

Pengolahan Limbah Tekstil Artifisial (Zat Warna Reaktif) dengan Proses Oksidasi Katalitik Menggunakan Nano-Mn/Carbon Sphere

Sri Meilani^{1*}, Edy Saputra¹, Chairul¹

¹Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Bina Widya Jl. HR Subrantas Km 12,5 Pekanbaru 28293

*Email : Meilani.sm334@gmail.com

The latest innovations in the processing of textile waste is using advanced oxidation processes (AOPs) by oxidant capable of generating a radical sulphate (SO₄). The purpose of this research is to determine catalyst activity of Nano-Mn/CS in oxidation process, reduce the dye on using peroxymonosulfate and Nano-Mn/CS, and determine the optimum conditions for reducing the dye in water. Catalytic synthesis process carried out by the hydrothermal process at temperature of 180° C for 18 hours in an autoclave to produce black carbon from D-glucose solution and then it will be impregnated with a variation of 3% and 5% Mn. Then it calcined with N₂ at temperature of 500° C for 4 hours. The optimum condition for degradation of methylene blue (artificial wastes) 25 ppm carried out for 120 minutes with 0,2 gr/L catalysts Nano-Mn/CS and 4 gr/L oxone with efficiency of 91.07%.*

Keywords: AOPs, Methylene blue, Nano-Mn/CS, Peroxymonosulfate

1. Pendahuluan

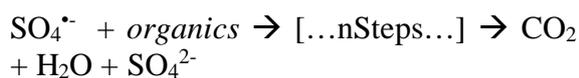
Perkembangan industri tekstil di Indonesia memainkan peranan penting dalam meningkatkan orientasi devisa Negara terhadap ekspor non migas, berkontribusi sebesar 12,72 % (Hermawan, 2011). Hal ini memberikan dampak positif bagi Negara, namun perkembangannya juga memberikan dampak negatif bagi lingkungan akibat air buangnya (Prapto, 1980). Limbah yang dihasilkan dari industri tekstil memberikan kontribusi yang besar dalam pencemaran lingkungan dan menjadi perhatian utama pemerintah yang harus ditangani dengan baik dan benar. Alasannya karena industri tekstil merupakan industri yang banyak menggunakan air dan membuang pencemar, terutama zat warna yang cukup tinggi dan juga kandungan senyawa organik yang berbahaya (Mahfuza, 2005).

Zat warna yang paling banyak digunakan dalam industri tekstil adalah zat warna reaktif, yang merupakan sistem kromofor dari gugus azo (-N=N-), dan berikatan dengan gugus aromatik, seperti metilen biru (Zille, 2005). Berdasarkan bahan penyusunnya, zat warna tekstil adalah senyawa yang sulit didegrasi karena

struktur dan ikatan kimianya, zat warna juga akan mempengaruhi kandungan oksigen dalam air, mempengaruhi pH air lingkungan, yang menjadikan gangguan bagi mikroorganisme dan hewan air. Selain itu, zat warna tekstil juga bersifat *carcinogenic*, apabila masuk ke dalam tubuh manusia dapat merangsang tumbuhnya kanker.

Beberapa tahun belakangan ini, pengolahan limbah tekstil dilakukan dengan metode *advance oxidation process* (AOPs). Metode AOPs adalah satu atau kombinasi dari beberapa proses oksidasi seperti *ozone*, *hydrogen peroxide*, *ultraviolet light*, *titanium oxide*, *photo catalyst*, *sonolysis*, *electron beam*, *electrical discharges* (plasma) serta beberapa proses lainnya untuk menghasilkan hidroksil radikal (OH^{*}) (Klamerth, 2011). Metode AOPs ini diaplikasikan untuk mendegradasi senyawa beracun, material *non-degradable* seperti senyawa aromatis, pestisida, komponen *volatile organic*, dan *petroleum constituents* di dalam air buangan (air limbah) dengan rentang pH (1 ≤ pH ≤ 10,5) (Anipsitakis and Dionysiou, 2004).

