

STUDI PENURUNAN WARNA REAKTIF PADA AIR LIMBAH TEKSTIL DENGAN PROSES FOTOKIMIA UV/H₂O₂/TiO₂

STUDY OF REACTIVE COLOR REMOVAL WITH PHOTOCHEMISTRY PROCESS UV/H₂O₂/TiO₂ IN TEXTILE WASTEWATER

Meria Fifiani¹⁾ dan Rahmat Boedisantoso¹⁾
¹⁾Jurusan Teknik Lingkungan FTSP-ITS

Abstrak

Fotokimia telah banyak digunakan sebagai alternatif pengolahan air. Penggunaan H₂O₂ sebagai oksidator dan TiO₂ sebagai katalis dalam proses fotokimia merupakan salah satu alternatif pengolahan air. Dalam proses fotokimia terbentuk hidroksil radikal yang akan menurunkan senyawa organik di dalam air limbah seperti pewarna tekstil yang sulit terurai secara alami. Dalam penelitian didapatkan hasil yang menunjukkan bahwa penggunaan UV/H₂O₂ menghasilkan efisiensi penurunan warna yang paling baik pada dosis optimum 0,05% H₂O₂ yaitu 99,2% dan UV/TiO₂ menghasilkan efisiensi yang paling baik pada dosis optimum 1% yaitu 27,8%, sedangkan kombinasi UV/H₂O₂/TiO₂ menghasilkan efisiensi paling baik pada kombinasi H₂O₂/TiO₂ sebesar 1 : 0 yaitu 99,2%.

Kata kunci : fotokimia, hidroksil radikal, limbah tekstil, warna reaktif

Abstract

Photochemistry, as well as H₂O₂ as oxidator and TiO₂ as catalyst in the photochemical process, has been widely used as one of alternatives in the wastewater treatment process. During the photochemical process, hydroxyl radical is formed, and it reduces organics substances present in the wastewater, such as textile colouring. The research showed that the usage of UV/H₂O₂, with 0,05% dosage of H₂O₂, gave the maximum colouring removal of 99,2%. The combination of UV/TiO₂, with 1% dosage of TiO₂, gave the maximum colouring removal of 27,8%. As well as these, the combination of UV/H₂O₂/TiO₂ with ratio of H₂O₂:TiO₂ = 1:0, gave the maximum removal of 99,2%.

Keywords : photochemistry, hydroxyl radical, textile wastewater, reactive color

I. PENDAHULUAN

Salah satu alternatif pengolahan limbah pewarna tekstil adalah dengan proses fotokimia. Proses fotokimia dapat menguraikan senyawa organik dalam hal ini adalah pewarna tekstil. Dalam penelitian ini menggunakan fotokimia dengan sinar UV (Ultraviolet), H₂O₂ (Hydrogen Peroksida) serta TiO₂ (Titanium Dioksida).

Hydrogen peroksida pertama kali diproduksi secara komersial pada tahun 1880 dengan membakar garam Barium menjadi Barium Peroksida dan dilarutkan dalam air menghasilkan H₂O₂. Dalam perkembangannya H₂O₂ diproduksi dalam skala lebih besar dengan metoda auto oksidasi (*auto oxidation-AO*) dengan menggunakan hidrogen sebagai bahan baku. Proses AO ini terdiri dari beberapa fase proses antara lain: produksi mentah (*crude production*), proses pemisahan, proses pemurnian, proses stabilisasi.

Pada penyinaran permukaan semikonduktor TiO₂ oleh cahaya dengan energi yang lebih besar daripada *band gap* semikonduktor, akan menghasilkan pasangan *elektron hole*. Hole ini bersifat sebagai pembawa muatan positif, dimana elektron dan hole bersama-sama akan menentukan dan menunjukkan kondisi listrik suatu bahan.

