

DEGRADASI PENCEMAR ORGANIK DALAM LINDI DENGAN PROSES OKSIDASI LANJUT

N.W. Yuningrat¹, I.M. Gunamantha², N.M. Wiratini³

^{1,2,3}Jurusan Analis Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Pendidikan Ganesha,
Singaraja, Indonesia

e-mail: niwyuningrat@yahoo.com, wiliangga@yahoo.com

Abstrak

Tujuan penelitian ini adalah (1) mengetahui karakteristik lindi di TPA Bengkala Singaraja berdasarkan rasio BOD₅/COD; (2) pengaruh penambahan penambahan katalis TiO₂ terhadap efektivitas penyisihan BOD dan COD lindi dengan menggunakan proses oksidasi lanjut (AOP) sistem UV/H₂O₂; (3) pengaruh pH campuran terhadap efektivitas penyisihan BOD dan COD lindi dengan menggunakan AOP; (4) pengaruh konsentrasi H₂O₂ terhadap efektivitas penyisihan BOD dan COD lindi dengan menggunakan AOP; (5) waktu reaksi terhadap nilai BOD dan COD lindi dengan menggunakan AOP. Metode eksperimen digunakan untuk mendegradasi lindi dengan dan tanpa katalis dalam reaktor fotokimia. Hasil penelitian menunjukkan bahwa Lindi yang diambil dari *cell landfill* di TPA Bengkala Singaraja memiliki usia yang hampir matang berdasarkan perbandingan BOD₅/COD. Penambahan katalis TiO₂ untuk pengolahan lindi dengan sistem UV/H₂O₂ dapat meningkatkan efektivitas penyisihan BOD dan COD lindi. Efektivitas penyisihan BOD dan COD lindi dengan sistem UV/H₂O₂ yang optimum terjadi pada pH 8. H₂O₂ dalam pengolahan lindi dengan sistem UV/H₂O₂ baik dengan maupun tanpa penambahan katalis TiO₂ dapat meningkatkan efektivitas penyisihan BOD dan COD lindi. Semakin lama waktu reaksi AOP, semakin meningkat efektivitas penyisihan BOD dan COD dalam sistem UV/H₂O₂ maupun sistem UV/H₂O₂/TiO₂.

Kata kunci: degradasi, lindi, oksidasi lanjut

Abstract

The objectives of this research were to know (1) leachate characteristic at TPA Bengkala Singaraja based on BOD₅/COD ratio; the influence of TiO₂ catalyst to the effectiveness of BOD and COD degradation with advanced oxidation process UV/H₂O₂; (3) the influence of pH to the effectiveness of BOD and COD degradation; (4) the influence of H₂O₂ to the effectiveness of BOD and COD degradation; (5) the optimum of time reaction to BOD and COD value. This research was experimented by degraded leachate in photochemical reactor either with or without catalyst addition. The result show that the leachate which was taken from landfill cell at TPA Bengkala Singaraja almost have mature age based on BOD₅/COD. TiO₂ addition can increase the effectiveness of BOD and COD. Effectiveness of BOD and COD degradation with UV/H₂O₂ are reached at pH 8. H₂O₂ addition on leachate treatment with UV/H₂O₂ or UV/H₂O₂/TiO₂ can increase the effectiveness of BOD and COD degradation. The longer reaction time of AOP gives the effectiveness of BOD and COD degradation more increase with UV/H₂O₂ as well as UV/H₂O₂/TiO₂ system.

Keywords: advanced oxidation, degradation, leachate

PENDAHULUAN

Laju pertumbuhan ekonomi pada tahun-tahun terakhir ini menimbulkan eksistensi timbulan sampah perkotaan yang telah diidentifikasi sebagai salah satu persoalan lingkungan paling serius di dunia dan membutuhkan perhatian serius bagi kepentingan perlindungan lingkungan (Li, *et al.*, 2010). Lebih dari 95% sampah di dunia ditimbun dengan metode *landfilling* (Deng and Englehardt, 2007). Sebagian besar metode *landfilling* yang diterapkan adalah *open dumping* atau *open landfilling* terutama untuk perkotaan di negara-negara yang sedang berkembang. Namun demikian, pengelolaan sampah dengan cara *open landfill* (penimbunan terbuka) saat ini sudah mulai ditinggalkan. Pengelolaan dengan penimbunan terbuka ini dapat menimbulkan berbagai persoalan baik penurunan kualitas ekologis maupun kesehatan manusia. Gas *landfill* dan lindi (*leachate*) yang dihasilkan dari *landfill* dapat mencemari udara, air, dan tanah. Timbunan sampah secara terbuka juga merupakan tempat berkembangbiaknya organisme penyebar penyakit sehingga dapat menimbulkan gangguan terhadap kesehatan manusia disamping yang diakibatkan dari penurunan kualitas ekologis.

