

KOMBINASI FENTON DAN FOTOKATALIS SEBAGAI ALTERNATIF PENGOLAHAN LIMBAH BATIK

Aditya Rahmat Fauzi dan Tuhu Agung R.

Program Studi Teknik Lingkungan, Universitas Pembangunan Nasional "Veteran" Jawa Timur,
E-mail: adityarahmatfauzi@gmail.com

ABSTRAK

Proses produksi batik banyak menggunakan bahan kimia dan air. Limbah air yang berwarna tersebut akan menyebabkan masalah terhadap lingkungan jika dibuang langsung ke sungai apabila tanpa adanya pengolahan. Sehingga lingkungan perairan akan tercemar dan menyebabkan bahaya toksik bagi lingkungan. Alternatif pengolahan limbah batik adalah menggunakan proses oksidasi tingkat lanjut. Salah satu metode oksidasi tingkat lanjut adalah proses fenton dan fotokatalis. Diharapkan dengan adanya proses kombinasi dapat menghasilkan OH radikal yang banyak dan meningkatkan efisiensi pengolahan. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui efisiensi pengolahan limbah batik dengan metode kombinasi fenton dan fotokatalis berdasarkan pengaruh perbandingan rasio molar serta waktu pengolahan. Penelitian ini juga membuktikan kombinasi proses oksidasi tingkat lanjut dapat meningkatkan efisiensi pengolahan. Proses kombinasi dilakukan dengan 7 liter air limbah, variasi waktu 5,30,60,90 dan 120 menit. Menggunakan perbandingan rasio molar $H_2O_2:FeSO_4$ sebesar (10:0,1),(10:0,15),(10:0,2),(0:0,25),(10:0,3), kadar TiO_2 2,5 gram dan lampu UV 30 watt. Dari hasil penelitian ini didapat efisiensi pengolahan COD, TSS, Warna pada limbah batik yang dihasilkan menggunakan kombinasi proses fenton - fotokatalis TiO_2 masing-masing sebesar 83,3%, 92,5%, 84,6% pada perbandingan rasio molar $H_2O_2:FeSO_4$ 10:0,25 dengan waktu kontak 120 menit dan dalam kondisi pH 5.

Kata kunci : Fenton, Fotokatalis, Limbah batik, Kombinasi fenton fotokatalis,

ABSTRACT

Process production of batik uses a lot of a chemicals and water. The colored waste water will cause problems to the environment if it is directly thrown away into the river without any of processing. One of the advanced oxidation methods is the process of fenton and photocatalyst. It is expected that in the presence of a combination process it can produce a lot of OH radicals and improve processing efficiency. This study aims to determine whether batik waste by the combination method of fenton and photocatalyst in accordance with togetherness molar ratio and processing time. The study also proves that a combination of advanced oxidation processes can improve processing efficiency. Combination process with 7 liters of waste, variation of time 5, 30, 60, 90 and 120 minutes. Using a comparison molar ratio $H_2O_2: FeSO_4$ of (10:0,1),(10:0,15), (10:0,2),(0:0,25),(10:0,3). 2.5 gram TiO_2 and 30 watt UV lamp. The results of this research showed that COD, TSS, and Color Efficiency from batik wastewater produced by combination of Fenton – Photocatalyst TiO_2 process were 83.3%, 92.5%, 84.6% in the ratio of molar ratio $H_2O_2: FeSO_4$ 10 : 0.25 with contact time of 120 min and in pH condition 5.

Keywords: combination of fenton and photocatalyst, batikwastewater, fenton, photocatalyst

PENDAHULUAN

Proses produksi dalam industri batik banyak menggunakan bahan-bahan kimia dan air. Bahan kimia ini biasanya digunakan pada proses pewarnaan atau pencelupan. Pada umumnya polutan yang terkandung dalam limbah industri batik dapat berupa logam berat, padatan tersuspensi, atau zat organik. Limbah air yang berwarna tersebut menyebabkan masalah terhadap lingkungan terutama lingkungan perairan dan akan menyebabkan pencemaran yang bersifat toksik bagi lingkungan. Oleh karena itu, perlu adanya pengolahan untuk mereduksi kandungan warna, COD, TSS dan senyawa organik terlarut lain yang terkandung didalam limbah batik. Sehingga limbah tersebut mencemari lingkungan dan sesuai dengan baku mutu yang telah ditetapkan ketika dibuang ke sungai / badan air.

Pengolahan limbah batik selama ini secara biologi menggunakan sistem anaerob dan aerob yang lama dan tidak efektif dalam menghilangkan warna karena tahan terhadap terhadap degradasi biologi. Salah satu pengolahan limbah batik yang dapat digunakan adalah dengan metode teknologi oksidasi kimia lanjut. Teknologi oksidasi kimia lanjut (*Advanced Oxidation Process – AOPs*), berbasis pada proses oksidasi terhadap kontaminan oleh oksidator kuat seperti *Hydroxyl Radical* yang merupakan sebuah radikal bebas yang memiliki energi potensial yang sangat tinggi (2,8 V), sehingga mudah bereaksi untuk mengoksidasi polutan menjadi CO₂ dan H₂O (Darmadi, 2014). Salah satu metode teknologi AOPs yang mampu menghasilkan oksidator *hydroxyl radical* yaitu metode Fenton dan Fotokatalis.