Proses Oksidasi Lanjut (AOP) merupakan sistem dengan cara membangkitkan potensial oksidasi kimia yang besar seperti hidroksil radikal (*hydroxyl radical*). Teknologi ini penting dan dipakai secara luas untuk mempercepat proses oksidasi dalam menghilangkan kontaminan. Pemecahan senyawa organik oleh hidroksil radikal terjadi dengan memutuskan ikatan rantai karbon yang merupakan tulang punggung senyawa organik, dimana senyawa organik diketahui terdiri dari gabungan karbon (C), hydrogen (H), oksigen (O), dan kadang-kadang nitrogen (N) ataupun halogen.

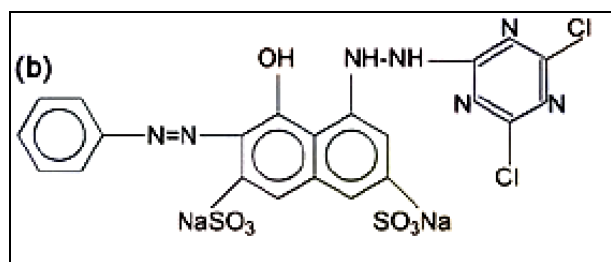
Mekanisme reaksi radikal bebas paling tepat dibayangkan sebagai suatu deret reaksi-reaksi bertahap. Terdapat tiga tahapan yaitu tahap pemulaan (*Initiation*), tahap perambatan (*Propagation*) dan tahap pengakhiran (*Termination*)

Berdasarkan klasifikasi pemakaian zat warna tekstil digolongkan menjadi beberapa jenis (Suhari, 2000), meliputi: zat warna reaktif (*reactive dyes*), zat warna basa (*basic dyes*), zat warna asam (*acid dyes*), zat warna direk (*direct dyes*), zat warna dispersi (*disperse dyes*), zat warna vat (*vat dyes*), zat warna azo (*azo dyes*), zat warna modant (*modant dyes*). Dari jenis pewarna tekstil tersebut, jenis warna reaktif paling banyak dan umum dipakai sebagai pewarnaan benang selulosa sehingga banyak dipakai untuk kalangan industri tekstil. Jumlah warna reaktif yang diproduksi sangat beragam dari yang sederhana sampai dengan yang berteknologi tinggi.

Tujuan dari penelitian ini adalah mengetahui pengaruh dosis oksidan H_2O_2 , katalis TiO_2 , kombinasi H_2O_2 dan TiO_2 , jarak lampu UV pada permukaan air limbah, ketinggian air limbah terhadap penurunan warna dengan fotokimia pada limbah tekstil sintetis.

2. METODOLOGI

Bahan-bahan yang dibutuhkan yaitu: bahan oksidator hidrogen peroksida (H_2O_2) dengan konsentrasi 50%, bahan katalis TiO_2 serta bahan pewarna *procion red*. Adapun struktur kimia *procion red* seperti terlihat pada Gambar 1 berikut ini.



Gambar 1. Struktur Kimia *Procion Red*

Penelitian pendahuluan dilakukan untuk mengetahui panjang gelombang optimum pewarna tekstil *procion red*, mencari dosis optimum H_2O_2 , dosis optimum TiO_2 serta kecepatan pengadukan yang paling baik agar terjadi pencampuran yang merata antara H_2O_2 , TiO_2 , pewarna tekstil serta aquades. Reaktor dioperasikan dengan lampu UV 15 Watt, kotak kaca, kotak kayu, stirer magnetik, magnet.

3. ANALISA DAN PEMBAHASAN

Lampu UV yang digunakan memancarkan sinar dengan panjang gelombang dominan 100 – 280 nm, maka energi foton yang dihasilkan oleh lampu UV tersebut dapat dihitung dengan pendekatan matematis berdasarkan Persamaan Planck di bawah ini :

$$Q = h \cdot c / \lambda \quad (1)$$

Dimana :

h = Konstanta Planck ($6,623 \times 10^{-34}$ Joule.detik)

c = Kecepatan sinar ($2,998 \times 10^8$ m/detik)