Saat ini metode *sanitary landfill* telah banyak mendapatkan perhatian. Hal ini terkait dengan keamanan dan keefektifan dari metode *landfilling* ini. Secara umum *sanitary landfilling* dilakukan dengan cara: 1) sampah dimasukkan ke dalam lahan yang sudah dilengkapi fundamen yang kedap air dan saluran lindi dan gas, 2) dipadatkan, 3) ditutup dengan tanah penutup, 4) dipadatkan lagi, 5) di atasnya ditempatkan sampah lagi, dan demikian seterusnya. Sejalan dengan amanat Undang-undang No. 18 tahun 2008 tentang Pengelolaan

Sampah, sebagian besar pemerintah kota/kabupaten di Indonesia telah mengupayakan untuk menerapkan metode *sanitary landfill* untuk penimbunan sampahnya. Namun demikian, pengelolaan *sanitary landfill* tersebut belum dilakukan secara optimal terutama berkaitan dengan pengolahan lindi (*leachate*) yang telah dikumpulkan. Fenomena ini juga terjadi di Tempat Pembuangan Akhir (TPA) Bengkala Kubutambahan Singaraja. Lindi di TPA Bengkala Kubutambahan Singaraja sangat keruh, berbau, dan berwarna hitam. Lindi tersebut juga menyebabkan rasa gatal pada kulit. Walaupun cukup jauh dari pemukiman penduduk, dikawatirkan dapat mencemari mata air tanah di daerah tersebut, karena TPA Bengkala berada pada posisi lebih tinggi dari pemukiman penduduk. Indikasi ini menunjukkan diperlukan pengolahan lindi lebih lanjut sehingga tidak menimbulkan permasalahan. Lindi sebagai *ouput* selain gas *landfill* yang dihasilkan dari dekomposisi terhadap sampah organik *biodegradable* baik pada pengolahan dengan cara *open dumping* maupun *sanitary landfill* belum dilakukan penanganan secara maksimal.

Pada dasarnya, konsep *sanitary landfill* dimaksudkan untuk melakukan penanganan secara lebih baik dari kedua *ouput* tersebut. Dalam hal ini, pada *sanitary landfill* dilengkapi dengan sarana pengumpulan gas dan lindi yang tidak tersedia pada *open landfill*. Bila gas dan lindi yang telah dikumpulkan tersebut tidak tertangani dengan baik, akhirnya berbagai persoalan lingkungan dapat ditimbulkan. Khusus untuk lindi bila tidak tertangani dengan baik dapat menimbulkan pencemaran terhadap air permukaan maupun air tanah.

Lindi adalah *effluent* yang berupa cairan yang dihasilkan sebagai konsekuensi

dari perkolasi air hujan melewati sampah, proses biokimia di dalam sampah dan kandungan air dari sampah. Perkolasi air hujan ini akan mengekstrak, melarutkan, dan membantu dekomposisi sampah secara biologik sehingga baik material biologik maupun bahan-bahan kimia akan terbawa. Oleh karena itu lindi merupakan campuran yang kompleks yang terdiri dari bahan-bahan organik terlarut dan kontaminan-kontaminan anorganik, diantaranya meliputi ; asam lemak volatil, senyawa-senyawa fulvat dan humat, logam berat, bahan-bahan organik xenobiotik dan garam-garam anorganik. Komposisi dan konsentrasi kontaminan-kontaminan tersebut tergantung pada karakteristik dari sampah yang ditimbun, kondisi lokasi, iklim, durasi air yang terinfiltrasi, pH, tingkat pemadatan sampah, dan lain-lain (Renou *et al.*, 2008 dalam Li *et al.*, 2010).

Berbagai upaya atau penelitian berkaitan dengan pengolahan lindi telah dilakukan. Studi-studi laboratorium untuk menentukan keefektifan dari berbagai proses pengolahan secara biologi, fisik, dan kimia pada lindi telah diinvestigasi sejak awal tahun 1970an. Proses-proses pengolahan secara biologi meliputi proses aerobik dan anaerobik cukup efektif untuk lindi dengan rasio BOD (*biochemical oxygen demand*)/COD (*chemical oxygen demand*) tinggi yang dihasilkan pada tahap awal *landfill* (Li *et al.*, 2010). Namun demikian, cara ini umumnya gagal untuk mengolah lindi dengan rasio BOD₅/COD rendah, atau lindi dengan kandungan logam-logam toksik yang tinggi (Deng and Englehardt, 2007). Lebih lanjut ditegaskan oleh Cortez *et al.* (2010), metode ini tidak efektif untuk mengolah lindi dari umur *landfill* yang sudah matang (5-10 tahun) karena kandungan bahan organik rekalsitannya lebih tinggi dan

rasio BOD/COD rendah (umumnya kurang dari 0,3). Oleh karena itu, proses-proses psikokimia digunakan sebagai lanjutan dari proses biologi atau digunakan sebagai pengolahan secara penuh sejak prapengolahan (Li *et al.*, 2010).

Diantara berbagai jenis pengolahan secara fisika-kimia, proses oksidasi lanjut (*advanced oxidation processes*, AOP) dilaporkan sebagai salah satu metode yang paling efektif untuk mendegradasi berbagai senyawa dalam lindi baik yang dapat didegradasi maupun yang sukar dibiodegradasi (Abbas *et al.*, 2009). Hal ini disebabkan oleh keberadaan radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$) sebagai oksidan yang dihasilkan sistem AOP seperti dari aksi sinergis: antara dua oksidan ($\text{O}_3+\text{H}_2\text{O}_2$), suatu katalis dengan suatu oksidan ($\text{Fe}^{2+}+\text{H}_2\text{O}_2$) (reagen Fenton), suatu fotokatalis dengan oksidan ($\text{TiO}_2+\text{H}_2\text{O}_2$), iradiasi dengan oksidan: $\text{UV}+\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, atau fotokatalis dengan oksidan dan iradiasi $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, dan lain-lain (Wang *et al.*, 2003 dalam Abbas *et al.*, 2010). Dengan potensial oksidasi ($E_0 = 2,80\text{V}$), radikal $\bullet\text{OH}$ dapat mengoksidasi bahan-bahan organik rekalsitran seperti senyawa-senyawa aromatik, terklorinasi, dan phenolik.