Metode fenton adalah pemakaian hidrogen peroksida (H₂O₂) sebagai pengoksidasi dan ditambahkan FeSO₄ atau FeCl₃ sebagai katalis, untuk memproduksi *hydroxyl radical* (OH). Reaksi fenton dapat meningkat berkali lipat apabila diradiasikan dengan UV/*visible light* dan penggunaan semikonduktor seperti TiO₂. Proses fenton dan fotokatalis sama-sama menghasilkan OH radikal, sehingga OH radikal dapat mendegradasi zat warna tekstil dan polutan organik. Proses fenton Proses kombinasi memiliki kelebihan yakni waktu pengolahan yang relatif singkat, mudah pengoperasiannya dan bahan baku yang mudah didapatkan.

Penelitian Faisal (2011) menggunakan zat pewarna buatan / *artificial methylyn blue* dengan percobaan penambahan proses fenton dalam proses fotokatalis, didapatkan persen penyisihan warna sebesar 92,5% dan menggunakan katalis homogen pada proses fotokatalisnya. Penelitian ini merujuk ke penelitian yang telah dilakukan oleh Faisal (2011), sehingga pada penelitian ini menggunakan proses kombinasi fenton-fotokatalis pada limbah batik yang berasal dari proses pewarnaan dengan menggunakan katalis TiO₂ media penyangga kasa sebagai katalis heterogen. Perbandingan rasio molar H₂O₂ dibuat tetap dengan tujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan FeSO₄ terhadap persen penyisihan, sehingga menghasilkan efisiensi pengolahan yang maksimal.

Karakteristik Limbah Batik

Limbah cair industri batik memiliki karakteristik yaitu warna, BOD, COD, padatan terlarut dan tersuspensi tinggi dan kandungan logam berat krom (Cr), timbal (Pb), nikel (Ni), tembaga (Cu), dan mangan (Mn). Pewarnaan batik banyak menggunakan zat warna sintetik dimana zat warna sintetik ini memiliki struktur molekul benzena dan sangat stabil, sehingga keberadaannya dalam lingkungan perairan tidak mudah diuraikan secara biologis (Purwaningsih, 2008).

Naphtol mengandung Zat warna merupakan senyawa aromatik kompleks yang pada umumnya adalah Zn dan biasanya mengandung logam-logam berat seperti Cr atau Cu. Indigosol dan naphtol mengandung Cu dan Zn (Widyati, 2011). Komponen penyusun garam diazonium terdiri dari senyawa ionik seperti : Zn-Cl₂ atau Cl-N, tergantung jenis garam yang digunakan.

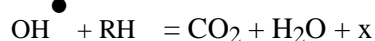
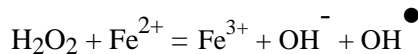
Senyawa penyusun garam-garaman tersebut dapat terurai menjadi ion bermuatan negatif (Cl) atau positif (Zn⁺). Komponen penyebab tingginya angka TDS dan TSS berasal dari senyawa garam diazonium yang terlarut dengan air, akan terurai menjadi partikel-partikel dengan ukuran yang bervariasi. Partikel yang berukuran lebih besar dan melayang-layang dalam medium air akan terukur sebagai TSS, sedangkan partikel dengan ukuran lebih halus akan terlarut dengan air dan terukur sebagai TDS (Widyati, 2011).

Pada proses pengolahan kain dan pewarnaan, memberikan kontribusi meningkatnya COD dan warna air limbah. Sedangkan pada kegiatan pelorotan, limbah cair yang dihasilkan memberikan kontribusi meningkatnya pH dalam air limbah batik (Hertiyani, 2016).

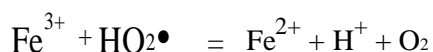
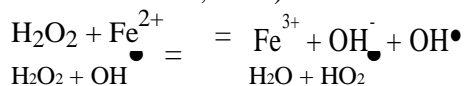
Metode Fenton

Metode Fenton adalah salah satu dari teknologi oksidasi kimia lanjut (*Advanced Oxidation Process – AOPs*). Reaksi Fenton ini ditemukan oleh H.J.H. Fenton pada tahun 1894 dalam penelitiannya yang menyatakan bahwa H_2O_2 dapat diaktivasi oleh $[\text{Fe}^{2+}]$ untuk mengoksidasi asam tartaric. Proses Fenton terjadi dari reaksi antara hidrogen peroksida dengan ion besi menghasilkan *hydroxyl radical* yang dapat mengoksidasi senyawa organik maupun anorganik (Dincer, 2008). Reagen Fenton merupakan larutan yang berisi campuran hidrogen peroksida (H_2O_2) dan katalis garam besi [II] pada pH asam, digunakan dalam proses Fenton sebagai sumber radikal hidroksil (OH^\bullet).

