



# Fotodegradasi Terkatalisis $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ pada Pengolahan Limbah Cair Industri Mie Soun

Kholidah<sup>1,\*</sup>, Endang Tri Wahyuni<sup>2</sup>, Eko Sugiharto<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Program Studi Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, UIN Walisongo Semarang, Jalan Prof. Hamka (Kampus III), Ngaliyan, Kota Semarang 50185, Indonesia

<sup>2</sup>Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Gadjah Mada, Sekip Utara, Bulaksumur, Yogyakarta 55281, Indonesia

\*E-mail: [kholidah@walisongo.ac.id](mailto:kholidah@walisongo.ac.id)

## ABSTRAK

Fotodegradasi terkatalisis  $\text{TiO}_2$  telah terbukti efektif digunakan untuk mengolah limbah organik, sehingga dilakukan kajian fotodegradasi terkatalisis  $\text{TiO}_2$  pada limbah cair industri mie soun sebagai upaya untuk mengurangi pencemaran lingkungan di sekitar daerah produksi. Kajian penambahan oksidator  $\text{H}_2\text{O}_2$  juga dilakukan untuk meningkatkan efektivitas fotodegradasi. Optimalisasi reaksi fotodegradasi dilakukan dengan optimasi variabel pH, massa fotokatalis, konsentrasi  $\text{H}_2\text{O}_2$ , dan waktu penyinaran. Parameter yang digunakan untuk menilai efektivitas fotodegradasi berupa penurunan kandungan *Chemical Oxygen Demand* (COD) limbah yang ditentukan dengan metode volumetri. Hasil penelitian menunjukkan bahwa limbah cair industri mie soun mempunyai kandungan COD awal sebesar  $1920 \text{ mg L}^{-1}$ . Proses fotodegradasi terkatalisis  $\text{TiO}_2$  hanya dapat menurunkan kandungan COD limbah menjadi  $1480 \text{ mg L}^{-1}$  (22,92%), sedangkan penambahan  $\text{H}_2\text{O}_2$  pada sistem fotokatalis  $\text{TiO}_2$  dapat meningkatkan penurunan kandungan COD menjadi  $1120 \text{ mg L}^{-1}$  (41,67%). Penurunan paling optimal tercapai pada pH 3, penggunaan  $10 \text{ mg TiO}_2$ , penambahan  $10 \text{ mM H}_2\text{O}_2$ , dan waktu penyinaran UV selama 24 jam.

**Kata kunci:** COD, fotodegradasi,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , limbah cair industri mie soun,  $\text{TiO}_2$ .

## ABSTRACT

Photocatalytic degradation over  $\text{TiO}_2$  has been proven to be effective in treating organic wastewater. So that a study of photocatalytic degradation over  $\text{TiO}_2$  in the cellophane noodles industrial wastewater was conducted as an effort to reduce environmental pollution around the production area. Studies on the addition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  as an oxidizing agents were also carried out to increase the effectiveness of photodegradation. Optimization of the photodegradation reaction was carried out by optimizing the variables of pH, photocatalyst mass,  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration, and irradiation time. Chemical Oxygen Demand (COD) was used to assess the effectiveness of photodegradation and was determined by volumetric method. The results showed that the wastewater from the cellophane noodles industrial wastewater has an initial COD level of  $1920 \text{ mg L}^{-1}$ . Photocatalytic degradation over  $\text{TiO}_2$  process can only reduce the COD level of the wastewater to  $1480 \text{ mg L}^{-1}$  (22.92%), while the addition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  to the  $\text{TiO}_2$  photocatalyst system can increase the decrease in the COD level to  $1120 \text{ mg L}^{-1}$  (41.67%). The most optimal decrease was achieved at pH 3, the use of  $10 \text{ mg TiO}_2$ , the addition of  $10 \text{ mM H}_2\text{O}_2$ , and UV irradiation time for 24 hours.

**Keywords:** COD, photodegradation,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , cellophane noodles industrial wastewater,  $\text{TiO}_2$ .

## 1. PENDAHULUAN

Industri pembuatan mie soun berkembang cukup pesat di Desa Manjung, Kecamatan Ngawen, Kabupaten Klaten. Produksi mie soun rata-rata mencapai 17 ton per hari, yang dihasilkan oleh 65 pengusaha mie soun yang tersebar di 10 wilayah Desa Manjung,

dengan total ratusan tenaga kerja yang terserap [1]. Berdasarkan fakta tersebut, keberadaan industri ini dapat dipastikan telah memberikan kontribusi positif terhadap tingkat perekonomian masyarakat desa. Namun, keberadaan industri ini juga memberikan efek negatif terhadap



lingkungan karena dihasilkannya limbah cair dari proses pencucian tepung aren, yang merupakan bahan baku mie soun. Tepung aren merupakan hasil ekstraksi batang bagian dalam tumbuhan aren (*Arenga pinnata* Merr.) yang mengandung serat dan pati, dengan komposisi berupa protein 1,05%, amilosa 29,07%, air 17,41%, abu 0,17% [2], lipida 0,52-0,74%, serat 0,18-0,23%, gula reduksi 0,02-0,03%, dan derajat asam 1,14-1,23% [3]. Tepung aren ini memiliki warna coklat kemerahan yang diperkirakan terbentuk dari reaksi antara gugus amino dan gugus karbonil dalam suatu bahan pangan [4]. Sehingga, limbah pencucian tepung aren diperkirakan memiliki kandungan senyawa organik dari tepung aren, baik berupa warna coklat kemerahan pada tepung maupun pengotor lainnya. Limbah cair mie soun ini dilaporkan memiliki kadar *Total Suspended Solid* (TSS) dan *Chemical Oxygen Demand* (COD) yang tinggi [5], serta kadar amonia yang melebihi baku mutu air limbah, yaitu mencapai 24,199 mg L<sup>-1</sup> [6].