Pada awalnya, AOP banyak digunakan untuk pengolahan limbah industri. Misalnya, keefektifan dari reagen Fenton sebagai salah satu AOP untuk mendekolorisasi zat warna tekstil dan menurunkan COD limbah rumah pemotongan hewan telah diamati secara berturut-turut oleh Yuningrat dan Putra (2006) dan Yuningrat dan Gunamantha (2007). Namun demikian, beberapa penelitian terkait pengolahan lindi dengan menggunakan AOP telah banyak dilakukan seperti: Petruzzelli *et al.* (2006) menggunakan reagen Fenton sebagai

pengolahan awal, Cortez *et al.* (2010) menggunakan sistem berbasis ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ dan $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) untuk pengolahan awal lindi dari *landfill* yang sudah matang, Tengrui *et al.* (2007) mempelajari pengaruh kondisi operasi seperti waktu, pH, rasio $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}(\text{II})$ dan temperatur terhadap efektivitas proses Fenton untuk pengolahan lindi dari *landfill* yang sudah tua. Penelitian-penelitian tersebut belum menunjukkan hasil yang efektif terutama berkaitan dengan kemampuan untuk mendegradasi senyawa-senyawa rekalsitran. Hal ini ditunjukkan oleh rasio BOD/COD yang dihasilkan masih rendah yaitu pada rentangan 0,21 hingga 0,42.

Untuk meningkatkan hasil akhir rasio BOD/COD, perlu dipertimbangkan penggunaan AOP berbasis sistem $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ untuk meningkatkan konsentrasi radikal $\cdot\text{OH}$. Penggunaan sistem kombinasi $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$ memang belum pernah dilakukan untuk pengolahan lindi, tetapi telah digunakan untuk meningkatkan biodegradabilitas klorophenol pada air limbah (Kuo, 2009) dan peningkatan laju degradasi terhadap phenol dan p-klorophenol (Dixit *et al.*, 2010). Hasil penelitian baik yang dilakukan oleh Kuo maupun Dixit merekomendasikan bahwa kombinasi ini direkomendasikan sebagai suatu pendekatan untuk mendegradasi senyawa-senyawa rekalsitran. Dijelaskan bahwa, elektron pada pita konduksi dan lubang pada pita valensi yang terdapat pada titanium dioksida akan menyerap sinar UV (Banerjee (2006); Stasinakis (2008)). Adanya H_2O_2 akan meningkatkan jumlah akseptor elektron sehingga semakin meningkatkan pula jumlah radikal bebas yang dihasilkan (Banerjee, 2006).

Berdasarkan permasalahan tersebut di atas maka secara lebih rinci masalah tersebut dapat dirumuskan sebagai berikut: (1) Bagaimanakah karakteristik lindi di TPA Bengkala Singaraja berdasarkan rasio BOD_5/COD ?; (2) Bagaimanakah pengaruh penambahan katalis TiO_2 terhadap efektivitas penyisihan BOD dan COD lindi dengan menggunakan proses oksidasi lanjut (AOP) sistem $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$?; (3) Bagaimanakah pengaruh pH campuran terhadap efektivitas penyisihan BOD dan COD lindi dengan menggunakan proses oksidasi lanjut (AOP)?; (4) Bagaimanakah pengaruh konsentrasi H_2O_2 terhadap efektivitas penyisihan BOD dan COD lindi dengan menggunakan proses oksidasi lanjut (AOP)?; (5) Bagaimanakah pengaruh waktu reaksi terhadap nilai BOD dan COD lindi dengan menggunakan proses oksidasi lanjut?

METODE

Penelitian ini diawali dengan pembuatan reaktor fotokimia dan pengambilan sampel lindi. Selanjutnya, lindi direaksikan dengan H_2O_2 dan diaduk serta diberikan sinar UV selama 90 menit. Pengolahan lindi dilakukan dengan memvariasi pH larutan 6, 7, 8; konsentrasi H_2O_2 10 mL/L, 12 mL/L, 14 mL/L, tanpa maupun dengan penambahan TiO_2 sebanyak 1 g/L lindi. Setiap interval waktu 45 menit dilakukan pengambilan sampel lindi yang telah diolah dengan proses oksidasi lanjut kemudian dianalisis BOD dan CODnya.

Subjek penelitian adalah lindi yang diambil dari saluran pengeluaran *cell landfill* di TPA Bengkala Singaraja. Lindi dimasukkan dalam botol *glass* sawo pada temperatur 4 °C dan dibawa ke laboratorium untuk diolah dengan menggunakan proses

oksidasi lanjut. Pengaruh penambahan TiO_2 , pH larutan, konsentrasi H_2O_2 dan waktu reaksi dipelajari untuk mengevaluasi nilai BOD dan COD lindi. Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini: reaktor fotokimia yang terbuat dari pyrex, jerigen plastik warna hitam, botol BOD, inkubator, DO meter, pH meter, neraca analitik, seperangkat alat refluks dan titrasi, pemanas, termometer, jerigen besar, *magnetik stirrer*, COD reaktor, penyaring, desikator, spektrofotometer, alat distilasi, *stop watch* dan alat-alat gelas laboratorium. Bahan-bahan yang digunakan adalah H_2O_2 32% w/v buatan Merck, KMnO_4 , AlCl_3 , NaOH , H_2SO_4 , FeSO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Ag_2SO_4 , HgSO_4 , FAS dan indikator feroin, TiO_2 (Degussa P-25), dan kertas saring Whatman filter selulosa asetat 0,45 μm . Semua bahan kimia yang digunakan berkualitas analisis.