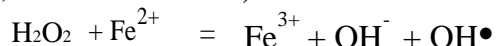
Proses Fenton didasarkan pada perpindahan elektron H_2O_2 dan aktivitas Fe^{2+} sebagai katalis homogen. Proses oksidasinya didasarkan pada campuran hidrogen peroksida (H_2O_2) dan garam besi ($\text{Fe}[\text{II}]$) untuk menghasilkan radikal hidroksil (OH^\bullet) pada pH asam, dan radikal hidroksil ini bereaksi dengan cepat dalam lingkungan air., dimana dari reaksi tersebut menghasilkan hidroksi (OH) radikal seperti pada persamaan berikut (Zhao *et al.*, 2017) :



Pada kondisi normal, jika proses Fenton dalam mengoksidasi bahan organik(RH) berlangsung secara sempurna, maka molekul organik akan terurai menjadi karbondioksida (CO_2) dan air (Zhao *et al.*, 2017). Namun proses reaksi Fenton sangat kompleks, beberapa reaksi yang terjadi adalah pembentukan radikal hidroperoksil (HO_2^\bullet) yang relatif kurang sensitif dalam menyerang bahan organik dibanding radikal hidroksil (Vatanoir *et al.*, 2009 dalam Sholeh, 2014) :



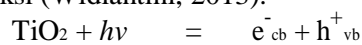
Proses fenton terdapat regenerasi ion Fe^{2+} ke ion Fe^{3+} atau sebaliknya. Fe^{2+} maupun Fe^{3+} merupakan ion besi yang dapat bertindak sebagai katalis oleh dekomposisi H_2O_2 untuk pembentukan radikal hidroksil (Vatanoir *et al.*, dalam Sholeh 2014)



Metode Fotokatalis

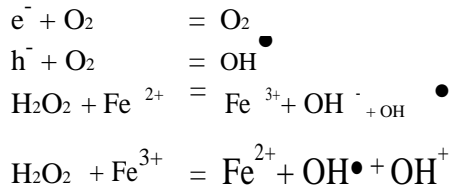
Fotokatalis dengan Titanium dioksida didefinisikan sebagai proses reaksi kimia yang didasarkan pada pembentukan pasangan *electron-hole* (e^-/h^+). pada permukaan TiO_2 dapat dijelaskan sebagai berikut. Jika suatu semikonduktor dikenai cahaya ($h\nu$) dengan energi yang sesuai, maka elektron (e^-) pada pita valensi (vb) akan pindah ke pita konduksi (cb), dan meninggalkan lubang positif (h^+) pada pita valensi, proses ini disebut eksitasi. Sebagian besar (e^-/h^+) ini akan berkombinasi kembali, baik di permukaan ataupun di dalam bulk partikel, proses ini disebut de-eksitasi. Sedangkan sebagian lain dari (e^-/h^+) dapat bertahan sampai pada permukaan semikonduktor, dimana pada akhirnya (h^+) dapat menginisiasi reaksi oksidasi dan dilain pihak (e^-) akan menginisiasi reaksi reduksi zat kimia yang ada di sekitar permukaan semikonduktor (Suheryanto, 2012).

Keberadaan oksigen terlarut dan donor elektron, radikal-radikal terbentuk oleh reaksi antara (e^-/h^+) dan kelompok aktif permukaan TiO_2 , OH^- atau H_2O . Elektron tereksitasi dapat menyebabkan reaksi reduksi, tetapi dalam banyak kasus, adanya oksigen menyebabkan pembentukan anion superoksida radikal atau O_2^- dan hidroperoksida radikal atau HO_2^\bullet , yang merupakan agen pengoksidasi yang sangat efisien (Abdel, 2017). Lubang positif mengoksidasi substrat organik teradsorpsi atau bereaksi dengan air menyebabkan pembentukan hidroksil radikal atau OH^\bullet . Hidroksil radikal sangat reaktif, dan cepat bereaksi dan non-selektif terhadap senyawa organik, menghasilkan total mineralisasi substrat organik pada langkah terakhir dari reaksi (Widiantini, 2013).



Metode Kombinasi Fenton dan Fotokatalis

Proses fenton dan fotokatalis TiO₂ sama-sama menghasilkan OH radikal, dari kombinasi keduanya OH radikal dapat dihasilkan dari reaksi fenton, fotokatalis TiO₂. Sehingga pada penelitian ini digunakan metode kombinasi proses fotofenton dan fotokatalis dengan harapan OH radikal yang diproduksi semakin banyak dan dapat menurunkan kadar warna, COD, dan TSS dalam limbah batik dengan efisiensi yang optimum dan waktu yang singkat. Berikut ini siklus kombinasi untuk proses kombinasi fotofenton dan fotokatalis, (Abdel-Mottaleb, 2017) :



METODOLOGI PENELITIAN

Bahan Penelitian :

- Air limbah batik berasal dari Batik Tulis Namiroh Jetis, Sidoarjo
- H₂O₂ 30%
- FeSO₄·7H₂O
- H₂SO₄
- TiO₂

Alat Penelitian :

- Reaktor fotokatalis berbahan kaca ukuran 0,50 m x 0,15 m x 0,2 m
- Lampu UV C 2x 15 watt (30 watt)
- Aluminium Foil
- Kasa almunium dan kotak kayu
- Pompa Submersible Resun P-1100
- pH Meter untuk mengukur pH sampel pada awal dan akhir proses.
- Timbangan analitik digunakan untuk menimbang TiO₂ dan FeSO₄

Variabel Tetap :

- Kadar TiO₂ = 2,5 gram
- Lampu UV C = 30 watt watt
- Jarak pemaparam (cm) = 10 cm
- Kecepatan aliran pompa = 0,1 l/s
- Media Penyangga = Kasa almunium
- pH = 5
- Volume sampel = 7 Liter