Baru-baru ini, sulfat radikal ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) menarik perhatian bagi para peneliti dan disarankan menjadi substansi untuk radikal hidroksil, karena potensi oksida (E^0) $\text{HSO}_5^- / \text{HSO}_4^- = 1,82$ V lebih tinggi dari pada hidrogen peroksida (E^0) $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O} = 1,76$ V (Betterson dan Hoffmann, 1990). *Peroxymonosulfate* (*oxone*, HSO_5^-) dapat diaktivasi dengan menggunakan katalis berupa ion logam transisi seperti Co, Fe, Mn, Ce, Ni, Ag, dan Ru (Anipsitakis dan Dionysiou, 2004). Interaksi antara sulfat radikal ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) dengan senyawa organik dapat dilihat pada persamaan reaksi berikut.



Beberapa penelitian telah dilakukan menggunakan proses katalitik, seperti kombinasi *peroxymonosulfate* dengan katalis homogen ion logam (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ , Cr^{3+} , Zn^{2+}) (Klamert, 2011). Namun, penggunaan katalis homogen ini merupakan cara yang kurang efektif karena membutuhkan waktu lama dalam proses pemisahan antara larutan dengan katalisnya. Selain itu, beberapa penggunaan ion logam seperti Co, dianggap sebagai senyawa beracun dan berbahaya yang mengganggu kesehatan manusia (Hamilton, 2003). Dari uraian diatas, maka pada penelitian ini akan dilakukan *Advanced Oxidation Processes* (AOPs) dengan menggunakan katalis heterogen Nano-Mn/*Carbon Sphere* (Nano-Mn/CS) untuk menghasilkan senyawa radikal yang mampu mendegradasi senyawa organik.

Sun dkk, (2012), membuat dan mengaplikasikan Nano- Fe^0 @CS sebagai katalis untuk mengoksidasi senyawa *phenol* dalam air dengan menggunakan *peroxymonosulfate*. Hasil yang diperoleh adalah katalis Nano- Fe^0 @CS-550 mampu mengoksidasi senyawa *phenol* dalam air dengan efisiensi hingga 86%. Saputra dkk, (2013) membandingkan antara Nanopartikel Mn_3O_4 , Co_3O_4 , dan Fe_3O_4 sebagai katalis untuk mengaktifkan *peroxymonosulfate* untuk mengoksidasi *phenol* dalam air. Hasil

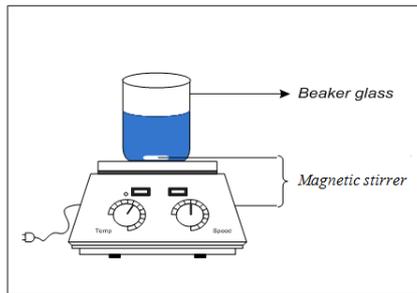
yang diperoleh yaitu $\text{Mn}_3\text{O}_4 > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{Fe}_3\text{O}_4$ dalam mengaktifkan *peroxymonosulfate*. Sedangkan efisiensi dalam penyisihan senyawa *phenol* sebesar 89% (Mn_3O_4), dan 51% (Co_3O_4). Sedangkan Saputra dkk, (2014), pada penelitiannya tentang menangani masalah air dengan menggunakan kombinasi *peroxymonosulfate* dan α - Mn_2O_3 -*cubic* sebagai katalis untuk mendegradasi senyawa *phenol* dalam air, ternyata mampu mereduksi senyawa organik tersebut sebesar 90,5% dengan *phenol* (25 ppm), katalis (0,4 g/L), dan *oxone* (2 g/L) dan suhu 25°C.