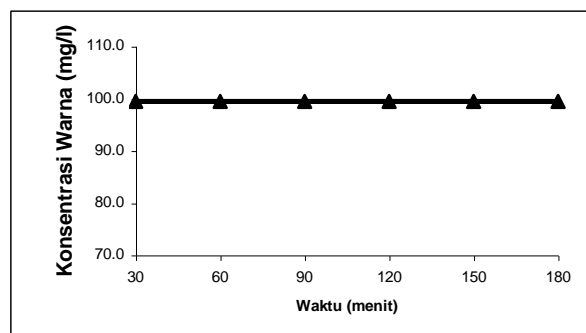
λ = Panjang gelombang radiasi (meter)

Sehingga didapatkan energi foton yang dihasilkan oleh lampu UV dengan panjang gelombang 100 – 280 nm sebagai berikut :

$$Q_{100nm} = (6,623 \times 10^{-34} \times 2,998 \times 10^8) / (100 \times 10^{-6}) \\ = 1,985 \times 10^{-21} \text{ joule}$$

$$Q_{280nm} = (6,623 \times 10^{-34} \times 2,998 \times 10^8) / (280 \times 10^{-6}) \\ = 7,091 \times 10^{-22} \text{ joule}$$

Dari hasil tersebut dapat disimpulkan bahwa energi foton berbanding terbalik dengan panjang gelombang sinar seperti terlihat pada Gambar 2 berikut.

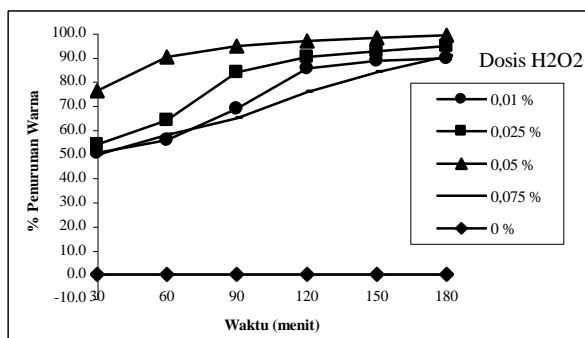


Gambar 2. Penurunan Warna Dengan Menggunakan UV

Dari Gambar 2 dapat dilihat bahwa paparan sinar UV pada air limbah sintetis tidak mempengaruhi perubahan warna. Hal ini dikarenakan daya oksidasi yang rendah oleh sinar UV. Dapat disimpulkan bahwa proses oksidasi dengan hanya menggunakan sinar UV kurang efektif dalam penguraian warna.

Untuk mengetahui seberapa besar penurunan pewarna tekstil oleh H_2O_2 dan sinar UV serta untuk mencari dosis optimum H_2O_2 , maka dilakukan percobaan dengan variasi dosis H_2O_2 . Dosis yang di-

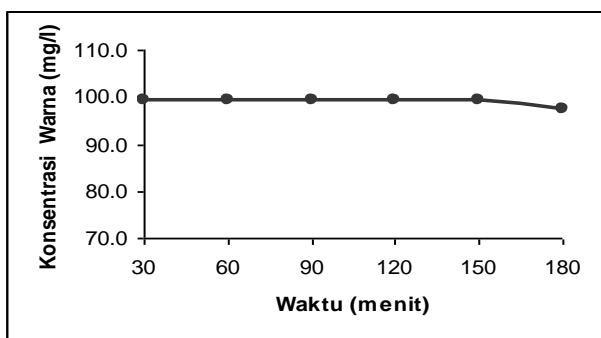
cobakan yaitu sebesar 0,01%; 0,025%; 0,05% dan 0,075% yang hasilnya dapat dilihat pada Gambar 3 berikut ini.



Gambar 3. Grafik Dosis Optimum H₂O₂ Pada Penurunan Warna

Dari Gambar 3, dapat dilihat bahwa semakin besar dosis H₂O₂ yang dibubuhkan, maka pembentukan hidroksil radikal dengan bantuan sinar UV didalam limbah warna semakin banyak. Sehingga proses penurunan warna akan semakin cepat. Dosis optimum H₂O₂ adalah 0,05 % dengan prosentase penurunan warna sebesar 99,4 % dalam selang waktu 3 jam.

