

# FOTODEGRADASI SENYAWA ORGANIK DALAM LINDI DENGAN MENGGUNAKAN KATALIS $\text{TiO}_2$ TERIMOBILISASI PADA PLAT KACA

N.W. Yuningrat<sup>1</sup>, M.V. Oviantari<sup>2</sup>, I Made Gunamantha<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup>Jurusan Analis Kimia, Universitas Pendidikan Ganesha  
Singaraja, Indonesia

e-mail: niwyuningrat@gmail.com, oviantari@gmail.com, md\_gunamantha@yahoo.com

## Abstrak

Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui efektivitas penurunan COD pada lindi akibat pengaruh penggunaan fotokatalis  $\text{TiO}_2$  yang dilapisi pada plat kaca, jenis sinar, waktu penyinaran dan kinetika reaksi fotodegradasi senyawa organik dalam lindi. Fotokatalis  $\text{TiO}_2$  yang dilapisi pada plat kaca dibuat dari serbuk  $\text{TiO}_2$  dan TTIP sebagai sumber  $\text{TiO}_2$ . Metode yang digunakan adalah metode eksperimen dengan proses fotodegradasi lindi dijalankan selama 1, 2, 3, 4, 5 dan 6 jam yang diberikan sinar matahari maupun UV. Hasil penelitian menunjukkan bahwa efektivitas penurunan COD lindi dapat mencapai 71,38% dengan menggunakan fotokatalis  $\text{TiO}_2$ -plat kaca dibandingkan dengan tanpa menggunakan  $\text{TiO}_2$ -plat kaca, dan penggunaan matahari sebagai sumber sinar dapat menurunkan COD lindi hingga 6,21% lebih tinggi dibandingkan sinar UV untuk waktu reaksi 3 jam. Penurunan COD lindi mencapai minimum untuk waktu penyinaran 6 jam yaitu sebesar 1400 mg/L dan mengikuti kinetika reaksi order satu semu dengan harga konstanta kecepatan reaksi sebesar  $0,2606 \text{ jam}^{-1}$ .

**Kata kunci** : COD, fotodegradasi, lindi, katalis  $\text{TiO}_2$ -plat kaca terimobilisasi, senyawa organik

## Abstract

The objectives of this research were to know the effectiveness COD value by using  $\text{TiO}_2$  immobilized on glass plate, light source, irradiation time and kinetics of organic photodegradation in leachate. Photocatalytic of  $\text{TiO}_2$  immobilized was made from  $\text{TiO}_2$  powder and TTIP as a source of  $\text{TiO}_2$ . Experimental research was carried out with photodegradation of leachate was irradiated by solar and also UV light. COD value was determined by reflux and titrimetric on SNI methode 06-6989.15-2004. The result showed that effectiveness of COD value reduction by using  $\text{TiO}_2$  immobilized on glass plate is 71.38% than without using  $\text{TiO}_2$  immobilized on glass plate and irradiation by solar can reach 6.21% higher than UV light for 3 hours irradiation. Decreasing COD of leachate can reach minimum value for 6 hours with COD value 1400 mg/L and follow pseudo first order kinetics with reaction constant of organic photodegradation  $0.2606 \text{ hours}^{-1}$ .

**Keywords** : COD, leachate, organic substance, photodegradation,  $\text{TiO}_2$  immobilized on glass plate catalyst

## PENDAHULUAN

Berbagai upaya pengolahan lindi secara biologi, fisik, dan kimia telah banyak dilakukan oleh para peneliti sejak tahun 1970an (Bjorkman *and* Mavinic, 1977; Blakey *and* Maris, 1987). Proses-proses pengolahan secara biologi seperti 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). Metode-metode tersebut pada umumnya gagal untuk mengolah lindi dengan rasio BOD<sub>5</sub>/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).

Pengolahan lindi secara aerobik juga telah dilakukan di TPA Bengkala Singaraja, namun proses pengolahannya belum dilakukan secara maksimal. Hal ini ditandai oleh penampakan lindi yang sangat keruh, berbau, dan berwarna hitam. Lindi tersebut dikhawatirkan dapat mencemari mata air tanah di sekitarnya, mengingat keberadaan TPA Bengkala yang lebih tinggi dari pemukiman penduduk. Indikasi ini menunjukkan diperlukan pengolahan lindi lebih lanjut agar tidak menimbulkan permasalahan bagi lingkungan sekitarnya. Telah dilaporkan oleh Yuningrat dkk (2012)

bahwa lindi yang dihasilkan di TPA Bengkala memiliki tingkat biodegradabilitas sedang berdasarkan angka perbandingan COD/BOD<sub>5</sub> yaitu sebesar 6,38. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa pengolahan lindi secara biologi di TPA Bengkala kurang menguntungkan bila dibandingkan pengolahan secara 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 dari aksi sinergis :  $\text{O}_3$  dan  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  dan  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{O}_2$ , sinar UV dan  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ , atau  $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , dan lain-lain (Wang *et al.*, 2003 dalam Abbas *et al.*, 2010). Selain itu, harga potensial oksidasi ( $E_0$ ) yang dimiliki radikal  $\bullet\text{OH}$  sebesar 2,80 V dapat mengoksidasi bahan-bahan organik rekalsitran seperti senyawa-senyawa aromatik, terklorinasi, dan phenolik yang terkandung dalam lindi.