Nilai BOD dan COD yang diperoleh dari setiap perlakuan disajikan dalam bentuk tabel dan grafik. Grafik yang dibuat menyajikan pengaruh penambahan TiO_2 , pH larutan, dan konsentrasi H_2O_2 terhadap efektivitas penyisihan BOD dan COD, serta pengaruh waktu reaksi terhadap nilai COD.

HASIL

Hasil pengukuran nilai BOD dan COD dari lindi yang diolah dengan menggunakan proses oksidasi lanjut (AOP) sistem $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ disajikan dalam Tabel 1 dan 2.

Tabel 1. Nilai BOD untuk sistem tanpa katalis (sistem $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

Variabel		BOD	
pH	H_2O_2 (mL/L)	0 menit	90 menit
6	10	76,70	49,20
6	14	83,40	38,50
7	12	72,20	49,70

8	10	74,60	41,70
8	14	72,50	40,10

Tabel 2. Nilai COD untuk sistem tanpa katalis (sistem $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

Variabel		COD		
pH	H_2O_2 mL/L	0 menit	45 menit	90 menit
6	10	489,60	475,20	379,20
6	14	462,34	369,60	340,80
7	12	456,00	398,40	316,80
8	10	427,20	321,60	307,20
8	14	513,60	398,40	340,80

Hasil pengukuran nilai BOD dan COD dari lindi yang diolah dengan menggunakan proses oksidasi lanjut (AOP) dengan adanya penambahan katalis TiO_2 (sistem $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{TiO}_2$) disajikan dalam Tabel 3 dan 4.

Tabel 3. Nilai BOD untuk sistem dengan adanya TiO_2 1 g/L (sistem $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{TiO}_2$)

Variabel		BOD	
pH	H_2O_2 (mL/L)	0 menit	90 menit
6	10	81,60	46,20
6	14	71,50	42,60
7	12	67,70	38,00
8	10	66,10	40,90
8	14	75,20	47,60

Tabel 4. Nilai COD untuk sistem dengan adanya TiO_2 1 g/L (sistem $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}/\text{TiO}_2$)

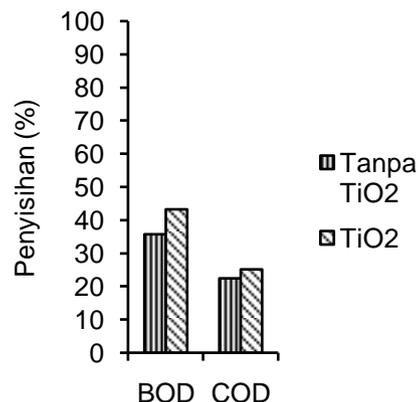
Variabel		COD	
----------	--	-----	--

pH	H ₂ O 2 mL/ L	0 menit	45 menit	90 menit
6	10	456,00	369,60	340,80
6	14	523,20	369,60	357,50
7	12	504,00	465,60	350,40
8	10	456,00	369,60	288,00
8	14	460,61	350,40	235,20

PEMBAHASAN

Berdasarkan hasil analisis kandungan BOD₅ dan COD sebelum diberikan perlakuan, dapat dilihat bahwa kandungan zat organik dalam lindi termasuk tingkat menengah bila dinyatakan sebagai COD. Namun, bila dilihat berdasarkan tingkat biodegradabilitasnya, maka lindi yang digunakan dalam penelitian ini dikategorikan memiliki tingkat biodegradabilitas yang sedang menurut Papadopoulos *et al.* (2001), dengan perbandingan COD/BOD₅ sebesar 6,38. Tingkat biodegradabilitas lindi yang diteliti mengindikasikan bahwa pengolahan secara biologi kurang menguntungkan bila dibandingkan pengolahan secara kimia. Usia lindi dalam penelitian ini dapat diketahui dari perbandingan BOD₅/COD sebesar 0,156 yang mengindikasikan bahwa lindi hampir matang, sehingga dapat dipastikan bahwa kandungan asam humat, asam fulvat maupun zat organik lain tinggi.

Pengaruh penambahan katalis TiO₂ pada pengolahan lindi dengan proses oksidasi lanjut (AOP) selama 90 menit terhadap efektivitas penyisihan BOD dan COD disajikan dalam Gambar 1.

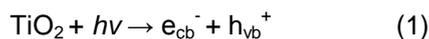


Gambar 1. Pengaruh fotokatalis TiO₂ terhadap efektivitas penyisihan BOD dan COD lindi

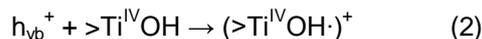
Gambar 1 menunjukkan bahwa penambahan fotokatalis TiO₂ memberikan peningkatan terhadap efektivitas penyisihan BOD dan COD dalam lindi. Peningkatan ini dapat disebabkan oleh telah terdegradasinya zat-zat organik dalam lindi menjadi senyawa yang lebih sederhana.

