

DEKOLORISASI FOTOKATALITIK AIR LIMBAH TEKSTIL MENGANDUNG ZAT WARNA AZO ACID RED 4 MENGGUNAKAN MIKROPARTIKEL TiO₂ DAN ZnO

PHOTOCATALYTIC DECOLORIZATION OF TEXTILE WASTEWATER CONTAINING ACID RED 4 AZO DYE BY USING TiO₂ AND ZnO MICROPARTICLES

Doni Sugiyana¹, Yulianti Harja²

¹Balai Besar Tekstil, Jalan Jenderal Ahmad Yani No. 390 Bandung
E-mail: texirdti@bdg.centrin.net.id;

²Program Studi Teknik Lingkungan, Institut Teknologi Bandung Jalan Ganesa 10, Bandung
E-mail: ftsl@bdg.itb.ac.id

Tanggal diterima: 5 Februari 2014, direvisi: 3 Maret 2014, disetujui terbit: 15 April 2014

ABSTRAK

Dalam penelitian ini dilakukan evaluasi terhadap proses dekolorisasi fotokatalitik air limbah tekstil artifisial mengandung zat warna azo *Acid Red 4* (AR4) dengan menggunakan katalis mikropartikel TiO₂ dan ZnO. Tujuan penelitian ini adalah untuk menentukan proses fotokatalitik optimum dengan menganalisis pengaruh variabel antara lain: pH, konsentrasi awal zat warna, dosis katalis, kombinasi katalis, dan temperatur awal air limbah. Evaluasi terhadap efisiensi dan laju dekolorisasi dilakukan melalui pengukuran absorbansi menggunakan spektrofotometer. Proses dekolorisasi fotokatalitik AR4 ditemukan berlangsung efektif pada kondisi optimum: pH 11, konsentrasi awal zat warna 10 mg/L dan dosis katalis 0,5 g/L baik untuk mikropartikel TiO₂ maupun ZnO. Setelah waktu irradiasi selama 2 jam, proses dengan mikropartikel ZnO mampu mencapai efisiensi dekolorisasi lebih baik (89,9%) dibanding mikropartikel TiO₂ (86,9%). Berdasarkan kinetika reaksi pseudo orde pertama, dekolorisasi fotokatalitik menggunakan mikropartikel ZnO memperlihatkan laju lebih cepat ($k' = 0,022 \text{ menit}^{-1}$) dibandingkan dengan mikropartikel TiO₂ ($k' = 0,018 \text{ menit}^{-1}$). Kombinasi kedua jenis katalis menyebabkan laju dekolorisasi menjadi lebih lambat ($k' = 0,015 \text{ menit}^{-1}$) dibandingkan penggunaan katalis secara individual. Temperatur awal air limbah yang lebih tinggi ditemukan menyebabkan penurunan efisiensi dekolorisasi fotokatalitik.

Kata kunci: limbah cair tekstil, dekolorisasi, fotokatalitik, TiO₂, ZnO.

ABSTRACT

In this research, photocatalytic decolorization process of artificial textile wastewater containing Acid Red 4 (AR4) azo dye by using TiO₂ and ZnO microparticle catalysts was evaluated. The aims is to determine the optimized photocatalytic process by analyzing effect of variables such as: pH, initial dye concentration, catalyst dose, catalyst combination, and initial wastewater temperature. Decolorization efficiency and rate was calculated through measurement of absorbancy by using spectrophotometer. Photocatalytic decolorization process of AR4 found effectively at optimized condition: pH 11, dye initial concentration 10 mg/L, and catalyst dose 0.5 g/L for both TiO₂ and ZnO microparticles. After 2 hrs of irradiation time, process with ZnO microparticle obtained better decolorization efficiency (89.9%), than that of TiO₂ microparticle (86.9%). Based on pseudo first order reaction kinetic, photocatalytic decolorization by using ZnO microparticle shows faster rate ($k' = 0,022 \text{ min}^{-1}$) than that of TiO₂ microparticle ($k' = 0,018 \text{ min}^{-1}$). Combination of both catalysts causes the decolorization rate to be slower ($k' = 0,015 \text{ min}^{-1}$) than individual usage of catalyst. Higher initial temperature of wastewater found causes the decrease of photocatalytic decolorization efficiency.

Keywords: textile wastewater, decolorization, photocatalytic, TiO₂, ZnO.

PENDAHULUAN

Selama lebih dari dua dekade, air limbah industri tekstil menjadi permasalahan lingkungan disebabkan karakteristik kualitas dan kuantitasnya.

Air limbah tekstil proses pencelupan adalah salah satu kontributor pencemaran dengan karakter spesifik timbulan warna pada air limbah. Dari total konsumsi zat warna di industri tekstil, zat warna azo merupakan golongan zat warna yang paling banyak

digunakan pada industri pencelupan.¹ Keberadaan warna selain mengganggu dari segi estetika lingkungan, juga membawa potensi bahaya terhadap kesehatan masyarakat terkait senyawa pecahan zat warna golongan azo tertentu yang berpotensi karsinogenik.

Mengingat akibat negatif dari keberadaan warna pada badan air penerima, maka proses dekolourisasi warna merupakan bagian yang sangat penting dalam proses pengolahan IPAL (Instalasi Pengolahan Air Limbah) industri tekstil. Metoda koagulasi, flokulasi dan adsorpsi secara efektif terbukti mampu menyisihkan warna dan polutan lain pada air limbah.^{2,3} Demikian pula metoda membran filtrasi dalam beberapa studi dilaporkan efektif menyisihkan warna pada air limbah.^{4,5,6} Pada kenyataannya, metoda-metoda di atas hanya memisahkan pencemar tanpa mendestruksi senyawa zat warna, sehingga belum cukup efektif dan memerlukan biaya tambahan untuk pengelolaan lumpur.