Metode yang telah dikaji untuk pengolahan limbah cair mie soun adalah koagulasi [5] dan adsorpsi [6]. Metode koagulasi dan adsorpsi cukup efektif digunakan untuk menurunkan kadar cemaran, namun kedua metode tersebut hanya memindahkan senyawa organik dari air ke fasa padat, sehingga dapat menyebabkan pencemaran sekunder. Selain itu, penggunaan tawas sebagai koagulan menyebabkan turunnya pH sehingga membutuhkan bahan kimia tambahan untuk proses penetralan. Berdasarkan hal tersebut, maka perlu dilakukan kajian metode lain yang dapat digunakan untuk mengolah limbah cair mie soun. Salah satu metode yang dapat digunakan adalah fotodegradasi terkatalisis TiO<sub>2</sub>. Fotodegradasi terkatalisis TiO<sub>2</sub> merupakan suatu proses penguraian senyawa organik oleh radikal <sup>•</sup>OH yang dihasilkan saat fotokatalis TiO<sub>2</sub> dikenai sinar UV. Radikal <sup>•</sup>OH merupakan oksidator kuat (E<sub>red</sub><sup>•</sup> = 2,8 V) sehingga dapat berperan mendegradasi senyawa-senyawa organik.

Senyawa TiO<sub>2</sub> dapat berfungsi sebagai fotokatalis karena mempunyai struktur semikonduktor yang dikarakterisasi oleh keadaan elektronik yang diskontinyu, dimana terdapat suatu daerah kosong energi yang berada sepanjang bagian atas pita valensi yang terisi sampai bagian bawah pita konduksi yang kosong, yang disebut celah pita [7]. TiO<sub>2</sub> merupakan fotokatalis yang digunakan secara luas karena lembam secara biologi dan kimia, stabil terhadap fotokorosi dan korosi kimia, serta harganya relatif murah [8].

Pengolahan limbah cair dengan kandungan senyawa organik yang telah dilakukan dengan metode fotodegradasi terkatalisis TiO<sub>2</sub> antara lain yaitu fotodegradasi limbah zat warna [9], limbah batik [10], dan limbah cair industri obat herbal [11]. Namun, Krisnasiwi [11] melaporkan bahwa untuk kandungan COD yang tinggi, fotodegradasi terkatalisis TiO<sub>2</sub> kurang efektif dalam menurunkan kandungan COD limbah karena jumlah radikal <sup>•</sup>OH yang lebih rendah daripada yang diperlukan, meskipun digunakan TiO<sub>2</sub> secara maksimal. Peningkatan efektivitas fotodegradasi pada limbah cair industri obat herbal telah dilakukan dengan penambahan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yang merupakan oksidator anorganik [12].

Hidrogen peroksida mempunyai potensial reduksi yang relatif tinggi, yaitu 1,78 V [13] dan dapat mengalami reaksi fotolisis dengan adanya sinar UV menghasilkan radikal <sup>•</sup>OH, sehingga memberikan tambahan radikal <sup>•</sup>OH yang dapat mendegradasi senyawa organik di dalam limbah cair secara lebih efektif. Selain itu, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> juga akan membentuk H<sub>2</sub>O sebagai hasil akhir sehingga tidak menghasilkan limbah baru. Penambahan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pada fotokatalisis TiO<sub>2</sub> ini juga telah berhasil digunakan untuk meningkatkan degradasi fotokatalitik senyawa fenolik [14] serta meningkatkan efektivitas degradasi dan penurunan kandungan COD pada limbah zat warna [15].

Sehingga, penelitian ini dilakukan kajian fotokatalisis TiO<sub>2</sub> dengan penambahan oksidator H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> untuk mengolah limbah cair

mie soun, dengan parameter efektivitas fotokatalisis berupa penurunan kandungan COD. Kandungan COD dipilih sebagai parameter dikarenakan kandungan COD menggambarkan pencemaran air oleh senyawa organik yang secara alamiah dapat maupun tidak dapat dioksidasikan melalui proses mikrobiologis [16], sehingga dapat mewakili senyawa organik di dalam limbah secara keseluruhan.

## 2. METODE PENELITIAN

### 2.1. BAHAN

Limbah cair industri mie soun yang digunakan dalam penelitian ini diambil dari salah satu tempat usaha yang tergabung dalam sentra industri mie soun di Desa Manjung, Kecamatan Ngawen, Kabupaten Klaten, Jawa Tengah. Bahan-bahan kimia yang digunakan dalam proses fotodegradasi adalah serbuk  $\text{TiO}_2$  dan larutan  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% yang diproduksi Merck, serta larutan  $\text{NaOH}$  1 M dan larutan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M yang digunakan untuk mengatur pH. Bahan yang digunakan untuk analisis COD limbah meliputi kristal  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , serbuk  $\text{HgSO}_4$ , serbuk  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , dan kristal ferro ammonium sulfat ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) yang semuanya berkualitas pro analisis dan diproduksi Merck,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dengan kualitas pro analisis dari Mallinckrodt, serbuk 1,10-phenantrolin monohidrat dan kristal  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  untuk membuat larutan indikator ferroin, akuabides yang diproduksi Laboratorium Gizi dan Pangan PAU UGM, kertas saring Whatman 42, dan kertas pH universal.

### 2.2. PERALATAN

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah satu set reaktor UV yang dilengkapi dengan lampu UV tipe *black light blue* (BLB) 40 Watt-220 Volt dan pengaduk magnet, reaktor COD HACH 45600-00, neraca analitik Mettler Toledo AB54-S, pemusing Sorvall Biofuge primo, pH meter TOA DKK HM-30R, alat pengering beku (*freeze drier*) Edward Modulyo, FTIR Shimadzu *prestige-21*, serta

peralatan gelas untuk pembuatan larutan dan titrasi.

## 2.3. PROSEDUR PENELITIAN

### 2.3.1. Pengambilan Limbah

Limbah diambil dari bak pencucian awal dan bak pencucian terakhir yang dicampur dengan perbandingan volume yang sama, kemudian diawetkan dengan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat sampai pH kurang dari 2 ( $\text{pH} \pm 1,75$ ) serta didinginkan.