Pengolahan lindi dengan menggunakan AOP telah banyak dilakukan, seperti : Petruzzelli *et al.* (2006) yang menggunakan reagen Fenton, Cortez *et al.* (2010) dengan sistem  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  dan  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , serta Tengrui *et al.* (2007) dengan sistem Fenton  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$  untuk lindi yang berasal dari *landfill* yang sudah tua. Penelitian-penelitian tersebut belum menunjukkan hasil yang efektif terutama berkaitan dengan kemampuan untuk mendegradasi seyawa-senyawa rekalsitran. Hal ini ditunjukkan oleh rasio BOD/COD yang dihasilkan masih rendah yaitu berada pada rentangan 0,21 hingga 0,42.

Penggunaan katalis  $\text{TiO}_2$  yang murah dan mudah didapat serta ramah lingkungan dapat dikombinasikan dengan adanya sinar matahari yang intensitasnya cukup tinggi di Singaraja. Katalis  $\text{TiO}_2$  memiliki celah pita sebesar 3,2 eV yang dapat menyediakan *hole* bermuatan positif pada pita valensi dan elektron pada pita konduksi setelah menyerap sinar UV dan dihasilkannya radikal hidroksil (OH) yang dapat mengoksidasi bahan-bahan organik rekalsitran dalam lindi.

Permasalahan yang timbul yaitu penggunaan katalis  $\text{TiO}_2$  yang efektif tersebut tidak diikuti oleh kemudahan pengambilannya untuk digunakan kembali. Pengambilan kembali katalis tersebut harus melalui proses penyaringan dan pencucian yang akan membutuhkan modal dan biaya operasional lebih besar. Salah satu alternatif pemecahan masalah tersebut yang telah dilakukan oleh para peneliti yaitu melakukan imobilisasi katalis  $\text{TiO}_2$  pada bahan pendukung seperti kaca bening dan batu apung.

Kaca bening sebagai bahan pendukung banyak digunakan selama ini, dengan pertimbangan temperatur kalsinasi yang diperlukan lebih rendah, dan lebih mudah ditembus oleh cahaya. Oleh karena itu, penelitian ini bertujuan untuk mengetahui efektivitas penyisihan COD dengan menggunakan katalis  $\text{TiO}_2$  yang dilapisi pada material pendukung plat kaca tipis dalam reaktor batch, pengaruh jenis sinar dan waktu penyinaran terhadap penurunan nilai COD lindi serta kinetika reaksi fotodegradasi senyawa organik dalam lindi TPA Bengkala Singaraja.

## METODE

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini yaitu reaktor fotokimia yang

terbuat dari pyrex dan dilengkapi 5 buah lampu UV Sankyo Denky FT10T8BLB FL10BLB 10 W 325 nm, jerigen plastik warna hitam, Erlenmeyer, gelas ukur, pipet ukur, pH meter, neraca analitik, termometer, jerigen besar, alat distilasi, buret, *heater mantel*, labu leher tiga, alat refluks, *magnetik stirrer*, dan pompa udara. Bahan-bahan yang digunakan adalah serbuk  $\text{TiO}_2$ , titanium tetraisopropoksida ( $\text{Ti}(\text{iso-OC}_3\text{H}_7)_4$ , TTIP, 95%), metanol,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  25%,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HgSO}_4$ , FAS, indikator feroin, kertas saring Whatman selulosa asetat 0,45  $\mu\text{m}$ , HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , NaOH, dan lindi (diambil dari TPA Bengkala). Semua bahan kimia yang digunakan berkualitas analisis dan buatan PT Merck Tbk. Instrumen yang digunakan adalah spektrofotometer UV Visibel Shimadzu 1240.

Sampel lindi 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. Penelitian ini diawali dengan pembuatan plat kaca terimobilisasi  $\text{TiO}_2$ . Selanjutnya, lindi direaksikan dalam reaktor fotokatalitik, diberikan aliran udara dan diaduk serta diberikan sinar UV maupun matahari dengan variasi waktu 1,2,3,4,5 dan 6 jam. Pengaruh fotokatalis, sumber cahaya, dan waktu penyinaran dipelajari untuk mengevaluasi efektivitas penurunan COD lindi dan kinetika reaksi fotodegradasi senyawa organik dalam lindi.

Penentuan COD yang diperoleh dari setiap perlakuan disajikan dalam bentuk grafik. Grafik yang dibuat menyajikan pengaruh fotokatalis, jenis sinar dan waktu penyinaran terhadap efektivitas penurunan nilai COD lindi, serta pengaruh waktu reaksi

terhadap  $\ln$  ( $COD_0/COD$ ) untuk memperoleh nilai konstanta kecepatan reaksi fotodegradasi senyawa organik dalam lindi.

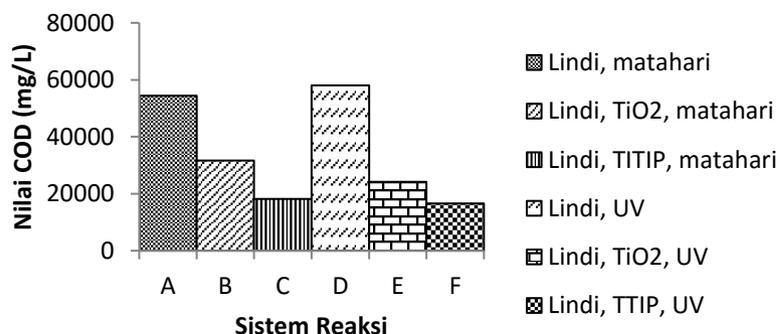
## HASIL DAN PEMBAHASAN

Sampah yang dikumpulkan di TPA Bengkulu Singaraja sebagian besar merupakan senyawa organik. Hal ini dapat dilihat dari banyaknya daun, bunga maupun janur yang sering digunakan dalam upacara keagamaan disamping sisa-sisa makanan yang dibuang ke TPA. Lindi yang dihasilkan dalam TPA dapat menghasilkan komponen-komponen senyawa organik yang dapat digolongkan menjadi 3 yaitu senyawa organik yang memiliki berat molekul ringan seperti asam lemak, senyawa organik berat molekul sedang seperti asam fulvat dan senyawa organik berat molekul tinggi seperti karbohidrat. Selain itu, lindi tersebut juga mengandung senyawa xenobiotik seperti fenol yang sangat sulit untuk didegradasi secara konvensional.