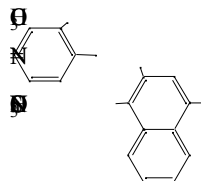
Pengolahan dekolourisasi warna dengan proses fotokatalitik saat ini banyak dikembangkan dengan karakteristik pengolahan yang sesuai untuk air limbah berwarna tekstil. Sejumlah kelebihan proses pengolahan fotokatalitik antara lain: reaksi cepat, bebas produksi lumpur, katalis dapat digunakan ulang dan biaya relatif ekonomis.⁶ Proses dekolourisasi fotokatalitik berlangsung melalui foto induksi senyawa oksida katalis yang menghasilkan spesies-spesies oksidatif yang mampu mendestruksi zat warna dalam air limbah. Mikropartikel TiO₂ adalah senyawa oksida yang telah banyak dipelajari sebagai fotokatalis karena mempunyai beberapa keunggulan antara lain: foto-konduktivitas tinggi, ketersediaan, struktur kimia sangat stabil, toksisitas rendah dan ekonomis.⁷ Di samping TiO₂, mikropartikel ZnO merupakan senyawa oksida lain yang relatif lebih murah dan mudah didapat. Kombinasi mikropartikel TiO₂ dengan ZnO sebagai katalis dalam proses dekolourisasi fotokatalitik merupakan suatu hal yang perlu dipelajari untuk memperoleh proses pengolahan yang lebih efektif dan ekonomis.

Dalam penelitian ini dilakukan studi untuk mempelajari proses dekolourisasi fotokatalitik zat warna azo AR4 dengan mengetahui pengaruh pH, konsentrasi awal zat warna dan dosis katalis TiO₂. Penelitian dilanjutkan dengan optimasi penggunaan kombinasi katalis TiO₂ dan ZnO serta pengaruh temperatur pada proses fotokatalitik. Evaluasi terhadap performa proses dilakukan dengan menganalisis efisiensi dekolourisasi dan laju reaksi dekolourisasi (*k'*). Studi dekolourisasi fotokatalitik dilakukan dengan target pengolahan air limbah artifisial tekstil mengandung zat warna azo *Acid Red 4* dalam percobaan fotokatalitik skala laboratorium.

METODE

Bahan yang digunakan

Zat warna yang digunakan dalam pembuatan air limbah artifisial adalah *Acid Red 4* (Sigma Aldrich, Jerman) dengan struktur molekul seperti ditunjukkan pada Gambar 1, selanjutnya disebut AR4. Material fotokatalis yang digunakan adalah mikropartikel TiO₂ tipe *anatase* dan mikropartikel ZnO tipe *wurtzite* (Brataco, Indonesia) dengan grade teknis. Untuk pengaturan pH digunakan asam sulfat dan natrium hidroksida (Merck, Jerman). Seluruh percobaan menggunakan air demineralisasi (Brataco, Indonesia).



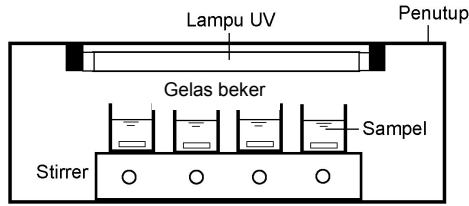
Gambar 1. Struktur molekul Acid Red 4

Eksperimen fotokatalitik

Eksperimen dekolourisasi fotokatalitik dilakukan pada sebuah fotoreaktor berpenutup yang dilengkapi lampu UV-C 3 x 15 watt (Vilbert Lourmat) dengan panjang gelombang 254 nm (Gambar 2). Sampel air limbah artifisial ditempatkan pada 4 buah gelas beker 500 mL yang diletakkan di atas *magnetic stirrer*. Pengadukan oleh *magnetic stirrer* digunakan untuk homogenisasi air limbah selama percobaan. Pembuatan air limbah artifisial dilakukan dengan memanaskan larutan zat warna pada temperatur 90°C dan diaduk selama 30 menit, kemudian dibiarkan selama 12 jam pada temperatur ruang untuk hidrolisis. Pada setiap percobaan dekolourisasi fotokatalitik, air limbah dan katalis mikropartikel terlebih dahulu mengalami kontak dalam ruang gelap selama 1 jam untuk memperoleh kesetimbangan adsorpsi-desorpsi. Pemisahan mikropartikel dari larutan air limbah setelah proses dekolourisasi dilakukan melalui proses sentrifugasi. Percobaan dekolourisasi fotokatalitik dilakukan menggunakan sampel masing-masing sebanyak 300 mL dalam waktu irradiasi UV selama 2 jam, diikuti dengan pengujian nilai absorbansi terhadap sampel setiap 30 menit.

Pengukuran dan perhitungan laju dekolourisasi

Pengukuran absorbansi untuk analisis konsentrasi zat warna dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis (Perkin Elmer Lambda 35). Pengukuran pH dilakukan dengan menggunakan pH meter (Schoot Gerate Handylab 1).



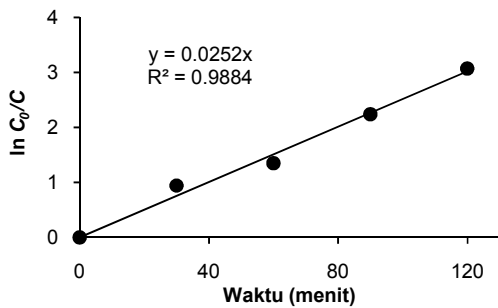
Gambar 2. Skema percobaan fotokatalitik

Persamaan pseudo orde pertama Langmuir-Hinshelwood (Persamaan 1) digunakan untuk menghitung laju dekolourisasi warna (k').⁸

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kKt = k't \quad (1)$$

Dengan C_0 : konsentrasi warna awal, mg.L⁻¹,
 C : konsentrasi warna pada waktu t , mg.L⁻¹
 k : konstanta laju reaksi, menit⁻¹
 K : koefisien adsorpsi, L mg⁻¹
 t : waktu irradiasi, menit
 k' : konstanta laju dekolourisasi, menit⁻¹

Gambar 3 memperlihatkan grafik $\ln C_0/C$ terhadap waktu irradiasi dalam percobaan awal dekolourisasi fotokatalitik AR4 menggunakan mikropartikel TiO₂. Tampak bahwa penurunan konsentrasi warna mengikuti pola linear terhadap penambahan waktu irradiasi. Hal ini mengindikasikan bahwa kinetika pseudo orde pertama dapat dipergunakan dalam estimasi konstanta laju dekolourisasi.