Variabel Bebas :

- Waktu (menit) : 10 , 30 , 60 , 90 , 120
- Perbandingan rasio molar H₂O₂:FeSO₄: (10:0,10),(10:0,15),(10:0,20),(10:0,25), (10:0,30)
- Proses oksidasi tingkat lanjut:

Proses fotokatalis, fenton dan kombinasi

Prosedur Kerja :

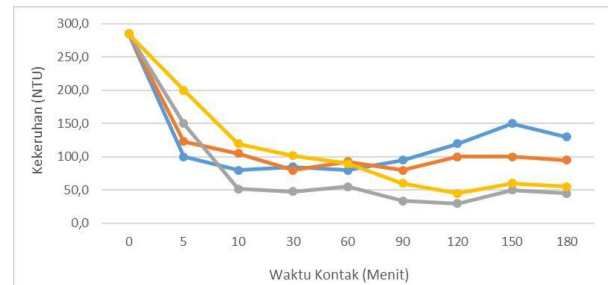
- Pengambilan sampel limbah batik
- Persiapan reaktor yang sudah dibuat dan megecek lampu UV bekerja dengan baik.
- Menyiapkan media penyangga kasa almunium dengan melapisi dengan TiO₂ 2,5 gram TiO₂ dilarutkan kedalam air secukupnya selanjutnya dilakukan pengadukan menggunakan stirer dan larurutan TiO₂ dilapiskan pada kasa dan didiamkan selama 30 menit agar TiO₂ membentuk lapisan film pada kasa.
- Pengasaman air limbah menjadi pH 5
- Proses kombinasi fenton dan fotokatalis
- Pengambilan sampel

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian Pendahuluan :

Penelitian pendahuluan dilakukan untuk menentukan rentang perbandingan rasio molar H₂O₂ dan FeSO₄ yang paling optimum dan efektif untuk digunakan dalam penelitian utama. Penentuan rasio molar H₂O₂ didapat dengan cara mendapatkan molaritas H₂O₂ yang sesuai dengan kondisi kadar COD sampel yang

ada. Sedangkan penentuan rentang perbandingan rasio molar H₂O₂:FeSO₄ didasarkan pada penelitian pendahuluan yang memvariasikan rasio H₂O₂:FeSO₄ sebesar 10:1 sampai 10:0,1. Perbandingan rasio H₂O₂ ditetapkan untuk mengetahui pengaruh penambahan FeSO₄. Berikut ini grafik mengenai hubungan antara penyisihan kekeruhan (NTU) dengan waktu kontak (menit) dan perbandingan rasio molar H₂O₂:FeSO₄ (M) pada proses fenton dengan kadar kekeruhan awal 285 NTU.

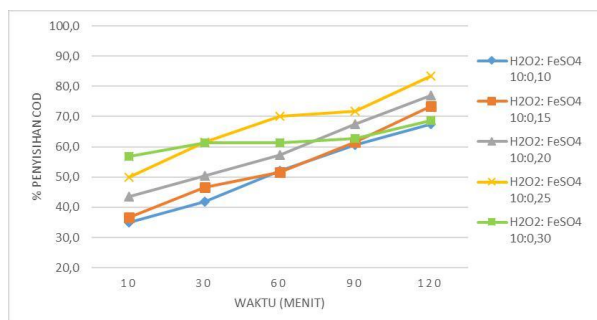


Grafik-1 Grafik hubungan antara penyisihan kekeruhan (NTU) dengan waktu kontak (menit)

Berdasarkan gambar 1, maka dapat disimpulkan bahwa pada perbandingan rasio molar FeSO₄ yang tinggi, yakni pada perbandingan rasio molar H₂O₂:FeSO₄ sebesar 10:1 dan 10:0,5 efisiensi penyisihan kekeruhan kurang baik, dikarenakan tingginya kandungan Fe yang terlarut sehingga akan menghasilkan endapan residu fe yang terlalu banyak dan mempengaruhi efisiensi pengolahan. Hal ini juga terjadi dengan perbandingan FeSO₄ yang terlalu tinggi yakni perbandingan H₂O₂:FeSO₄ 200 ppm : 200 ppm pada penelitian Faisal (2012). Sebaliknya pada perbandingan rasio molar H₂O₂:FeSO₄ sebesar 10:0,3 dan 10:0,1 menghasilkan penyisihan kekeruhan yang lebih baik. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa rentang rasio perbandingan H₂O₂:FeSO₄ yang akan dilakukan penelitian adalah 10:0,10 , 10:0,15 , 10:0,2 , 10:0,25 ,10:0,30.

