Rekayasa Hijau: Jurnal Teknologi Ramah Lingkungan Volume 10 | Nomor 3
ISSN [e]: 2579-4264 | DOI: https://doi.org/10.26760/jrh.V10i3.303-317 November 2026

Synthetic Dye Processing Using Integrated Ozonation and Chitosan Adsorption Technology

Nadya Alfa Cahaya Imani[1]*, Indrasukma Permanadewi[1], Ramavi Akbar Akhsanul Fitrah[1], Ginanjar Tri Wibowo[1], Mikhael Kislew Listyanto[1], Fadya Vira Nabilla[1], dan Yuniar Nanda Lestari[1]

[1]Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Negeri Semarang, Kampus Sekaran, Gunungpati, Kota Semarang, 50229, Indonesia

*Email: nadya.alfa@mail.unnes.ac.id

Received 13 Oktober 2026| Revised 24 Oktober 2026| Accepted 26 Oktober 2026

ABSTRAK

Industri tekstil menghasilkan limbah pewarna sintetis yang stabil dan toksik, sehingga memerlukan teknologi pengolahan yang efektif. Penelitian ini bertujuan mengembangkan dan mengevaluasi kinerja sistem terintegrasi ozonasi dan adsorpsi menggunakan kitosan untuk mengolah limbah pewarna sintetis MO, MB, dan CR. Dua konfigurasi proses dibandingkan, yaitu adsorpsi–ozonasi dan ozonasi–adsorpsi, dengan variasi massa kitosan (0,5; 1,0; dan 1,5 g) dan waktu proses total 60 menit. Efektivitas dievaluasi berdasarkan penurunan konsentrasi pewarna (spektrofotometer UV-Vis) dan perubahan pH. Hasil menunjukkan bahwa metode adsorpsi–ozonasi dengan 0,5 g kitosan memberikan efisiensi tertinggi, yaitu 95,77% untuk MB, 94,76% untuk MO, dan 92,47% untuk CR. Metode ini juga menjaga stabilitas pH selama proses. Sebaliknya, metode ozonasi–adsorpsi menunjukkan penurunan konsentrasi cepat pada tahap ozonasi, namun diikuti oleh peningkatan konsentrasi kembali pada tahap adsorpsi, yang diduga akibat desorpsi produk antara. Secara keseluruhan, konfigurasi adsorpsi–ozonasi terbukti lebih efektif dan stabil dibandingkan ozonasi–adsorpsi untuk pengolahan limbah pewarna sintetis menggunakan sistem terintegrasi ini.

***Kata kunci**: adsorpsi, kitosan, limbah pewarna sintetis, ozonasi, teknologi terintegrasi*

ABSTRACT

The textile industry generates stable and toxic synthetic dye waste, necessitating effective treatment technologies. This study aims to develop and evaluate the performance of an integrated ozonation and adsorption system using chitosan for treating synthetic dye waste MO, MB, and CR. Two process configurations were compared: adsorption–ozonation and ozonation–adsorption, with variations in chitosan mass (0.5; 1.0; and 1.5 g) and a total processing time of 60 minutes. Effectiveness was assessed based on dye concentration reduction (UV-Vis spectrophotometer) and pH changes. The results showed that the adsorption–ozonation method with 0.5 g of chitosan achieved the highest efficiencies: 95.77% for MB, 94.76% for MO, and 92.47% for CR. This method also maintained pH stability throughout the process. In contrast, the ozonation–adsorption method exhibited rapid concentration reduction during the ozonation stage, followed by a concentration increase during the adsorption stage, presumably due to the desorption of intermediate products. Overall, the adsorption–ozonation configuration proved to be more effective and stable than ozonation–adsorption for treating synthetic dye waste using this integrated system.

***Keywords**: author's guideline, document's template, format, style, abstract*

1. PENDAHULUAN

Industri tekstil, farmasi, makanan, dan manufaktur terus berkembang pesat seiring dengan permintaan dan kebutuhan yang semakin banyak. Industri tersebut diketahui menghasilkan limbah cair yang sering mengandung senyawa organik kompleks dan anorganik berbahaya [1]. Limbah cair industri ini biasanya memiliki nilai *Biochemical Oxygen Demand* (BOD), *Chemical Oxygen Demand* (COD), dan *Total Suspended Solids* (TSS) yang tinggi. Tanpa pengolahan yang baik, limbah ini dapat mencemari lingkungan dan mengganggu keseimbangan ekosistem perairan serta kesehatan manusia [2]. Pemerintah melalui Peraturan Menteri Lingkungan Hidup Republik Indonesia Nomor 5 Tahun 2014 tentang Baku Mutu Air Limbah telah melakukan upaya untuk memastikan bahwa limbah yang dibuang ke badan air tidak melebihi ambang batas baku mutu yang ditetapkan [3].

Salah satu jenis limbah yang menjadi perhatian utama adalah limbah pewarna batik. Limbah cair ini mengandung berbagai senyawa pewarna sintetis seperti naphtol, remazol, dan indigosol [4]. Pewarna batik ini umumnya merupakan senyawa kompleks yang bersifat stabil secara kimia, berwarna pekat, dan mengandung komponen toksik yang dapat mengganggu pertumbuhan organisme air serta menurunkan kualitas perairan. Senyawa ini sangat sulit terurai secara alami, sehingga menjadikannya sebagai salah satu polutan prioritas dalam pengolahan limbah cair tekstil [5].

Metode adsorpsi merupakan salah satu teknik pengolahan limbah yang umum digunakan, di mana bahan penyerap seperti karbon aktif, zeolit, atau kitosan digunakan untuk menyerap senyawa organik dan anorganik dari air limbah. Metode ini memiliki keunggulan dalam menghilangkan berbagai jenis polutan, bahkan dalam konsentrasi rendah. Metode ini juga menawarkan proses yang sederhana dan tidak memerlukan peralatan yang kompleks. Biaya operasional yang relatif rendah menjadikan adsorpsi sebagai metode yang ekonomis dan efisien, terlebih jika menggunakan adsorben alami seperti kitosan. Namun demikian, adsorpsi sering kali kurang efektif terhadap senyawa yang memiliki struktur molekul kompleks, sehingga perlu dikombinasikan dengan metode lain untuk hasil yang optimal [6], [7].

Teknologi ozonasi dapat digunakan sebagai tahap pendahuluan atau sebagai proses pengolahan utama, tergantung pada karakteristik limbah yang diolah. Ozonasi menggunakan gas ozon (O_3) untuk menguraikan senyawa organik menjadi molekul yang lebih sederhana melalui mekanisme oksidasi kuat, memudahkan proses adsorpsi pada tahap berikutnya [8].

Integrasi teknologi ozonasi dan adsorpsi menawarkan pendekatan yang lebih komprehensif untuk pengolahan limbah pewarna, di mana ozonasi tidak hanya berfungsi sebagai pre-treatment, tetapi juga dapat digunakan secara langsung untuk mengurangi konsentrasi polutan sebelum adsorpsi dilakukan. Hal ini memungkinkan peningkatan efisiensi penghilangan polutan, mempercepat waktu pemrosesan, dan mengurangi kebutuhan energi secara keseluruhan. Namun, penelitian mengenai parameter optimal, seperti durasi ozonasi, jenis adsorben yang paling sesuai, serta dampak ekonomi dan lingkungan dari penerapan metode ini, masih sangat terbatas.