Gambar 3. Laju dekolourisasi mengikuti persamaan kinetika pseudo orde pertama ([AR4]: 10 mg/L, [TiO₂]: 0,5 g/L).

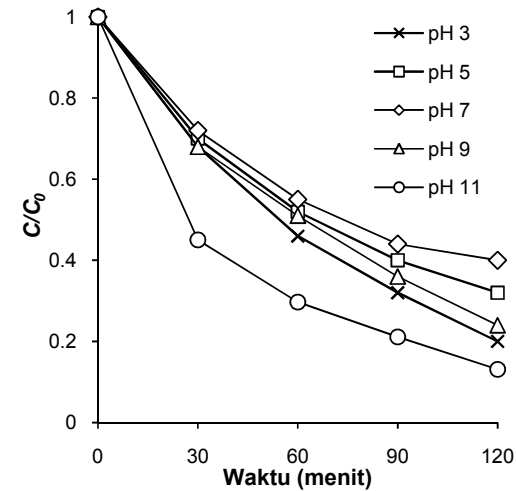
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh pH

Percobaan ini bertujuan untuk mengamati pengaruh pH terhadap efisiensi proses dekolourisasi fotokatalitik AR4 menggunakan katalis mikropartikel TiO₂, sekaligus menentukan pH optimum proses fotokatalitik. Grafik hasil proses dekolourisasi AR4 pada berbagai variasi pH ditunjukkan pada Gambar 4. Sementara nilai k' untuk berbagai variasi pH dari proses tersebut ditunjukkan pada Tabel 1. Berda-

sarkan nilai k' yang merefleksikan laju dekolourisasi, diketahui pH optimum untuk proses dekolourisasi AR4 dengan katalis mikropartikel TiO₂ adalah pada pH 11.

Proses fotokatalitik dengan penyisihan warna terbaik dalam durasi irradiasi 2 jam ditunjukkan pada pH 3 dan pH 11 dengan masing-masing sebesar 80% dan 86,9%. Namun demikian, efisiensi dekolourisasi pada pH 11 menunjukkan persentase optimum sekaligus laju reaksi tercepat ($k'=0,017$ menit⁻¹) dibandingkan variasi pH lainnya. Perbedaan laju reaksi pada Tabel 1 mengindikasikan bahwa nilai pH sangat mempengaruhi efisiensi proses dekolourisasi fotokatalitik. Pengaruh pH pada fotokatalitik berhubungan dengan kondisi ionisasi permukaan katalis, di mana muatan permukaan kebanyakan oksida semikonduktor dipengaruhi oleh sifatnya yang amfoterik, sesuai persamaan (2) dan (3).⁷



Gambar 4. Dekolourisasi fotokatalitik AR4 dengan katalis TiO₂ dengan variasi pH ([AR4]: 10 mg/L, [TiO₂]: 0,5 g/L)

Dalam beberapa studi fotokatalitik lain, pH optimum bervariasi sesuai dengan perbedaan jenis zat warna yang menjadi target penelitian dan katalis yang digunakan.^{9,10} Dalam penelitian ini, dapat disimpulkan bahwa peranan OH• pada proses fotokatalitik lebih besar dibandingkan dengan gaya elektrostatik antara katalis dengan molekul zat warna. Perubahan pH mempengaruhi proses adsorpsi molekul zat warna pada permukaan TiO₂, hal ini merupakan langkah penting untuk terjadinya oksidasi fotokatalitik. Dengan demikian aktivitas fotokatalitik sangat dipengaruhi oleh perubahan sifat asam-basa pada permukaan senyawa oksida. Proses fotokatalitik AR4 dengan fotokatalis TiO₂ pada pH tinggi berlangsung lebih baik akibat pembentukan OH• dari reaksi antara ion OH⁻ yang teradsorpsi

pada permukaan katalis dengan *hole* positif yang terbentuk akibat radiasi UV pada katalis. Reaksi pembentukan OH• ditunjukkan oleh persamaan (4).¹¹



Hole positif merupakan spesi oksidatif utama pada pH rendah, sedangkan radikal hidroksil merupakan spesi dominan pada pH netral atau tinggi. Pada larutan basa, OH• lebih mudah dibentuk dengan mengoksidasi lebih banyak ion hidroksida yang terdapat pada permukaan TiO₂ sehingga secara logis efisiensi proses dapat meningkat. Namun di sisi lain, pada pH tinggi terdapat potensi pembalikan *coulombic* (*coulombic repulsion/electrostatic repulsion*), yaitu gaya tolakan elektrostatis yang diberikan satu partikel bermuatan kepada partikel lain yang bermuatan sama, antara permukaan katalis bermuatan negatif dengan anion hidroksida. Hal tersebut dapat mencegah pembentukan OH• sehingga mengurangi efektivitas reaksi fotooksidasi.