Telah dilaporkan oleh Yuningrat dkk. (2012) bahwa kandungan senyawa organik dalam lindi TPA Bengkulu termasuk tingkat

menengah bila dinyatakan sebagai COD. Jika lindi TPA Bengkulu dilihat berdasarkan tingkat biodegradabilitasnya, maka lindi tersebut dikategorikan memiliki tingkat biodegradabilitas yang sedang. Hal ini ditunjukkan dari angka perbandingan  $COD/BOD_5$  yang sebesar 6,38. Menurut Papadopoulos *et al.* (2001), limbah cair tergolong *biodegradable* bila rasio COD terhadap  $BOD_5$  yang lebih kecil dari 3, digolongkan sedang bila rasio COD terhadap  $BOD_5$  lebih besar atau sama dengan 3 tetapi lebih kecil dari 7. Tingkat biodegradabilitas yang sedang dari lindi TPA Bengkulu mengindikasikan bahwa pengolahan secara biologi kurang menguntungkan bila dibandingkan pengolahan secara kimia. Oleh karena itu penggunaan katalis  $TiO_2$  yang dilapisi pada plat kaca sebagai salah satu proses oksidasi lanjut dengan memanfaatkan sinar, sangat berpotensi untuk mendegradasi senyawa-senyawa organik dalam lindi yang bersifat *non biodegradable*.

Pengaruh penggunaan  $TiO_2$  yang dilapisi pada plat kaca terhadap nilai COD lindi disajikan pada Gambar 1.

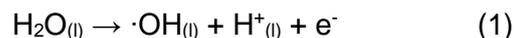


Gambar 1 Pengaruh penggunaan  $TiO_2$  yang dilapisi pada plat kaca terhadap nilai COD lindi

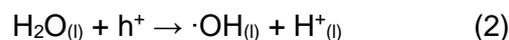
Nilai COD lindi pada Gambar 1 diketahui mengalami penurunan yang sangat signifikan akibat penggunaan fotokatalis TiO<sub>2</sub>-plat kaca (B, C, E dan F) dibandingkan tanpa penggunaan fotokatalis TiO<sub>2</sub>-plat kaca (A dan D). Efektivitas penurunan COD lindi dengan menggunakan katalis TiO<sub>2</sub>-plat kaca sebesar 41,91% untuk sinar matahari dan 58,28% untuk sinar UV. Penggunaan katalis TTIP-plat kaca untuk sinar matahari sebesar 66,54% dan 71,38% untuk sumber sinar UV. Nilai COD lindi di TPA Bengkala diketahui sebesar 58000 mg/L pada pH 8. Tingginya nilai COD lindi mengindikasikan jumlah oksigen yang dibutuhkan oleh senyawa organik dalam lindi untuk teroksidasi secara kimiawi sangat banyak karena kompleksnya senyawa organik yang terkandung dalam lindi (Yuningrat dkk., 2012). Hal ini ditandai oleh warna lindi yang coklat kehitaman, pekat dan berbau tajam. Penurunan nilai COD yang tinggi pada lindi setelah mengalami fotodegradasi akibat penggunaan katalis yang terimobilisasi pada plat kaca (seperti yang disajikan dalam Gambar 1) disebabkan oleh banyaknya senyawa-senyawa organik dalam lindi yang bereaksi dengan radikal ·OH kemudian teroksidasi dan menghasilkan senyawa yang lebih sederhana.

Keberadaan TiO<sub>2</sub> yang terimobilisasi pada plat kaca yang menyerap sinar dengan energi yang sesuai menyebabkan jumlah radikal hidroksil yang dihasilkan pada sisi aktif TiO<sub>2</sub> lebih banyak dibandingkan dengan sistem yang tidak menggunakan fotokatalis TiO<sub>2</sub>-plat kaca. Pada sistem reaksi yang tidak menggunakan fotokatalis TiO<sub>2</sub>-plat kaca, radikal hidroksil hanya dihasilkan dari

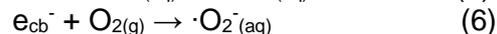
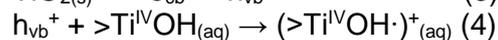
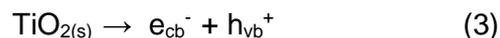
fotolisis air, menurut persamaan reaksi 1 (Wardle, 2009).

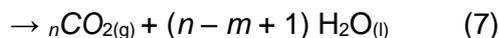


Untuk sistem reaksi yang menggunakan fotokatalis TiO<sub>2</sub>-plat kaca, maka radikal hidroksil tidak saja dihasilkan dari fotolisis air tetapi juga dari hasil interaksi antara air dengan lubang yang dihasilkan pada pita valensi, sesuai dengan persamaan reaksi 2.