Penelitian ini bertujuan untuk mengembangkan sistem pengolahan limbah dua tahap yang lebih efisien untuk limbah pewarna sintetis, serta melakukan analisis mendalam terhadap parameter operasional yang berpengaruh terhadap efektivitas sistem ini.

2. METODOLOGI

2.1 Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan meliputi limbah pewarna sintetis (Methyl Orange (MO), Methylene Blue (MB), Congo Red (CR)), akuades, dan kitosan. Kitosan yang digunakan adalah produksi dari CV. CHIMULTIGUNA, Indonesia. Peralatan yang digunakan meliputi spektrofotometer UV-Vis, ozonator, shaker, timbangan digital, dan peralatan gelas laboratorium standar.

2.2 Prosedur Penelitian

2.2.1 Preparasi Larutan Pewarna

Larutan induk pewarna sintetis MO, MB, dan CR dengan konsentrasi 1000 ppm disiapkan dengan melarutkan 1 g serbuk pewarna ke dalam 1 L akuades hingga homogen. Selanjutnya, larutan kerja berkonsentrasi 60 ppm dibuat melalui proses pengenceran. Sebanyak 30 mL larutan induk diencerkan dengan akuades hingga mencapai volume akhir 500 mL sehingga diperoleh larutan uji dengan konsentrasi 60 ppm.

2.2.2 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum

Penentuan panjang gelombang maksimum (λmaks) dilakukan menggunakan spektrofotometer UV–Vis. Larutan induk 1000 ppm terlebih dahulu diencerkan menjadi 100 ppm, kemudian dibuat kembali larutan 10 ppm sebagai larutan uji. Pengukuran dilakukan pada rentang panjang gelombang 400–600 nm untuk memperoleh λmaks masing-masing zat pewarna yang selanjutnya digunakan pada analisis konsentrasi.

2.2.3 Metode Adsorpsi–Ozonasi

Sebanyak 100 mL larutan pewarna sintetis berkonsentrasi 60 ppm dicampurkan dengan adsorben kitosan sebanyak 0,5; 1,0; atau 1,5 g, kemudian diaduk menggunakan shaker pada kecepatan 150 rpm selama 30 menit. Setelah proses adsorpsi selesai, filtrat hasil pemisahan selanjutnya diproses menggunakan ozon dengan debit aliran 5 LPM selama 30 menit. Total waktu pengolahan untuk setiap perlakuan adalah 60 menit.

2.2.4 Metode Ozonasi–Adsorpsi

Pada metode ozonasi–adsorpsi, larutan pewarna sintetis berkonsentrasi 60 ppm terlebih dahulu diozonasi menggunakan debit aliran ozon 5 LPM selama 30 menit. Larutan hasil ozonasi kemudian dicampurkan dengan adsorben kitosan sebanyak 0,5; 1,0; atau 1,5 g dan diaduk menggunakan shaker pada kecepatan 150 rpm selama 30 menit. Total waktu proses pada setiap perlakuan juga dipertahankan selama 60 menit.

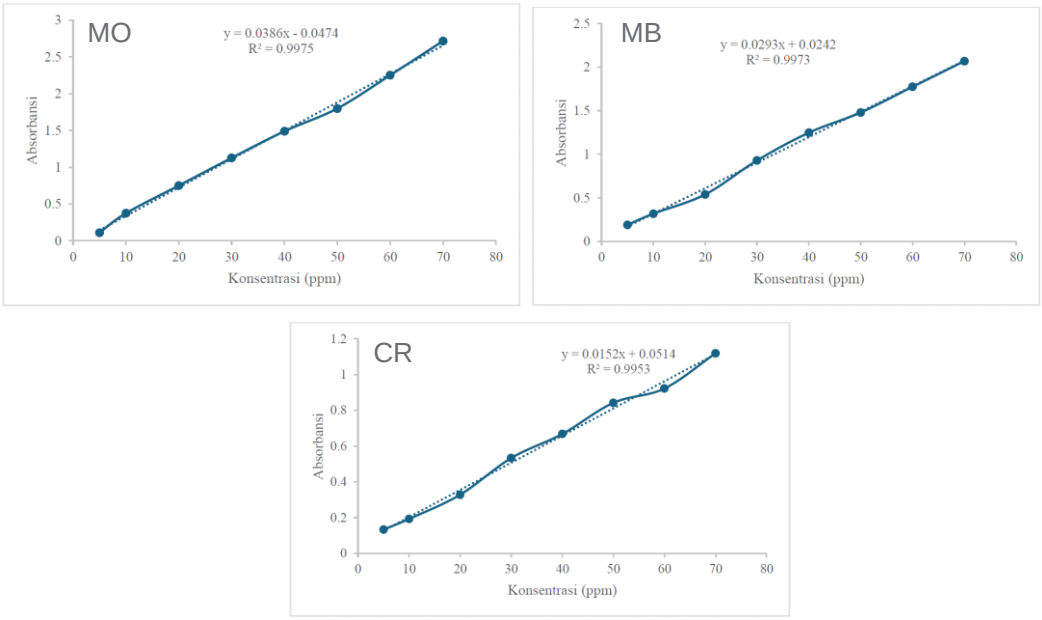
2.2.5 Analisis

Efektivitas proses pengolahan dievaluasi berdasarkan perubahan konsentrasi zat warna dan nilai pH larutan. Konsentrasi zat warna dianalisis menggunakan spektrofotometer UV–Vis pada panjang gelombang maksimum masing-masing pewarna yang telah ditentukan sebelumnya, sedangkan nilai pH diukur menggunakan pH meter. Data yang diperoleh selanjutnya digunakan untuk membandingkan kinerja kedua urutan proses pengolahan terhadap masing-masing jenis pewarna sintetis.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1 Validasi Kurva Standar