### 2.3.2. Pembuatan Larutan untuk Analisis COD

Larutan  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  dalam  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat dibuat dengan melarutkan 10,12 g serbuk  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  dalam  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat di dalam labu takar 1000 mL. Proses pelarutan ini disertai dengan pengadukan hingga serbuk  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  larut sempurna. Larutan baku  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,1 N (*digestion solution*) dibuat dengan melarutkan 4,903 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  yang sebelumnya telah dikeringkan pada suhu  $150^\circ\text{C}$  selama 2 jam, ke dalam 500 mL akuabides. Larutan tersebut kemudian ditambah 167 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat dan 33,3 g  $\text{HgSO}_4$ . Setelah larut sempurna dan mencapai suhu kamar, larutan tersebut ditambah akuabides sampai volume 1000 mL. Indikator ferroin dibuat dengan melarutkan 1,485 g serbuk 1,10-phenantrolin monohidrat dan 0,695 g kristal  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  dengan akuabides dalam labu takar 100 mL. Larutan baku ferro ammonium sulfat (FAS) 0,05 N dibuat dengan melarutkan 19,6 g  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dalam 300 mL akuabides, kemudian ditambah 20 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pekat dan ditepatkan dengan akuabides sampai volume 1000 mL. Larutan ini distandarisasi setiap akan digunakan.

### 2.3.3. Analisis COD

Analisis COD dilakukan terhadap limbah awal maupun limbah yang telah difotodegradasi untuk mengetahui efektivitas perlakuan yang diberikan. Metode analisis yang digunakan adalah refluks tertutup yang dilanjutkan dengan

titrimetri. Analisis COD dilakukan dengan cara mengencerkan limbah dengan faktor pengenceran tertentu, kemudian sebanyak 2,5 mL limbah yang telah diencerkan dimasukkan ke dalam tabung reaksi bertutup ulir. Tabung yang telah berisi limbah kemudian ditambah dengan 1,5 mL larutan baku  $K_2Cr_2O_7$  0,1 N dan 3,5 mL larutan  $Ag_2SO_4$  dalam  $H_2SO_4$  pekat. Larutan ini kemudian direfluks dalam reaktor COD pada suhu  $150^\circ C$  selama 2 jam. Setelah itu, larutan didinginkan hingga mencapai suhu kamar, kemudian larutan tersebut dititrasi dengan larutan baku FAS 0,05 N menggunakan 2 tetes indikator ferroin sampai terjadi perubahan warna yang jelas dari hijau-biru menjadi coklat-kemerahan. Titrasi ini juga dilakukan terhadap blanko dengan prosedur yang sama, namun limbah diganti dengan akuabides.

#### **2.3.4. Kajian Pengaruh Keberadaan Fotokatalis, Sinar UV, dan $H_2O_2$ terhadap Efektivitas Fotodegradasi**

Pengaruh  $TiO_2$ ,  $H_2O_2$ , dan sinar UV terhadap efektivitas fotodegradasi dipelajari dengan menerapkan 6 kondisi pada limbah yang meliputi penyinaran UV, penambahan  $TiO_2$  dan penyinaran UV, penambahan  $TiO_2$  tanpa penyinaran UV, penambahan  $H_2O_2$  dan penyinaran UV, penambahan  $H_2O_2$  tanpa penyinaran UV, serta penambahan  $TiO_2$ ,  $H_2O_2$ , dan penyinaran UV secara bersamaan. Volume limbah yang digunakan sebesar 25 mL, massa  $TiO_2$  sebesar 10 mg, waktu penyinaran UV selama 24 jam, dan konsentrasi  $H_2O_2$  sebesar 10 mM. Sampel yang diberi perlakuan kemudian disentrifugasi selama 10 menit dengan kecepatan 5000 rpm, lalu disaring sehingga diperoleh filtrat yang kemudian diukur nilai COD-nya.

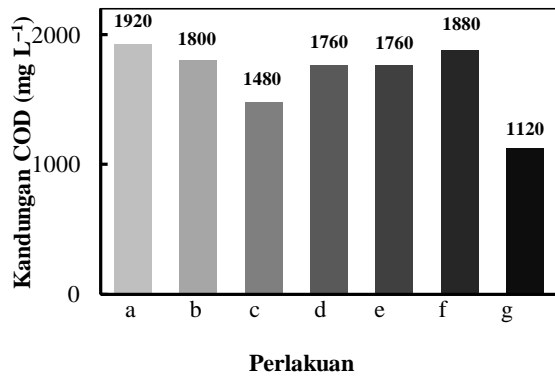
#### **2.3.5. Kajian Pengaruh Derajat Keasaman (pH), massa $TiO_2$ , waktu penyinaran, dan konsentrasi $H_2O_2$**

Kajian terhadap pengaruh pH dilakukan dengan cara mengkondisikan 25 mL air limbah menjadi pH 1, 3, (6,8), dan 10,

kemudian ditambah 25  $\mu L$  larutan  $H_2O_2$  30% dan 10 mg serbuk  $TiO_2$ . Pengaruh massa dikaji dengan menggunakan variasi massa  $TiO_2$  sebesar 1, 5, 10, 15, dan 20 mg, pH 3, 25  $\mu L$  larutan  $H_2O_2$  30%, dan waktu penyinaran selama 24 jam. Pengaruh waktu penyinaran dikaji dengan menggunakan variasi waktu penyinaran selama 1, 6, 12, 24, dan 48 jam, pH 3, 25  $\mu L$  larutan  $H_2O_2$  30%, dan 10 mg serbuk  $TiO_2$ . Sedangkan pengaruh konsentrasi oksidator  $H_2O_2$  dikaji dengan menggunakan variasi konsentrasi  $H_2O_2$  30% sebesar 5, 10, 15, 20, dan 40 mM, pH 3, 10 mg serbuk  $TiO_2$ , dan waktu penyinaran UV selama 24 jam. Semua erlenmeyer yang telah diisi limbah dan dikondisikan, kemudian ditutup dengan plastik bening dan dimasukkan ke dalam reaktor UV, lalu disinari dengan lampu UV selama 24 jam sambil diaduk dengan pengaduk magnet. Sampel yang telah difotodegradasi, kemudian disentrifugasi selama 10 menit dengan kecepatan 5000 rpm, lalu disaring sehingga diperoleh filtrat yang kemudian diukur nilai COD-nya.