Berdasarkan penelitian yang diuraikan diatas, terlihat bahwa kombinasi antara *peroxymonosulfate* (*oxone*, HSO_5^-) dan Nano- Fe^0 @CS mampu mereduksi senyawa organik, persentasinya terbilang cukup tinggi. Namun, Fe merupakan logam yang kurang aktif dalam mengaktifkan *peroxymonosulfate*, dalam prosesnya membutuhkan tahapan yang cukup rumit, sehingga membutuhkan waktu yang lama untuk menghasilkan katalisnya. Sedangkan dengan menggunakan kombinasi *peroxymonosulfate* dan α - Mn_2O_3 -*cubic*, persentasi tinggi dalam mereduksi senyawa organik, tetapi biaya operasionalnya juga tinggi. Berdasarkan perbandingan katalis yang telah dijelaskan oleh Saputra dkk, (2013), katalis yang paling aktif adalah Mn_3O_4 . Oleh karena itu, pada penelitian ini katalis yang digunakan adalah Mn, yang nantinya akan dimodifikasi menjadi Nano-Mn/*Carbon Sphere* (Nano-Mn/CS) untuk mengaktifkan *peroxymonosulfate*. Diharapkan kombinasi ini mampu mereduksi senyawa organik, terutama dalam menurunkan kadar zat warna di dalam air.

2. Metode Penelitian

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah limbah tekstil artifisial (larutan stok 25 ppm) yang dibuat dengan melarutkan *methylene blue* dengan *aquadest*, *peroxymonosulfate* (2KHSO₅.KHSO₄.K₂SO₄), Mangan (II) nitrat tetrahidrat ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), *D-glucose*, metanol, dan gas nitrogen.

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini adalah *Teflon-lined autoclave*, *magnetic stirrer*, *oven*, *tubular furnace*, *beaker glass*, erlenmeyer, neraca analitis, gelas ukur, labu ukur, pipet tetes, pipet *volume*, dan spektrofotometer UV-Vis. Rangkaian alat penelitian dapat dilihat pada gambar 1.



Gambar 1. Rangkaian alat penelitian

2.1 Persiapan Bahan Baku

Limbah artifisial diperoleh dengan cara melarutkan 1000 mg *methylene blue* dengan *aquadest* di dalam labu ukur 1000 ml (1000 ppm). Kemudian dilakukan pengenceran bertahap dari konsentrasi 500 ppm sampai 1 ppm. Setelah itu, larutan stok dianalisa menggunakan spektrofotometer UV-Vis untuk menentukan panjang gelombang maksimumnya dalam panjang gelombang 650-670 nm.

2.2 Pembuatan Katalis Nano-Mn/CS

Proses pembuatan katalis Nano-Mn/CS mengacu pada pembuatan katalis yang dilakukan oleh Sun dkk, (2012), pada pembuatan *black carbon*, dan Pèrez dkk, (2011), metode impregnasi. Nano-Mn/CS dapat dibuat dengan melarutkan 10 gr *D-glucose* (99,5%) dengan *aquadest*, dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* selama 4 jam. Larutan tersebut dimasukkan ke dalam *Teflon-lined autoclave* (500 ml) dan dipanaskan pada suhu 180° C selama 18 jam, kemudian didinginkan pada suhu ruang. *Black carbon* yang dihasilkan, kemudian disaring dan dicuci dengan *aquadest*, lalu endapan dikeringkan pada suhu 105° C. Selanjutnya, *black carbon* diimpregnasi dengan Mangan (II) nitrat tetrahidrat ($Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) dan *aquadest* sebagai pelarut, campuran tersebut diaduk selama 24 jam dan dikeringkan pada suhu

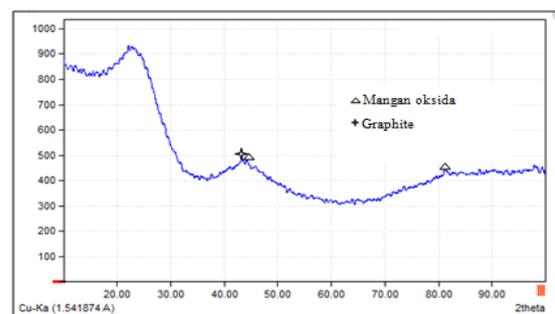
105° C. Setelah itu, katalis dikalsinasi dengan N_2 pada temperature 500° C selama 4 jam. Katalis yang dihasilkan, dikarakterisasi dengan metode *X-ray diffraction* (XRD).