Untuk mengetahui pengaruh H₂O₂ tanpa pemaparan sinar UV, maka dilakukan percobaan dengan dosis optimum H₂O₂ yaitu 0,05% pada limbah pewarna tekstil yang dapat dilihat pada Gambar 4 di bawah ini.

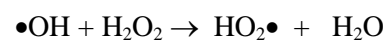


Gambar 4. Grafik Pengaruh H₂O₂ Pada Penurunan Warna

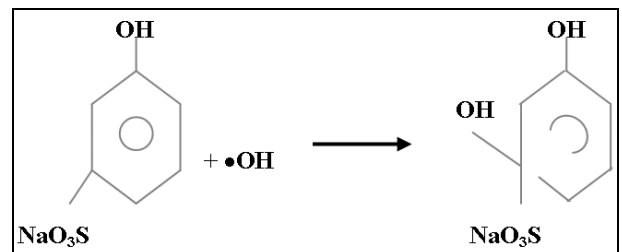
Dari Gambar 4 dapat dilihat bahwa pengaruh H₂O₂ pada penurunan warna sangat kecil tanpa adanya sinar UV. Hal ini menunjukkan bahwa kemampuan oksidasi H₂O₂ dalam menguraikan pewarna tekstil (*procion red*) berlangsung lambat dan lemah. H₂O₂ dapat menguraikan senyawa organik dengan baik dengan bantuan sinar UV. Pembentukan hidroksil radikal oleh H₂O₂ dengan bantuan sinar UV akan

membentuk dua hidroksil radikal. Hidroksil radikal tersebut akan mengawali sederetan aksi pembentukan radikal bebas yang baru, tahap ini disebut tahap *propagation* (perambatan).

Penambahan H₂O₂ melebihi dosis optimum dapat menurunkan prosentase penurunan warna. Hal ini dikarenakan oleh adanya OH radikal berlebih yang dapat bereaksi dengan H₂O₂ dan membentuk HO₂• yang lebih lemah dibanding hidroksil radikal dalam menguraikan senyawa organik. Hal ini didasarkan pada penelitian yang dilakukan oleh Yue dan Legrini (1992) dalam Ince (1999), dimana •OH radikal yang terbentuk akan bereaksi dengan H₂O₂ seperti pada Persamaan 2.



Pemecahan senyawa organik oleh hidroksil bebas terjadi dengan memutuskan ikatan rantai karbon yang merupakan tulang punggung senyawa organik menjadi senyawa dengan gugus yang lebih sederhana. Jika proses degradasi berlangsung sempurna pada limbah warna, maka senyawa kompleks warna dapat terurai menjadi senyawa yang paling sederhana yaitu CO₂, H₂O serta garam-garam atau logam yang turut membentuk senyawa kompleks warna. Adapun mekanisme pemutusan ikatan kimia rantai karbon dapat dilihat pada Gambar 5 di bawah ini.

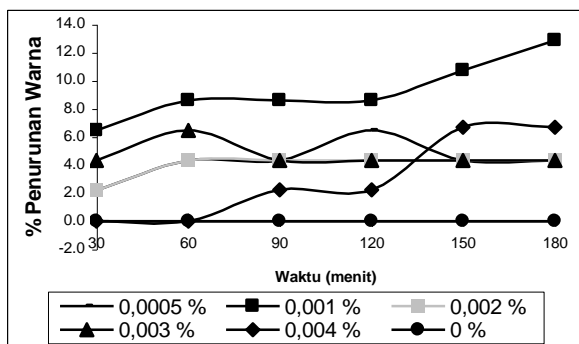


Gambar 5. Mekanisme Pemutusan Rantai Karbon (Sumber : Wahyudi, 2002)

Dari pembahasan diatas dapat disimpulkan bahwa prosentase penurunan warna dengan proses fotokimia kombinasi UV/H₂O₂ dipengaruhi oleh keberadaan H₂O₂ dan sinar ultra violet yang dipaparkan. Kedua komponen ini tidak memberikan hasil penurunan warna yang signifikan jika dilakukan terpisah.

