STUDI FOTODEGRADASI CONGO RED MENGGUNAKAN UV/ZnO/REAGEN FENTON

Ni Luh Putu Widiantini¹⁾, James Sibarani²⁾, dan Manuntun Manurung²⁾

1)Magister Kimia Terapan Program Pasca Sarjana Universitas Udayana, Denpasar-Bali, Indonesia 2)Jurusan Kimia FMIPA Universitas Udayana, Bukit jimbaran

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian mengenai Fotodegradasi $Congo\ Red\ dengan\ sinar\ UV$, katalis ZnO, H_2O_2 , Fe^{2+} . Penelitian ini meliputi penentuan jumlah ZnO optimum, H_2O_2 optimum, $FeSO_4$ optimum, pH optimum dan penentuan efektifitas fotodegradasi pada kondisi optimum. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kondisi optimum yang diperoleh untuk mendegradasi larutan $Congo\ Red\ 100$ ppm yaitu $60mg\ ZnO$, $0.0392\ mol\ H_2O_2$, $20mg\ FeSO_4$ dan pH 5. Persentase degradasi tertinggi diperoleh pada sistem $ZnO/H_2O_2/Fe^{2+}$ yaitu $93,6093\pm0,12$ % dalam waktu degradasi selama 5 jam. Dalam proses fotodegradasi $Congo\ Red\$ jumlah ZnO, H_2O_2 , Fe^{2+} , pH dan waktu radiasi sangat berperan dalam meningkatkan persentasi degradasi.

Kata kunci: Fotodegradasi, Congo Red, katalis ZnO, Reagen Fenton

ABSTRACT

The study of photodegradation of Congo Red using UV light, with addition ZnO catalyst, H_2O_2 and Fe^{2+} has been carried out. This study included the determination of optimum amount of ZnO, H_2O_2 , Fe^{2+} , pH optimum and the determination of system which shows the most effective in *Congo Red* photodegradation. The results showed that the optimum conditions to degradate 100 ppm of *Congo Red* solution were 60 mg of ZnO, 4 ml of H_2O_2 (0,0392 mol), 20 mg $FeSO_4$ (0,0013 mol) and pH 5. The highest percentage of degradation was 93,6093 \pm 0,12 % reached using UV/ZnO/ H_2O_2 / Fe^{2+} system at 5 hour photodegradation time. In this processes addition of ZnO, H_2O_2 , and $FeSO_4$, and pH were important parameters to increase the percentage of photodegradation.

Keywords: Photodegradation, Congo Red, ZnO catalyst, Fenton Reagen

PENDAHULUAN

Industri tekstil dan produk tekstil merupakan salah satu bidang yang sangat berkembang di Indonesia (Achmad, 2004). Perkembangan industri ini dapat dilihat dari nilai ekspor tekstil dan produk tekstil (TPT) yang terus meningkat. Dengan semakin meningkatnya nilai ekspor TPT dari tahun ke tahun menjadikan industri ini sebagai sumber devisa negara yang penting. Semakin banyak industri tekstil yang

berkembang saat ini, semakin banyak pula limbah yang dihasilkan oleh industri tersebut. Industri tekstil ini menimbulkan masalah yang serius bagi lingkungan terutama masalah yang diakibatkan oleh limbah cair yang dihasilkan. Industri tekstil mengeluarkan limbah dengan parameter BOD, COD, padatan tersuspensi yang tinggi dan air yang berwarna. Limbah cair ini dapat pula mengandung logam berat yang bergantung pada zat warna yang digunakan.