Penelitian Utama :

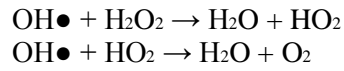
Berdasarkan penelitian, diperoleh hasil penyisihan COD tertinggi pada perbandingan rasio molar 10:0,25 dengan waktu kontak 120 menit yakni sebesar 83,3% dari kadar COD awal. Sedangkan untuk penyisihan COD terendah pada perbandingan rasio molar 10:0,1 dengan waktu kontak 10 menit yaitu 35,0 % dari konsentrasi awal COD. Hal ini ditunjukkan pada grafik-2 yang menggambarkan pengaruh hubungan antara waktu kontak dan perbandingan rasio molar terhadap penyisihan COD pada proses kombinasi Fenton dan fotokatalis sebagai berikut :



Grafik-2 Hubungan antara penyisihan kadar COD (%) dengan waktu kontak (menit) rasio molar H₂O₂ : FeSO₄

Perbandingan rasio molar 10:0,1 dan 10:0,15 atau penambahan rasio molar FeSO₄ sebesar 0,1 dan 0,15, persentase penyisihan yang dihasilkan cukup rendah pada menit awal sampai akhir. Hal ini disebabkan oleh tingginya konsentrasi H₂O₂ didalam sistem. Penambahan H₂O₂ yang berlebihan akan menurunkan persentase degradasi karena

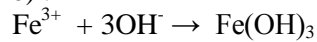
terjadinya fenomena •OH yang bereaksi dengan H₂O₂. Sehingga terbentuknya radikal HO₂• yang kurang reaktif dibandingkan radikal •OH, ditunjukkan pada reaksi berikut (Darmadi, 2014), Proses pembentukan hidroskil tahap kedua sesuai persamaan berikut:



Hidrogen perioksida sendiri jika diiridasi dengan sinar UV maka akan membentuk radikal hidroskil (Sabrani, 2016), jadi walaupun pada ketersediaan FeSO₄ yang rendah pada proses kombinasi, penguraian bahan organik masih tetap berlanjut. Hal ini dibuktikan dengan perbandingan molar 10:0,1 dan 10:0,15 di 10 menit awal persentase penyisihan yang mencapai 35,0% dan 41,9%.



Perbandingan rasio molar 10:0,3 memiliki persentase penyisihan yang kurang baik, dikarenakan terlalu banyak konsentrasi FeSO₄ didalam sistem, Sehingga adanya ion Fe²⁺ yang berlebih akan bereaksi dengan radikal hidroksil (OH), dengan demikian pembentukkan radikal hidroksil (OH) akan berkurang, yang mengakibatkan turunya persen penyisihan. Pembentukan ion Feri dan OH mengikuti reaksi seperti Persamaan Persamaan (Cortez, 2010) :



Reaksi tersebut juga menimbulkan pembentukan endapan Fe(OH)₃ yang terbentuk pada pH basah, sehingga menyebabkan berkurangnya konsentrasi terlarut ion Fe³⁺. Akibatnya, konsentrasi ion Fe²⁺ menurun, karena pembentukan Fe(OH)₃ lebih reaktif

daripada ion Fe³⁺ terhadap H₂O₂ yang akan

menghasilkan OH. Jumlah FeSO₄ yang terlalu banyak juga menghambat pembentukan hole pada proses fotokatalis (Damayanti, 2015).

Persen penyisihan COD tertinggi pada penambahan rasio molar FeSO₄ sebesar 0,25. Hal ini menunjukkan bahwa dengan perbandingan rasio molar 10:0,25 akan bekerja maksimal untuk menghasilkan OH yang dapat bereaksi dan mengoksidasi bahan organik. Untuk menghasilkan pengolahan yang optimum kombinasi antara H₂O₂ dan FeSO₄ di dalam sistem Fenton harus seimbang (Wardiyanti, 2012). Dapat dikatakan kondisi seimbang karena

proses penyisihan berjalan cukup stabil mulai menit awal sampai akhir hal ini diakibatkan oleh perbandingan H₂O₂ dan FeSO₄ cukup seimbang sehingga reaksi terus berjalan mulai awal sampai akhir. Dalam proses kombinasi, baik OH⁻, OH[·], O₂⁻, HO₂ merupakan agen pengoksidasi yang sangat efisien dalam mengoksidasi bahan organik dan menguraikan menjadi CO₂ dan H₂O (Faisal, 2011). Degradasi naphthol juga berjalan dalam beberapa tahap yakni pada tahap pertama senyawa naphthol dirubah ke benzene dan tahap kedua benzene diubah oleh OH menjadi CO₂ dan H₂O.

Berdasarkan hasil penelitian TSS diperoleh hasil penyisihan tertinggi pada perbandingan rasio molar 10:0,3 dengan waktu kontak 120 menit yakni sebesar 94,5% dari kadar TSS awal. Sedangkan untuk penyisihan TSS terendah pada variasi rasio molar 10:0,1 dengan waktu kontak 10 menit yaitu 43,8 % dari konsentrasi awal TSS. Hal ini ditunjukkan pada gambar 4.13 yaitu grafik yang menggambarkan Hubungan antara penyisihan kadar TSS (%) dengan waktu kontak (menit) dan perbandingan rasio molar pada Proses Kombinasi Fenton dan Fotokatalis TiO₂.

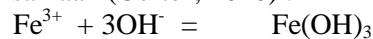


Grafik-3 Hubungan antara penyisihan kadar TSS (%) dengan waktu kontak (menit) rasio molar H₂O₂ : FeSO₄

Grafik-3 menunjukkan bahwa Persentase penyisihan akan semakin meningkat karena semakin lamanya waktu kontak atau waktu pemaparan yang tetap berlanjut pada proses kombinasi, akan menghasilkan OH radikal yang semakin banyak. OH radikal ini yakni didapat dari proses Fenton melalui reaksi H₂O₂ dan FeSO₄ yang menghasilkan OH, begitupula dengan proses fotokatalis yang memperoleh OH dari proses eksitasi elektron yang terjadi antara TiO₂ dan lampu UV (Amin, 2011).

