O_2 disertai radiasi sinar UV persentase penurunan metilen biru diperoleh sebesar 62 % pada waktu radiasi 10 jam. Berdasarkan keempat perlakuan tersebut dapat dijelaskan bahwa waktu radiasi optimum diperoleh pada 9 jam. Hal ini juga membuktikan bahwa radiasi sinar UV sangat berpengaruh terhadap proses degradasi metilen biru.

3.7. Efektivitas sistem AOP dalam mendegradasi metilen biru

Efektivitas sistem AOP dilakukan dengan pengukuran masing-masing kondisi reaksi optimum sebanyak 3 kali pengulangan. Limbah batik ditambahkan Fe_2O_3 sebanyak 0,5 gram, konsentrasi sebesar 50 ppm diatur pada pH optimum yaitu pH 2, dan waktu optimum pada 10 jam. Data penentuan efektivitas sistem AOP dalam mendegradasi metilen biru dapat dilihat pada Tabel 2.

Berdasarkan Tabel 2 dapat diketahui bahwa kondisi reaksi $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ memberikan efektivitas degradasi metilen biru yang

paling tinggi dibanding kondisi reaksi lainnya yaitu sebesar 63 %.

Tabel 2. Data efektivitas kondisi reaksi pada penurunan kadar metilen biru

Kondisi reaksi	% Penurunan
Dengan radiasi sinar UV	26,7
Degradasi dengan Fe_2O_3 dan H_2O_2 (tanpa radiasi sinar UV)	57
Degradasi dengan Fe_2O_3 , H_2O_2 dan radiasi sinar UV ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-UV}$)	63

4. Kesimpulan

Teknologi AOP menggunakan Fe_2O_3 sebagai katalis dan dikombinasikan dengan H_2O_2 sebagai oksidator terbukti dapat mendegradasi zat warna metilen biru secara efektif. Semakin tinggi konsentrasi Fe_2O_3 dan H_2O_2 yang digunakan akan mempercepat proses degradasi zat warna metilen biru yang ditandai dengan hilangnya warna dari metilen biru itu sendiri. Penurunan kadar zat warna metilen biru dalam limbah cair batik melalui reaksi fotodegradasi dalam sistem $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ mencapai 63 %.

Ucapan Terimakasih

Penelitian ini didukung oleh dana penelitian dari Dikti melalui Hibah Penelitian Strategis Nasional-Institusi Tahun 2017.

Daftar Pustaka

- Aleboye, A., Aleboye, H. and Moussa, Y., 2003, Decolorisation of Acid Blue 74 by ultraviolet/ H_2O_2 , *Environmental Chemistry Letters*, 1, 161-164.
- Astuti, K., (2004) Kinetika Degradasi Fotokatalitik Zat Warna Batik Congo Red dengan menggunakan Suspensi TiO_2 , *Skripsi*, Fakultas Sainstek UNSOED Purwokerto.
- Dae-Hee, A., Won-Seok C. and Tai-II Y. (1999) Dyestuff wastewater treatment using chemical oxidation, physical adsorption and fixed bed biofilm process, *Process Biochemistry*, 34, 429-439.
- Dwiasi, D. W., Tien S. dan Eko R. (2010) *Fotodegradasi Zat Warna Azo Zat warna limbah batik Limbah Cair Industri Mie Menggunakan TiO_2 , H_2O_2 dan $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$* . Laporan Penelitian Mandiri.

- Dwiasi, D. W., Tien, S. Kapti, R. (2014) Pengembangan Teknologi *Advanced Oxidation Processes* Dalam Upaya Mengatasi Dampak Negatif Pencemaran Zat Warna Limbah Cair Industri Batik. *Laporan Penelitian Hibah Bersaing Tahun I*.
- Gunlazuardi, J. (2001), Fotokatalik pada Permukaan TiO₂ : Aspek Fundamental dan Aplikasinya, *Seminar Nasional Kimia Fisik II, Jurusan Kimia FMIPA UI, Jakarta*.
- Malato, S., Blanco, J., Vidal A. and Richter, C. (2002) Photocatalysis With Solar Energy At A Pilot Plant Scale: An Overview, *Applied Catalysis B Environment*, 37, 1-15.
- Perez-Estrada, LA., Malato, S., Gernjak W., Aguera A., Thurman EM., Ferrer I. (2005) Photo-Fenton degradation of diclofenac: identification of main intermediates and degradation pathway. *Environmental Science and Technology*, 39:8300-6.
- Qourzal, S., Barka, N., Tamimi, M. (2009) Sol-gel synthesis of TiO₂-Silica gel photocatalyst for β -naphthol photodegradation, *Materials Science and Engineering C*, 29, 1616 - 1620.
- Ravina, M., Campanella, L., Kiwi, J. (2002) Accelerated mineralization of the drug diclofenac via Fenton reactions in a concentric photo-reactor. *Water Research*, 36:3553-60.
- Riyani, K., Dian W.D., Tien, S. (2010) Sintesis Fotokatalis TiO₂-N Sebagai Upaya Memanfaatkan Sinar Matahari Untuk Fotodegradasi Limbah Cair Industri Tekstil. *Laporan Penelitian Riset Pemula*.
- Saritha, P., Aparna, C., Himabindu V., Anjaneyulu, Y. (2007) Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of 4-chloro-2nitrophenol. *Journal of Hazardous Materials*, 149,609-14.
- Schrank, S.G., Santos, J.N.R., Souza, D.S. and Souza, E.E.S., (2007) Decolourisation effects of Vat Green 01 textile dye and textile wastewater using H₂O₂/UV process, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.*, 186, 125-129.
- Setyaningtyas, T., dan Dian W. D. (2012) Degradasi Zat Warna Azo Tartrazin pada Limbah Cair Mie dengan Metode AOPs. *Jurnal Ilmiah Kimia Molekul*, 7, 153 - 162.
- Shashank, S.K., Satyam, M., Alok, S., Gurdeep, S. (2011) Advanced Oxidation Processes for Treatment of Textile and Dye Wastewater : A Review. *2nd International Conference on Environmental Science and Development IPCBEE ,4. IACSIT Press, Singapore*.
- Shemer H, Kunukcu YK, Linden KG. (2006) Degradation of the pharmaceutical metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. *Chemosphere*, 63, 269-76.
- Slamet, R. S., dan Wahyu, D. (2003), Pengolahan Limbah Logam Berat Chromium (VI) dengan Fotokatalis TiO₂, *Jurnal Fakultas Teknik, Depok, UI*.
- Sugiharto. (1987) *Dasar - dasar Pengolahan Air Limbah*. UI Press. Jakarta.
- Tekin, H., Bilkay, O., Ataberker, S.S., Balta, T.H., Ceribasi, I.H., Sanin, F.D. (2006), Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 136, 258-65.
- Tuty, E.A. (2011) Pengolahan Air Limbah Pewarna Sintesis dengan Metode Adsorpsi Menggunakan Carbon Aktif. *Jurnal Rekayasa Sriwijaya*, 1 (20), 36-42.
- Tuty, E.A., dan B. Herni. (2009) Pengolahan Air Limbah Pewarna Sintesis Dengan Menggunakan Reagen Fenton. *Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia 2009*. Bandung.
- Wardiyati, S., Sari H. ., dan Adel F. (2013) Dekolorisasi Limbah Industri Batik Menggunakan Proses Fenton Dan Foto Fenton. *Jurnal Sains Materi Indonesia*, 14(2), 131 - 135.