Keberadaan radikal hidroksil dalam sistem reaksi akan bertambah dengan adanya fotokatalis TiO<sub>2</sub>-plat kaca karena selain dihasilkan dari fotolisis air, radikal hidroksil juga dihasilkan pada permukaan fotokatalis. Radikal hidroksil yang terbentuk pada permukaan fotokatalis dihasilkan setelah fotokatalis menyerap sinar dengan energi yang sesuai dan terjadi perpindahan elektron dari pita valensi ke pita konduksi yang meninggalkan lubang (*hole*) pada pita valensi. Terbentuknya radikal hidroksil dari fotokatalis sesuai dengan persamaan reaksi 3, 4 dan 5. Udara yang dialirkan ke dalam sistem dapat mencegah terjadinya rekombinasi antara elektron pada pita konduksi dan *hole* pada pita valensi sesuai persamaan 6. Radikal hidroksil yang dihasilkan bersama-sama dengan oksigen kemudian mengoksidasi senyawa organik sesuai dengan persamaan 7, menghasilkan senyawa yang lebih sederhana seperti CO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O.

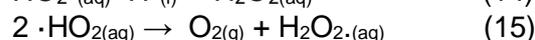
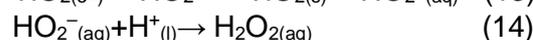
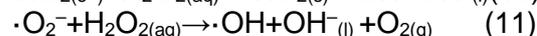
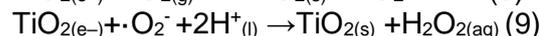




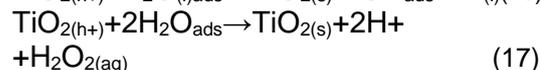
Ketika semikonduktor titanium dioksida menyerap cahaya UV dengan energi sama atau lebih besar dari energi celah pita, foton ( $h\nu$ ) akan diserap sehingga mengakibatkan elektron berpindah dari pita valensi ke pita konduksi yang mengakibatkan terbentuknya pita elektron pada pita konduksi ( $e^-$ ) dan lubang ( $h^+$ ) pada pita valensi (persamaan 3). Interaksi pita elektron dengan permukaan adsorben molekul oksigen menghasilkan anion radikal superoksida (persamaan 6), sedangkan pita lubang berinteraksi dengan air menghasilkan radikal hidroksil (persamaan 5) (Crittenden *et al.*, 2005 dalam Stasinakis, 2008).

Lubang yang dihasilkan pita valensi ini adalah oksidan yang potensial untuk mengoksidasi molekul-molekul organik pada permukaan katalis dan memineralsasinya menjadi  $\text{CO}_2$ . Lubang juga dapat mengoksidasi air atau ion-ion hidroksida dengan cara membentuk radikal hidroksil yang juga merupakan oksidan yang efektif terhadap bahan-bahan organik. Hal inilah yang mengakibatkan senyawa-senyawa organik dapat melangsungkan degradasi oksidatif melalui reaksinya dengan lubang-lubang valensi, hidroksil dan radikal peroksida demikian pula pembelahan reduktif melalui reaksinya dengan elektron-elektron.

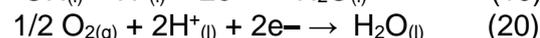
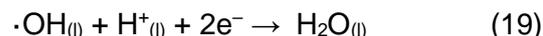
Pada pita konduksi ( $e^-$ ) maupun pita valensi ( $h^+$ ) juga dihasilkan spesies-spesies oksigen reaktif (*reactive oxygen species*, ROS) seperti  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\cdot\text{O}_2^-$ , dan lain-lain serta radikal hidroksil  $\cdot\text{OH}$  sebagaimana yang dituliskan pada persamaan-persamaan reaksi berikut (Banerjee *et al.*, 2006). Reaksi-reaksi yang melibatkan pita konduksi ( $e^-$ ) meliputi :



Reaksi-reaksi yang melibatkan pita valensi ( $h^+$ ) meliputi :



ROS dan radikal hidroksil mengakibatkan kerusakan pada berbagai sel komponen mengarah pada induksi aktivitas biosidal oleh fotokatalisis. Reaksi terminasi yang juga terjadi selama proses di atas adalah sebagai berikut.



Radikal bebas hidroksil ( $\cdot\text{OH}$ ) sangat reaktif, umurnya pendek dan merusak atau mengganggu. Radikal hidroksil dapat melakukan penetrasi ke dinding sel dan memecah helai DNA. Anion superoksida  $\cdot\text{O}_2^-$  dan hidrogen peroksida keduanya memiliki reaktivitas yang tinggi terhadap makromolekul organik dan juga bertindak sebagai perintis radikal hidroksil ( $\cdot\text{OH}$ ).

Rangkaian rantai reaksi yang telah disebutkan di atas, kurang lebih menggambarkan aktivitas biosidal ketika  $\text{TiO}_2$  diekspos dengan radiasi cahaya UV dengan adanya  $\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{O}_2$  terlarut.

Akibatnya, penyinaran  $\text{TiO}_2$  dapat mendekomposisi dan memineralisasi senyawa-senyawa organik dengan cara berpartisipasi dalam rangkaian reaksi oksidasi yang menghasilkan karbon dioksida dan air.

Pengikatan  $e_{cb}^-$  selain dilakukan oleh  $\text{O}_2$  yang dialirkan ke dalam sistem sesuai persamaan reaksi 6 juga dilakukan oleh  $\text{H}_2\text{O}_2$  sesuai persamaan reaksi 21 berikut.