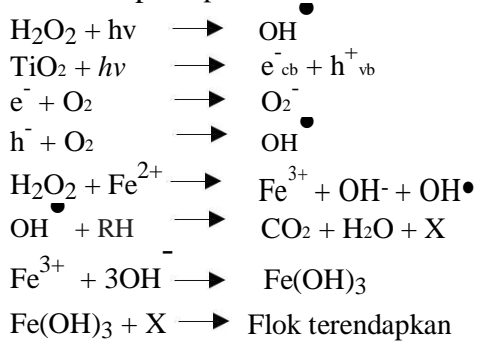
Pada penelitian ini terbukti bahwa seiring bertambahnya waktu pengolahan, nilai pH pada masing-masing rasio molar akan mengalami kenaikan mendekati basa, hal ini disebabkan oleh pada proses kombinasi menghasilkan ion hidrosksida (OH⁻) yang lebih banyak daripada Ion H⁺ sehingga pH limbah semakin meningkat (Basuki, 2010) seiring bertambahnya waktu pengolahan. Penyisihan TSS rata-rata didapatkan pada menit ke-10 sebesar 65,1 %, pada proses ini adalah tahap pertama pembentukan radikal hidroskil. Molekul organik diurai dengan cepat, sehingga pembentukan ion besi Fe(OH)₃ masih kurang reaktif dibandingkan reaksi pembentukan OH mengakibatkan ion besi masih belum terpresipitasi dengan baik, hal ini didukung dengan hasil analisa nilai pH pada menit awal masih menunjukkan rentang antara 5,5-6.

Perbandingan molar 10:0,3 atau penambahan FeSO₄ memiliki persentase penyisihan TSS yang tertinggi dikarenakan tingginya ion fe yang di tambahkan kedalam sistem yang membentuk ion Fe²⁺ dan Fe³⁺, sehingga adanya ion Fe²⁺ yang berlebih akan bereaksi dengan radikal hidroskil. Pembentukan Fe(OH)₃ pada pH yang basa yang akan mempercepat presipitasi ion besi, sehingga senyawa organik yang terpecahkan dan larut di dalam sistem akan terendapkan juga seiring dengan pembentukan ion besi Fe(OH)₃. Pembentukan ion Feri dan OH mengikuti reaksi seperti Persamaan (Cortez, 2010) :

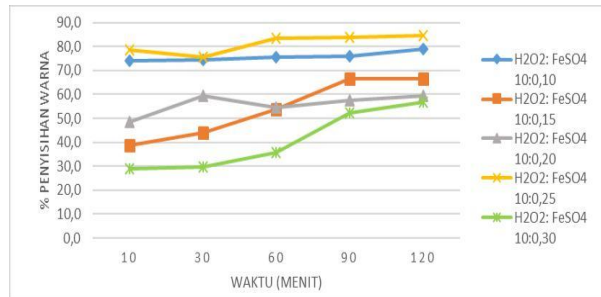


Kondisi sebaliknya yakni pada perbandingan rasio molar 10: 0,1 penyisihan TSS berlangsung secara bertahap dikarenakan kurang ketersediaan ion Fe dalam sistem. Hidrogen perioksida sendiri jika diiridasi dengan sinar UV maka akan membentuk radikal hidroskil (OH) yang terjadi pada persamaan reaksi (4.80). Dalam sistem fotokatalis terdapat pembentukan gugus radikal hidroskil yang lain yakni pembentukan anion superoksida atau O₂⁻ dan hidropersoksida radikal atau HO₂, yang merupakan agen pengoksidasi yang sangat efisien. Jadi, baik OH, OH⁻ maupun O₂⁻ HO₂ merupakan agen pengoksidasi yang sangat efisien dalam mengoksidasi bahan organik. Bahan organik ini sebagian bisa mengendap jika diendapkan, karena ikatan-ikatan senyawa warna sudah terpecah. Sehingga pada perbandingan rasio molar 10:0,25 menghasilkan persentase

penyisihan TSS tertinggi akibat dari pembentukan gugus radikal hidroskil yang lebih banyak dan perbandingan antara H₂O₂ dan FeSO₄ di dalam sistem kombinasi seimbang. beberapa reaksi tersebut ada pada persamaan :



Berdasarkan data tabel di atas diperoleh hasil penyisihan warna tertinggi pada variasi rasio molar 10:0,25 dengan waktu kontak 120 menit yakni sebesar 84,6% dari warna awal. Sedangkan untuk penyisihan warna terendah pada variasi rasio molar 10:0,30 dengan waktu kontak 10 menit yakni sebesar 29,7 % dari konsentrasi awa. Hal ini ditunjukkan pada gambar 4.14 yakni grafik yang menggambarkan pengaruh hubungan antara waktu kontak dan perbandingan rasio molar terhadap penyisihan warna pada proses kombinasi Fenton dan fotokatalis sebagai berikut :