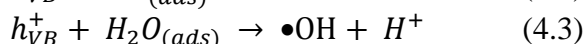
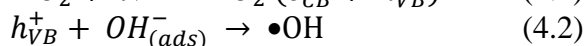
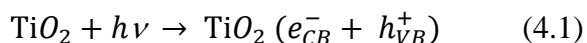
### **3. HASIL DAN PEMBAHASAN**

Limbah cair industri mie soun diketahui memiliki kandungan COD awal sebesar  $1920 \text{ mg L}^{-1}$ , dimana kandungan tersebut melebihi baku mutu yang telah ditetapkan di dalam Peraturan Daerah Provinsi Jawa Tengah untuk industri mie soun yaitu sebesar  $250 \text{ mg L}^{-1}$  [16]. Fotodegradasi senyawa-senyawa organik secara umum dapat terjadi dengan adanya fotokatalis dan sinar UV. Selain itu, penambahan oksidator juga dapat meningkatkan efektivitas fotodegradasi senyawa-senyawa organik [12,14]. Oleh karena itu, dilakukan beberapa kondisi reaksi untuk mengetahui pengaruh ketiga komponen tersebut pada pengolahan limbah cair industri mie soun (Gambar 1).



**Gambar 1.** Perbandingan kandungan COD limbah pada beberapa perlakuan (a: limbah awal, b: penyinaran UV, c: UV/TiO<sub>2</sub>, d: TiO<sub>2</sub>, e: UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, f: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, g: UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

Gambar 1 menunjukkan bahwa penggunaan TiO<sub>2</sub> dengan keberadaan sinar UV dapat menurunkan kandungan COD limbah, lebih efektif dibandingkan penggunaan sinar UV saja maupun TiO<sub>2</sub> saja. Hal ini terjadi karena sinar UV dapat mengaktivasi molekul TiO<sub>2</sub> dengan menghasilkan radikal  $\bullet\text{OH}$  sesuai reaksi 4.1, 4.2, 4.4, dan 4.5 [17]. Selain itu, molekul air di dalam limbah dapat teradsorpsi pada fotokatalis TiO<sub>2</sub> yang telah teraktivasi dengan menghasilkan radikal  $\bullet\text{OH}$  [15], sesuai reaksi 4.3. Radikal  $\bullet\text{OH}$  merupakan oksidator utama untuk mendegradasi senyawa-senyawa organik di dalam limbah, karena radikal  $\bullet\text{OH}$  mempunyai potensial reduksi yang relatif tinggi, yaitu sebesar 2,8 V [18].



Sedangkan, penggunaan sinar UV saja hanya dapat menurunkan kandungan COD limbah dengan persentase yang relatif kecil yaitu 6,25%. Penurunan kandungan COD limbah diperkirakan terjadi karena degradasi senyawa organik oleh sinar UV secara langsung ataupun degradasi oleh radikal

$\bullet\text{OH}$  yang dihasilkan dari penguraian molekul air sesuai reaksi 4.6 [19].



Namun, penyinaran dengan sinar UV secara langsung diperkirakan tidak cukup efektif untuk menguraikan senyawa-senyawa organik yang terdapat di dalam limbah. Selain itu, pembentukan radikal  $\bullet\text{OH}$  juga kurang efektif. Hal tersebut disebabkan reaksi fotolisis air yang berlangsung lambat karena air akan terdekomposisi secara efektif dengan adanya sinar yang mempunyai panjang gelombang kurang dari 190 nm [20].

Penurunan kandungan COD limbah pada penggunaan TiO<sub>2</sub> saja diperkirakan terjadi karena adsorpsi senyawa-senyawa organik dalam limbah pada permukaan TiO<sub>2</sub> [21]. Namun, proses adsorpsi kurang efektif dalam menurunkan kandungan COD limbah, dikarenakan senyawa-senyawa organik dalam limbah merupakan suatu makromolekul dengan ukuran yang relatif besar dan massa TiO<sub>2</sub> yang digunakan relatif sedikit, sehingga permukaan TiO<sub>2</sub> yang tersedia untuk mengadsorpsi juga relatif sedikit.

Gambar 1 juga menunjukkan perbandingan penggunaan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dengan ataupun tanpa keberadaan sinar UV. Senyawa H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> memiliki potensial reduksi sebesar 1,78 V [13] sehingga dapat berperan sebagai oksidator pada pengolahan limbah. Penggunaan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dengan adanya sinar UV akan meningkatkan peran H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sebagai oksidator karena terjadinya penguraian molekul H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> menghasilkan radikal  $\bullet\text{OH}$  sesuai reaksi 4.7 [22].

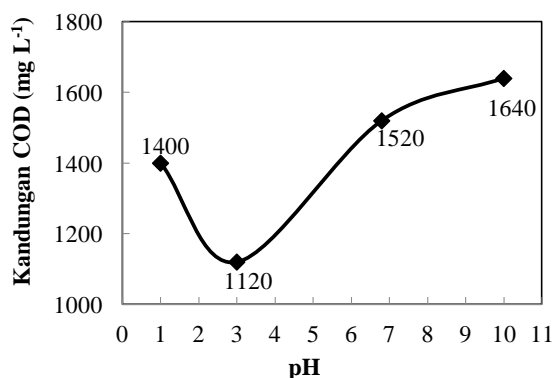
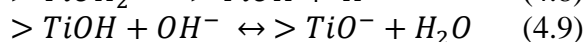
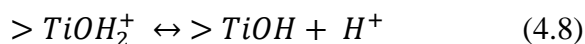


Penambahan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pada fotodegradasi terkatalisis TiO<sub>2</sub> diketahui menghasilkan penurunan kandungan COD terbesar. Sehingga dapat dipahami bahwa penggunaan sinar UV, TiO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> secara bersama-sama akan menghasilkan

efektivitas fotodegradasi paling baik. Pemanfaatan suatu fotokatalis dalam pengolahan limbah organik dipengaruhi oleh beberapa faktor, diantaranya yaitu derajat keasaman (pH), massa fotokatalis ( $\text{TiO}_2$ ), waktu penyinaran, dan konsentrasi oksidator  $\text{H}_2\text{O}_2$  yang digunakan. Pengkajian terhadap pengaruh beberapa faktor tersebut perlu dilakukan agar dihasilkan efektivitas fotodegradasi yang baik.