Dari Tabel 1 diketahui degradasi zat warna yang baik juga ditunjukkan pada pH 3 ($k'=0,013 \text{ menit}^{-1}$). Zat warna AR4 tergolong zat warna azo anionik sehingga cenderung lebih mudah terdegradasi secara fotokatalitik pada pH rendah dengan adanya fenomena adsorpsi. Pada pH rendah, adsorpsi zat warna yang kuat pada partikel TiO₂ terjadi akibat gaya tarik elektrostatis antara TiO₂ bermuatan positif dengan zat warna. Sedangkan pada pH tinggi, molekul zat warna bermuatan negatif mengalami gaya tolak-menolak dengan TiO₂ yang terbentuk pada permukaan katalis. Namun demikian, pada suasana asam cenderung terjadi pengumpulan partikel-partikel TiO₂ sehingga area permukaan yang tersedia untuk adsorpsi dan adsorpsi foton berkurang. Dengan demikian, dalam studi ini fenomena pembentukan OH• relatif lebih dominan dibandingkan fenomena adsorpsi.

Tabel 1. Nilai k' proses fotokatalitik dengan variasi pH dan konsentrasi awal warna

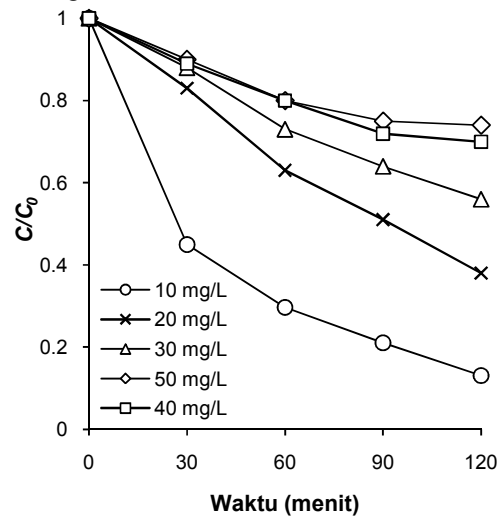
No	Parameter	Variasi	k' (menit^{-1})
1	pH	3	0,013
		5	0,010
		7	0,008
		9	0,011
		11	0,017
2	Konsentrasi warna	10	0,017
		20	0,007
		30	0,004
		40	0,003
		50	0,002

Pengaruh konsentrasi zat warna

Konsentrasi awal zat warna adalah salah satu faktor yang mempengaruhi efisiensi dekolourisasi

pada proses fotokatalitik. Hasil percobaan dekolourisasi AR4 pada rentang konsentrasi zat warna awal 10-50 mg/L diperlihatkan pada Gambar 5, sedangkan laju reaksi dekolourisasi ditunjukkan pada Tabel 1. Pada konsentrasi 10 mg/L, zat warna AR4 mengalami laju dekolourisasi tercepat ($k'= 0,017 \text{ menit}^{-1}$) dan efisiensi tertinggi (86,9%), dibandingkan hasil pada konsentrasi yang lebih pekat. Hal ini sejalan dengan hasil studi fotokatalitik sebelumnya^{9,10}, yang menemukan bahwa degradasi zat warna diketahui menurun seiring dengan peningkatan konsentrasi zat warna yang diolah.

Secara umum dapat diterima bahwa pada metode katalis tersuspensi, laju reaksi fotokatalitik akan menurun seiring dengan meningkatnya konsentrasi zat warna. Konsentrasi zat warna yang terlalu tinggi mengakibatkan larutan menjadi pekat sehingga menghambat rambatan sinar ultraviolet untuk mencapai permukaan katalis yang pada akhirnya menyebabkan proses fotokatalitik menjadi kurang efektif.



Gambar 5. Dekolorisasi fotokatalitik AR4 dengan katalis TiO₂ dengan variasi konsentrasi awal warna ([TiO₂]: 0.5 g/L, pH 11)

Terhambatnya sinar ultraviolet menuju permukaan katalis dapat menurunkan intensitas proses eksitasi elektron, sehingga menghambat reaksi pembentukan OH• sebagai spesies oksidatif. Oleh karena itu pada umumnya proses ini lebih tepat ditunjukkan sebagai pengolahan lanjutan (*post-treatment*) dengan sasaran limbah berwarna dengan konsentrasi rendah, seperti effluen IPAL yang telah mengalami pengolahan air limbah primer maupun sekunder.

Pengaruh dosis TiO₂ dan ZnO

Pengaruh dosis katalis mikropartikel TiO₂ dan ZnO dievaluasi melalui rangkaian percobaan dekolourisasi fotokatalitik AR4 pada berbagai konsentrasi TiO₂ dan ZnO. Grafik dekolourisasi fotokatalitik menggunakan mikropartikel TiO₂ ditunjuk-

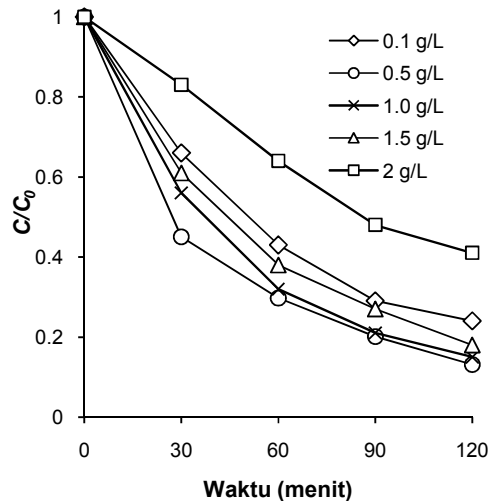
kan pada Gambar 6, sedangkan hasil percobaan dengan menggunakan mikropartikel ZnO ditunjukkan pada Gambar 7. Laju dekolourisasi AR4 berdasarkan nilai k' mengikuti persamaan kinetika reaksi orde 1 pada proses dengan kedua jenis katalis pada berbagai dosis diperlihatkan pada Tabel 2.