2.3 Reaksi Oksidasi Zat Warna

Degradasi zat warna ini dilakukan dengan dengan cara mereaksikan larutan stok metilen biru 25 ppm (limbah tekstil artifisial) sebanyak 100 ml di dalam *beaker glass* 250 ml dengan 2 gr/L *oxone* dengan katalis Nano-Mn/CS 0,4 gr/L. Campuran tersebut direaksikan dengan pengadukan menggunakan *magnetic stirrer*. Sampel diambil sebanyak 5 ml melalui “*sampling pot*” dalam selang waktu 15 menit selama 120 menit. Kemudian sampel yang telah diambil, ditambahkan metanol sebanyak 1 ml untuk memperlambat reaksi. Kemudian sampel disentrifugasi dengan kecepatan 3000 rpm selama 5 menit, untuk mengendapkan katalisnya. Selanjutnya, larutan tersebut dianalisa kadar zat warna dengan spektrofotometer UV-Vis.

3. Hasil dan Pembahasan

Karakterisasi katalis Nano-Mn/CS dilakukan dengan metode *X-Ray Diffraction* (XRD). Hasil analisa XRD untuk katalis nano-Mn/Cs dapat dilihat pada gambar 2 berikut.

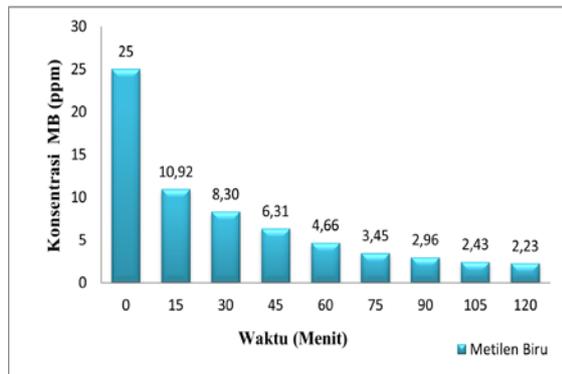


Gambar 2. Pola analisa XRD katalis nano-Mn/CS

Berdasarkan analisa XRD yang telah dilakukan, *peak number* pada 2θ dari senyawa yang terdapat pada katalis dapat dilihat pada Lampiran G. Berdasarkan ICDD No. 01-075-2078 (*International Centre for Diffraction Data*, ICDD), *Graphite* terdapat pada posisi 2θ: 43,453°.

Sedangkan untuk senyawa Mangan oksida berdasarkan ICDD No. 01-080-0382, terdapat pada posisi 2 θ : 44,411 $^{\circ}$, dan 81,489 $^{\circ}$.

Pada tahap AOPs dilakukan untuk mereduksi metilen biru 25 ppm menggunakan *oxone* 4 gr/L untuk menghasilkan sulfat radikal (SO₄^{*}) dengan katalis Nano-Mn/CS 0,2 gr/L. Hasil reduksi metilen biru dapat dilihat pada gambar 2.



Gambar 2. Reduksi metilen biru terhadap waktu pada AOPs menggunakan *oxone* dan katalis Nano-Mn/CS

Berdasarkan gambar 2 dapat dilihat bahwa semakin lama waktu reaksi oksidasinya, maka semakin kecil konsentrasi metilen biru yang dihasilkan. Dimana hasil optimum reduksi metilen biru 25 ppm pada waktu 120 menit, dengan konsentrasi metilen biru sebesar 2,23 ppm dengan efisiensi sebesar 91,07%.