### Pengaruh derajat keasaman (pH)

Derajat keasaman (pH) berpengaruh terhadap pembentukan muatan pada permukaan fotokatalis  $\text{TiO}_2$  [23] dan reaksi penguraian molekul  $\text{H}_2\text{O}_2$  [17]. Pembentukan muatan permukaan tersebut sesuai dengan reaksi 4.8 dan 4.9 [23]. Pengaruh derajat keasaman (pH) terhadap penurunan kandungan COD limbah cair industri mie soun, disajikan pada Gambar 2.

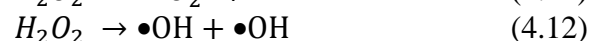
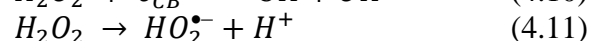
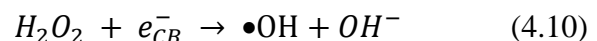


**Gambar 2.** Pengaruh variasi pH terhadap penurunan kandungan COD limbah cair industri mie soun.

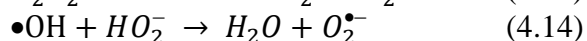
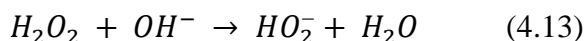
Berdasarkan Gambar 2 diketahui bahwa pada pH 1, penurunan kandungan COD limbah relatif rendah karena terjadinya protonasi  $\text{TiO}_2$  membentuk  $>\text{TiOH}_2^+$ , sehingga sulit membentuk radikal  $\bullet\text{OH}$ . Selain itu, pada konsentrasi ion  $\text{H}^+$  yang tinggi, molekul  $\text{H}_2\text{O}_2$  akan tersolvasi membentuk ion *peroxone*  $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$  yang

bersifat stabil [13]. Hal ini menyebabkan semakin sedikitnya jumlah radikal  $\bullet\text{OH}$  dalam sistem. Sun dkk. [24] juga melaporkan bahwa  $\text{TiO}_2$  mempunyai aktivitas sebagai oksidator yang lebih tinggi pada pH rendah, namun kelebihan ion  $\text{H}^+$  pada pH yang sangat rendah dapat menurunkan laju reaksi.

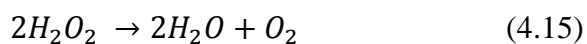
Pada pH 3, penurunan kandungan COD limbah berlangsung maksimal. Hal ini dikarenakan pada pH tersebut, molekul  $\text{TiO}_2$  berada dalam bentuk  $>\text{TiOH}$ , yang dapat membentuk radikal  $\bullet\text{OH}$  secara efektif sebagai hasil reaksi antara lubang ( $h_{\nu b}^+$ ) dengan gugus titanol pada permukaan  $>\text{TiOH}$  [8]. Pada pH 3, molekul  $\text{H}_2\text{O}_2$  juga mudah terfotolisis menghasilkan radikal  $\bullet\text{OH}$  tambahan, sesuai reaksi 4.10, 4.11, dan 4.12 [22], sehingga jumlah radikal  $\bullet\text{OH}$  dalam sistem ini melimpah.



Laju fotodegradasi limbah pada sistem UV/ $\text{TiO}_2$ / $\text{H}_2\text{O}_2$  menurun dengan semakin naiknya pH. Hal tersebut terlihat pada kondisi pH 6,8 dan 10. Pada pH 6,8,  $\text{TiO}_2$  masih berada dalam bentuk  $>\text{TiOH}$ . Molekul  $\text{H}_2\text{O}_2$  yang mempunyai pKa sebesar 11,7 [25], seharusnya juga masih berada dalam bentuk molekul netralnya sehingga mudah terfotolisis menghasilkan radikal  $\bullet\text{OH}$ . Pada kondisi ini seharusnya fotodegradasi berlangsung efektif, namun data menunjukkan hal yang sebaliknya. Penurunan efektivitas fotodegradasi limbah pada pH tersebut dimungkinkan terjadi karena naiknya konsentrasi ion hidroksida ( $\text{OH}^-$ ), sehingga sebagian molekul  $\text{H}_2\text{O}_2$  telah terdeprotonasi menghasilkan ion  $\text{HO}_2^-$  sesuai reaksi 4.13. Ion  $\text{HO}_2^-$  ini berperan sebagai *scavenger* bagi radikal  $\bullet\text{OH}$  sesuai reaksi 4.14 [18], sehingga penambahan jumlah radikal  $\bullet\text{OH}$  oleh  $\text{H}_2\text{O}_2$  ke dalam sistem menjadi kurang signifikan.



Pada pH 10, penurunan kandungan COD limbah semakin tidak efektif dibandingkan penurunan kandungan COD pada variasi pH yang lain. Hal ini terjadi karena molekul  $TiO_2$  sudah mulai berada dalam bentuk  $>TiO^-$  sesuai reaksi 4.9 [23], sehingga lebih sulit menghasilkan radikal  $\bullet OH$ . Selain itu, pada suasana basa,  $H_2O_2$  akan terurai menjadi air dan oksigen (reaksi 4.15), ataupun terdeprotonasi menghasilkan ion  $HO_2^-$  yang berperan sebagai *scavenger* bagi radikal  $\bullet OH$  sesuai reaksi 4.13 dan 4.14 [18]. Hal tersebut menyebabkan semakin sedikitnya jumlah radikal  $\bullet OH$  yang terdapat di dalam sistem.

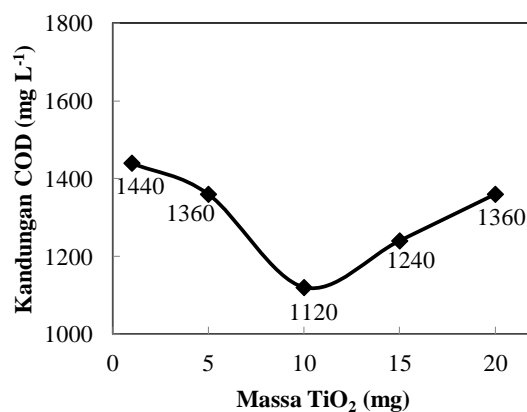


### Pengaruh massa $TiO_2$

Berdasarkan Gambar 3 diketahui bahwa kenaikan massa yang digunakan mulai dari 1 hingga 10 mg, menghasilkan peningkatan efektivitas penurunan kandungan COD limbah. Peningkatan massa fotokatalis  $TiO_2$  yang digunakan, dapat meningkatkan laju reaksi secara signifikan karena terjadinya peningkatan jumlah situs aktif pada permukaan  $TiO_2$ . Peningkatan jumlah situs aktif berhubungan dengan peningkatan jumlah radikal  $\bullet OH$  yang dihasilkan [15], serta peningkatan adsorpsi senyawa organik pada permukaan  $TiO_2$ .