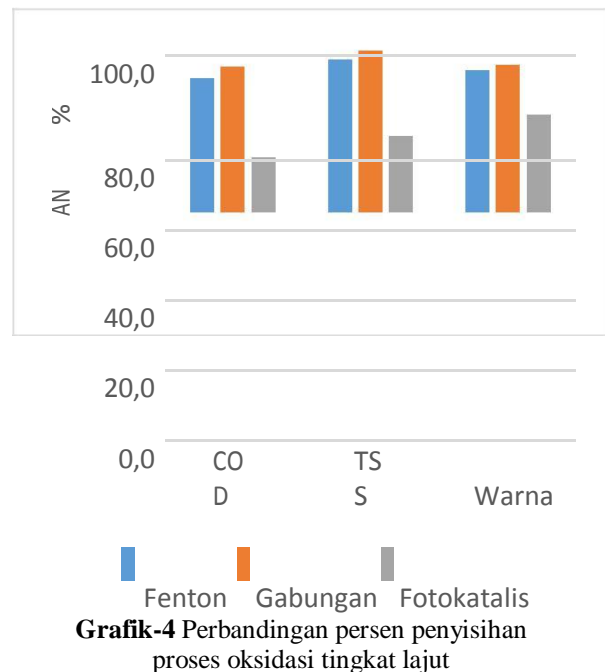


Grafik-3 Hubungan antara penyisihan kadar Warna (%) dengan waktu kontak (menit) rasio molar H₂O₂ : FeSO₄

Penambahan rasio molar FeSO₄ diindikasikan dapat berpengaruh dalam penyisihan warna. Hal ini diakibatkan oleh adanya ion besi yang berlebih akan mempengaruhi kualitas air limbah. Ion besi termasuk ion asam organik yang terlarut dan termasuk warna sejati jika berada dalam konsentrasi yang tinggi dan larut di dalam air (Sibrani, 2016).

Perbandingan rasio molar 10:0,1 dan 10:0,025 menghasilkan persentase penyisihan yang cukup tinggi pada 10 menit awal, hal ini disebabkan oleh instensitas pembentukan OH

yang tinggi, akibat dari perbandingan rasio H₂O₂:FeSO₄ berada pada posisi yang cukup seimbang untuk mendegradasi zat warna. Tetapi hal ini tidak bertahan lama, dikarenakan pada perbandingan rasio molar 10:0,1 terjadi *self saving OH* (zhao, et al., 2017) Akibat dari konsentrasi ion fe yang rendah pada sistem fenton, sehingga menghasilkan penurunan penyisihan warna dan pada menit selanjutnya yakni 60-120 karena penyisihan cenderung stagnan dikarenakan proses fenton tidak berlangsung sempurna. Penambahan H₂O₂ yang berlebihan / kurangnya penambahan FeSO₄ akan menurunkan persentasi degradasi pada bahan organic, karena terjadinya fenomena •OH yang bereaksi dengan H₂O₂ / *self saving OH*. Sehingga terbentuknya radikal HO₂• yang kurang reaktif dibandingkan radikal •OH (Zhao et al., 2017).



Grafik-4 Perbandingan persen penyisihan proses oksidasi tingkat lanjut

Persen penyisihan dari proses kombinasi fenton dan fotokatalis dipengaruhi oleh adanya flokulan yang berasal dari proses penguraian senyawa organik secara cepat pada proses fenton. Penguraian senyawa organik pada proses fenton dilakukan secara cepat akibat adanya katalis yakni FeSO₄ (Agustina, 2010). Sehingga bahan organik yang sudah teroksidasi dan terurai pada proses kombinasi akan membentuk flokulan. Keberadaan flokulan tersebut dipengaruhi oleh ion besi yang ada pada sistem fenton dan akan membentuk (FeOH)₃ yang memiliki kemampuan mengadsorpsi kation dari medium pendispersinya sehingga (FeOH)₃

bermuatan positif dan dapat mengikat bahan organik yang sudah terurai (Yuningrat, 2012).

Flokulan tersebut bisa mengagup jika massa jenis flok lebih kecil daripada massa jenis air dan akan melayang jika berat jenis flok sama dengan massa jenis air. Akibatnya jika flokulan tersebut mengagup / melayang di dalam reaktor akan menghasilkan efek tyndall, yakni gejala penghamburan berkas sinar (cahaya) oleh partikel-partikel yang tersuspensi maupun terlarut (Yuningrat, 2017). Penghamburan cahaya UV dan tingkat kekeruhan tersebut akan mempengaruhi proses rekasi eksitasi elektron oleh sinar UV dan TiO₂ sehingga kinerja dari sistem fotokatalis dalam proses kombinasi kurang maksimal.

