

BAB I

PENDAHULUAN

I.1 Latar Belakang

Polusi lingkungan yang disebabkan oleh pewarna sintetis telah menjadi masalah global yang memerlukan perhatian serius. Seiring dengan terus berkembangnya industri tekstil, batik, cat, kertas, dan medis, penggunaan pewarna pun semakin meningkat, sehingga menghasilkan limbah cair yang kaya akan senyawa organik kompleks. Salah satu pewarna yang banyak digunakan adalah metilen biru, yaitu pewarna kationik yang larut dalam air dan stabil secara kimiawi dari golongan tiazina. Meskipun memiliki aplikasi luas di industri dan bidang kesehatan, metilen biru diklasifikasikan sebagai senyawa berbahaya jika terakumulasi di lingkungan perairan. Kehadirannya dapat mengurangi intensitas cahaya yang masuk ke ekosistem perairan, sehingga menghambat fotosintesis pada fitoplankton dan tumbuhan air. Selain itu, metilen biru bersifat toksik bagi organisme hidup; pada manusia, zat ini dapat menyebabkan iritasi kulit, masalah pernapasan, dan bahkan kerusakan sel jika dikonsumsi dalam jumlah berlebihan (Salleh dkk., 2011). Dari perspektif lingkungan, volume limbah cair metilen biru yang dihasilkan oleh industri tekstil dan medis sangat signifikan. Diperkirakan bahwa volume limbah cair yang mengandung pewarna sintetis, termasuk metilen biru, mencapai sekitar 10–15% dari total pewarna yang digunakan dalam proses pewarnaan dan dibuang langsung ke badan air tanpa mengalami degradasi sepenuhnya (Oladoye dkk., 2022).

Situasi ini menimbulkan masalah serius karena konsentrasi metilen biru dalam limbah cair industri dapat berkisar antara 5-200 ppm, jauh di atas batas aman bagi lingkungan perairan (1,9-2 ppm) (Chak & Singh, 2025). Oleh karena itu, pengolahan limbah cair pewarna, terutama yang mengandung metilen biru, harus dilakukan dengan metode yang efektif dan berkelanjutan.

Hingga saat ini, pengolahan air limbah pewarna sebagian besar masih mengandalkan metode konvensional, termasuk adsorpsi menggunakan karbon aktif, koagulasi-flokulasi, filtrasi membran, serta oksidasi kimia dan ozonasi. Namun, metode-metode ini memiliki keterbatasan tertentu. Adsorpsi dengan karbon aktif, misalnya, meskipun efektif dalam menyerap berbagai jenis pewarna, seringkali mahal dan sulit untuk diregenerasi. Metode koagulasi-flokulasi menghasilkan lumpur kimia yang berpotensi menyebabkan polusi sekunder. Ozonasi membutuhkan energi yang cukup besar, sedangkan filtrasi membran rentan terhadap pengotoran dan tidak dapat menghancurkan molekul pewarna secara permanen (Ali dkk., 2012). Kondisi seperti ini menyoroti perlunya pendekatan baru yang tidak hanya mengurangi konsentrasi polutan tetapi juga menguraikannya menjadi senyawa yang lebih sederhana dan aman bagi ekosistem.

Salah satu pendekatan yang menjanjikan adalah adsorpsi selektif, yang menawarkan pengolahan polutan secara relatif cepat. Salah satu material adsorben selektif yang terus berkembang adalah *Molecularly Imprinted Membrane* (MIM). MIM merupakan polimer fungsional yang terbentuk melalui proses pencetakan molekul target (template) ke dalam matriks polimer, sehingga terbentuk situs ikatan yang spesifik. Hal ini memungkinkan HMIM untuk mengenali dan mengikat

molekul tertentu dengan selektivitas tinggi, mirip dengan prinsip kunci-dan-gembok dalam interaksi enzim-substrat. Keunggulan lain dari MIM meliputi stabilitas yang baik, biaya produksi yang relatif rendah, dan kemampuan untuk digunakan kembali setelah regenerasi (Hudik, 2021).

Salah satu monomer alami yang menjanjikan untuk pembuatan MIM adalah eugenol. Eugenol merupakan senyawa fenolik utama dalam minyak cengkeh, yang melimpah di Indonesia. Eugenol mengalami proses polimerisasi untuk membentuk polieugenol. Polieugenol ramah lingkungan, mudah diperoleh, dan memiliki gugus fungsi hidroksil serta aromatik yang memungkinkan interaksi dengan berbagai molekul organik, termasuk pewarna (Ulanowska dan Olan, 2021). Pemanfaatan Polieugenol sebagai material dasar MIM juga mendukung pemanfaatan sumber daya alam lokal dengan nilai tambah. Selain itu, pemilihan polieugenol sebagai polimer fungsional dalam sintesis MIM dianggap lebih unggul dibandingkan polimer sintesis berbasis akrilat atau metakrilat. Hal ini karena polieugenol memiliki struktur aromatik dengan gugus fenolik dan hidroksil yang mampu membentuk ikatan hidrogen dan interaksi π - π dengan molekul organik, sehingga meningkatkan selektivitas pengikatan terhadap target seperti metilen biru (Djunaidi dkk., 2015). Studi lain melaporkan bahwa *Ionic Imprinted Polymer* (IIP) berbasis polieugenol menunjukkan kapasitas adsorpsi Fe(III) mencapai $12,73 \text{ mg}\cdot\text{gr}^{-1}$, yang lebih tinggi dibandingkan polimer *non-imprinted* (NIM) serta berbagai polimer sintesis konvensional (Djunaidi dkk., 2015). Keunggulan ini diperkuat oleh hasil penelitian mengenai membran berbasis polieugenol yang digunakan sebagai pembawa dalam transportasi fenol, di mana kinerjanya melampaui membran