Faktor ukuran senyawa organik dimungkinkan mempengaruhi mudah tidaknya senyawa organik masuk ke dalam pori  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  dan akhirnya akan lebih banyak senyawa organik yang terfotodegradasi. Produk akhir yang dihasilkan dari degradasi senyawa organik yaitu  $\text{CO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{O}$  merupakan senyawa-senyawa sederhana yang bersifat lebih ramah terhadap lingkungan.

Oleh karena itu, penambahan fotokatalis  $\text{TiO}_2$  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.

Penggunaan plat kaca yang terlapis oleh TTIP pada Gambar 1 juga diketahui memberikan penurunan nilai COD yang lebih besar dibandingkan dengan menggunakan fotokatalis plat kaca yang terlapis oleh  $\text{TiO}_2$ . Degradasi senyawa

organik yang cukup signifikan ini disebabkan oleh lebih mudahnya ditembus sinar untuk plat kaca yang terlapis dengan TTIP dibandingkan dengan  $\text{TiO}_2$ . Selain sifatnya yang lebih transparan, kemudahan senyawa organik untuk terdegradasi pada plat kaca yang dilapis dengan TTIP juga dapat disebabkan oleh lapisan permukaannya yang lebih halus dan ukuran partikel-partikelnya lebih kecil.

Penggunaan fotokatalis  $\text{TiO}_2$  maupun TTIP yang dilapis pada plat kaca terbukti sangat efektif dalam menurunkan nilai COD dalam lindi di TPA Bengkala. Selain itu, fotokatalis yang telah digunakan dapat diambil dengan mudah dan dapat digunakan kembali untuk mendegradasi senyawa organik. Kemudahan ini ditandai dengan tidak terjadinya pengurangan massa pada plat kaca yang terlapis oleh  $\text{TiO}_2$  maupun TTIP, baik sebelum digunakan untuk mendegradasi lindi maupun setelah digunakan untuk mendegradasi lindi.

Pengaruh jenis sinar terhadap fotodegradasi senyawa organik dalam lindi pada Gambar 1 menunjukkan bahwa nilai COD dalam lindi yang didegradasi dengan menggunakan sinar matahari lebih rendah dibandingkan nilai COD yang didegradasi dengan menggunakan sinar UV. Lampu UV yang digunakan adalah *black light blue* dengan panjang gelombang 352 nm yang dikategorikan ke dalam UV A (315-400 nm), sedangkan sinar matahari digolongkan ke dalam UV B (280-315 nm). UV A memiliki panjang gelombang terpanjang, tetapi intensitasnya lebih lemah dibandingkan UV B. Sekitar 95% UV B yang masuk ke bumi terabsorb pada lapisan ozon sedangkan 5% UV B masuk ke bumi. Sinar UV B pada siang hari mempunyai panjang gelombang yang lebar dari UV B ke UV A (290-400 nm)

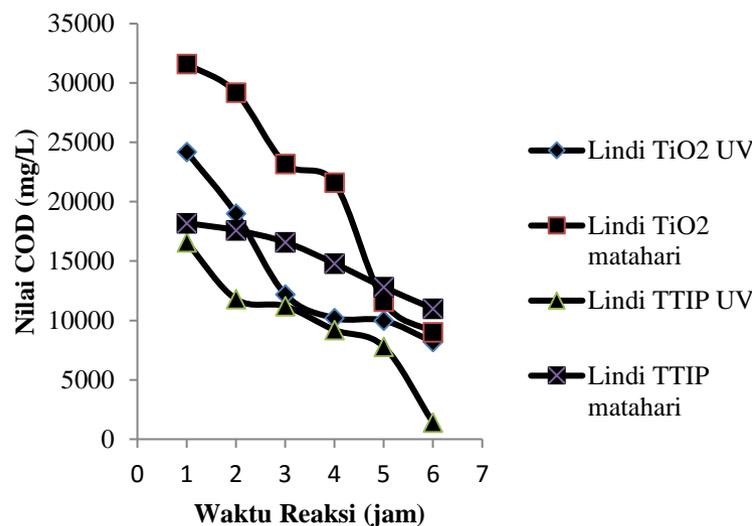
(Ikehata *and* Ono, 2011). Intensitas UV B yang lebih tinggi pada saat *summer*, pada daerah yang berada dekat dengan ekuator dan memiliki altitude yang lebih tinggi. Intensitas UV B lebih kuat dan berbahaya dibandingkan UV A. UV B memiliki dampak negatif dapat mengakibatkan kanker kulit dan katarak.

Penyinaran dengan menggunakan panjang gelombang yang lebih besar (UV A) akan menghasilkan energi foton yang lebih kecil. Hal ini sesuai dengan Hukum Planck yang menyatakan bahwa besarnya energi berbanding terbalik dengan panjang gelombang suatu sinar. Oleh karena itu, untuk sinar ultraviolet yang memiliki panjang gelombang kurang dari 300 nm akan memancarkan sinar dengan energi yang lebih besar dari 400 kJ/mol (Wardle, 2009).

Sinar matahari yang digunakan dalam penelitian ini sangat efektif untuk

mendegradasi senyawa organik dalam lindi. Selain memiliki intensitas yang tinggi pada pukul 10.00 sampai 15.00 wita, sinarnya bersifat ekonomis dan ekologis. Hal ini didukung oleh iklim Indonesia yang tropis sehingga sinar matahari sangat mudah diperoleh. Menurut Ahmed *et al.* (2011), daerah yang berada dekat dengan permukaan bumi akan menerima sinar matahari sebesar 0,2-0,3 mol foton/m<sup>2</sup>jam dengan panjang gelombang 300-400 nm dan flux UV sebesar 20-30 Wm<sup>2</sup>. Namun demikian, intensitas matahari yang tinggi tidak dapat diperoleh pada saat penelitian, sehingga penurunan nilai COD yang efektif hanya diperoleh melalui sinar UV sebesar 50 watt.