Penelitian mengenai metoda penghilangan zat warna dan senyawa organik yang ada dalam limbah cair industri tekstil telah banyak dilakukan misalnva dengan cara kimia menggunakan koagulan. Penghilangan warna secara kimia menggunakan koagulan akan menghasilkan lumpur (sludge) dalam jumlah vang relatif besar. Lumpur yang dihasilkan ini akhirnya akan menimbulkan masalah baru bagi unit pengolahan limbah. Menurut Peraturan Pemerintah No. 19 tahun 1994, lumpur yang industri tekstil diklasifikasikan dihasilkan sebagai limbah B3, sehingga membutuhkan pengolahan limbah lebih lanjut terhadap lumpur yang terbentuk. Dengan adanya penanganan lanjutan ini akan menaikkan biaya operasional unit pengolahan limbah. Sedangkan penggunaan karbon aktif untuk menghilangkan warna juga memerlukan biaya yang cukup tinggi karena harga karbon aktif relatif mahal. Pengolahan limbah cair dengan menggunakan proses biologi juga banyak diterapkan untuk mereduksi senyawa organik dari limbah cair industri tekstil. Namun efisiensi penghilangan warna melalui proses biologi belum maksimal, karena zat warna mempunyai sifat tahan terhadap degradasi mikroorganisme. Sebagai alternatif dikembangkan metode fotodegradasi dengan menggunakan bahan fotokatalis dan radiasi sinar ultraviolet yang energinya sesuai atau lebih besar dari energi band gap fotokatalis tersebut. Dengan metode fotodegradasi ini, zat warna akan diurai menjadi komponen-komponen yang sederhana yang lebih aman untuk lingkungan (Colton, et al., 1999; Fox dan Dulay, 1993; dan Gunlazuardi, 2000).

Penelitian Rusmidah dan Ooi (2006) tentang fotodegradasi zat warna New Methylene Blue N yang menggunakan ZnO dan TiO₂ sebagai fotokatalis dengan perbandingan (17:3) menghasilkan persentase degradasi zat warna sebesar 96,97%. Perbandingan kedua fotokatalis tersebut merupakan perbandingan ZnO dan TiO₂ yang paling optimum. ZnO yang juga merupakan salah satu katalis dipandang sebagai alternatif yang tepat untuk menggantikan TiO₂ karena memiliki kesamaan mekanisme fotodegradasi dan harganya relatif lebih murah dibandingkan TiO₂.

Hidrogen peroksida merupakan oksidator kuat, tetapi pada konsentrasi rendah 0.1 % kinetika reaksinya terlalu lambat untuk mendegradasi kontaminan. Sehingga perlu penambahan Fe²⁺ untuk meningkatkan kekuatan oksidasi peroksida hingga dihasilkan radikal baru. Hal lain vang perlu dipelajari pada proses fotodegradasi adalah pengaruh waktu radiasi oleh sinar UV, karena waktu radiasi sangat berpengaruh terhadap hasil degradasi (Riswiyanto, et al., 2005).

Dalam penelitian ini, dijelaskan penggunaan metode fotodegradasi untuk mendegradasi zat warna Cong Red menggunakan sistem UV/ZnO/H₂O₂/Fe²⁺. Zat warna ini dipilih karena dipandang cukup mewakili zat warna industri tekstil. Di lingkungan senyawa Congo Red dapat mengalami fotodegradasi secara alami oleh adanya cahaya matahari, namun reaksi ini berlangsung relatif lambat, karena intensitas cahaya UV yang sampai ke permukaan bumi relatif rendah sehingga akumulasi Congo Red ke dasar perairan atau tanah lebih cepat daripada fotodegradasinya (Gunlazuardi,2001; Lachheb, et al., 2002 dan Wijaya, et al., 2006).

Gambar 1. Struktur Congo Red

MATERI DAN METODE

Rahan

Bahan-bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini adalah berkualitas pro analisis (p.a) dan dibeli dari MERCK. Bahan yang digunakan yaitu : zat warna $Congo\ Red\ (C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2)$, seng oksida (ZnO), FeSO₄ (besi (II) klorida, natrium hidroksida (NaOH), hidrogen peroksida 30% (H_2O_2), asam klorida (HCl).

Peralatan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah : alat-alat gelas, timbangan analitik, pH meter, pengaduk magnetik, pemanas, plastik hitam, kotak radiasi dan lampu UV-C (15 watt panjang gelombang 100 sampai 200nm) dipasang dengan ketinggian 20 cm dari sampel, Centrifuge IEC HN-SII, dan spektrofotometer UV-Vis MerkGenesys 10S.