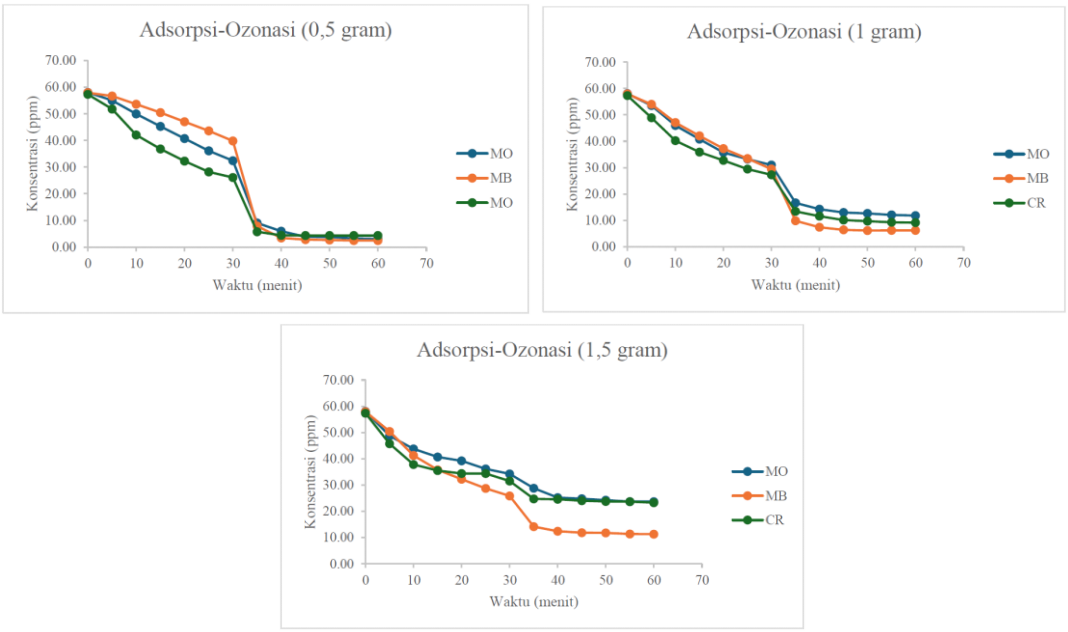
Kurva standar masing-masing zat pewarna seperti yang tertera pada Gambar 1 menunjukkan hubungan linear yang sangat baik antara konsentrasi dan absorbansi. Persamaan regresi linear yang diperoleh berturut-turut adalah y = 0,0386x - 0,0474 (R^2 = 0,9975) untuk MO, y = 0,0293x + 0,0242 (R^2 = 0,9973) untuk MB, dan y = 0,0152x + 0,0514 (R^2 = 0,9953) untuk CR. Nilai koefisien determinasi (R^2) yang mendekati satu (1) menunjukkan bahwa kurva standar memiliki linearitas yang tinggi sehingga layak digunakan sebagai acuan dalam penentuan konsentrasi zat warna selama penelitian [9].



Gambar 1. **Kurva strandar berbagai pewarna sintetis yang digunakan**

3.2 Pengaruh Metode Adsorpsi–Ozonasi terhadap Penurunan Konsentrasi Zat Warna

Hasil penelitian yang disajikan pada Gambar 2 menunjukkan bahwa kombinasi proses adsorpsi–ozonasi mampu menurunkan konsentrasi seluruh zat warna secara signifikan selama waktu kontak 60 menit. Efisiensi penyisihan tertinggi diperoleh pada MB sebesar 95,77%, diikuti oleh MO sebesar 94,76%, dan CR sebesar 92,47% pada penggunaan kitosan sebanyak 0,5 g. Secara umum, seluruh zat warna mengalami penurunan konsentrasi yang progresif seiring bertambahnya waktu reaksi, menunjukkan bahwa adsorpsi oleh kitosan dan oksidasi oleh ozon berlangsung secara sinergis. Pada tahap awal proses, adsorpsi berlangsung cepat karena masih tersedianya banyak situs aktif pada permukaan kitosan, sedangkan pada tahap berikutnya laju penurunan konsentrasi dipertahankan oleh reaksi oksidasi ozon yang mendegradasi molekul zat warna baik yang masih berada di dalam larutan maupun yang telah teradsorpsi pada permukaan adsorben [10].



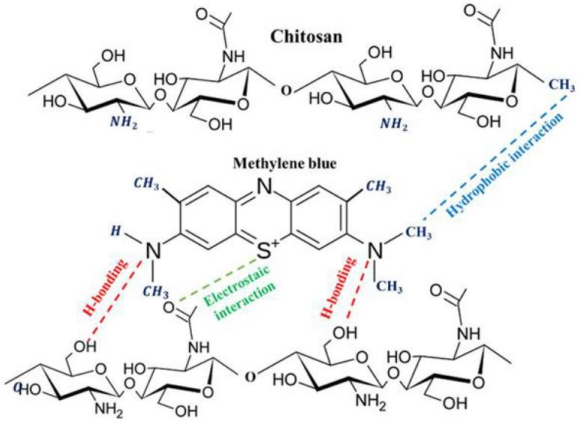
Gambar 2. Profil penurunan konsentrasi zat warna pada metode Adsorpsi–Ozonasi

Perbedaan efisiensi adsorpsi ketiga zat warna menunjukkan bahwa karakteristik kimia masing-masing molekul sangat memengaruhi mekanisme interaksinya dengan kitosan maupun reaktivitasnya terhadap ozon. MB merupakan zat warna kationik yang memperlihatkan efisiensi penyisihan paling tinggi. Hal ini mengindikasikan bahwa kitosan memiliki afinitas adsorpsi yang lebih besar terhadap molekul bermuatan positif dibandingkan zat warna anionik. Selain dipengaruhi oleh muatan, ukuran molekul MB yang relatif lebih kecil dibandingkan CR juga memudahkan difusi menuju pori-pori adsorben sehingga meningkatkan peluang terjadinya adsorpsi [11]. Sementara itu, MO dan CR yang termasuk zat warna anionik memiliki struktur yang mengandung gugus sulfonat ($-SO_3^-$), sehingga interaksi elektrostatiknya dengan permukaan kitosan pada kondisi netral menjadi kurang menguntungkan. Akibatnya, meskipun kedua zat warna tetap mengalami degradasi yang tinggi melalui proses ozonasi, kontribusi adsorpsinya relatif lebih rendah dibandingkan MB [12].

Kemampuan adsorpsi yang tinggi terhadap MB berkaitan erat dengan struktur kimia kitosan yang kaya akan gugus amina ($-NH_2$) dan hidroksil (-OH). Gugus-gugus fungsional tersebut menyediakan berbagai mekanisme interaksi dengan molekul MB, meliputi ikatan hidrogen antara atom nitrogen atau sulfur pada MB dengan gugus hidroksil kitosan, interaksi hidrofobik antara cincin aromatik MB dengan rantai polisakarida, serta interaksi donor–akseptor elektron yang meningkatkan stabilitas kompleks adsorbat–adsorben [11]. Mekanisme interaksi tersebut ditunjukkan secara skematis pada Gambar 3. Walaupun pada pH netral sebagian besar gugus amina kitosan tidak terprotonasi, keberadaan berbagai jenis gaya antarmolekul tersebut tetap menghasilkan kapasitas adsorpsi yang tinggi terhadap MB. Kondisi ini menjelaskan mengapa MB dapat diadsorpsi secara lebih efektif dibandingkan kedua zat warna anionik [13].

Sebaliknya, adsorpsi MO dan CR sangat dipengaruhi oleh derajat protonasi gugus amina kitosan. Pada kondisi asam, gugus $–NH_2$ akan berubah menjadi $–NH_3^+$ sehingga permukaan kitosan bermuatan positif dan mampu menarik gugus sulfonat bermuatan negatif melalui gaya tarik elektrostatik yang kuat [10]. Namun, karena penelitian ini dilakukan pada kondisi larutan yang tidak cukup asam untuk menghasilkan protonasi secara signifikan, gaya tarik elektrostatik tersebut menjadi terbatas sehingga adsorpsi MO dan

CR berlangsung kurang optimal. Meskipun demikian, efisiensi penyisihan kedua zat warna tetap mencapai lebih dari 90%, yang mengindikasikan bahwa proses ozonasi memberikan kontribusi besar terhadap degradasi molekul anionik tersebut. Ozon diketahui mampu menyerang ikatan azo (-N=N-) yang merupakan kromofor utama pada MO dan CR, menghasilkan pemutusan struktur aromatik secara bertahap hingga terbentuk senyawa antara dengan berat molekul lebih rendah yang selanjutnya mengalami oksidasi lanjutan menjadi senyawa yang lebih sederhana. Dengan demikian, pada zat warna anionik mekanisme penyisihan lebih didominasi oleh reaksi oksidasi ozon dibandingkan adsorpsi oleh kitosan [14].