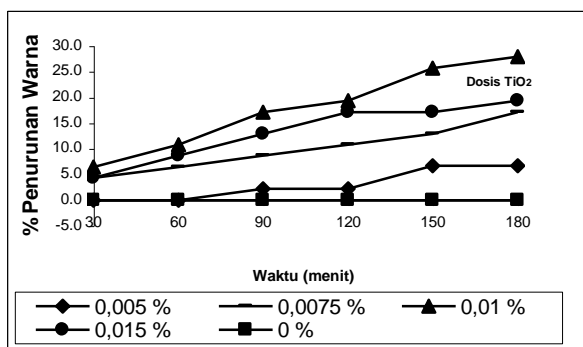
Untuk mengetahui dosis TiO₂ yang tepat (optimum) dalam penurunan warna dengan TiO₂ dan sinar ultra violet, maka dilakukan percobaan awal dengan menggunakan range dosis TiO₂ sebesar

0,05%, 0,1%, 0,2%, 0,3% dan 0,4% yang dapat dilihat pada Gambar 6 berikut ini.



Gambar 6. Grafik Percobaan Pendahuluan Mencari Dosis TiO₂ Optimum

Untuk mengetahui dosis optimum TiO₂ ditambahkan variasi dosis TiO₂ sebesar 0,5%; 0,75%; 1% dan 1,5%. Grafik percobaan pendahuluan mencari dosis TiO₂ optimum dapat dilihat pada Gambar 7 di bawah ini.

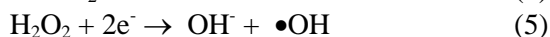
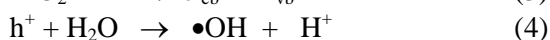
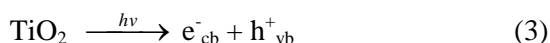


Gambar 7. Grafik Dosis Optimum TiO₂

Dari Gambar 7 dapat dilihat bahwa dosis optimum TiO₂ dalam penurunan warna yaitu sebesar 1% dengan prosentase penurunan sebesar 27,8% dengan selang waktu 3 jam. Hal ini dikarenakan semakin banyak TiO₂ yang ditambahkan maka semakin keruh limbah warna saat proses terjadi, sehingga TiO₂ yang dapat terpapar oleh sinar ultra violet hanya yang berada di permukaan air limbah saja. Semakin sedikit jumlah TiO₂ yang terpapar maka pendegradasian akan semakin berjalan lambat. Selain itu semakin banyak waktu penyinaran maka pembentukan pasangan elektron hole yang membantu pembentukan OH radikal akan semakin banyak sehingga semakin tinggi pula prosentase penurunan warna. Dipermukaan hole bereaksi dengan lingkaran fisik H₂O atau lingkaran kimia OH⁻ membentuk OH radikal (•OH). OH radikal tersebut sangat reaktif untuk mendegradasi senyawa orga-

nik dan mengubahnya menjadi CO₂ dan H₂O (Al-Ekabi, 1993).