Cara Kerja

Reagen Fenton dibuat dengan Hidrogen peroksida yang diberikan ion besi Fe²⁺. Pewarna yang digunakan dalam penelitian ini adalah Congo Red. Larutan pewarna dibuat dengan melarutkan bahan pewarna dengan berat tertentu ke dalam akuadest. Konsentrasi dari larutan zat warna yang digunakan adalah 100 ppm. Zat warna ini kemudian didegradasi dalam tiga sistem. Sistem I vaitu dengan UV/ZnO, sistem II yaitu UV/ZnO/H₂O₂ dan sistem III yaitu UV/ZnO/Fe²⁺. Waktu degradasi yang digunakan selama 5 jam. Dalam penelitian ini adalah iumlah ZnO optimum, H₂O₂ optimum, FeSO₄ optimum dan pH optimum dalam mendegradasi zat warna Congo Red. Untuk mengatur pH menjadi asam ditambahkan beberapa tetes larutan HCl sedangkan untuk mengatur pH dalam suasana basa maka ditambahkan larutan NaOH. Untuk mengetahi persentasi degradasi, nilai absorbansi dimasukan ke dalam rumus:

Persentase Degradasi (%D) =
$$\frac{C_o - C_t}{C_o} x 100\%$$

Keterangan:

C_o = konsentrasi awal Congo Red (sebelum radiasi)

 C_t = konsentrasi *Congo Red* setelah radiasi selama 5 jam

HASIL DAN PEMBAHASAN

Berdasarkan hasil pengukuran, dapat diketahui panjang gelombang maksimum untuk larutan *Congo red* adalah 499 nm. Selanjutnya panjang gelombang maksimum tersebut digunakan untuk pembuatan kurva kalibrasi.

Penentuan ZnO Optimum

Penentuan berat ZnO optimum yang diperlukan untuk mengkatalisis proses fotodegradasi *Congo red* dilakukan dengan memvariasikan berat ZnO.

Pada proses tersebut, radiasi sinar UV terhadap ZnO mengakibatkan elektron pada ZnO tereksitasi dari pita valensi ke pita konduksi. Eksitasi elektron tersebut akan meninggalkan hole pada pita valensi (h_{vb}⁺) sehingga hole pada pita valensi bereaksi dengan ion hidroksi (OH) membentuk radikal hidroksi (·OH), sedangkan elektron pada pita konduksi (e_{cb}) bereaksi dengan oksigen membentuk ion superoksida. Radikal hidroksi dan ion superoksida ini yang akan mendegradasi zat warna *Congo red* tersebut. Mekanismenya secara umum adalah sebagai berikut (Rusmidah dan Ooi, 2006):

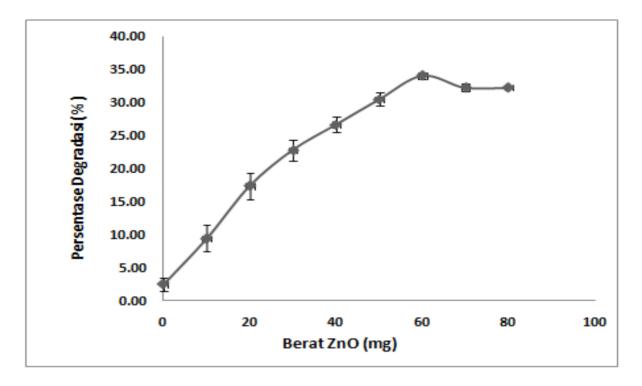
1. Proses pembentukan lubang elektron pada ZnO

$$ZnO + hv \rightarrow ZnO^* (h_{vb}^+ + e_{cb}^-)$$

2. Proses pembentukan radikal hidroksi $H_2O \longrightarrow H^+ + OH^ h_{vb}^+ + OH^- \longrightarrow OH$

3. Proses terbentuknya ion superoksida $e_{cb} + O_2 \longrightarrow O_2$

Gambar 2 menunjukkan bahwa persentase degradasi paling besar adalah pada penambahan katalis sebanyak 60 miligram. Artinya, pada konsentrasi *Congo Red* 100 ppm, berat katalis ZnO yang efektif untuk mendegradasi *Congo Red* tersebut adalah 60 miligram dengan persentase degradasi sebesar 34.02%.