Hal ini berarti katalis Nano-Mn/CS mampu mengaktifkan *peroxymonosulfate* menjadi sulfat radikal (SO₄^{*}). Seperti yang telah dijelaskan oleh Anipsitakis dan Dionysiou, (2004), *peroxymonosulfate* (*oxone*, HSO₅⁻) dapat diaktivasi dengan menggunakan katalis berupa ion logam transisi seperti Co, Fe, Mn, Ce, Ni, Ag, dan Ru. Bila dibandingkan dengan yang telah dilakukan oleh Saputra dkk, (2014), ternyata metode AOPs pada penelitian ini lebih besar efisiensinya, 90,5% < 91,07%.

4. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa, katalis Nano-Mn/CS mampu mengaktifkan

peroxymonosulfate dengan sangat baik dalam mendegradasi metilen biru di dalam air. Kondisi optimum pada AOPs ini dengan menggunakan kombinasi *peroxymonosulfate* 2 gr/L dan katalis Nano-Mn/CS (5% logam Mn) 0,4 gr/L pada waktu 120 menit. Dimana, konsentrasi metilen biru dari 25 ppm turun menjadi 2,23 ppm dengan efisiensi sebesar 91,07%.

Daftar Pustaka

- Anipsitakis, G. P. dan Dionysiou, D. D. (2004). Radical Generation By the Interaction of Transition Metal with Common Oxidants. *Environmental Science and Technology* 38. 3705-3712.
- Betterton, E., A., Hoffmann, M., R.. (1990). *Environmental Science & Technology* 24. 1819-1824.
- Hamilton, D. J. and Cole. (2003). *Science* 299. 1702-1706.
- Hermawan, I. (2011). *Analisa Dampak Kebijakan Makroekonomi terhadap Perkembangan Industri Tekstil dan Produk Tekstil Indonesia*. Jakarta: Buletin Ekonomi Moneter dan Perbankan.
- Klamerth, N. (2011). *Application of a Solar Photo-Fenton for the Treatment of Contaminants in Municipal Wastewater Effluents*. Almeria: Departamento de Hidrogeologia Quimica Analitica.
- Mahfuza, Y. (2005). Proses Oksidasi Lanjutan (Advanced Oxidation Process) sebagai Pra Pengolahan Air Limbah Industri Tekstil dalam Upaya Pengendalian Pencemaran Air. Tesis Pasca Sarjana, Prodi Pengelolaan Sumberdaya Alam dan Lingkungan, Universitas Sumatera Utara, Medan.
- Pèrez, H. Navarro, P. Delgado, J. J. and Montes, M. (2011). Mn-SBA15 Catalysts Prepared By Impregnation: Influence Of The Manganese Precursor. *Applied Catalysis A: General* 400 (2011) 238-248.
- Prapto, W. (1980). *Teknik Pengolahan Air Buangan Industri*. Himpunan

- Karangan Ilmiah di Bidang Perkotaan dan Lingkungan.
- Saputra, E. Muhammad, S. Sun, H. Ang, H. M. Moses, O. T. and Wang, S. (2013). A Comparative Study of Spinel Structured Mn_3O_4 , Co_3O_4 and Fe_3O_4 Nanoparticles in Catalytic Oxidation of Phenolic Contaminants in Aqueous Solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* 407 (2013) 467–473.
- Saputra, E. Muhammad, S. Sun, H. Ang, H. M. Moses, O. T. and Wang, S. (2014). Shape-Controlled Activation of Peroxymonosulfate by Single Crystal α - Mn_2O_3 for Catalytic Phenol Degradation in Aqueous Solution. *Applied Catalysis B: Environmental* 154–155 (2014) 246–251.
- Sun, H. Zhou, G. Liu, S. Ang, H. M. Moses O. T. and Wang, S. (2012). Nano- Fe^0 Encapsulated in Microcarbon Spheres: Synthesis, Characterization, and Environmental Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2012, 4, 6235–6241.
- Zille, A. (2005). Laccase Reaction for Textile Application. Desertasi. Textile Department Universidade do Minho.