Dalam percobaan dengan menggunakan katalis mikropartikel TiO₂, dosis optimum dengan efisiensi dekolourisasi maksimum ditemukan pada 0,5 g/L dengan nilai k' sebesar 0,018 menit⁻¹. Hasil yang serupa juga diperoleh dalam percobaan menggunakan mikropartikel ZnO, dosis optimum dengan efisiensi dekolourisasi maksimum ditemukan pada 0,5 g/L dengan nilai k' sebesar 0,022 menit⁻¹. Dari hasil yang diperoleh maka diketahui pada dosis optimum, mikropartikel TiO₂ dan ZnO memberikan persentase dekolourisasi masing-masing sebesar 86,9% (TiO₂) dan 89,9% (ZnO).

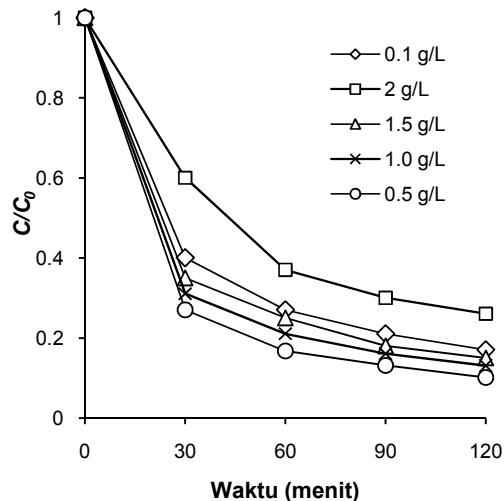
Peningkatan dosis katalis sebelum dosis optimum akan meningkatkan efisiensi fotokatalitik karena meningkatkan jumlah sisi aktif permukaan katalis. Namun peningkatan dosis katalis di atas dosis optimum akan menurunkan efisiensi fotokatalitik. Katalis dalam jumlah tinggi akan menimbulkan turbiditas pada larutan sehingga penetrasi sinar UV akan berkurang. Selain itu, katalis dalam jumlah yang berlebih akan menyebabkan penggumpalan/aglomerasi antar partikel sehingga terdapat bagian permukaan katalis yang tidak dapat menerima radiasi UV untuk mengabsorpsi foton dan menyebabkan proses dekolourisasi tidak berlangsung efektif. Di sisi lain, jumlah katalis di bawah dosis optimum menyebabkan efisiensi proses fotokatalitik akan berkurang karena seiring penurunan dosis katalis maka produksi OH• juga akan semakin berkurang.

Hasil yang diperoleh dari proses fotokatalitik menggunakan TiO₂ dan ZnO menunjukkan bahwa kedua katalis tersebut efektif dalam dekolourisasi AR4 (efisiensi > 85%). Namun dalam dosis yang sebanding, penyisihan zat warna AR4 dalam durasi 2 jam oleh katalis ZnO memiliki efisiensi yang lebih baik dibanding TiO₂. Hasil yang diperoleh pada studi ini sejalan dengan penelitian lain dengan katalis TiO₂ dan ZnO meskipun dengan target limbah yang berbeda.^{10,12} Faktor utama yang berpengaruh adalah kekeruhan sampel yang berpotensi menyebabkan hambatan dalam penetrasi sinar UV dalam larutan limbah. Secara visual tampak bahwa mikropartikel TiO₂ yang tersuspensi dalam air limbah menyebabkan larutan menjadi lebih keruh dibandingkan dengan mikropartikel ZnO. Perbedaan kekeruhan sampel mengandung suspensi mikropartikel TiO₂ dan ZnO didasarkan pada nilai indeks bias (perbandingan kecepatan cahaya pada kondisi vakum dengan medium yang diamati). Nilai indeks bias TiO₂ rutile 2,903 dan anatase 2,49, sedangkan ZnO hanya 1,99.¹³ Intensitas persebaran (dispersi) sebanding dengan perbedaan indeks bias dan pem-

bawa yang berada di sekitarnya sehingga jelas menunjukkan bahwa penyebaran ZnO lebih transparan dibandingkan TiO₂.¹⁴



Gambar 6. Dekolorisasi fotokatalitik AR4 dengan variasi dosis katalis TiO₂ ([AR4]: 10 mg/L, pH 11)



Gambar 7. Dekolorisasi fotokatalitik AR4 dengan variasi dosis katalis ZnO ([AR4]: 10 mg/L, pH 11).

Secara umum TiO₂ merupakan fotokatalis yang paling efektif dan umum digunakan untuk degradasi senyawa organik dengan kisaran luas, namun demikian ZnO juga diketahui sebagai alternatif yang cocok untuk TiO₂ dilihat dari mekanisme fotodegradasinya yang terbukti menyerupai TiO₂.¹⁵ ZnO dilaporkan lebih efisien daripada TiO₂ untuk beberapa proses seperti pada oksidasi tingkat lanjut limbah cair pemutihan pulp, fotooksidasi fenol dan oksidasi fotokatalitik 2-phenyl phenol.¹⁶ Selain itu juga ditemukan bahwa quantum yield produksi H₂O₂ dalam larutan suspensi ZnO yang disinari diketahui lebih tinggi dibanding TiO₂, dimana H₂O₂ selanjutnya bereaksi menjadi OH•.¹⁴

Tabel 2. Nilai k' proses fotokatalitik pada variasi dosis TiO_2 dan ZnO

Dosis	Nilai k'	
	TiO_2	ZnO
0,1	0,012	0,017
0,5	0,018	0,022
1,0	0,016	0,019
1,5	0,014	0,018
2,0	0,007	0,012