Nilai BOD dan COD lindi mengalami penurunan dalam sistem yang mengandung lindi dan H₂O₂ yang mengalami penyinaran selama 90 menit. Penurunan nilai BOD dan COD dapat disebabkan oleh pengikatan senyawa organik oleh radikal ·OH, yang dihasilkan oleh H₂O₂ setelah menyerap sinar dengan energi yang sesuai. Hal ini mengakibatkan jumlah zat organik menjadi berkurang sehingga kebutuhan oksigen untuk mendegradasi senyawa organik secara biologi dan kimiawi menurun. Atau dengan kata lain, nilai BOD dan COD berkurang.

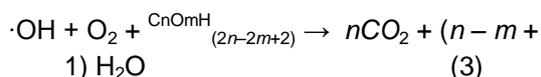
Sementara itu, keberadaan fotokatalis TiO₂ yang menyerap sinar dengan energi yang sesuai dalam sistem reaksi, mengakibatkan terbentuknya *hole* positif pada pita valensi (h_{vb}^+) dan pelepasan elektron pada pita konduksi (e_{cb}^-), sesuai dengan persamaan reaksi:



Selanjutnya, terjadi penjebakan (*trapping*) *hole* positif pada pita valensi pada permukaan katalis membentuk radikal $\cdot\text{OH}$.



Radikal $\cdot\text{OH}$ yang terbentuk memiliki potensial sebesar 2,8 eV (Gunlazuardi dalam Prasetya, 2009), dapat menginisiasi reaksi oksidasi senyawa organik yang ada dalam sistem reaksi. Reaksi oksidasi senyawa organik oleh radikal $\cdot\text{OH}$ menghasilkan gas CO_2 , uap air dan zat-zat organik lain yang lebih sederhana, menurut reaksi berikut:



Sesuai sifat alamiahnya, e_{cb}^- dan $(>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}\cdot)^+$ dapat bergabung kembali (berekombinasi) sehingga jumlah radikal $\cdot\text{OH}$ akan berkurang. Namun, keberadaan H_2O_2 dalam sistem reaksi dapat mencegah rekombinasi antara e_{cb}^- dan $(>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}\cdot)^+$, dengan cara mengikat e_{cb}^- sehingga jumlah radikal $\cdot\text{OH}$ tetap terjaga banyak. Selain diikat oleh H_2O_2 , pengikatan e_{cb}^- juga dilakukan oleh O_2 yang dialirkan ke dalam sistem. Reaksi pengikatan e_{cb}^- oleh H_2O_2 dan O_2 adalah sebagai berikut.

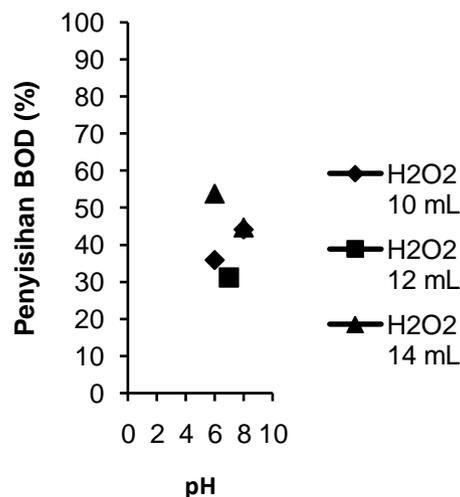


Selain itu, faktor ukuran senyawa organik dimungkinkan mempengaruhi mudah tidaknya senyawa organik masuk ke dalam pori TiO_2 dan kemudian bereaksi dengan radikal $\cdot\text{OH}$ sehingga senyawa

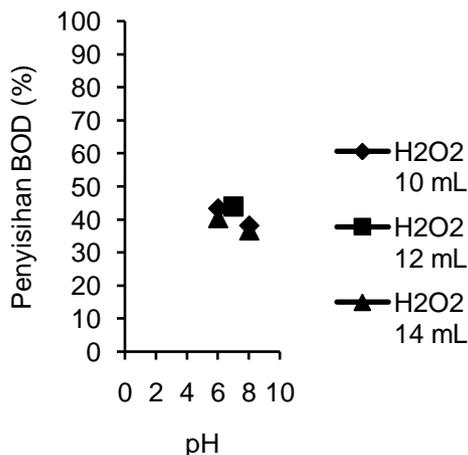
organik mengalami fotodegradasi. Molekul senyawa organik yang berukuran lebih kecil akan lebih mudah masuk ke dalam pori TiO_2 dan akhirnya akan lebih banyak senyawa organik yang terfotodegradasi.

Oleh karena itu, penambahan fotokatalis TiO_2 meningkatkan jumlah radikal $\cdot\text{OH}$ dalam sistem reaksi sehingga degradasi senyawa organik menjadi semakin efektif. Jumlah senyawa organik yang semakin berkurang dalam sistem menyebabkan penurunan nilai BOD dan COD sehingga efektivitas penyisihan BOD dan COD juga semakin meningkat.

Pengaruh pH dalam sistem reaksi dilakukan dengan memvariasi pH campuran sebelum proses oksidasi lanjut lindi selama 90 menit. Pengaruh pH terhadap efektivitas penyisihan BOD dalam sistem tanpa maupun ada katalis disajikan dalam Gambar 2 dan 3.