Dengan membandingkan prosentase penurunan warna dengan menggunakan UV/TiO₂ dan UV/H₂O₂, dapat disimpulkan bahwa prosentase penurunan warna dengan menggunakan UV/TiO₂ lebih kecil dibanding dengan prosentase penurunan warna dengan menggunakan UV/H₂O₂. Hal ini dikarenakan proses pembentukan hidroksil radikal dengan menggunakan UV/H₂O₂ lebih cepat dibandingkan dengan menggunakan UV/TiO₂ sehingga proses pendegradasian pewarna tekstil akan lebih cepat. Dari Gambar 4 dan Gambar 7 dapat dilihat bahwa pengaruh H₂O₂ pada penurunan warna sangat kecil tanpa adanya sinar UV. Hal ini menunjukkan bahwa kemampuan oksidasi H₂O₂ dalam menguraikan pewarna tekstil (procion red) berlangsung lambat dan lemah. Pembentukan hidroksil radikal oleh H₂O₂ dengan bantuan sinar UV akan membentuk dua hidroksil radikal. Hidroksil radikal tersebut akan mengawali sederetan aksi pembentukan radikal bebas yang baru, tahap ini disebut tahap propagation (perambatan). Dimana pada tahap ini pula radikal-radikal bebas tersebut yang akan memecahkan senyawa organik menjadi unsur yang lebih sederhana. Penambahan H₂O₂ melebihi dosis optimum dapat menurunkan prosentase penurunan warna. Hal ini dikarenakan oleh adanya OH radikal berlebih yang dapat bereaksi dengan H₂O₂ dan membentuk dengan menggunakan H₂O₂/UV saja. Hal ini dikarenakan oleh adanya elektron yang dihasilkan oleh TiO₂ yang dapat bereaksi dengan H₂O₂ sehingga jumlah H₂O₂ akan berkurang. Hal ini dapat dilihat pada Persamaan 3 sampai Persamaan 6 berikut ini.



Dari persamaan tersebut dapat dilihat bahwa pembentukan hidroksil radikal dengan penggunaan TiO₂/UV berlangsung dalam 2 tahap sedangkan dengan penggunaan H₂O₂/UV berlangsung dalam 1 tahap. Sehingga kehadiran TiO₂ pada penggunaan H₂O₂/UV dapat menghambat laju pembentukan hidroksil radikal bila digabungkan dengan H₂O₂. Dapat disimpulkan bahwa TiO₂ tidak efektif bila dikombinasikan dengan H₂O₂ dalam proses penurunan warna tekstil reaktif. Dengan demikian untuk percobaan selanjutnya dilakukan variasi ke-

tinggian air, jarak lampu serta konsentrasi pewarna tekstil dengan menggunakan H₂O₂/UV.

Besarnya flux densitas dari lampu UV dapat diukur dengan radiometer yang mampu mendeteksi besarnya intensitas sinar yang keluar dari lampu. Pengukuran tersebut dapat dihitung dengan menggunakan pendekatan persamaan matematis untuk sumber cahaya isotropic, seperti pada Persamaan 7 berikut ini.

$$H_e = \frac{I_e}{R^2} \tag{7}$$

Dimana :

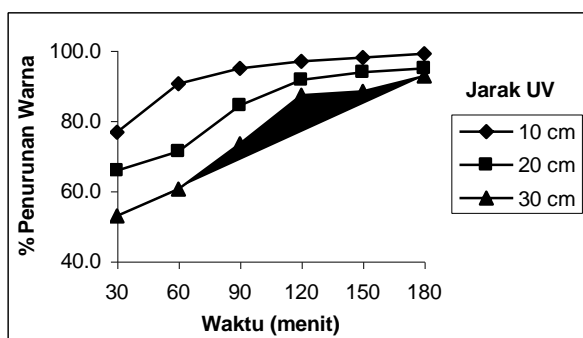
He = radiometri flux density (w/cm²)

R = jarak dari sumber radiasi (cm)

Ie = intensitas radiasi (watt/steradian,w/sr)

Dari persamaan tersebut dapat diketahui bahwa besarnya radius (jarak) antara sinar dan air limbah mempengaruhi besarnya intensitas dari lampu UV tersebut. Pada penelitian ini digunakan daya lampu sebesar 15 watt dengan jarak yang berbeda-beda (10 cm, 20 cm, 30 cm) sehingga flux densitas yang dipancarkan lampu UV minimum dalam unit radiasi pada jarak 10 cm, 20 cm, 30 cm berturut-turut adalah 0,012 watt/cm², 0,003 watt/cm², 0,00125 watt/cm². Dari perhitungan tersebut dapat diketahui bahwa semakin besar jarak sumber sinar ultra violet maka akan semakin kecil flux density yang akan diterima oleh air limbah tersebut.

Pengaruh jarak sinar UV terhadap penurunan warna dapat dilihat pada Gambar 8 berikut.