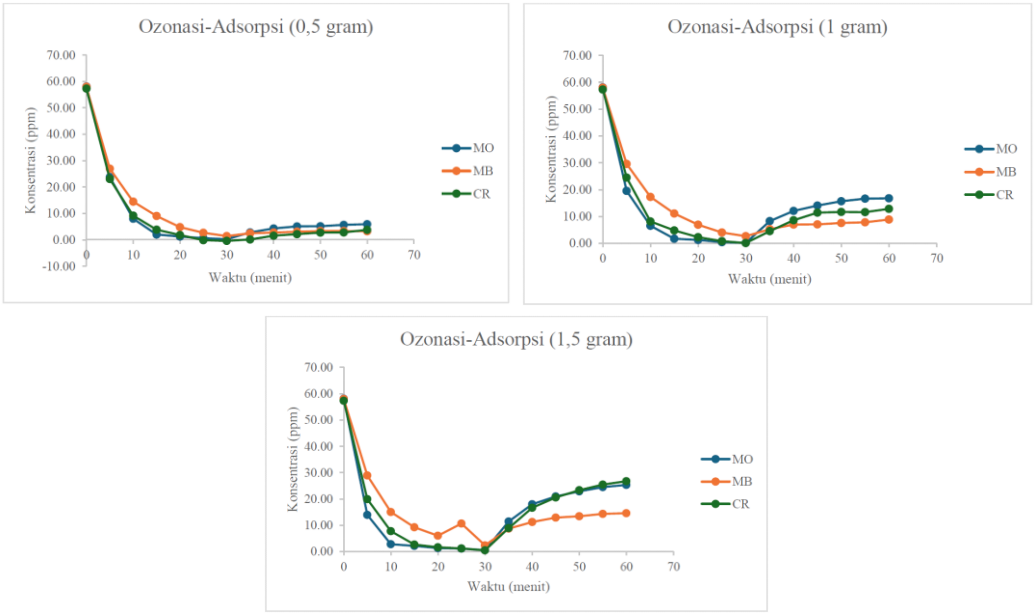
Gambar 3. Diagram skematik interkasi hidrofobik, gaya tarik elektrostatik, dan ikatan hidrogen antara kitosan dan zat warna MB [15]

3.3 Pengaruh Metode Ozonasi–Adsorpsi terhadap Penurunan Konsentrasi Zat Warna

Pada metode ozonasi–adsorpsi, penurunan konsentrasi zat warna berlangsung sangat cepat selama 30 menit pertama, yaitu pada tahap ozonasi, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 4. Perlakuan menggunakan 1,5 g kitosan menghasilkan efisiensi penyisihan yang sangat tinggi, yaitu 95,89% untuk MB, 99,02% untuk MO, dan 99,16% untuk CR pada akhir tahap ozonasi. Hasil ini menunjukkan bahwa ozon merupakan oksidator yang sangat efektif dalam mendegradasi berbagai jenis zat warna, baik kationik maupun anionik, sehingga karakteristik muatan molekul tidak lagi menjadi faktor dominan seperti pada proses adsorpsi [16]. Efektivitas ozon berasal dari kemampuannya bereaksi secara langsung dengan gugus kromofor, terutama ikatan rangkap terkonjugasi dan ikatan azo (-N=N-), maupun secara tidak langsung melalui pembentukan radikal hidroksil (•OH) yang memiliki potensial oksidasi lebih tinggi. Reaksi tersebut menyebabkan terputusnya sistem konjugasi yang bertanggung jawab terhadap penyerapan cahaya tampak, sehingga intensitas warna menurun secara drastis dalam waktu yang relatif singkat [17].

Perbedaan efisiensi penyisihan yang relatif kecil di antara MB, MO, dan CR mengindikasikan bahwa mekanisme oksidasi ozon lebih dipengaruhi oleh keberadaan gugus reaktif pada struktur molekul dibandingkan oleh sifat ioniknya. MO dan CR yang merupakan zat warna azo memiliki ikatan azo yang sangat rentan terhadap serangan ozon, sehingga degradasinya berlangsung lebih cepat dan menghasilkan efisiensi penyisihan yang sedikit lebih tinggi dibandingkan MB [18]. Sementara itu, MB mengalami oksidasi melalui pembukaan cincin fenotiazin dan pemutusan sistem aromatik terkonjugasi yang juga menyebabkan hilangnya warna larutan secara efektif [19]. Hasil ini menunjukkan bahwa tahap ozonasi berkontribusi sebagai proses utama dalam menghilangkan warna, sedangkan adsorpsi berperan sebagai

tahap lanjutan untuk mengurangi sisa molekul zat warna maupun produk degradasi yang masih berada di dalam larutan.



Gambar 4. Profil penurunan konsentrasi zat warna pada metode Ozonasi-Adsorbsi

Namun demikian, pada tahap adsorpsi yang berlangsung setelah ozonasi (30–60 menit) teramati adanya peningkatan kembali konsentrasi beberapa zat warna. Fenomena ini menunjukkan bahwa sistem ozonasi–adsorpsi tidak hanya melibatkan proses penjerapan yang bersifat satu arah, tetapi juga dipengaruhi oleh kesetimbangan adsorpsi–desorpsi yang dinamis. Setelah sebagian besar zat warna teroksidasi, permukaan kitosan mulai berinteraksi dengan campuran produk degradasi yang memiliki ukuran molekul, polaritas, dan afinitas adsorpsi yang berbeda dibandingkan molekul awal. Produk-produk degradasi tersebut dapat bersaing untuk menempati situs aktif adsorben, sehingga molekul yang sebelumnya teradsorpsi secara fisik dengan energi ikatan relatif rendah dapat mengalami desorpsi kembali ke dalam larutan. Selain itu, semakin banyaknya situs aktif yang telah terisi menyebabkan kapasitas adsorpsi efektif menurun, sehingga tercapai kondisi kesetimbangan yang memungkinkan terjadinya pelepasan kembali sebagian adsorbat [20].

Peningkatan absorbansi yang terukur setelah tahap adsorpsi juga tidak selalu menunjukkan terbentuknya kembali molekul zat warna awal. Selama proses ozonasi, molekul zat warna mengalami degradasi bertahap menghasilkan berbagai senyawa antara (intermediate products), seperti aldehida, keton, asam karboksilat, asam organik rantai pendek, maupun fragmen aromatik yang belum sepenuhnya termineralisasi menjadi CO_2 dan H_2O. Sebagian senyawa antara tersebut masih memiliki gugus kromofor atau sistem ikatan terkonjugasi yang mampu menyerap cahaya pada panjang gelombang tertentu, sehingga tetap memberikan sinyal absorbansi pada analisis spektrofotometri UV–Vis. Oleh karena itu, peningkatan absorbansi setelah ozonasi lebih tepat diinterpretasikan sebagai akumulasi atau pelepasan produk antara hasil oksidasi daripada sebagai peningkatan kembali konsentrasi zat warna utuh [21].