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan :

Dari hasil penelitian dan pembahasan yang dilakukan, dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut :

1. Efisiensi penyisihan COD, TSS, Warna pada limbah batik yang dihasilkan menggunakan kombinasi proses fenton - fotokatalis TiO₂ masing-masing sebesar 83,3%, 92,5%, 84,6% pada perbandingan rasio molar H₂O₂:FeSO₄ 10:0,25 dengan waktu kontak 120 menit dan dalam kondisi pH 5.
2. Hasil penelitian menunjukkan proses kombinasi menunjukkan bahwa Penyisihan parameter terbaik pada perbandingan rasio molar 10:025. Hal ini membuktikan bahwa penambahan perbandingan molar FeSO₄ akan mempercepat reaksi sehingga dapat meningkatkan persen penyisihan. Perbandingan rasio molar FeSO₄ yang terlalu tinggi akan menyebabkan ion besi terlarut dan menurunkan persen penyisihan warna, tetapi jika perbandingan rasio molar FeSO₄ terlalu rendah akan berakibat *self saving* OH, sehingga perbandingan rasio molar H₂O₂:FeSO₄ harus dalam keadaan yang seimbang.
3. Proses kombinasi pengolahan oksidasi tingkat lanjut (Fenton – Fotokatalis) dapat meningkatkan persen penyisihan COD, TSS dan warna. Persen penyisihan COD pada proses fenton meningkat sebesar 6,7%, TSS sebesar 4,8% dan warna 3,1%. Sedangkan pada proses fotokatalis proses kombinasi dapat meningkatkan persen

penyisihan COD sebesar 51,8%, TSS sebesar 49,1% dan warna sebesar 27,8%.

Saran :

Berdasarkan hasil yang didapatkan dari penelitian ini, maka saran yang diberikan sebagai berikut :

1. Perlu dilakukan pengoptimalan penyisihan COD, TSS, maupun warna dengan menetapkan variasi perbandingan rasio molar H₂O₂:FeSO₄ yang lebih detail dan beragam, sehingga didapatkan hasil penyisihan yang lebih baik.
2. Perlu diteliti lebih lanjut adanya pengaruh daya lampu yang dibutuhkan dalam kombinasi proses fenton dan fotokatalis.
3. Perlu diteliti lebih lanjut pada variasi kecepatan aliran di spesifikasi pompa submersible, yang berfungsi sebagai pengganti magnetic stirrer dengan tujuan menghomogenkan reagent fenton pada proses kombinasi.
4. Perlu dilakukan penelitian dengan variasi semikonduktor lainnya yang digunakan, agar bisa mengetahui keoptimalan semikonduktor dalam proses kombinasi fenton dan fotokatalis.

DAFTAR PUSTAKA

- Abdel-Mottaleb, A. (2007). Increase of the Photocatalytic Activity of TiO₂ by Carbon and Iron modification. *Journal of Photoenergy*, page 8-9.
- Agustina, T, Bustomi, A, Manalaoon, J. (2012). Pengaruh Konsentrasi TiO₂ dan Konsentrasi Limbah Pada Proses Pengolahan Limbah Pewarna Sintetik Procion Red Dengan Metode UV/Fenton/TiO₂. *Jurnal Universitas Sriwijaya*.
- Amin, K. (2011). Pengaruh Penambahan Reagen Fenton Terhadap Efektifitas Fotodegradasi Zat Warna Diazo Congo Red Dikatalis TiO₂. *Program Studi Kimia Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Airlangga*.
- Basuki, Adi Waskito. (2010), :Penyisihan Zat Organik Pada Limbah Industri Batik Dengan Fotokatalis TiO₂.”, *Tugas Akhir Teknik Lingkungan ITS*.
- Cortez, S. (2010). Fenton's Oxidation as Post-Treatment of a Mature Municipal Landfill Leachate. *International Journal of Civil and Environmental Engineering*.
- Darmadi. (2014). Mengolah Limbah Cair Pupuk Urea Menggunakan AOP. *Jurnal Rekayasa Kimia Uinsyah*.

- Dincer, A.R., Karakaya N., Gunes E., and Gunes, Y. (2008). Removal Of COD From Oil Recovery Industry Wastewater by The Advanced Oxidation Processes (AOP) Based on H₂O₂. *Global NEST Journal*.
- Faisal, Achmad. (2011). Pengaruh Penambahan Reagent Fenton Terhadap Efektivitas Fotodegradasi Zat Warna Tekstil Methyl Orange Terkatalis TiO₂. *Publikasi Universitas Airlangga Surabaya*.
- Hertiyani, Novia. (2016), Pemanfaatan Lumpur Aktif Untuk Meurunkan Sen (Zn) dalam Limbah Cair Pewarna Indigosol Pada Industri Batik Dengan Penambahan Bakteri Indigenus. *SI Theseis UAJY*.
- Kang, Y.W. and Hwang, K.Y. (2000). Effects Of Reaction Conditions On The Oxidation Efficiency In The Fenton Process”, *Water Res. Kidlington*.
- Purwaningsih, I., (2008). Pengolahan Limbah Cair Industri Batik CV. Batik Indah Raradjonggrang Yogyakarta Dengan Metode Elektrokoagulasi Ditinjau Dari Parameter Chemical Oxygen Demand (COD) dan Warna. *Tugas Akhir, Universitas Islam Indonesia. Yogyakarta*.
- Sibarani, J. (2016). Fotodegradasi Rhodamin B Menggunakan ZnO/UV/Reagen Fenton. *Jurnal Universitas Udayana*, 4(1)
- Suheryanto, D. (2012). Zat Warna Alam Indigo (Indigofera tinctoria). *Jurnal Teknik Kimia UPN “Veteran” Surabaya*.
- Widyati, Indarsuh. (2011). Kajian Kualitas Air Sungai Bedog Akibat Pembuangan Limbah Cair Sentra Industri Batik Desa Wijirejo. *Jurnal Publikasi UGM. Pendidikan Ganesha*. 1(.2)