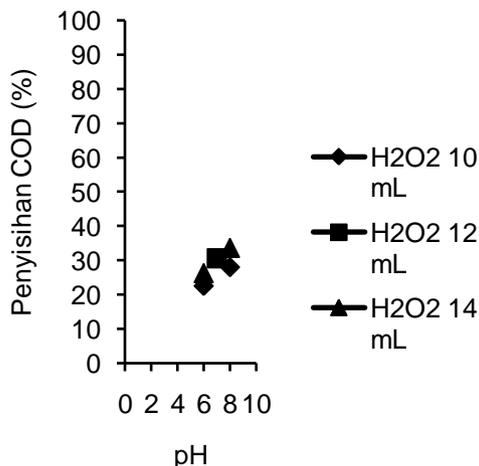


Gambar 2. Pengaruh pH terhadap efektivitas penyisihan BOD tanpa fotokatalis TiO_2

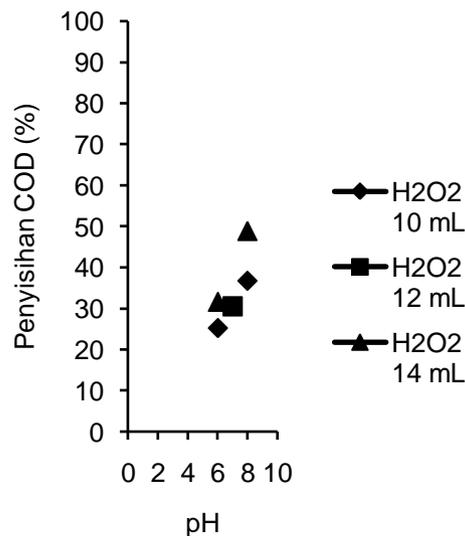


Gambar 3. Pengaruh pH terhadap efektivitas penyisihan BOD dengan adanya katalis TiO₂

Dari Gambar 2 dan 3 dapat diketahui bahwa secara umum, kecenderungan efektivitas penyisihan BOD pada pH 6 sampai 8 untuk sistem tanpa maupun dengan fotokatalis TiO₂ relatif sama. Kecenderungan tersebut adalah efektivitas penyisihan BOD berkurang seiring dengan kenaikan pH. Untuk pengaruh pH terhadap efektivitas penyisihan COD disajikan dalam Gambar 4 dan 5.



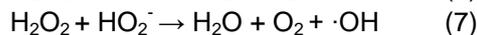
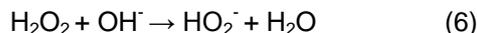
Gambar 4. Pengaruh pH terhadap efektivitas penyisihan COD tanpa fotokatalis TiO₂



Gambar 5. Pengaruh pH terhadap efektivitas penyisihan COD dengan fotokatalis TiO₂

Dari Gambar 4 dan 5 dapat diketahui bahwa kecenderungan efektivitas penyisihan COD pada pH 6 sampai 8 untuk sistem tanpa maupun dengan fotokatalis TiO₂ relatif sama. Kecenderungan tersebut adalah terjadi peningkatan efektivitas penyisihan COD lindi seiring dengan kenaikan pH dari 6 sampai 8.

Pada kondisi pH campuran bersifat basa, H₂O₂ akan bereaksi dengan OH⁻ menghasilkan anion hidroperoksil (HO₂⁻). Selanjutnya, anion HO₂⁻ akan bereaksi dengan sisa H₂O₂. Reaksi ini disamping menghasilkan H₂O dan O₂, juga menghasilkan radikal ·OH sehingga jumlah radikal ·OH semakin bertambah dalam sistem. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut.



Radikal ·OH yang terbentuk mengikat senyawa organik sehingga mengalami

photodegradasi. Pada range pH 6-14, permukaan TiO_2 berbentuk $>\text{TiO}^-$ yang memiliki kemampuan membentuk radikal $\cdot\text{OH}$ dan elektron yang lebih rendah dibanding spesies $>\text{TiOH}\cdot$ (Hoffman *et al.* dalam Prasetya, 2009). Meskipun radikal $\cdot\text{OH}$ yang dihasilkan dari TiO_2 sedikit, akan tetapi cukup tersedia oleh radikal $\cdot\text{OH}$ yang berasal dari H_2O_2 . Selain itu, pada daerah pH ini senyawa organik berada dalam bentuk yang mudah terdegradasi sehingga degradasi semakin efektif.

Oleh karena itu, harga pH sistem sangat menentukan spesiasi permukaan senyawa organik, katalis TiO_2 maupun H_2O_2 dalam larutan. Spesiasi tersebut mempengaruhi kemudahan senyawa organik mengalami degradasi, fotokatalis TiO_2 dalam menyediakan *hole* pada pita valensi ($h_{\nu b}^+$) dan radikal $\cdot\text{OH}$, maupun H_2O_2 menghasilkan radikal $\cdot\text{OH}$. Dari Gambar 4 dan 5 dapat diketahui bahwa efektivitas penyisihan COD yang maksimum diperoleh pada pH 8. Pada pH tersebut, baik fotokatalis TiO_2 maupun H_2O_2 menghasilkan radikal $\cdot\text{OH}$, dan senyawa organik berada dalam bentuk yang mudah terdegradasi. Hal inilah yang menyebabkan nilai COD minimum sehingga menghasilkan efektivitas penyisihan COD yang optimal.