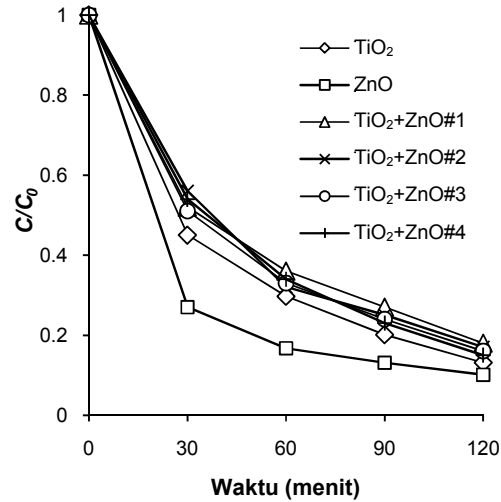
Mikropartikel ZnO memiliki beberapa aspek kelebihan, diantaranya mampu mengabsorpsi spektrum cahaya matahari dalam fraksi yang lebih besar, memiliki kuantum cahaya yang lebih besar, dan memiliki harga yang lebih murah dibandingkan dengan mikropartikel TiO_2 .^{15,17,18} Dalam aplikasi pengolahan fotokatalitik dengan katalis tersuspensi, mikropartikel TiO_2 relatif lebih mudah disisihkan, karena faktor kekeruhan yang lebih rendah dan karakteristik partikel yang lebih mudah disisihkan. Namun demikian, dalam banyak referensi disebutkan katalis TiO_2 anatase tetap lebih banyak digunakan apabila dibandingkan ZnO karena beberapa alasan diantaranya: memiliki kestabilan yang lebih baik, lebih efektif dalam aplikasi pengolahan dengan katalis terimmobilisasi dan tidak mengalami fotokorosi pada pH rendah.⁷

Pengaruh kombinasi katalis terhadap proses dekolourisasi fotokatalitik

Dalam percobaan berikutnya dilakukan evaluasi terhadap efisiensi dekolourisasi AR4 dengan variasi kombinasi katalis (TiO_2+ZnO) kemudian dibandingkan dengan penggunaan katalis mikropartikel TiO_2 dan ZnO secara individual. Dosis yang digunakan pada penggunaan mikropartikel individual TiO_2 dan ZnO adalah dosis optimum seperti yang telah diinvestigasi pada eksperimen sebelumnya. Komposisi kombinasi katalis (TiO_2 dan ZnO) dan laju dekolourisasi (k') yang diperoleh dari percobaan ditunjukkan pada Tabel 3. Grafik dekolourisasi AR4 menggunakan variasi katalis: mikropartikel TiO_2 , ZnO dan kombinasi TiO_2+ZnO ditunjukkan pada Gambar 8.

Dari nilai pada Tabel 3 dan Gambar 8 diketahui bahwa penggunaan katalis dalam proses dekolourisasi fotokatalitik, baik mikropartikel TiO_2 maupun ZnO secara individual pada dosis optimum lebih efektif dibandingkan penggunaan kombinasi katalis TiO_2+ZnO secara bersamaan. Partikel TiO_2 dan ZnO cenderung mengalami penggumpalan akibat efek gaya tarik menarik London van der Waals antar partikel logam dioksida.¹⁹ Penggumpalan akan mengurangi luas permukaan katalis yang berkontak dengan foton maupun zat warna sehingga efisiensi penyisihan zat warna akan menurun. Dengan hasil ini dapat disimpulkan bahwa kombinasi katalis partikel oksida logam kurang sesuai dalam proses fotokatalitik dengan sistem katalis tersuspensi.

Dalam studi fotokatalitik dengan teknik immobilisasi partikel katalis pada suatu media, penambahan ZnO justru memberikan efek doping terhadap katalis TiO_2 sehingga mampu meningkatkan efisiensi hasil akhir proses degradasi warna.^{20,21,22}



Gambar 8. Dekolorisasi fotokatalitik AR4 dengan kombinasi katalis TiO_2 dan ZnO ([AR4]: 10 mg/L, pH 11, [total katalis]:0,5 g/L)

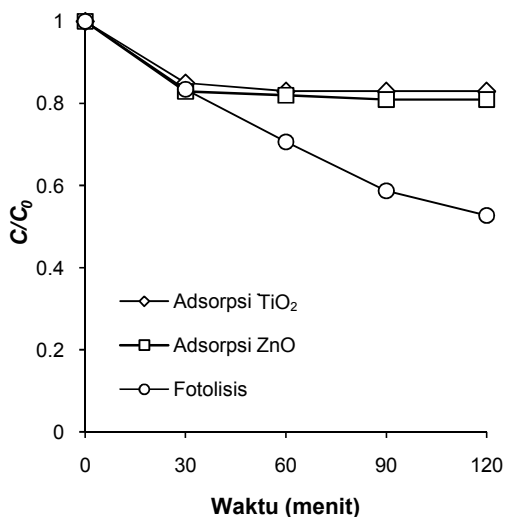
Pengaruh adsorpsi dan fotolisis

Mekanisme adsorpsi warna pada molekul katalis dan proses fotolisis memiliki kontribusi terhadap dekolourisasi AR4 di samping mekanisme fotokatalitik. Dalam percobaan selanjutnya, kemampuan adsorptif mikropartikel TiO_2 dan ZnO dievaluasi dengan menyimpan larutan AR4 yang mengandung masing-masing katalis dalam kondisi gelap. Hasil percobaan proses adsorpsi warna ditunjukkan pada Gambar 9. Dalam waktu percobaan selama 2 jam, mikropartikel TiO_2 dan ZnO memberikan kontribusi terhadap dekolourisasi AR4 sebesar masing-masing 17% dan 19%.

Meskipun kemampuan adsorpsi ZnO sedikit lebih tinggi dibanding TiO_2 , namun secara keseluruhan mekanisme adsorpsi tidak terlalu signifikan dalam memberikan efek dekolourisasi dalam proses fotokatalitik. Hal ini dikarenakan kemampuan adsorpsi partikel katalis setelah rentang waktu tertentu tidak mengalami peningkatan dan cenderung mengalami kejenuhan.