3.4 Pengaruh Massa Kitosan terhadap Efisiensi Penyerapan Zat Warna

Variasi massa kitosan memberikan pengaruh yang berbeda terhadap efisiensi penyisihan zat warna, sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 5. Pada tahap adsorpsi, peningkatan massa kitosan dari 0,5 g menjadi 1,5 g secara umum meningkatkan efisiensi penurunan konsentrasi zat warna. Fenomena ini disebabkan oleh bertambahnya jumlah situs aktif berupa gugus amina (-NH_2) dan hidroksil (-OH) serta meningkatnya luas permukaan adsorben yang tersedia untuk berinteraksi dengan molekul zat warna. Semakin besar massa adsorben, semakin banyak pula molekul zat warna yang dapat terikat melalui mekanisme adsorpsi fisik maupun kimia, seperti interaksi elektrostatik, ikatan hidrogen, dan interaksi van der Waals. Hasil ini sesuai dengan teori adsorpsi yang menyatakan bahwa peningkatan dosis adsorben akan meningkatkan jumlah situs aktif sehingga peluang tumbukan antara adsorben dan adsorbat menjadi lebih besar. Akibatnya, laju adsorpsi meningkat hingga tercapai kondisi kesetimbangan atau kapasitas adsorpsi maksimum [22].

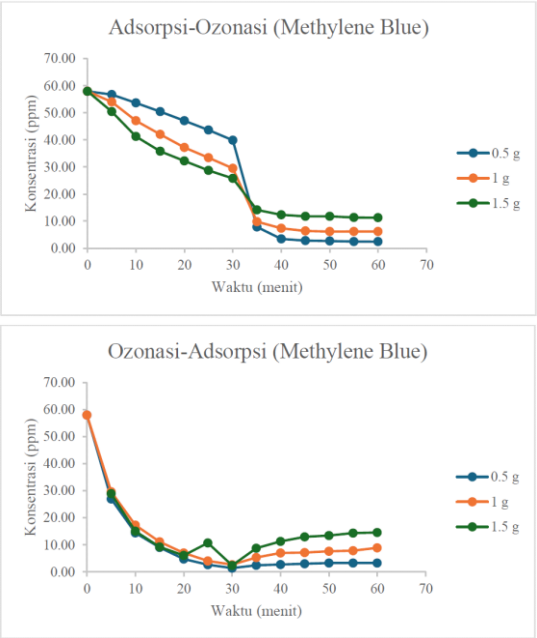
Meskipun demikian, peningkatan massa adsorben tidak selalu berbanding lurus dengan efisiensi keseluruhan pada sistem adsorpsi–ozonasi. Setelah proses dilanjutkan dengan tahap ozonasi, efisiensi penyisihan tertinggi justru diperoleh pada penggunaan kitosan sebanyak 0,5 g, sedangkan penambahan massa hingga 1,0 g dan 1,5 g tidak memberikan peningkatan kinerja, bahkan cenderung menurunkan efisiensi akhir. Hasil ini menunjukkan bahwa terdapat dosis optimum adsorben pada sistem hibrida, di mana keseimbangan antara kapasitas adsorpsi dan efektivitas proses oksidasi menjadi faktor penentu keberhasilan pengolahan.

Penurunan efisiensi pada massa kitosan yang lebih tinggi diduga berkaitan dengan perubahan karakteristik fisik suspensi adsorben. Pada konsentrasi yang tinggi, partikel-partikel kitosan cenderung mengalami aglomerasi atau membentuk agregat akibat interaksi antarrantai polimer melalui ikatan hidrogen dan gaya tarik antarmolekul. Agregasi tersebut menyebabkan sebagian situs aktif berada di bagian dalam partikel sehingga tidak lagi mudah diakses oleh molekul zat warna maupun ozon. Selain itu, terbentuknya agregat mengurangi luas permukaan spesifik yang benar-benar tersedia untuk proses adsorpsi, sehingga peningkatan massa adsorben tidak sepenuhnya diikuti oleh peningkatan jumlah situs aktif yang efektif [23].

Keberadaan partikel kitosan dalam jumlah besar juga berpotensi memengaruhi proses transfer massa selama ozonasi. Suspensi yang lebih pekat dapat meningkatkan viskositas sistem dan menghambat distribusi gelembung ozon di dalam larutan. Hambatan ini menyebabkan koefisien perpindahan massa gas–cair (kLa) menurun, sehingga jumlah ozon yang berhasil terlarut dan bereaksi dengan molekul zat warna menjadi lebih sedikit. Selain itu, sebagian ozon dapat teradsorpsi atau terdekomposisi pada permukaan kitosan sebelum sempat bereaksi dengan senyawa target. Akibatnya, pembentukan radikal hidroksil (•OH) yang berperan penting dalam oksidasi lanjutan juga berkurang, sehingga efektivitas degradasi zat warna menjadi lebih rendah dibandingkan pada penggunaan massa adsorben yang lebih kecil [24].

Fenomena tersebut menunjukkan bahwa pada sistem adsorpsi–ozonasi tidak hanya kapasitas adsorpsi yang menentukan efisiensi penyisihan, tetapi juga keseimbangan antara proses adsorpsi, difusi molekul zat warna, perpindahan massa ozon, dan kinetika reaksi oksidasi. Massa adsorben yang terlalu tinggi memang meningkatkan kemampuan penjerapan pada tahap awal, tetapi dapat mengurangi efisiensi tahap ozonasi akibat keterbatasan transfer massa dan berkurangnya kontak efektif antara ozon dengan molekul zat warna di dalam larutan. Sebaliknya, penggunaan kitosan sebanyak 0,5 g memberikan

keseimbangan yang lebih baik antara jumlah situs adsorpsi yang tersedia dan kemampuan ozon berdifusi serta bereaksi secara optimal, sehingga menghasilkan efisiensi penyisihan tertinggi.



Gambar 5. Pengaruh Massa Kitosan terhadap Efisiensi Penyerapan Zat Warna

Dengan demikian, hasil penelitian ini menunjukkan bahwa penentuan dosis adsorben pada sistem adsorpsi–ozonasi tidak dapat hanya didasarkan pada kapasitas adsorpsi semata, tetapi juga harus mempertimbangkan pengaruhnya terhadap dinamika proses oksidasi. Temuan ini menegaskan bahwa 0,5 g kitosan merupakan dosis optimum pada kondisi operasi penelitian karena mampu memberikan sinergi terbaik antara adsorpsi dan ozonasi. Hal ini mengindikasikan bahwa optimasi massa adsorben merupakan aspek penting dalam pengembangan proses pengolahan limbah berwarna berbasis teknologi hibrida agar diperoleh efisiensi penyisihan yang maksimal dengan penggunaan adsorben yang lebih ekonomis.

3.5 Perubahan pH Selama Proses Pengolahan

Pada penelitian ini, perubahan derajat keasaman (pH) larutan juga diamati selama proses pengolahan untuk mengevaluasi stabilitas kondisi reaksi serta kemungkinan terbentuknya produk degradasi yang bersifat asam maupun basa. Data pH selanjutnya dianalisis menggunakan One-Way Analysis of Variance (ANOVA) untuk mengetahui apakah variasi massa kitosan memberikan pengaruh yang signifikan terhadap perubahan pH selama proses pengolahan. Pengamatan terhadap parameter pH menjadi penting karena pH tidak hanya memengaruhi spesiasi zat warna dan sifat permukaan kitosan, tetapi juga menentukan mekanisme dekomposisi ozon serta pembentukan radikal hidroksil (•OH) yang berperan dalam proses oksidasi.

Sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 6, nilai pH pada metode adsorpsi–ozonasi relatif stabil sepanjang proses pengolahan. Larutan MO dan CR mempertahankan pH mendekati netral, yaitu sekitar pH 7, sedangkan larutan MB berada pada kisaran pH 8 tanpa mengalami perubahan yang berarti. Hasil analisis statistik menggunakan One-Way ANOVA menunjukkan bahwa variasi massa kitosan tidak memberikan pengaruh yang signifikan terhadap perubahan pH ($P > 0,05$). Temuan ini menunjukkan

bahwa peningkatan jumlah adsorben dari 0,5 g hingga 1,5 g tidak menyebabkan perubahan keseimbangan ion hidrogen di dalam larutan secara nyata.

Stabilnya nilai pH pada metode adsorpsi–ozonasi menunjukkan bahwa proses adsorpsi yang berlangsung didominasi oleh interaksi antarmolekul antara gugus fungsional kitosan dan molekul zat warna, tanpa melibatkan reaksi kimia yang menghasilkan atau mengonsumsi ion H^+ dalam jumlah besar [25]. Gugus amina ($-NH_2$) dan hidroksil (-OH) pada kitosan memiliki kemampuan untuk mengalami protonasi maupun deprotonasi sesuai kondisi lingkungan, sehingga berperan sebagai sistem penyangga (buffering effect) yang membantu mempertahankan kestabilan pH larutan [26]. Selain itu, karena tahap adsorpsi dilakukan sebelum ozonasi, sebagian besar molekul zat warna telah terlebih dahulu terikat pada permukaan adsorben. Kondisi ini mengurangi kontak langsung antara ozon dengan zat warna yang masih berada di fase cair, sehingga pembentukan senyawa hasil oksidasi yang bersifat asam berlangsung lebih terbatas. Akibatnya, perubahan pH selama keseluruhan proses relatif kecil dan tidak dipengaruhi secara signifikan oleh variasi massa kitosan [20].

Berbeda dengan metode adsorpsi–ozonasi, metode ozonasi–adsorpsi menunjukkan perubahan pH yang lebih nyata, terutama pada larutan MB. Selama tahap ozonasi, pH MB menurun dari sekitar 8 menjadi 7, sedangkan pH larutan MO dan CR relatif tetap. Hasil analisis One-Way ANOVA menunjukkan nilai $P < 0,05$, yang mengindikasikan bahwa perlakuan memberikan pengaruh yang signifikan terhadap perubahan pH. Secara statistik, hasil ini menunjukkan bahwa proses ozonasi mampu mengubah kondisi kimia larutan, terutama pada sistem yang mengandung MB, sehingga perubahan pH yang diamati bukan sekadar variasi acak, melainkan merupakan konsekuensi dari reaksi oksidasi yang berlangsung.

Penurunan pH pada larutan MB diduga berkaitan dengan pembentukan senyawa antara hasil degradasi selama proses ozonasi. Ozon diketahui mampu mengoksidasi struktur fenotiazin pada MB melalui pemutusan sistem ikatan terkonjugasi dan pembukaan cincin aromatik, menghasilkan berbagai senyawa antara seperti aldehida, keton, asam karboksilat, maupun asam organik bermassa molekul rendah [16]. Akumulasi senyawa-senyawa tersebut meningkatkan konsentrasi ion H^+ di dalam larutan sehingga menyebabkan penurunan pH. Selain reaksi langsung oleh ozon molekuler, pembentukan radikal hidroksil (•OH) juga mempercepat oksidasi lanjutan hingga menghasilkan produk yang lebih teroksidasi dan cenderung bersifat asam [8].

Sebaliknya, larutan MO dan CR tidak menunjukkan perubahan pH yang signifikan selama proses ozonasi. Namun, interpretasi bahwa struktur MO dan CR lebih stabil terhadap oksidasi ozon perlu disampaikan dengan lebih hati-hati. Berdasarkan karakteristik kimianya, kedua zat warna azo tersebut sebenarnya sangat reaktif terhadap ozon karena memiliki ikatan azo (-N=N-) yang mudah diputus melalui mekanisme oksidasi. Stabilitas pH yang diamati lebih mungkin disebabkan oleh jenis dan distribusi produk degradasi yang terbentuk, bukan karena rendahnya reaktivitas terhadap ozon. Degradasi MO dan CR dapat menghasilkan campuran senyawa aromatik tersulfonasi, amina aromatik, serta asam organik yang jumlah maupun kekuatan asamnya relatif seimbang dengan kapasasitas penyangga sistem, sehingga tidak menyebabkan perubahan pH yang signifikan selama waktu reaksi yang digunakan. Dengan demikian, kestabilan pH pada MO dan CR tidak selalu mencerminkan rendahnya tingkat degradasi, melainkan menunjukkan bahwa produk oksidasi yang terbentuk belum cukup untuk menggeser keseimbangan asam–basa larutan secara nyata [10].



Gambar 6. pH larutan selama proses pengolahan

Secara keseluruhan, hasil penelitian ini menunjukkan bahwa urutan proses pengolahan memengaruhi dinamika perubahan pH. Metode adsorpsi–ozonasi mampu mempertahankan kondisi pH yang relatif stabil karena dominasi mekanisme adsorpsi dan efek penyangga dari kitosan, sedangkan metode ozonasi–adsorpsi menghasilkan perubahan pH yang lebih nyata akibat terbentuknya produk oksidasi selama tahap ozonasi. Temuan ini mengindikasikan bahwa pemantauan pH tidak hanya berfungsi sebagai indikator kondisi operasi, tetapi juga dapat digunakan sebagai parameter tidak langsung untuk mengevaluasi jalannya reaksi oksidasi dan pembentukan produk degradasi selama proses pengolahan limbah zat warna. Selain itu, kestabilan pH pada sebagian besar perlakuan menunjukkan bahwa sistem yang dikembangkan memiliki keunggulan operasional karena tidak memerlukan penyesuaian pH secara intensif selama proses berlangsung.

3.6 Evaluasi Kinerja Metode Terintegrasi

Perbandingan kedua metode menunjukkan bahwa adsorpsi–ozonasi memberikan kinerja yang lebih baik dibandingkan ozonasi–adsorpsi dalam menurunkan konsentrasi zat warna. Hasil ini mengindikasikan bahwa urutan proses memegang peranan penting dalam menentukan efektivitas sistem hibrida adsorpsi–oksidasi. Pada metode adsorpsi–ozonasi, molekul zat warna terlebih dahulu diadsorpsi pada permukaan kitosan sehingga konsentrasi polutan di dalam fase cair berkurang secara signifikan sebelum tahap ozonasi dilakukan. Penjerapan awal ini tidak hanya mengurangi beban pencemar yang harus dioksidasi

oleh ozon, tetapi juga meningkatkan konsentrasi lokal molekul zat warna di sekitar permukaan adsorben. Ketika ozon dialirkan ke dalam sistem, molekul zat warna yang telah terakumulasi pada permukaan kitosan lebih mudah mengalami serangan oksidatif, sehingga proses adsorpsi dan ozonasi berlangsung secara sinergis. Dengan demikian, adsorpsi berfungsi sebagai tahap pra-konsentrasi (pre-concentration step), sedangkan ozonasi bertindak sebagai tahap degradasi lanjutan yang memecah struktur kromofor dan mengoksidasi molekul yang masih terikat maupun yang tersisa di dalam larutan.