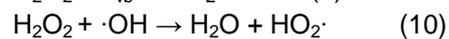
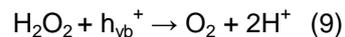
Dari Gambar 2, 3, 4 dan 5 dapat diketahui bahwa kenaikan konsentrasi H_2O_2 memberikan peningkatan efektivitas penyisihan BOD maupun COD. Semakin tinggi konsentrasi H_2O_2 maka semakin banyak radikal $\cdot\text{OH}$ yang dihasilkan sehingga degradasi senyawa organik semakin efektif. Berkurangnya senyawa organik dalam sistem menyebabkan semakin sedikit kebutuhan oksigen untuk mendegradasi sehingga nilai BOD dan COD rendah, akibatnya efektivitas penyisihan BOD dan COD semakin meningkat.

Keberadaan H_2O_2 yang menyerap sinar dengan energi yang sesuai menghasilkan radikal $\cdot\text{OH}$, menurut reaksi:



Konsentrasi H_2O_2 yang semakin tinggi akan menghasilkan jumlah radikal $\cdot\text{OH}$ yang semakin banyak. Selain itu, H_2O_2 juga dapat berperan sebagai akseptor elektron sehingga dapat mencegah rekombinasi dan meningkatkan jumlah radikal $\cdot\text{OH}$. Reaksi fotolisis H_2O_2 dan peran ganda H_2O_2 menyebabkan degradasi senyawa organik dalam lindi menjadi semakin efektif.

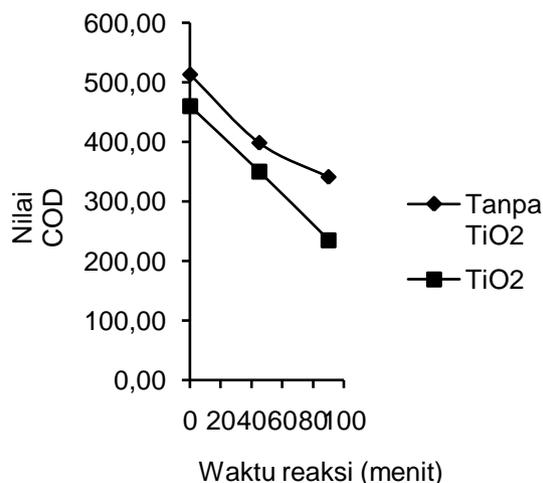
Namun, jika konsentrasi H_2O_2 di dalam larutan terlalu tinggi maka H_2O_2 juga dapat bereaksi dengan $h_{\nu b}^+$ dan radikal $\cdot\text{OH}$. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut.



Pengikatan $h_{\nu b}^+$ dan radikal $\cdot\text{OH}$ oleh H_2O_2 yang berlebihan menyebabkan jumlah radikal $\cdot\text{OH}$ berkurang sehingga fotodegradasi senyawa organik berjalan lambat. Jumlah senyawa organik yang masih banyak dalam sistem mengakibatkan kebutuhan oksigen untuk mendegradasi senyawa organik yang semakin besar, sehingga nilai BOD dan COD relatif tinggi. Hal ini dapat menyebabkan efektivitas penyisihan BOD dan COD lindi menjadi turun.

Dari Gambar 2, 3, 4 dan 5 dapat diketahui bahwa efektivitas penyisihan BOD dan COD yang optimum untuk pengolahan lindi dengan proses oksidasi lanjut, baik tanpa maupun dengan adanya katalis TiO_2 diperoleh dengan H_2O_2 14 mL untuk setiap 1 liter lindi.

Pengaruh waktu reaksi pengolahan lindi dalam sistem AOP dengan maupun tanpa penambahan fotokatalis TiO_2 terhadap nilai COD disajikan dalam Gambar 6.



Gambar 6. Pengaruh waktu reaksi terhadap nilai COD lindi pada pH 8 dan H_2O_2 14 mL

Gambar 6 menunjukkan bahwa semakin lama waktu reaksi untuk pengolahan lindi dengan sistem AOP tanpa maupun dengan adanya penambahan katalis TiO_2 memberikan penurunan nilai COD. Penurunan nilai COD mengindikasikan bahwa sebagian kandungan senyawa organik yang terdapat dalam lindi telah mengalami fotodegradasi. Reaksi AOP dengan waktu yang semakin lama menyebabkan kandungan zat organik menjadi berkurang sehingga jumlah oksigen yang diperlukan untuk mendegradasi senyawa organik secara kimiawi semakin berkurang. Akibatnya, waktu reaksi yang semakin lama memberikan nilai COD yang semakin rendah.

Dari Gambar 6 dapat diketahui bahwa sistem yang mengandung lindi, H_2O_2

dan katalis TiO_2 yang dikenai sinar UV selama 90 menit memberikan penurunan nilai COD lindi yang tajam. Waktu reaksi yang semakin lama menyebabkan interaksi antara H_2O_2 dengan sinar, dan TiO_2 dengan sinar semakin efektif sehingga radikal $\cdot\text{OH}$ yang dihasilkan dari fotolisis H_2O_2 dan penjebakan (*trapping*) lubang dengan permukaan terhidrat TiO_2 ($>\text{Ti}^{\text{IV}}\text{OH}$) juga semakin banyak. Jumlah radikal $\cdot\text{OH}$ yang banyak dengan waktu penyinaran yang lama menghasilkan reaksi antara radikal $\cdot\text{OH}$ dengan senyawa organik yang semakin efektif, sehingga kandungan senyawa organik dalam sistem semakin berkurang. Berkurangnya jumlah zat organik dalam sistem menyebabkan berkurangnya kebutuhan oksigen untuk mendegradasi zat organik secara kimiawi sehingga nilai COD lindi semakin menurun.