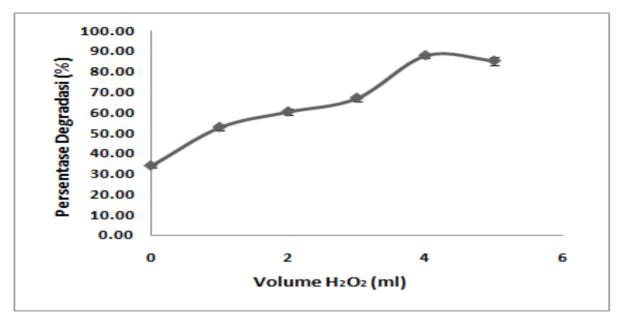
Gambar 2. Pengaruh penambahan jumlah ZnO terhadap persentase degradasi (%D) Congo Red 100 ppm

Penentuan Konsentrasi H₂O₂ Optimum

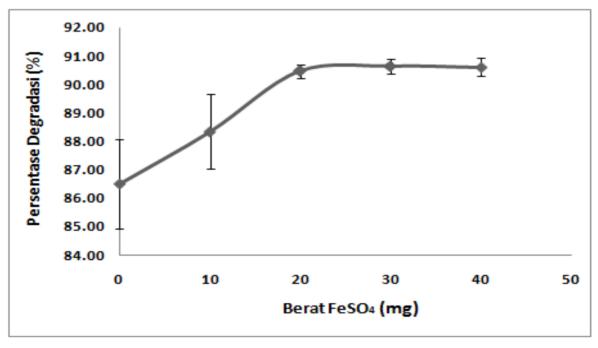
Penentuan konsentrasi H_2O_2 optimum dalam proses fotodegradasi dilakukan pada larutan $Congo\ Red\ yang\ telah\ ditambahkan katalis\ ZnO\ optimum\ sebanyak\ 60\ mg.$ Berdasarkan hasil penelitian ini, dapat diketahui bahwa H_2O_2 mampu meningkatkan jumlah persentase degradasi (Gambar 3). Persentase degradasi optimum meningkat dari 33,90 % tanpa penambahan H_2O_2 hingga mencapai 87,81% dengan penambahan H_2O_2 hingga mencapai 87,81% dengan penambahan H_2O_2 . Molekul H_2O_2 tidak stabil sehingga pada saat proses degradasi berlangsung, dua molekul H_2O_2 terdekomposisi menghasilkan satu molekul oksigen dan dua molekul air. Reaksinya sebagai berikut (Madhu, $et\ al.$, 2007):

$$2H_2O_{2(1)}$$
 \longrightarrow $2H_2O_{(1)} + O_{2(g)}$

H₂O₂ sendiri yang merupakan oksidator kuat dapat mengoksidasi zat warna Congo Red disamping dapat menambah jumlah oksigen (dari hasil dekomposisi) yang digunakan oleh UV/ZnO untuk membentuk ion superoksida (·O₂) yang berperan penting untuk mendegradasi zat warna Congo Red tersebut. Pada penambahan H₂O₂ sebanyak 1 mL persentase degradasi *Congo* Red meningkat secara signifikan menjadi 52,75% dibandingkan dengan pada proses fotodegradasi vang hanva menggunakan UV/ZnO dengan %D sebesar 33,90%. Persentase degradasi paling tinggi terjadi pada saat penambahan H₂O₂ sebanyak 4 mL yaitu sebesar 87,81%. Dengan demikian, volume optimum H₂O₂ yang efektif mendegradasi senyawa congo red 100 ppm adalah 4 mL (0,0392 mol).