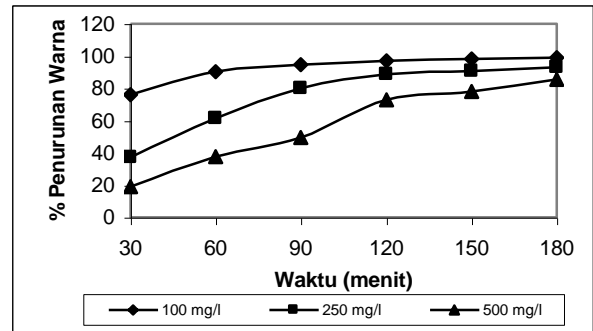


Gambar 8. Pengaruh Jarak UV Terhadap Penurunan Warna

Dari Gambar 8 dapat dilihat bahwa semakin dekat sumber sinar UV maka akan semakin besar pula prosentase penurunan warna. Semakin dekat dengan sumber ultra violet maka proses pembentukan

hidroksil radikal akan semakin besar demikian pula sebaliknya.

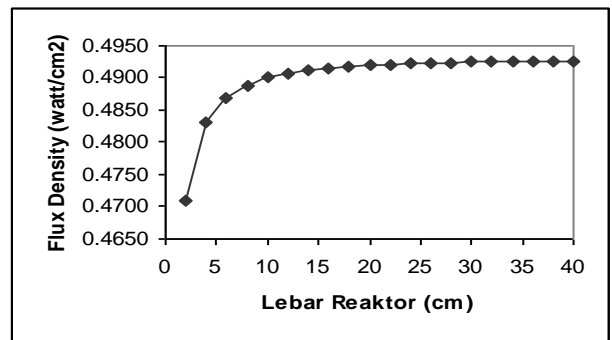
Untuk mengetahui pengaruh konsentrasi warna dalam penurunan warna ini maka dilakukan percobaan dengan menggunakan range konsentrasi warna sebesar 100 mg/l, 250 mg/l dan 500 mg/l seperti terlihat pada Gambar 9 berikut.



Gambar 9. Pengaruh Konsentrasi Warna Terhadap Penurunan Warna

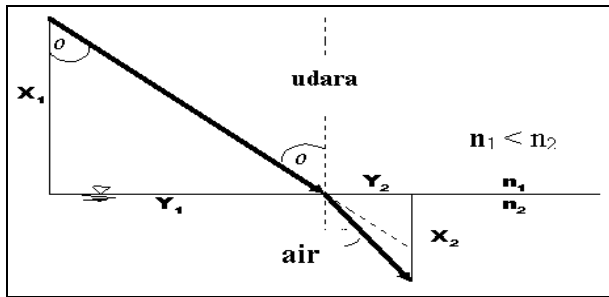
Dari Gambar 9 tersebut maka dapat dilihat bahwa semakin dekat sumber sinar UV maka akan semakin besar pula prosentase penurunan warna. Semakin dekat dengan sumber ultra vi. = nilai-nilai pada fungsi genap

Adapun Gambar 10 merupakan grafik perhitungan flux density total yang diterima pada lebar reaktor.



Gambar 10. Flux Density Total Yang Diterima Pada Lebar Reaktor Tertentu

Saat sinar melewati medium yang berbeda, maka sinar akan dibiaskan yang disebut dengan pembiasan (refraction). Pembiasan suatu sinar dipengaruhi oleh sudut sinar datang (i) dan indeks bias kedua medium. Sinar datang yang melalui medium dengan indeks bias yang kecil ke medium dengan indeks bias yang besar, akan dibiaskan mendekati garis normal. Adapun pembiasan pada udara (n =1) dan air (n=1,333) diperlihatkan pada Gambar 11.