Penggunaan massa  $TiO_2$  yang lebih besar dari 10 mg, diketahui justru menghasilkan penurunan kandungan COD yang kurang efektif. Hal ini terjadi karena, meskipun ketersediaan situs aktif pada permukaan  $TiO_2$  semakin meningkat dengan semakin meningkatnya massa  $TiO_2$  yang digunakan, namun massa  $TiO_2$  yang semakin besar dapat menyebabkan kekeruhan larutan [26]. Peningkatan kekeruhan larutan akan mengurangi penetrasi sinar UV ke dalam larutan tersebut, sehingga mengurangi jumlah foton yang dapat mengaktivasi molekul  $TiO_2$ , dan mengakibatkan

berkurangnya jumlah radikal  $\bullet OH$  yang dihasilkan. Selain itu, terjadinya penghamburan sinar, aglomerasi, serta deaktivasi molekul  $TiO_2$  teraktivasi akibat tumbukan dengan molekul  $TiO_2$  pada keadaan dasar [26], juga dapat mengurangi situs aktif pada permukaan  $TiO_2$ .



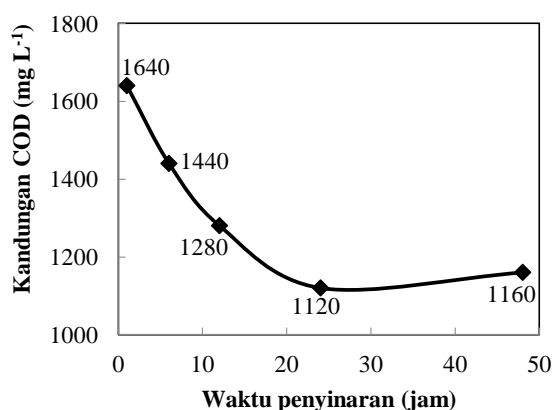
**Gambar 3.** Pengaruh variasi massa  $TiO_2$  terhadap penurunan kandungan COD limbah cair industri mie soun.

### Pengaruh waktu penyinaran

Pengaruh waktu penyinaran terhadap proses fotodegradasi limbah cair industri mie soun, disajikan pada Gambar 4. Gambar 4 menunjukkan bahwa semakin lama penyinaran yang dilakukan, maka penurunan kandungan COD limbah semakin besar. Penurunan kandungan COD limbah yang maksimal tercapai pada waktu penyinaran selama 24 jam.

Semakin lama waktu penyinaran, maka ketersediaan energi foton yang mengaktivasi molekul  $TiO_2$  semakin banyak, sehingga jumlah radikal  $\bullet OH$  yang dihasilkan juga semakin besar. Selain itu, molekul  $H_2O_2$  yang terurai akan semakin banyak akibat semakin lamanya waktu penyinaran UV, sesuai reaksi 4.10, 4.11, dan 4.12 [22], sehingga semakin meningkatkan jumlah radikal  $\bullet OH$  dalam sistem. Namun, pada waktu penyinaran selama 48 jam, penurunan kandungan COD tidak berbeda secara signifikan dengan penurunan kandungan COD yang dihasilkan dari waktu penyinaran selama 24 jam. Hal ini diperkirakan terjadi

karena pembentukan radikal  $\bullet\text{OH}$  telah maksimal sehingga tidak dapat meningkatkan reaksi fotodegradasi. Selain itu, dimungkinkan juga terjadinya kompetisi reaksi fotodegradasi antara senyawa organik dalam limbah dengan produk intermediet yang dihasilkan saat reaksi fotodegradasi [26]. Zangeneh dkk. [27] menyatakan bahwa lambatnya laju reaksi fotodegradasi juga dapat terjadi karena sulitnya reaksi antara radikal  $\bullet\text{OH}$  dengan senyawa alifatik rantai pendek yang dihasilkan saat proses fotodegradasi, serta deaktivasi situs aktif fotokatalis akibat deposisi produk samping.

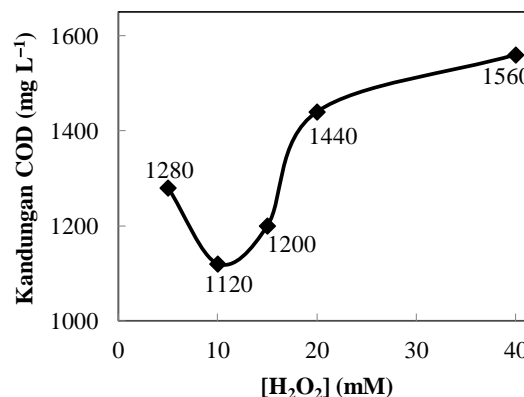
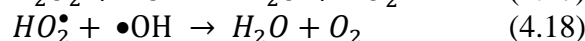
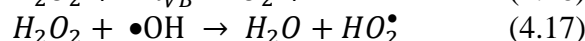
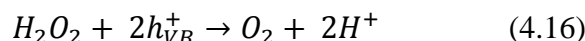