SIMPULAN DAN SARAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan maka dapat diperoleh simpulan sebagai berikut (1) lindi yang diambil dari *cell landfill* di TPA Bengkala Singaraja memiliki usia yang hampir matang berdasarkan perbandingan BOD_5/COD ; (2) penambahan katalis TiO_2 untuk pengolahan lindi dengan menggunakan proses oksidasi lanjut (AOP) sistem UV/ H_2O_2 dapat meningkatkan efektivitas penyisihan BOD dan COD lindi; (3) efektivitas penyisihan BOD dan COD lindi dengan menggunakan proses oksidasi lanjut sistem UV/ H_2O_2 mencapai maksimum pada pH campuran yang bersifat basa; (4) adanya H_2O_2 dalam pengolahan lindi dengan sistem UV/ H_2O_2 baik dengan maupun tanpa penambahan katalis TiO_2 dapat meningkatkan efektivitas penyisihan BOD dan COD lindi; (5) waktu reaksi AOP yang semakin lama dapat meningkatkan efektivitas penyisihan BOD

dan COD dalam sistem UV/H₂O₂ maupun sistem UV/H₂O₂/TiO₂. Oleh karena itu, perlu dilakukan penelitian lebih lanjut untuk pH campuran yang lebih tinggi dari 8, waktu reaksi yang lebih dari 90 menit dan konsentrasi H₂O₂ yang lebih tinggi dari 14 mL/L lindi dalam proses degradasi senyawa organik dalam lindi, sehingga dapat diketahui efektivitas penyisihan BOD dan COD yang optimum. Selain itu, untuk memastikan bahwa zat-zat organik dalam lindi telah terdegradasi dengan baik maka perlu dilakukan analisis senyawa organik yang terkandung dalam lindi, baik sebelum maupun setelah pengolahan lindi pada proses oksidasi lanjut UV/H₂O₂/TiO₂.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kepada Universitas Pendidikan Ganesha yang telah membiayai penelitian ini melalui dana DIPA Tahun 2011.

DAFTAR PUSTAKA

- Banerjee, S., Gopal, J., Muraleedharan, P., Tyagi¹, A.K., and Raj, B. 2006. Physics and chemistry of photocatalytic titanium dioxide: Visualization of bactericidal activity using atomic force microscopy. *Current Science*, vol. 90, no. 10, 25 May 2006
- Cortez, S., Teixeira, P., Oliveira, R., and Mota, M. 2010. Fenton's Oxidation as Post-Treatment of a Mature Municipal Landfill Leachate. *International Journal of Civil and Environmental Engineering* 2:1 2010
- Deng, Y. and Englehardt, J.D. 2007. Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment *Waste Management*, vol. 27, no. 3, pp. 380–38.
- Dixit, A., Mungray, A.K., and Chakraborty, M. 2010. Photochemical Oxidation of Phenol and Chlorophenol by UV/H₂O₂/TiO₂ Process: A Kinetic Study. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, Vol. 1, No. 3, October 2010 ISSN: 2010-0221
- Kuo, W.S., and Lin, I.T. 2009. Biodegradability of chlorophenol wastewater enhanced by solar photo-fenton process. vol. 59, pp. 973-978
- Li, W., Zhou, Q., and Hua¹, T. 2010. Review Article Removal of Organic Matter from Landfill Leachate by Advanced Oxidation Processes: A Review. *International Journal of Chemical Engineering* Volume 2010, Article ID 270532, 10 pages doi:10.1155/2010/270532
- Prasetya, N.B. 2009. Pemanfaatan buah ketimun (*Cucumis sativus*) sebagai sumber asam oksalat dan penambahan ion Fe(III) untuk meningkatkan efektivitas fotoreduksi ion Cr(VI) terkatalisis TiO₂. Tesis. Universitas Gadjah Mada.
- Petruzzelli, D., Boghetich, G., Patrelia, M., Abbate, P.L., Sanarica, S., Miraglia, M., 2006. 2006. Pre-treatment of Industrial Landfill Leachate by Fenton's Oxidation. *Global NEST Journal*, Vol X, No X, pp XX-XX, 2006. Copyright© 2006 Global NEST. Printed in Greece
- Staasinakis, A.S. 2008. Use of Selected Advanced Oxidation Processes (AOPs) For Wastewater Treatment – A Mini Review. *Global NEST Journal*, Vol 10, No 3, pp 376-385, 2008
- Tengrui, L., Al-Harbawi, A., Jun, Z., dan Bo, L.M. 2007. The effect its Influence Factors of the Fenton Process on the Old Landfill Leachate. *Journal of Applied Sciences* 7 (5) 724-727
- Yuningrat dan Putra.S. 2006. Dekolorisasi Air Limbah Pencelupan Tekstil dengan Dekomposisi Katalitik Hidrogen Peroksida dalam Besi Oksida. Laporan Penelitian Dosen Muda
- Yuningrat dan Gunamantha. 2007. Studi Pengolahan Limbah Cair Rumah Potong Hewan dengan Reagen Fenton untuk Menurunkan COD dan

BOD (Studi Kasus Limbah Rumah
Pemotongan Hewan Kabupaten
Badung Bali). Laporan Penelitian
Dosen Muda