Pengaruh waktu reaksi terhadap nilai COD senyawa organik dalam lindi disajikan dalam Gambar 2.



Gambar 2 Pengaruh waktu penyinaran terhadap nilai COD lindi

Pada Gambar 2 dapat diketahui bahwa semakin lama waktu penyinaran pada proses fotodegradasi maka nilai COD juga semakin berkurang. Penurunan nilai COD lindi yang tajam ini disebabkan oleh banyaknya senyawa organik yang teroksidasi oleh radikal hidroksil pada waktu yang sama. Waktu reaksi fotodegradasi yang semakin lama mengakibatkan senyawa organik yang berada dalam sistem semakin berkurang sehingga jumlah oksigen yang diperlukan oleh senyawa organik untuk bereaksi secara kimia akan semakin berkurang juga. Secara keseluruhan, efektivitas fotodegradasi senyawa organik dalam lindi TPA Bengkala dengan menggunakan  $\text{TiO}_2$  yang dilapisi pada plat kaca yang dijalankan dalam reaktor batch untuk pH lindi 8 dapat menurunkan nilai COD lindi sebesar 71,38%.

Dilaporkan oleh Li *et al.*(2010) bahwa penggunaan proses oksidasi lanjut untuk menurunkan nilai COD dalam lindi dengan menggunakan ozon dapat menurunkan nilai COD lindi sebesar 40-95%, proses oksidasi secara elektrokimia dan proses Fenton dapat menurunkan 70-90% nilai COD lindi. Disimpulkan oleh Li *et al.*(2010) bahwa efisiensi pengolahan senyawa organik lindi dengan menggunakan proses Fenton lebih baik dibandingkan dengan menggunakan ozon dan oksidasi secara elektrokimia. Hal ini disebabkan oleh teknologi proses Fenton yang sederhana, tidak ada batasan untuk transfer massa serta besi dan hidrogen peroksida yang digunakan harganya murah dan tidak beracun. Akan tetapi proses Fenton memerlukan kondisi pH lindi yang rendah. Demikian pula yang dilaporkan oleh Derco *et al.* (2010) bahwa proses pengolahan lindi dengan menggunakan oksidasi secara kimia yaitu proses Fenton

dapat menurunkan nilai COD lindi lebih dari 50%, dan nilai kecepatan reaksi lebih tinggi untuk sampel lindi yang masih muda. Penggunaan sistem ozon dapat menurunkan nilai COD lindi yang sudah matang sekitar 70% sedangkan untuk lindi yang masih muda sebesar 41%. Sistem ozon bersifat lebih aman (tidak toksik) dibandingkan dengan proses oksidasi Fenton.

Proses pengolahan lindi dengan menggunakan  $\text{H}_2\text{O}_2$  dan sinar dilaporkan oleh Pieczykolan *et al.* (2012) yang memperoleh efisiensi penurunan nilai COD lindi sebesar 74,6% untuk sistem  $\text{H}_2\text{O}_2$ /sinar UV, 20,9% untuk sistem  $\text{H}_2\text{O}_2$  dan 19,3% dengan menggunakan sistem penyinaran UV saja. Efisiensi yang rendah untuk sistem penyinaran dengan UV dapat disebabkan oleh terdispersinya sinar UV oleh sampel lindi yang berwarna coklat kehitaman. Derajat keasaman (pH) sistem diketahui sangat berperan dalam menentukan efisiensi penurunan COD dengan menggunakan  $\text{H}_2\text{O}_2$ /sinar UV. Derajat keasaman yang terlalu rendah dapat menyebabkan pengolahan lindi yang kurang efektif. Bila pH sistem terlalu tinggi dapat menyebabkan pelarutan  $\text{H}_2\text{O}_2$  menjadi oksigen dan air sehingga bila dosis  $\text{H}_2\text{O}_2$  tinggi dapat menyebabkan terjadinya pengikatan radikal hidroksil oleh  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Hal inilah yang akan mengakibatkan jumlah  $\text{H}_2\text{O}_2$  semakin berkurang.

Pengolahan lindi dengan cara menggabungkan proses ultrasonik dengan proses biologi yang menggunakan lumpur aktif telah dilaporkan oleh Roodbari *et al.*(2012) bahwa pada kondisi operasi pH lindi 10, konsentrasi  $\text{TiO}_2$  5 mg/L, daya 110 W, frekuensi 60 Hz, dan waktu kontak selama 120 menit menunjukkan bahwa metode ultrasonik dapat digunakan untuk

menurunkan sebagian nilai COD lindi. Dilaporkan pula bahwa secara keseluruhan, penggabungan metode tersebut dapat meningkatkan BOD<sub>5</sub>/COD dari 0,210 sampai 0,786.