Tabel 3. Komposisi kombinasi mikropartikel TiO_2 dan ZnO dan nilai k'

Variasi	TiO_2 (g/L)	ZnO (g/L)	k' (menit ⁻¹)
TiO_2	0,5	0	0,018
ZnO	0	0,5	0,022
$\text{TiO}_2+\text{ZnO}\# 1$	0,3	0,2	0,015
$\text{TiO}_2+\text{ZnO}\# 2$	0,2	0,3	0,015
$\text{TiO}_2+\text{ZnO}\# 3$	0,4	0,1	0,016
$\text{TiO}_2+\text{ZnO}\# 4$	0,1	0,4	0,016



Gambar 9. Dekolorisasi AR4 dengan pengaruh adsorpsi dan fotolisis ([AR4]: 10 mg/L, pH: 11, [TiO₂]: 0,5 g/L)

Proses fotolisis terhadap larutan AR4 dievaluasi dengan menyimpan sampel tanpa katalis di bawah irradiasi lampu UV selama 2 jam. Grafik hasil pengamatan proses fotolisis AR4 ditunjukkan pada Gambar 9. Efisiensi dekolorisasi yang dicapai oleh proses fotolisis selama waktu irradiasi dua jam adalah 47,2%. Hasil ini cukup signifikan dan memberikan indikasi bahwa faktor irradiasi UV merupakan aspek terpenting dalam proses fotokatalitik secara keseluruhan. Dari perbandingan hasil percobaan adsorpsi dan fotolisis terhadap AR4 tersebut maka diketahui bahwa kontribusi mekanisme fotolisis oleh sinar UV terhadap proses fotokatalitik lebih signifikan dibandingkan mekanisme adsorpsi katalis.

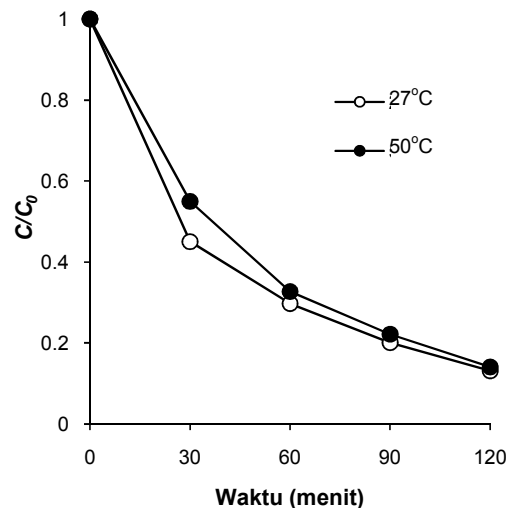
Pengaruh temperatur air limbah

Pada umumnya air limbah tekstil memiliki temperatur di atas temperatur ambien, hal tersebut disebabkan oleh proses tekstil menggunakan media air yang bertemperatur tinggi. IPAL industri pada umumnya dilengkapi dengan bak ekualisasi untuk menurunkan temperatur air limbah terutama apabila terdapat pengolahan biologi. Namun mengingat debit air limbah yang besar, pada kenyataannya efluen IPAL terkadang masih memiliki temperatur di atas temperatur air ambien. Dalam percobaan selanjutnya diamati pengaruh temperatur air limbah terhadap proses fotokatalitik. Percobaan dekolorisasi AR4 dilakukan dengan menggunakan katalis TiO₂ dengan perbandingan temperatur awal 27°C dan 50°C.

Grafik dekolorisasi AR4 dengan menggunakan dua variasi temperatur awal ditunjukkan pada Gambar 10. Tampak bahwa dekolorisasi fotokatalitik AR4 berlangsung lebih efektif pada temperatur awal 27°C dibandingkan dengan 50°C. Temperatur awal sampel 50°C hanya memberikan dampak yang signifikan terhadap penurunan persentase dekolori-

sasi pada 30 menit awal dan berangsur turun. Hal ini disebabkan penurunan temperatur sampel secara bertahap selama percobaan. Meskipun dalam percobaan ini pengaruh perbedaan temperatur tidak dapat dipantau secara konsisten dalam waktu pengamatan 2 jam, namun perbedaan temperatur air limbah secara eksplisit dapat dikatakan berpengaruh terhadap efisiensi proses fotokatalitik. Hal ini dapat dilihat dari laju reaksi dekolorisasi pada temperatur awal 27°C ($k'=0,018$) yang lebih tinggi dibandingkan laju pada temperatur awal 50°C ($k'=0,016$).

Berdasarkan beberapa referensi diketahui bahwa peningkatan temperatur akan menurunkan efisiensi proses fotokatalitik.⁷ Peningkatan temperatur dapat menyebabkan peningkatan proses rekombinasi *carrier* bermuatan dan juga proses desorpsi spesi reaktan yang teradsorpsi. Hal ini mengacu pada persamaan Arrhenius, dimana konstanta laju reaksi orde pertama (k') berkorelasi secara linear terhadap eksponen ($-1/T$), di mana T adalah temper-



Gambar 10. Dekolorisasi fotokatalitik AR4 dengan pengaruh temperatur ([AR4]: 10 mg/L, pH 11, [TiO₂]: 0,5 g/L)

KESIMPULAN

Dalam penelitian ini, penggunaan mikropartikel TiO₂ dan ZnO berfungsi efektif sebagai katalis dalam proses dekolorisasi fotokatalitik air limbah tekstil artifisial mengandung zat warna azo AR4. Pada kondisi optimum pH 11 dan dosis katalis 0,5 g/L, proses dekolorisasi fotokatalitik menggunakan mikropartikel TiO₂ dan ZnO dalam waktu irradiasi selama 2 jam mencapai persentase penyisihan masing-masing sebesar 86,9% dan 89,9%. Kombinasi katalis (TiO₂+ZnO) ditemukan dapat menyebabkan penurunan efisiensi dekolorisasi. Peningkatan temperatur awal 27°C menjadi 50°C berpengaruh terhadap penurunan laju dekolorisasi. Dalam proses fotokatalitik dengan menggunakan katalis TiO₂ dan

ZnO, ditemukan bahwa proses fotolisis memiliki kontribusi lebih besar dalam dekolonisasi dibandingkan dengan proses adsorpsi oleh partikel kata-lis.