Selain meningkatkan efisiensi degradasi, konfigurasi adsorpsi–ozonasi juga memungkinkan terjadinya regenerasi parsial situs aktif adsorben. Oksidasi molekul zat warna yang telah teradsorpsi dapat mengurangi tingkat kejenuhan permukaan kitosan, sehingga sebagian situs aktif kembali tersedia untuk mengadsorpsi molekul zat warna lain selama proses berlangsung [27]. Fenomena ini berpotensi memperpanjang kapasitas kerja adsorben dan meningkatkan efisiensi penyisihan secara keseluruhan. Oleh karena itu, mekanisme pada metode ini tidak hanya merupakan kombinasi dua proses yang bekerja secara berurutan, tetapi menunjukkan adanya interaksi sinergis antara adsorpsi dan oksidasi yang saling memperkuat.

Sebaliknya, pada metode ozonasi–adsorpsi, sebagian besar molekul zat warna telah mengalami degradasi terlebih dahulu oleh ozon menjadi berbagai produk antara (intermediate products) sebelum bersentuhan dengan adsorben. Produk degradasi tersebut umumnya memiliki ukuran molekul yang lebih kecil, tingkat oksidasi yang lebih tinggi, serta polaritas yang meningkat akibat terbentuknya gugus hidroksil, karbonil, atau karboksilat. Perubahan karakteristik kimia ini menyebabkan afinitas produk degradasi terhadap permukaan kitosan menjadi berbeda, bahkan dalam banyak kasus lebih rendah dibandingkan molekul zat warna awal [17]. Akibatnya, proses adsorpsi pada tahap berikutnya menjadi kurang efektif karena molekul hasil oksidasi lebih mudah tetap berada di fase cair daripada berikatan dengan gugus aktif pada kitosan.

Selain itu, keberadaan berbagai senyawa antara hasil ozonasi dapat menimbulkan kompetisi dalam proses adsorpsi. Produk-produk degradasi dengan ukuran molekul yang lebih kecil memiliki mobilitas difusi yang tinggi sehingga dapat bersaing menempati situs aktif adsorben atau bahkan menggantikan molekul yang sebelumnya telah terikat lemah. Fenomena ini dapat memicu terjadinya desorpsi parsial maupun tercapainya kesetimbangan adsorpsi–desorpsi yang menyebabkan peningkatan kembali konsentrasi senyawa terlarut pada tahap akhir proses [28]. Dengan demikian, efektivitas tahap adsorpsi setelah ozonasi tidak hanya dipengaruhi oleh jumlah situs aktif yang tersedia, tetapi juga oleh kompleksitas komposisi produk oksidasi yang terbentuk selama proses degradasi.

Secara keseluruhan, hasil penelitian ini menunjukkan bahwa adsorpsi–ozonasi merupakan konfigurasi proses yang lebih efektif dibandingkan ozonasi–adsorpsi untuk pengolahan limbah pewarna sintetis. Keunggulan metode ini berasal dari sinergi antara kemampuan kitosan dalam mengonsentrasikan molekul zat warna pada permukaannya dan kemampuan ozon dalam mendegradasi senyawa tersebut secara oksidatif. Sebaliknya, pada konfigurasi ozonasi–adsorpsi, pembentukan produk degradasi yang lebih polar dan berukuran lebih kecil menurunkan efisiensi tahap adsorpsi serta meningkatkan kemungkinan terjadinya kompetisi adsorpsi dan desorpsi. Oleh karena itu, penempatan tahap adsorpsi sebelum ozonasi memberikan kondisi yang lebih menguntungkan dari sisi kinetika adsorpsi, transfer massa, maupun mekanisme degradasi, sehingga menghasilkan efisiensi penyisihan zat warna yang lebih tinggi.

4. KESIMPULAN

Teknologi terintegrasi adsorpsi–ozonasi dan ozonasi–adsorpsi terbukti mampu menurunkan konsentrasi zat warna sintetis, namun memberikan kinerja yang berbeda. Metode adsorpsi–ozonasi menghasilkan efisiensi penyisihan tertinggi pada penggunaan kitosan sebanyak 0,5 g dengan efisiensi masing-masing sebesar 95,77% untuk MB, 94,76% untuk MO, dan 92,47% untuk CR. Tingginya efisiensi pada MB menunjukkan bahwa kitosan memiliki afinitas yang lebih besar terhadap zat warna kationik melalui kombinasi interaksi elektrostatik, ikatan hidrogen, dan interaksi hidrofobik. Sebaliknya, metode ozonasi–adsorpsi menunjukkan penurunan konsentrasi yang sangat cepat pada tahap ozonasi, tetapi diikuti kecenderungan peningkatan kembali konsentrasi selama tahap adsorpsi akibat kejenuhan situs aktif maupun desorpsi produk antara hasil oksidasi. Selain itu, metode adsorpsi–ozonasi tidak menyebabkan perubahan pH yang signifikan, sedangkan metode ozonasi–adsorpsi menurunkan pH larutan MB akibat terbentuknya senyawa asam selama proses oksidasi. Secara keseluruhan, metode adsorpsi–ozonasi merupakan konfigurasi proses yang lebih efektif untuk pengolahan limbah pewarna sintetis menggunakan sistem terintegrasi ozonasi dan adsorpsi kitosan.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terimakasih kami ucapkan untuk Fakultas Teknik dan Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat, Universitas Negeri Semarang atas bantuan pendanaan untuk pembiayaan kegiatan penelitian ini dengan Nomor DIPA Nomor: 188.14.4/UN37/PPK.05/2025.

DAFTAR PUSTAKA

[1] A. K. Worku *et al.*, “Recent advances in wastewater treatment technologies: Innovations and new insights,” *Energy Reviews*, vol. 4, no. 4, p. 100164, Dec. 2025, doi: 10.1016/j.enrev.2025.100164.

[2] R. G. Saratale, J. Rajesh Banu, H.-S. Shin, R. N. Bharagava, and G. D. Saratale, “Textile Industry Wastewaters as Major Sources of Environmental Contamination: Bioremediation Approaches for Its Degradation and Detoxification,” in *Bioremediation of Industrial Waste for Environmental Safety*, G. Saxena and R. N. Bharagava, Eds., Singapore: Springer Singapore, 2020, pp. 135–167. doi: 10.1007/978-981-13-1891-7_7.

[3] F. A. P. Anhar and Y. S. Purnomo, “Kajian Pengolahan Limbah Cair Domestik di PT. X,” *Venus*, vol. 4, no. 3, 2025, doi: 10.61132/venus.v4i3.

[4] M. M. Musawwa, M. Sarkawi, D. Arrunillah, K. Sazawa, G. Mohan, and H. Kuramitz, “Review of traditional batik wastewater treatment in Indonesia to address environmental and health hazards and support sustainable practices of micro, small, and medium enterprises,” *Discov Environ*, vol. 4, no. 1, p. 18, Jan. 2026, doi: 10.1007/s44274-025-00466-6.