**Gambar 4.** Pengaruh variasi waktu penyinaran terhadap penurunan kandungan COD limbah cair industri mie soun.

#### Pengaruh Konsentrasi $\text{H}_2\text{O}_2$

Penambahan  $\text{H}_2\text{O}_2$  ke dalam sistem UV/ $\text{TiO}_2$  dapat meningkatkan fotodegradasi limbah sehingga dihasilkan penurunan kandungan COD yang lebih efektif. Gambar 5 menunjukkan bahwa penambahan  $\text{H}_2\text{O}_2$  ke dalam sistem UV/ $\text{TiO}_2$  dengan konsentrasi 5 sampai 10 mM, telah dapat meningkatkan penurunan kandungan COD limbah secara maksimal. Hal ini dikarenakan terjadinya peningkatan jumlah radikal  $\bullet\text{OH}$  akibat semakin besarnya konsentrasi  $\text{H}_2\text{O}_2$  yang ditambahkan. Penambahan konsentrasi  $\text{H}_2\text{O}_2$  yang lebih besar dari 10 mM, justru akan menghambat proses fotodegradasi limbah. Penurunan efektivitas tersebut terjadi karena pada konsentrasi  $\text{H}_2\text{O}_2$  yang berlebihan, maka molekul  $\text{H}_2\text{O}_2$  akan berperan sebagai

scavenger untuk hole pada pita valensi dan radikal  $\bullet\text{OH}$ , sesuai reaksi:



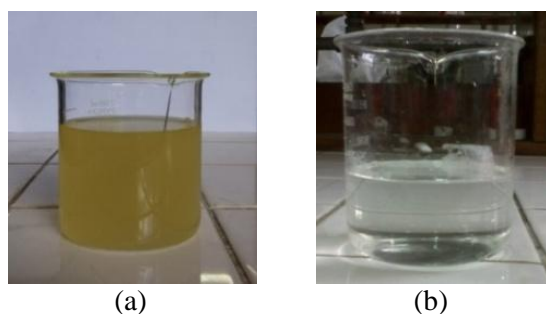
**Gambar 5.** Pengaruh variasi konsentrasi  $\text{H}_2\text{O}_2$  terhadap penurunan kandungan COD limbah cair industri mie soun.

Radikal hidroperoksil ( $\text{HO}_2^\bullet$ ) ( $E_{\text{red}}^\circ = 1,7 \text{ V}$ ; [28]) yang terbentuk, merupakan oksidator yang lebih lemah dibandingkan  $h_{\text{VB}}^+$  ( $E_{\text{red}}^\circ = +1,0$  sampai  $+3,5 \text{ V}$  [8]) dan radikal  $\bullet\text{OH}$  ( $E_{\text{red}}^\circ = 2,8 \text{ V}$  [18]). Selain itu,  $\text{H}_2\text{O}_2$  dapat teradsorpsi pada permukaan  $\text{TiO}_2$  sehingga menyebabkan terjadinya modifikasi permukaan  $\text{TiO}_2$  dan menyebabkan menurunnya aktivitas katalitik  $\text{TiO}_2$  [26]. Adán dkk. [29] juga menyebutkan bahwa penurunan tersebut dapat terjadi karena kompetisi adsorpsi senyawa organik dengan molekul  $\text{H}_2\text{O}_2$  dan dihasilkannya senyawa kompleks perokso seperti  $\text{Ti}(\text{O})_2(\text{OH})_2$  dan  $\text{Ti}(\text{OOH})(\text{OH})_3$  pada permukaan  $\text{TiO}_2$ .

Berdasarkan penjelasan yang telah dikemukakan, diketahui bahwa penurunan kandungan COD limbah cair industri mie soun menggunakan sistem UV/ $\text{TiO}_2$ / $\text{H}_2\text{O}_2$  maksimal terjadi pada kondisi pH 3, penggunaan massa  $\text{TiO}_2$  sebesar 10 mg, waktu penyinaran selama 24 jam, dan penambahan  $\text{H}_2\text{O}_2$  sebesar 10 mM. Limbah yang pada awalnya berbau menyengat dan berwarna kuning, berubah



menjadi berwarna bening namun dengan bau sedikit asam, setelah difotodegradasi (Gambar 6).



**Gambar 6.** Warna limbah (a) sebelum dan (b) sesudah fotodegradasi.

#### 4. KESIMPULAN

Fotodegradasi terkatalisis  $\text{TiO}_2$  pada kondisi pH 3, menggunakan massa  $\text{TiO}_2$  sebesar 10 mg dan waktu penyinaran selama 24 jam, hanya mampu menurunkan kandungan COD limbah cair industri mie soun sebesar 22,92%. Peningkatan efektivitas penurunan kandungan COD ini dapat tercapai dengan penambahan oksidator  $\text{H}_2\text{O}_2$  pada sistem tersebut, sebagai akibat terjadinya peningkatan jumlah radikal  $\cdot\text{OH}$ . Penurunan kandungan COD yang diperoleh yaitu sebesar 41,67%, sehingga cukup efektif digunakan sebagai metode pengolahan limbah cair industri mie soun.

#### UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Pengusaha Mie Soun dan Kepala Desa Manjung, Kecamatan Ngawen, Kabupaten Klaten dan semua pihak yang telah membantu dalam penelitian ini.

#### DAFTAR PUSTAKA

- [1] T. Indrawati, Pemanfaatan Modal Sosial Masyarakat dalam Pengembangan Industri Kecil Mie Soun di Manjung, Ngawen Klaten, Jawa Tengah, Skripsi, Jurusan Pembangunan Sosial dan Kesejahteraan, Fakultas Ilmu Sosial dan Ilmu Politik, Universitas Gadjah Mada, 2014.
- [2] F. S. Pranata, D. W. Marseno, Karakterisasi Sifat-Sifat Fisik dan Mekanik *Edible Film* Pati Batang Aren (*Arenga pinnata Merr.*), *Biota*, vol. 7, hal. 121–130, 2002.
- [3] N. Alam, M. S. Saleh, Karakteristik Pati dari Batang Pohon Aren pada Berbagai Fase Pertumbuhan, *J. Agrol.*, vol. 16, no. 3, hal. 199–205, 2009.
- [4] M. Friedman, Food Browning and Its Prevention : An Overview, *J. Agric. Food Chem.*, vol. 44, no. 3, hal. 631–653, 1996.
- [5] I. Y. Salindri, Efektivitas Tawas dalam Menurunkan Kadar *Total Suspended Solid* (TSS) dan *Chemical Oxygen Demand* (COD) Limbah Cair Industri Soun, Skripsi, Fakultas Kesehatan Masyarakat, Universitas Diponegoro, 2010.
- [6] P. Prasetyotami, Efektivitas Zeolit dan Arang Aktif sebagai Adsorben untuk Menurunkan Kadar Amoniak dalam Limbah Cair Industri Soun, Tesis, Fakultas Kesehatan Masyarakat, Universitas Diponegoro, 2010.
- [7] A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates Jr., Photocatalysis on  $\text{TiO}_2$  Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 3, hal. 735–758, 1995.
- [8] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemannt, Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis, *Chem. Rev.*, vol. 95, no.1, hal. 69–96, 1995.
- [9] M. A. Barakat, Adsorption and Photodegradation of Procion yellow H-EXL Dye in Textile Wastewater