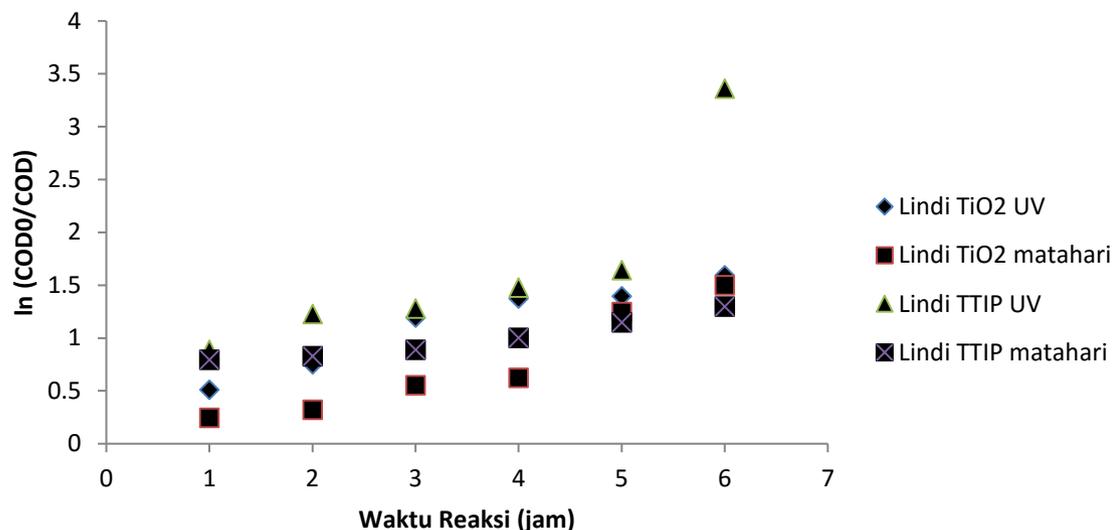
Penggunaan bioreaktor untuk mengolah lindi yang disirkulasi berulang secara anaerobik selama 16 minggu pada pH 7,5 dapat menurunkan nilai COD lindi hingga 89,93% (Rout *and* Sharma, 2010). Waktu kontak yang diperlukan untuk mendegradasi senyawa organik lindi ini jauh lebih lama dibandingkan dengan penggunaan adsorben dari kulit durian. Dilaporkan oleh Kamaruddin *et al.*(2012) bahwa pengolahan lindi dengan menggunakan karbon aktif dari kulit durian dapat menurunkan nilai COD sebesar 41,98% untuk waktu adsorpsi selama 180 menit.

Dilaporkan oleh Trabelsi *et al.*(2012) bahwa sebanyak 78% senyawa organik dalam lindi dapat terdegradasi dengan menggunakan proses elektro Fenton dengan arus sebesar 1000 mA, pH 3 dan waktu kontak 8 jam. Senyawa organik yang tersisa dalam lindi merupakan senyawa yang tidak beracun dan mengandung asam-asam karboksilat rantai pendek yang dapat dengan mudah didegradasi secara biologi. Berbeda halnya dengan yang dilaporkan oleh Daud *et al.*(2013) bahwa untuk pH lindi 4 dan waktu kontak 25 menit,

nilai densitas arus 200 A/m<sup>2</sup>, dosis optimum H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 800 mg/L diperoleh 78% nilai COD dapat diturunkan dan untuk penggunaan ion Fe<sup>2+</sup> optimum sebesar 1000 mg/L diperoleh penurunan COD lindi sebesar 75%.

Berdasarkan pada beberapa perbandingan sistem pengolahan lindi yang telah diuraikan diatas, maka penggunaan fotokatalis TiO<sub>2</sub> yang diimobilisasi pada plat kaca cukup efektif untuk mengolah lindi TPA Bengkulu pada kondisi derajat keasaman alaminya yaitu pH 8. Hal ini sangat berkaitan dengan kemudahan untuk mengambil kembali katalis yang telah digunakan sehingga dapat meminimalkan biaya operasional. Selain itu, katalis titania yang digunakan sangat mudah didapat dan harganya murah.

Reaksi fotodegradasi senyawa organik yang terkandung dalam lindi TPA Bengkulu Singaraja diasumsikan terjadi pada permukaan fotokatalis TiO<sub>2</sub> plat kaca dengan menggunakan model Langmuir Hinshelwood (Hannel *et al.*, 2010). Hubungan antara laju degradasi awal dengan konsentrasi dalam konteks persamaan Langmuir, menunjukkan bahwa adsorpsi terjadi dalam reaksi fotokatalitik (Sopyan *et al.*, 2011). Hubungan antara waktu reaksi fotodegradasi dengan  $\ln(C_0/C)$  pada lindi disajikan dalam Gambar 3.



Gambar 3 Hubungan antara waktu reaksi fotodegradasi lindi lawan  $\ln (C_0/C)$  lindi.

Reaksi fotodegradasi senyawa organik mengikuti mekanisme reaksi order satu semu. Harga konstanta kecepatan reaksi fotodegradasi senyawa organik ( $k$ ) dapat diperoleh dari grafik yang terdapat

pada Gambar 3 yaitu melalui slope persamaan garis linearnya. Harga  $k$  setiap sistem reaksi untuk Gambar 3 disajikan dalam Tabel 1.