Gambar 3. Pengaruh penambahan H_2O_2 terhadap persentase degradasi larutan $Congo\ Red\ 100$ pm yang telah dimasukkan 60 mg ZnO



Gambar 4. Pengaruh penambahan Fe^{2+} ke dalam larutan $Congo\ Red\ 100$ ppm yang telah berisi 60 mg ZnO dan 4 mL H_2O_2 terhadap persen degradasi $Congo\ Red$

Penentuan Jumlah Fe²⁺ Optimum

Penentuan Fe²⁺ optimum yang diperlukan untuk mengkatalisis proses fotodegradasi *Congo red* dilakukan dengan memvariasikan berat FeSO₄ seperti terlihat pada Gambar 4.

Persentase degradasi meningkat pada penambahan FeSO₄ sebanyak menghasilkan persentase degradasi optimum sebesar 90,46%. Fe²⁺ berfungsi sebagai katalis untuk dekomposisi H₂O₂ karena pada suhu ruang dekomposisi H₂O₂ berjalan lambat dan akan berjalan cepat pada suhu yang lebih tinggi. Untuk mempercepat laju dekomposisi ini pada ditambahkan katalis Fe^{2+} . suhu kamar Mekanisme reaksi lengkap untuk fotodegradasi menggunakan reagen Fenton sebagai berikut (Huling, et al., 2000; 2001):

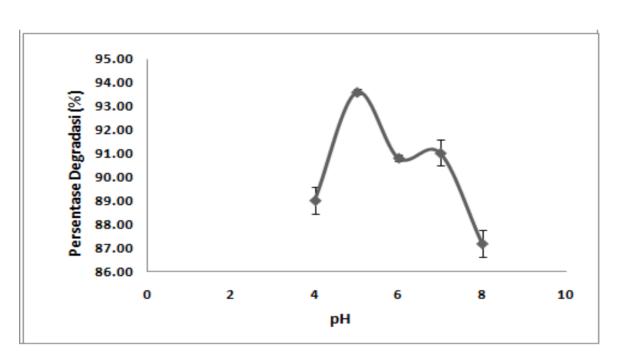
$$H_2O_2 + Fe^{2+}$$
 \longrightarrow $Fe^{3+} + \cdot OH + OH^{-}$

$$H_2O_2 + Fe^{3+}$$
 \longrightarrow $Fe^{2+} + O_2 + 2H^+$
 $O_2 + Fe^{3+}$ \longrightarrow $Fe^{2+} + O_{2(g)} + 2H^+$
 $OH + Kontaminan$ \longrightarrow Hasil samping
 $OH + H_2O_2$ \longrightarrow $OH_2 + H_2O$

Hal ini menunjukkan bahwa FeSO₄ optimum untuk mendegradasi *Congo Red* adalah sebanyak 20 mg (0,0013 mol).

Penentuan pH Optimum

Pada fotodegradasi *Congo Red* ini dipelajari pengaruh pH terhadap persentase degradasinya pada rentang pH 4 sampai 8 seperti terlihat pada Gambar 5. Hasil penelitian menunjukkan *Congo Red* lebih baik terdegradasi dalam pH asam. Hal yang sama juga didapatkan oleh Wijaya, *et al.*,(2006) yang menunjukkan bahwa fotodegradasi congo red terjadi dalam suasana asam.



Gambar 5. Pengaruh pH pada fotodegradasi larutan *Congo Red* 100 ppm yang telah ditambahkan 60 mg ZnO, 4 mL H₂O₂, dan 20 mg FeSO₄ terhadap persentase degradasi *Congo Red*

Secara teori permukaan ZnO dalam pH basa (kondisi alkali) akan bermuatan negatif (Ali and Siew, 2008) sementara Congo Red merupakan salah satu zat warna yang bermuatan negatif (zat warna anionik). Hal inilah yang menyebabkan Congo tidak Red terdegradasi dalam suasana basa karena muatan negatif yang berasal dari pH basa tersebut tidak akan teradsorpsi pada permukaan ZnO yang bermuatan sama (negatif), sehingga permukaan ZnO lebih teradsorpsi pada muatan positif yaitu dalam suasana asam. Selain itu, proses dekomposisi H₂O₂ juga mempengaruhi kenaikan persentase degradasi pada pH asam. (Huling dkk., 2000; 2001):