- over TiO<sub>2</sub> Suspension, *J. Hydro-Environment Res.*, vol. 5, no. 2, hal. 137–142, 2011.
- [10] B. W. Adi, Penyisihan Zat Organik pada Air Limbah Industri Batik dengan Fotokatalisis TiO<sub>2</sub>, Jurusan Teknik Lingkungan, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, 2010.
- [11] I. F. Krisnasiwi, Penurunan Nilai COD pada Limbah Cair Industri Obat Berbahan Herbal dengan Metode Fotodegradasi Terkatalisis TiO<sub>2</sub> dan Oksidasi oleh Kaporit, Tesis, Program Studi Ilmu Kimia, Universitas Gadjah Mada, 2013.
- [12] M. R. P. Liestiono, Pengaruh H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> terhadap Proses Fotodegradasi Terkatalisis TiO<sub>2</sub> untuk Menurunkan Nilai COD Limbah Cair Industri Obat Herbal, Tesis, Program Studi S2 Ilmu Kimia, Jurusan Kimia, Universitas Gadjah Mada, 2014.
- [13] M. S. Lucas, J. A. Peres, Removal of COD from Olive Mill Wastewater by Fenton's Reagent: Kinetic Study, *J. Hazard. Mater.*, vol. 168, hal. 1253–1259, 2009.
- [14] M. A. Barakat, J. M. Tseng, C. P. Huang, Hydrogen Peroxide-assisted Photocatalytic Oxidation of Phenolic Compounds, *Appl. Catal. B*, vol. 59, hal. 99–104, 2005.
- [15] R. Jain, S. Sikarwar, Photodestruction and COD Removal of Toxic Dye Erioglaurine by TiO<sub>2</sub>-UV Process: Influence of Operational Parameters, *Int. J. Phys. Sci.*, vol. 3, no. 12, hal. 299–305, 2008.
- [16] Prov. Jateng, Peraturan Daerah Provinsi Jawa Tengah Nomor 5 Tahun 2012 tentang Perubahan atas Peraturan Daerah Provinsi Jawa Tengah Nomor 10 Tahun 2004 tentang Baku Mutu Air Limbah, 2012.
- [17] K. Selvam, M. Muruganandham, I. Muthuvel, M. Swaminathan, The Influence of Inorganic Oxidants and Metal Ions on Semiconductor Sensitized Photodegradation of 4-Fluorophenol, *Chem. Eng. J.*, vol. 128, hal. 51–57, 2007.
- [18] F. Orellana-garcía, M. A. Álvarez, M. V. López-ramón, J. Rivera-utrilla, M. Sánchez-polo, Effect of HO<sup>•</sup>, SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>•-</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>•</sup> Radicals on the Photodegradation of the Herbicide Amitrole by UV Radiation in Aqueous Solution, *Chem. Eng. J.*, vol. 267, hal. 182–190, 2015.
- [19] D. C. B. Whittet, Planetary and Interstellar Processes Relevant to the Origins of Life, Springer Science+Business Media, Dordrecht, 1997.
- [20] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*, vol. 238, hal. 37–38, 1972.
- [21] C. Singh, R. Chaudhary, K. Gandhi, Preliminary Study on Optimization of pH, Oxidant and Catalyst Dose for High COD Content: Solar Parabolic trough Collector, *Iranian J. Environ. Health Sci. Eng.*, vol. 10, no. 1, hal. 1–13, 2013.
- [22] J. Jing, M. Liu, V. L. Colvin, W. Li, W. W. Yu, Photocatalytic Degradation of Nitrogen-Containing Organic Compounds over TiO<sub>2</sub>, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, vol. 351, hal. 17–28, 2011.
- [23] S. Ahmed, M. G. Rasul, W. N. Martens, R. Brown, M. A. Hashib, Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols in

- Wastewater: a Review on Current Status and Developments, *Desalination*, vol. 261, hal. 3–18, 2010.
- [24] J. Sun, X. Wang, J. Sun, R. Sun, S. Sun, L. Qiao, Photocatalytic Degradation and Kinetics of Orange G Using Nano-sized Sn(IV)/TiO<sub>2</sub>/AC Photocatalyst, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, vol. 260, hal. 241–246, 2006.
- [25] H. H. B. Lee, A. H. Park, C. Oloman, Summaries of Peer Reviewed Papers-Stability of Hydrogen Peroxide in Sodium Carbonate Solutions, *Tappi J.*, vol. 83, no. 8, hal. 94–99, 2000.
- [26] I. K. Konstantinou, T. A. Albanis, TiO<sub>2</sub>-assisted Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution: Kinetic and Mechanistic Investigations: A Review, *Appl. Catal. B*, vol. 49, hal. 1–14, 2004.
- [27] H. Zangeneh, A. A. L. Zinatizadeh, M. Habibi, M. Akia, M. H. Isa, Photocatalytic Oxidation of Organic Dyes and Pollutants in Wastewater using Different Modified Titanium Dioxides: A Comparative Review, *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 26, hal. 1–36, 2014.
- [28] D. G. Rao, R. Senthilkumar, J. A. Byrne, S. Feroz, Wastewater Treatment: Advanced Processes and Technologies, IWA Publishing and CRC Press, UK, 2012.
- [29] C. Adán, J. Carbajo, A. Bahamonde, A. Martínez-Arias, Phenol Photodegradation with Oxygen and Hydrogen Peroxide over TiO<sub>2</sub> and Fe-doped TiO<sub>2</sub>, *Catal. Today*, vol. 143, hal. 247–252, 2009.