Tabel 1 Nilai  $k$  untuk berbagai sistem reaksi pada fotodegradasi senyawa organik dalam lindi

Sistem Reaksi			$k$ (1/jam)
Lindi	TiO <sub>2</sub>	UV	0,2147
Lindi	TiO <sub>2</sub>	Matahari	0,2606
Lindi	TTIP	UV	0,3944
Lindi	TTIP	Matahari	0,1025

Harga  $k$  tertinggi pada Tabel 1 dapat diketahui sebesar  $0,3944 \text{ jam}^{-1}$  yang diperoleh pada sistem lindi dengan menggunakan fotokatalis TTIP-plat kaca yang diberikan sinar UV. Nilai  $k$  pada sistem ini tidak begitu jauh berbeda untuk sistem reaksi yang menggunakan TiO<sub>2</sub>-plat kaca dan diberikan sinar matahari yaitu sebesar  $0,2606 \text{ jam}^{-1}$ . Hal ini berbeda bila

dilakukan pengolahan senyawa organik dalam lindi dengan menggunakan sekam padi seperti yang dilaporkan oleh Halim *et al.* (2011) bahwa adsorpsi senyawa organik mengikuti kinetika model Langmuir orde 2. Proses adsorpsi terjadi pada lapisan monolayer dengan adanya ikatan yang spesifik antara adsorbat dan permukaan adsorben sehingga dapat dikatakan

mengikuti mekanisme adsorpsi secara kimia.

### SIMPULAN DAN SARAN

Berdasarkan pembahasan yang telah dilakukan, dapat disimpulkan yaitu senyawa organik dalam lindi dapat terdegradasi hingga 71,38% dengan menggunakan fotokatalis TiO<sub>2</sub>-plat kaca dibandingkan dengan tanpa menggunakan TiO<sub>2</sub>-plat kaca. Penyinaran dengan menggunakan sinar matahari dapat lebih mengefektifkan penurunan nilai COD hingga 6,21% lebih tinggi dibandingkan penggunaan sinar UV Sankyo Denky FT10T8BLB FL10BLB 50 W 325 nm untuk waktu penyinaran 3 jam. Nilai COD lindi semakin menurun seiring dengan semakin lamanya waktu penyinaran dan mencapai minimum untuk waktu penyinaran 6 jam yaitu sebesar 1400 mg/L. Penurunan nilai COD dalam lindi mengikuti kinetika reaksi order satu semu dengan harga konstanta kecepatan reaksi sebesar 0,2606 jam<sup>-1</sup>.

### UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kepada Dirjen DP2M Dikti yang telah membiayai penelitian ini melalui Penelitian Hibah Bersaing SPK Nomor : 32/UN48.14/PL/2013 Tanggal 1 April 2013.

### DAFTAR PUSTAKA

Abbas, A.A., Jingsong, G., Ping, L.Z., Ya, P.Y., and Al-Rekab, W.S. 2009. Review on Landfill Leachate Treatments. *American Journal of Applied Sciences*, 6 (4): 672-684.

Ahmed, S., Rasul, M. G., Martens, W. N., Brown, R., & Hashib, M. A. 2011. Advances in heterogeneous photocatalytic degradation of phenols

and dyes in wastewater : a review. *Water, Air, & Soil Pollution*, 215 : 1-4

Banerjee, S., Gopal, J., Muraleedharan, P.2006.

Bjorkman, V.B. and Mavinic, D.S. 1977. Physicochemical treatment of High Strength Leachate. *Proceedings of The 32<sup>nd</sup> Purdue Industrial Waste Conference*, Indiana, USA.

Blakey, N.C. and Maris, P.J. 1987. On-Site Leachate Management-Anaerobic Process. *Paper presented to Sardinia 1987, The First International Landfill Symposium, "Process Technology and Environmental Impact of Sanitary Landfill"*, S.Margherita di Pula, Cagliari, Sardinia, 19-23 Oktober 1987, Volume I, paper XXI, 15pp.

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

Daud, Z., Hanafi, N.F.M., and Awang, H. 2013. Optimization of COD and Colour Removal from Landfill leachate by Electro Fenton Methode. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences* 7(8): 263-268.

Deng, Y. and Englehardt, J.D. 2007. Electrochemical oxidation for landfill leachate treatment *Waste Management*, 27(3) : 380-38.

Derco, J., Gotvajn, A.Z., Koncan, J.Z., Halim, A.A., Abidin, N.N.Z., Awang, N., Ikehata, H and Ono, T. 2011. The Mechanisms of Mutagenesis. *J.Radiat. Res.*, 52 : 115-125

Kamaruddin, M.A., Yusoff, M.S., and Papadopoulos, A., Parissopoulos, G., Papadopoulos, F., and Karteris, A. 2001. Variations of COD/BOD<sub>5</sub> Ratio

- At Different Units of A Wastewater Stabilization Pond Pilot Treatment Facility. *7<sup>th</sup> International Conference on Environmental Science and Technology Ermoupolis*, Syros Island, Greece-Sept 2001, p 369-376.
- 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*, X (X): XX-XX, 2006. Copyright© 2006 Global NEST. Printed in Greece
- Pieczykolan, B., Barbusinski, K and Plonka, I. 2012. COD Removal From Landfill Leachate Using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV Irradiation, and Combination These Processes. *Environment Protection Engineering*, 38 (3): 5-13.
- Roodbari, A., Nodehi, R.N., Mahvi, A.H., Rout, C. And Sharma, A. 2010. Municipal Sopyan, I., Hafizah., Jamla, P. 2011. Immobilization of TiO<sub>2</sub> with Cement : Photocatalytic of Phenol and Its Kinetics Studies. *Indian Journal of Chemical Technology*, 18: 263-270.
- 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.
- Wardle, B. 2009. *Principles and Applications of Photochemistry*. United Kingdom: John Wiley & Sons.
- Yuningrat, N.W, Gunamantha, IM, dan Wiratini, N.M. 2012. Degradasi Pencemar Organik dalam Lindi dengan Proses Oksidasi Lanjut. *Jurnal Sains dan Teknologi Lembaga Penelitian UNDIKSHA*, 1 (2): 73-84.