Gambar 11. Pembiasan Pada Medium Udara Dan Air
(Sumber : Ryer, 1998)

Besarnya sudut bias dapat ditentukan dengan Persamaan 8 berikut :

$$n_1 \sin i = n_2 \sin r \quad (8)$$

Dimana :

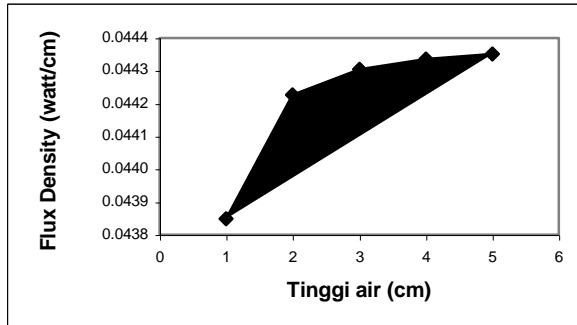
n_1 = indeks bias medium pertama

n_2 = indeks bias medium kedua

i = sudut sinar datang

r = sudut bias

Adapun Gambar 12 merupakan grafik *flux density* total yang diterima pada ketinggian air tertentu.



Gambar 12. Grafik *Flux Density* Total Yang Diterima Pada Ketinggian Air Tertentu

Dari perhitungan diatas dapat dilihat bahwa semakin besar ketinggian air maka semakin banyak *flux density* yang akan diterima. Ratio penambahan *flux density* pada kedalaman lebih kecil dibandingkan ratio penambahan *flux density* pada lebar reaktor.

4. KESIMPULAN

Pada dosis H_2O_2 optimum (0,05%) didapatkan prosentase penurunan warna sebesar 99,2% dalam selang waktu 3 jam. Untuk percobaan dengan menggunakan TiO_2 pada dosis TiO_2 optimum

(1%) didapatkan prosentase penurunan warna sebesar 27,8% dengan selang waktu 3 jam. Kombinasi H_2O_2 dan TiO_2 yang paling baik adalah 1:0, didapatkan prosentase penurunan warna sebesar 99,2% dalam selang waktu 3 jam. Penelitian ini juga menyimpulkan bahwa TiO_2 tidak efektif dalam menurunkan warna jika dikombinasikan dengan H_2O_2 . Untuk variabel jarak sinar UV dari permukaan air, didapatkan hasil dengan jarak 10 cm dari permukaan air, didapatkan prosentase penurunan warna sebesar 99,2%, pada jarak 20 cm, didapatkan prosentase penurunan warna sebesar 94,9% dan pada jarak 30 cm, didapatkan prosentase penurunan warna sebesar 92,4%. Pada konsentrasi warna awal limbah 100 mg/l, didapatkan prosentase penurunan warna sebesar 99,2%. Pada konsentrasi warna awal limbah 250 mg/l, didapatkan prosentase penurunan warna sebesar 92,9%. Pada konsentrasi warna awal limbah 500 mg/l, didapatkan prosentase penurunan warna sebesar 85,5%. Untuk variabel ketinggian air prosentase penurunan warna pada ketinggian air 2 cm, 3 cm dan 4 cm sebesar 99,2%, 96,0% dan 94,7%.

DAFTAR PUSTAKA

Al-Ekabi, H. (1993). **TiO₂ Advanced Photo-oxidation Technology : Effect of Electron Acceptor.** Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air. Elsevier Science. Amsterdam.

Ince, H.N. (1999). **Critical Effect of Hydro-gen Peroxide in Photochemical Dye Degradation.** *Water Science & Technology.* Vol. 33 No. 4. Elsevier Science.

Ryer, A. 1998. **Light Measurement Hand-book.** International Light Inc.

Suhari. (2000). **Studi Penggunaan Fenton (Fe³⁺/H₂O₂) untuk Penurunan Warna Air Limbah Tekstil pada Proses Koagulasi Flokulasi.** Tugas Akhir. Jurusan Teknik Lingkungan FTSP ITS., Surabaya.

Wahyudi, T. (2002). **Studi Penghilangan Pewarna Tekstil Reaktif (Reactive Dye) dan COD pada Limbah Industri Pencelupan dengan Proses Oksidasi UV/H₂O₂.** Tugas Akhir. Jurusan Teknik Lingkungan FTSP-ITS. Surabaya.