polivinil klorida (PVC) tanpa polimer alami (Jannah dan Raharjo, 2020). Selain itu, polieugenol dapat dimodifikasi lebih lanjut, misalnya melalui sulfonasi, sehingga menghasilkan polimer dengan kapasitas pertukaran ion dan stabilitas termal yang lebih unggul dibandingkan dengan banyak polimer sintesis murni (Rakhmawati dkk., 2022). Sebagai bahan yang ramah lingkungan, terbarukan, dan melimpah di Indonesia, polieugenol memberikan nilai tambah yang signifikan dalam pengembangan HMIM fotokatalitik dibandingkan monomer sintesis impor yang umumnya lebih mahal dan kurang berkelanjutan (Aini dkk., 2019). Namun, polimer imprinting tradisional sering kali memiliki keterbatasan terkait aksesibilitas situs aktif, kinetika adsorpsi yang lambat, dan transfer massa yang kurang optimal. Untuk mengatasi masalah ini, teknik imprinting permukaan dikembangkan, yang memungkinkan pembentukan situs pengenalan pada permukaan bahan, sehingga meningkatkan adsorpsi dan degradasi (Sun dkk., 2018).

Selain pendekatan adsorpsi selektif, telah dikembangkan pula metode fotokatalitik yang menggunakan titanium dioksida (TiO_2). TiO_2 dikenal sebagai fotokatalis yang murah, tidak beracun, dan memiliki stabilitas kimia yang baik. Mekanisme kerjanya melibatkan eksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi setelah menerima energi cahaya yang cukup, sehingga membentuk pasangan elektron-lubang ($e^- - h^+$). Pasangan ini kemudian bereaksi dengan oksigen terlarut dan air untuk menghasilkan spesies reaktif seperti radikal hidroksil ($\cdot\text{OH}$) dan radikal superoksida ($\cdot\text{O}_2^-$), yang dapat mendegradasi senyawa organik kompleks, termasuk zat warna, menjadi senyawa yang lebih sederhana seperti CO_2 dan H_2O (Reetu dkk., 2019). Namun, TiO_2 murni memiliki energi celah pita sekitar 3,0-3,3

eV, sehingga hanya aktif di bawah sinar ultraviolet, yang merupakan bagian yang relatif kecil dari spektrum matahari (<5%). Selain itu, TiO₂ murni memiliki laju rekombinasi elektron-lubang yang tinggi, sehingga mengurangi efisiensi fotokatalitik (Yeoh dkk., 2024).

Untuk mengatasi keterbatasan ini, TiO₂ dimodifikasi melalui proses doping dengan logam dan non-logam. Salah satu kombinasi yang banyak diteliti adalah Fe (besi) dan N (nitrogen). Doping Fe berfungsi sebagai penangkap elektron yang memperlambat rekombinasi elektron-lubang, sedangkan doping N mampu mempersempit energi celah pita TiO₂ sehingga material tersebut dapat aktif di bawah sinar tampak. Beberapa studi telah melaporkan peningkatan kinerja fotokatalitik TiO₂ setelah dimodifikasi dengan Fe dan N. Misalnya, Zhang dkk. (2017) melaporkan bahwa TiO₂ yang didoping Fe mampu meningkatkan degradasi metilen biru hingga 64% dalam 8 jam di bawah penyinaran LED cahaya putih, dibandingkan hanya 46% pada TiO₂ murni. Priatmoko dkk., (2023) juga menunjukkan bahwa TiO₂ yang didoping bersama Fe dan N mencapai efisiensi degradasi metilen biru sebesar 80,5% hanya dalam waktu 5 jam di bawah sinar matahari simulasi. Hal ini membuktikan bahwa doping Fe dan N secara sinergis mampu meningkatkan aktivitas fotokatalitik TiO₂.

Dengan menggabungkan keunggulan kedua pendekatan tersebut, pengembangan membran hibrida berbasis HMIM–Polieugenol dan TiO₂ yang didoping Fe dan N merupakan strategi inovatif untuk pengolahan air limbah pewarna. Dalam sistem ini, HMIM berbasis polieugenol memberikan selektivitas adsorpsi yang tinggi terhadap metilen biru, sementara TiO₂ yang didoping Fe dan

N menunjukkan aktivitas fotokatalitik yang kuat di bawah sinar tampak. Kombinasi keduanya diharapkan menghasilkan mekanisme ganda: pertama, adsorpsi selektif metilen biru pada situs aktif HMIM, dan kedua, degradasi fotokatalitik oleh TiO₂ termodifikasi, sehingga secara signifikan meningkatkan efisiensi pengolahan.

I.2 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah:

1. Mensintesis polieugenol, titanium dioksida (TiO₂), dan titanium dioksida terdoping Fe dan N (Fe,N-TiO₂).
2. Menguji fotodegradasi zat warna metilen biru menggunakan nanopartikel titanium dioksida (TiO₂) dan titanium dioksida terdoping Fe dan N (Fe,N-TiO₂)
3. Mensintesis *hybrid non imprinted membrane* (HNIM) dan *hybrid molecularly imprinted membrane* (HMIM) berbasis polieugenol dengan penambahan titanium dioksida terdoping Fe dan N (Fe,N-TiO₂).
4. Menguji adsorpsi-fotodegradasi zat warna metilen biru menggunakan HNIM dan HMIM berbasis *Polieugenol* dengan penambahan titanium dioksida terdoping Fe dan N (Fe,N-TiO₂). Serta menguji selektivitas kinerja degradasi metilen biru oleh HMIM dan HNIM.