[5] T. Istirokhatun, H. Susanto, M. A. Budihardjo, E. Septiyani, A. R. Wibowo, and E. F. Karamah, “Treatment of Batik Industry Wastewater Plant Effluent using Nanofiltration,” *IJTech*, vol. 12, no. 4, p. 770, Oct. 2021, doi: 10.14716/ijtech.v12i4.4645.

[6] E. Atangana, T. O. Ajiboye, A. A. Mafolasire, S. Ghosh, and B. Hakeem, “Adsorption of Organic Pollutants from Wastewater Using Chitosan-Based Adsorbents,” *Polymers*, vol. 17, no. 4, p. 502, Feb. 2025, doi: 10.3390/polym17040502.

[7] S. Satyam and S. Patra, “Innovations and challenges in adsorption-based wastewater remediation: A comprehensive review,” *Heliyon*, vol. 10, no. 9, p. e29573, May 2024, doi: 10.1016/j.heliyon.2024.e29573.

[8] A. Rodríguez *et al.*, “Ozone-Based Technologies in Water and Wastewater Treatment,” in *Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste*, vol. 5S/2, D. Barceló and M. Petrovic, Eds., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008, pp. 127–175. doi: 10.1007/698_5_103.

[9] H. Piepho, “A coefficient of determination (R^2) for generalized linear mixed models,” *Biometrical J*, vol. 61, no. 4, pp. 860–872, Jul. 2019, doi: 10.1002/bimj.201800270.

[10] M. R. Sonawane, T. N. Chhowala, K. E. Suryawanshi, U. Fegade, and K. A. Isai, “Adsorption of MO dyes using various adsorbents: Past, present and future perspective,” *Next Sustainability*, vol. 6, p. 100153, 2025, doi: 10.1016/j.nxsust.2025.100153.

[11] T. M. Bahr, A. M. Hassan, M. E. Saied, and K. M. Abdelbary, “Adsorption of cationic and anionic dyes using chemically modified activated carbon from agricultural waste,” *Sci Rep*, vol. 16, no. 1, p. 20562, Jul. 2026, doi: 10.1038/s41598-026-59532-5.

[12] A. Moatamed Sabzevar, A. Ahmadpour, M. Ghahramaninezhad, and A. Arami-Niya, “Improving structural properties and adsorption performance of kraft lignin-based microspheres for anionic dye removal,” *Industrial Crops and Products*, vol. 234, p. 121640, Oct. 2025, doi: 10.1016/j.indcrop.2025.121640.

[13] S. S. Salih, M. A. Shihab, M. Kadhom, N. Albayati, and T. K. Ghosh, “Simultaneous removal of organic and inorganic pollutants onto chitosan-coated pumice adsorbent,” *Water Science and Engineering*, vol. 18, no. 4, pp. 486–495, Dec. 2025, doi: 10.1016/j.wse.2025.07.002.

[14] I. Gültekin and N. H. Ince, “Degradation of aryl-azo-naphthol dyes by ultrasound, ozone and their combination: Effect of α-substituents,” *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 13, no. 3, pp. 208–214, Apr. 2006, doi: 10.1016/j.ultsonch.2005.03.002.

[15] I. Ben Amor *et al.*, “Use of Insect-Derived Chitosan for the Removal of Methylene Blue Dye from Wastewater: Process Optimization Using a Central Composite Design,” *Materials*, vol. 16, no. 14, p. 5049, Jul. 2023, doi: 10.3390/ma16145049.

[16] T. Y. Chen, C. M. Kao, A. Hong, C. E. Lin, and S. H. Liang, “Application of ozone on the decolorization of reactive dyes — Orange-13 and Blue-19,” *Desalination*, vol. 249, no. 3, pp. 1238–1242, Dec. 2009, doi: 10.1016/j.desal.2008.10.032.

[17] P. Tripath and S. Rs, “Integration of Ozonation with Biodegradation for Dye Wastewater Treatment,” *AIBM*, vol. 17, no. 1, Dec. 2022, doi: 10.19080/AIBM.2022.17.555954.

[18] L. Xiang, S. Yang, and H. Guo, “Advanced Ozone Oxidation Systems for Organic Pollutant Degradation: Performance Evaluation and Mechanism Insights,” *Catalysts*, vol. 15, no. 11, p. 1057, Nov. 2025, doi: 10.3390/catal15111057.

[19] S. González and X. Jaramillo-Fierro, “Density Functional Theory Study of Methylene Blue Demethylation as a Key Step in Degradation Mediated by Reactive Oxygen Species,” *IJMS*, vol. 26, no. 4, p. 1756, Feb. 2025, doi: 10.3390/ijms26041756.

[20] S. Khamparia and D. K. Jaspal, “Adsorption in combination with ozonation for the treatment of textile waste water: a critical review,” *Front. Environ. Sci. Eng.*, vol. 11, no. 1, p. 8, Feb. 2017, doi: 10.1007/s11783-017-0899-5.

[21] D. Budischowsky *et al.*, “Degradation of cellulosic key chromophores by ozone: a mechanistic and kinetic study,” *Cellulose*, vol. 28, no. 10, pp. 6051–6071, Jul. 2021, doi: 10.1007/s10570-021-03909-4.

[22] A. Chinedu, “Role of Surface Functional Groups on the Adsorption Capacity of Carbon Nanomaterials in Nigeria,” *JCHEM*, vol. 3, no. 1, pp. 1–11, Apr. 2024, doi: 10.47672/jchem.1972.

[23] B. A. Al-Mur and M. T. Jamal, "Eco-Friendly Dye Removal Using Chitosan: Characterization and Kinetic Modeling of Methylene Blue and Methyl Orange Adsorption," *Polymers*, vol. 18, no. 5, p. 546, Feb. 2026, doi: 10.3390/polym18050546.

[24] X. Fang *et al.*, "Structure and properties of ozone-induced Schiff-base crosslinked starch-chitosan complex under ozone duration," *npj Sci Food*, vol. 10, no. 1, p. 26, Dec. 2025, doi: 10.1038/s41538-025-00674-7.

[25] F. El Hankouri *et al.*, "Recent advances in adsorption and advanced oxidation processes for industrial wastewater treatment: Toward integrated and sustainable approaches," *Next Materials*, vol. 12, p. 102086, Jul. 2026, doi: 10.1016/j.nxmate.2026.102086.

[26] A. Smułka *et al.*, "pH-mediated charge tuning of chitosan membrane: a smart approach to control electrochemical selectivity," *Electrochimica Acta*, vol. 533, p. 146541, Sep. 2025, doi: 10.1016/j.electacta.2025.146541.

[27] O. A. Oyewo, M. I. Adeoba, S. S. Makgato, and T. Pandelani, "Ecofriendly bionanomaterials for dye laden wastewater treatment through synthesis characterization adsorption and photocatalysis," *Discov Environ*, vol. 4, no. 1, p. 312, Jun. 2026, doi: 10.1007/s44274-026-00838-6.

[28] B. Gu, T. L. Mehlhorn, L. Liang, and J. F. McCarthy, "Competitive adsorption, displacement, and transport of organic matter on iron oxide: I. Competitive adsorption," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 60, no. 11, pp. 1943–1950, Jun. 1996, doi: 10.1016/0016-7037(96)00059-2.