PUSTAKA

- ¹ Erdemoglu, S., Aksub, S.K., Sayilkan, F., Izgi, B., Asilturk, M., Sayilkan, H., Frimmel, F. & Gucer, S.,(2008), Photocatalytic degradation of Congo Red by hydrothermally synthesized nanocrystalline TiO₂ and identification of degradation products by LC-MS, *Journal of Hazardous Materials* 155, pp. 469-476.
- ² Azbar, N., Yonar, T., & Kestioglu, K., (2004), Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent, *Chemosphere* 55, pp. 35-43.
- ³ Sugiyana, D., (2003), Pencemaran logam berat pada limbah industri tekstil dan alternatif material penyerap ekonomis, *Arena Tekstil* 39 (2), pp.
- ⁴ Notodarmojo, S. & Deniva, A., (2004), Removal of organic substances and turbidity by using ultra/nanofilter membrane: Saguling Reservoir case study, *Proceedings ITB Sains & Technology*.
- ⁵ Choi, H., Stathatos, E., & Dionysiou, D.D., (2007), Photocatalytic TiO₂ films and membranes for the development of efficient wastewater treatment and reuse systems, *Desalination* 202, pp. 199-206.
- ⁶ Akpan, U.G., & Hameed, B.H., (2009), Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂ – based photocatalysts: A review, *Journal of Hazardous Materials* 170, pp. 520-529.
- ⁷ Rauf, M.A & S.Salman Ashraf. (2009), Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chemical Engineering Journal* 151, pp.10-18.
- ⁸ Doh, S.J., Kim, C., Lee, S.G., Lee, S.J., & Kim H., (2008), Development of photocatalytic TiO₂ nanofibers by electrospinning and its application to degradation of dye pollutants, *Journal of Hazardous Materials* 154, pp. 118-127.
- ⁹ Mahvi, A.H., Ghanbarian, M., Nasser, S., & Khairi, A. (2009) : Mineralization and discoloration of textile wastewater by TiO₂ nanoparticles, *Desalination* 239, 309-316.
- ¹⁰ Habib, M.A., Ismail, I.M.I., Mahmood, A.J., & Rafique Ullah, M., (2011), Photocatalytic decolorization of Brilliant Golden Yellow in TiO₂ and ZnO suspensions, *Journal of Saudi Chemical Society* 16, pp.423-429.
- ¹¹ Arslan, I., Balcioglu, I.A., & Bahnemann, D.W., (2000), Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO₂-photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 26: pp. 193-206.
- ¹² Bansal, P., & Sud, D. (2011), Photodegradation of commercial dye, Procion Blue HERD from real textile wastewater using nanocatalysts, *Desalination* 267, pp.244-249.
- ¹³ Lasa, H., Serrano, B. & Salaices, M., (2005), *Photocatalytic Reaction Engineering*. E-Book Library of Congress Cataloging in Publication Data, Springer.
- ¹⁴ Kitture, R., Koppikar, S.J., Ghanekar, R.K., & Kale, S.N., (2010), Catalyst efficiency, photostability and reusability study of ZnO nanoparticles in visible light for dye degradation, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 72, pp.60-66.
- ¹⁵ Marto, J., São Marcos, P., Trindade, T., & Labrinch, J.A., (2009), Photocatalytic decoloration of Orange II by ZnO active layers screen-printed on ceramic tiles, *Journal of Hazardous Materials* 163, pp.36-42.
- ¹⁶ Amisha, S, Selvam, K., Sobana N., & Swaminathan, M., (2007). *Photomineralisation of Reactive Black 5 with ZnO using Solar and UV-A Light*. Annamalai University.India.
- ¹⁷ Sakthivel, S.B., Neppolian, B., Shankar, M.V., Arabinndoo, B., Palanichamy, M., & Murugesan V., (2003), Solar Photocatalytic Degradation of Azo Dye: Comparison of Photocatalytic Efficiency of ZnO and TiO₂, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 77, pp. 65-82.
- ¹⁸ Li, Y., Gong, J., & Deng, Y., (2010), Hierarchical structured ZnO nanorods on ZnO nanofibers and their photoresponse to UV and visible lights, *Sensors and Actuators A* 158, pp.176-182.
- ¹⁹ Gouvêa, C.A.K, Wypych, F., Moraes, S.G., Durán, N., Nagata, N., & Zamora, P.P., (1999). *Semiconductor-assisted photocatalytic degradation of reactive dyes in aqueous solution*. Universidade Federal do Paraná. Brazil.
- ²⁰ Liu, R., Ye, H., Xiong, X., & Liu, H., (2010), Fabrication of TiO₂/ZnO composite nanofibers by electrospinning and their photocatalytic property, *Materials Chemistry and Physics* 121, pp. 432-439.
- ²¹ Wang, H.Y., Yang, Y., Li, X., Li, L.J., & Wang, C., (2010), Preparation and characterization of porous TiO₂/ZnO composite nanofibers via electrospinning, *Chinese Chemical Letters* 21, pp. 1119-1123.
- ²² Rauf, M.A., Meentani, M.A., & Hisaindee, S., (2011), An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals, *Desalination* 267, pp.13-27