$$H_2O_2 + Fe^{2+}$$
 \longrightarrow $Fe^{3+} + \cdot OH + OH^{-}$

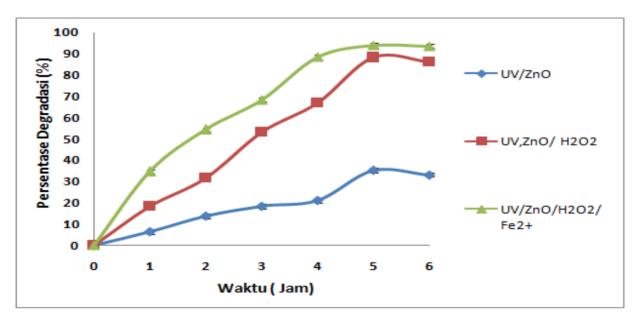
Proses dekomposisi H_2O_2 pada pH asam, OH akan berikatan dengan H^+ sehingga radikal hidroksi (·OH) yang dihasilkan akan semakin banyak. Semakin banyak jumlah radikal hidroksi, maka semakin banyak zat warna yang terdegradasi.

Untuk mengetahui efektifitas terhadap proses fotodegradasi maka dilakukan variasi waktu dari 1 sampai 6 jam. Efektifitas fotodegradasi dilakukan pada tiga kondisi yaitu: (i) sinar UV/ZnO, (ii) sinar UV/ZnO/ H_2O_2 , (iii) sinar UV/ ZnO/ H_2O_2 / Fe²⁺ seperti terlihat pada Gambar 6.

Semakin lama waktu radiasi sinar UV, maka semakin banyak foton mengenai ZnO sehingga persentase degradasi yang diperoleh semakin besar. Hal yang sama juga ditemukan oleh Attia, et al. (2007) yang menyatakan bahwa semakin meningkat waktu radiasi persentase degradasi semakin besar. Persentase degradasi Congo Red pada kondisi optimum ini menuniukkan bahwa system UV/ZnO/H2O2/Fe²⁺ paling efektif dalam menurunkan kadar zat warna Congo Red dibandingkan pada sistem I (UV/ZnO) dan sistem II (UV/ZnO/H₂O₂).

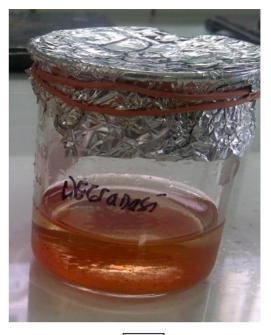
Degradasi Zat Warna Pada Limbah Tekstil

Setelah mengetahui kondisi optimum, maka selanjutnya dilakukan degradasi langsung dalam limbah tekstil. Kondisi optimum katalis ZnO 60 mg, H_2O_2 4 mL (0,0392 mol)., dan FeSO₄ 20 mg (0,0013 mol) digunakan untuk mendegradasi sampel limbah tekstil. Hasil fotodegradasi zat warna pada limbah tekstil tersebut diperlihatkan pada Gambar 7.



Gambar 6. Pengaruh lama irradiasi terhadap persentase degradasi Congo Red pada 3 sistem yang berbeda.





В

Gambar 7. Perubahan intensitas warna limbah sebelum (A) dan setelah (B) fotodegradasi pada kondisi optimum.

Absorbansi pada limbah tekstil sebelum degradasi yang diukur pada panjang gelombang maksimum Congo Red yaitu 499 nm adalah sebesar 1,5620. Setelah proses fotodegradasi absorbansi tersebut berkurang menjadi 0,6420 sehingga persentase degradasi yang dihasilkan sebesar 78,07%. Persentase degradasi ini lebih rendah dibandingkan degradasi pada larutan Congo Red vaitu sebesar 93,74%. Hal ini disebabkan panjang gelombang maksimal yang dipakai untuk mengukur absorbansi limbah tekstil adalah panjang gelombang Congo Red, mengingat warna air limbah didominasi oleh warna merah. Seharusnya panjang gelombang maksimal vang dipakai adalah panjang gelombang air limbah yang bersangkutan, sehingga hasil absorbansi lebih mewakili nilai yang sebenarnya.

SIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan maka diperoleh simpulan bahwa persentase fotodegradasi terbesar didapatkan pada penambahan berat ZnO sebanyak 60 mg, $\rm H_2O_2$ sebanyak 4 ml (0,0392 mol), $\rm FeSO_4$ sebanyak 20 mg (0,0013 mol), pH 5 dan waktu radiasi selama 5 jam. Fotodegradasi dengan sinar UV/ZnO/OH/H $_2\rm O_2/Fe^{2+}$ pada kondisi optimum sangat efektif dengan persentase degradasi sebesar 93,6093 \pm 0,1214 %

UCAPAN TERIMA KASIH

Melalui kesempatan ini penulis menyampaikan terimakasih kepada pihak-pihak lain yang telah membantu dalam penyelesaian penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Achmad, R., 2004, *Kimia Lingkungan*, Andi, Yogyakarta
- Attia, A. J., Kadhim, S. H., and Hussen, F. H., 2007, Phoyocataliytc Degradation of Textile Dyeing Wastewater Using Titanium Dioxide and Zinc Oxide, *E-Journal of Chemistry*, 2: 219-223
- Colton, F. A., Wilkinson, G., and Gaus, P. L., 1999, *Basic Inorganic Chemistry*, John Wiley and Sons, Inc., New York.
- Fox, M. A. and Dulay, M. T., 1993, Heterogenous Photocatalysis, *Chem. Rev.*, 93: 341-357
- Gunlazuardi, J., 2000, Fotoelektrokatalisis untuk Detoksifikasi Air, *Prosiding*, Seminar Nasional Elektrokimia, 1-21
- Gunlazuardi, J., 2001. Fotokatalisis Pada Permukaan TiO₂: Aspek Fundamental dan Aplikasinya, Seminar Nasional Kimia Fisika II, Jakarta, 14-15 Juni, 2001.
- Huling, S. G., R. G. Arnold, P. K. Jones, and R. A. Sierka, 2000. Predicting the Rate of Fenton-Driven 2-Chlorophenol Transformation Using a Contaminant Analog. *Journal of Environmental Engineering*, 126 (4): 348–353
- Huling, S. G., R. G. Arnold, R. A. Sierka, and M. A. Miller, 2001, Influence of Peat on

- Fenton Oxidation, *Water Research*, 35 (7): 1687–1694
- Lachheb, H., Puzenat, E., Houas, A., Khisbi, M., Elaloui, E., guillard, C., and Hermann, J.M., 2002, Photocatalytic Degradation of Various Types of dyes (Congo Red, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, methylene Blue) in Water by UV-Irradiated Titania, *Appl. Catal. B. Environ.*, 39: 15-90
- Madhu, G. M., Lourdu, Vasanta, Kumar, and Rao, S., 2007, Photodegradation of methylene bluedye using UV/BaTiO₃, UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/BaTiO₃, *Indian Journal of Chemical Teknologi*, 14: 139-144.
- Riswiyanto, S., Bakri, R., and Prawira, B. R., 2005, Studi Degradasi Zat Warna Tekstil (Alizarin Red-Direct Red 81) Menggunakan Metode Fotokatalitik dengan Suspensi TiO₂ dan Sinar UV C, *Sains Indonesia*, 10: 14-21
- Rusmidah, A. and Ooi, 2006, Photodegradation Of New Methylene Blue N in Aqueous Solution Using Zinc Oxide And Titanium Dioxide as Catalyst; *Malaysia journal of Teknologi*: 31-42
- Wijaya, K., Sugiharto, E., Fatimah, I., Sudiono, S., dan Kurniaysih, D., 2006, Utilisasi TiO₂-Zeolit Dan Sinar UV Untuk Fotodegradasi Zat Warna *Congo Red*, *Berkala MIPA*, 3: 27-35