

PENURUNAN KADAR COD DAN WARNA LIMBAH INDUSTRI TEKSTIL DENGAN METODE ELEKTRO-FENTON

Ahmad Rosyid Priyadi dan Naniek Ratni J A R.

Program Studi Teknik Lingkungan, Universitas Pembangunan Nasional Veteran Jawa Timur
E-mail: ahmadrosyid2323@yahoo.com

ABSTRAK

Air limbah dari proses pewarnaan pada benang dan kain industri tekstil umumnya mengandung senyawa Azo. Penanganan polutan organik ini dapat dilakukan dengan teknologi alternatif advance oxidation processes (AOPs) diantaranya dengan metode Elektro-Fenton. Penelitian ini bertujuan untuk memperoleh kondisi operasi yang optimum pengurangan chemical oxygen demand (COD) dan warna dalam air limbah industri tekstil menggunakan metode Elektro-Fenton. Pengolahan yang dilakukan adalah dengan Metode Elektro-Fenton secara batch dengan variasi waktu 30,60,90,120,180 menit. Menggunakan variasi tegangan listrik sebesar 6volt jarak elektroda 4cm, 7volt jarak elektroda 2cm, 8volt jarak elektroda 6cm, variasi dosis fenton berdasarkan perbandingan rasio molar $H_2O_2:FeSO_4$ sebesar (10:0,1),(10:0,2),(10:0,3). Selain secara batch, penelitian ini juga dilakukan percobaan Elektro-Fenton secara kontinyu dengan menggunakan tegangan listrik dan jarak elektroda serta waktu kontak terbaik dari proses batch. Efisiensi pengolahan COD dan Warna pada limbah industri tekstil yang dihasilkan menggunakan metode Elektro-Fenton masing-masing sebesar 94,1 %, dan 99,2%, pada perbandingan rasio molar $H_2O_2:FeSO_4$ 10:0,1 dengan tegangan listrik 7 volt dan jarak elektroda 4 cm dalam waktu kontak 180 menit dan kondisi pH 4.

Kata Kunci : air limbah, industri tekstil, Elektro-Fenton, chemical oxygen demand, warna

ABSTRACT

The wastewater from the coloring process in the textile industry threads and fabrics generally contains Azo compounds.. The handling of these organic pollutants can be carried out with alternative advanced oxidation processes (AOPs) technology including the Electro-Fenton method. This study aims to obtain optimum operating conditions reduction of chemical oxygen demand (COD) and color in textile industry wastewater using the Electro-Fenton method. Processing is done by using the Electro-Fenton Method in batches with a time variation of 30.60,90,120,180 minutes. Using variations of electrical voltage of 6 volts with electrode distance is 2cm, 7 volts with electrode distance is 4cm, 8 volts with electrode distance is 6cm, variations of fenton doses based on the ratio of the molar ratio of $H_2O_2: FeSO_4$ of (10: 0.1), (10: 0.2), (10:0,3). In addition to batching, this study also carried out a continuous Electro-Fenton experiment using electric voltage and electrode distance and the best contact time of the batch process. Based on the research, the processing efficiency of COD and Color in the textile industry wastes produced using the Electro-Fenton method of 94.1%, and 99.2%, respectively, on the ratio of the molar ratio of $H_2O_2: FeSO_4$ 10:0.1 with a voltage of 7 volt and 4 cm electrode distance in 180 minutes contact time and pH condition 4.

Keywords: wastewater, textile industry, Electro-Fenton, chemical oxygen demand, color

PENDAHULUAN

Di era modern ini pakaian adalah suatu kebutuhan yang sangat penting bagi semua orang. Kain, yang merupakan bahan utama dari pembuatan pakaian harus melalui serangkaian proses yang panjang untuk menjadi sebuah kain yang siap digunakan. Dalam prosesnya, industri tekstil sebagai industri yang penghasilannya harus memperhatikan faktor – faktor yang berhubungan dengan sanitasi pada lingkungan industri tekstil dan sanitasi lingkungan sekitarnya. Limbah Industri tekstil pada umumnya menggunakan pewarna sintesis dengan alasan murah, tahan lama, mudah diperoleh serta mudah dalam penggunaannya. Tetapi limbah yang dihasilkan masih berwarna dan sulit terdegradasi. Industri tersebut sebagian besar merupakan industri tekstil yang umumnya belum memiliki pengolahan limbah yang cukup baik. Air limbah yang berasal dari industri tekstil rumah tangga tersebut merupakan zat warna senyawa organik yang jika dialirkan ke badan air akan mengurangi kadar oksigen terlarut untuk organisme perairan, karena oksigen tersebut justru digunakan untuk pengoksidasi senyawa organik yang terkandung dalam zat pewarna tersebut (Budiyono, 2008).

Limbah industri tekstil ini merupakan limbah dari proses pencelupan warna benang dari PT. Sorin Setosa yang berada di daerah Krian, Jawa Timur. Sampel yang telah diambil selanjutnya diuji mempunyai nilai COD pada sampel yang cukup tinggi yaitu hingga mencapai 2890,31 mg/L.

Jika limbah cair ini dibuang tanpa pengolahan terlebih dahulu maka pencemaran akan sulit dihindari, terutama pencemaran di wilayah perairan karena limbah cair tersebut masih banyak mengandung zat pewarna dan zat penunjang proses pencelupan. Zat warna ini dapat mengganggu estetika maupun proses penetrasi ke badan air, sehingga mengganggu proses fotosintesis dari tumbuhan air. Penurunan kualitas air dengan meningkatnya kekeruhan air yang disebabkan adanya polusi zat warna, akan mengganggu keseimbangan proses fotosintesis dengan terhalangnya cahaya yang masuk kedalam perairan, serta timbulnya efek mutagenik dan karsinogenik dari zat pewarna tersebut. (Agustina & Badewasta, 2009).

Pengolahan limbah dapat dibagi menjadi 3 pengolahan, yaitu pengolahan primer, pengolahan sekunder dan pengolahan tersier. (Woodard, 2001). Namun pengolahan yang telah dilakukan masih banyak yang mengalami kekurangan sehingga diperlukan adanya pengolahan lanjutan

agar limbah dapat mencapai baku mutu yang telah ditetapkan. Proses oksidasi tingkat lanjut atau yang dikenal sebagai AOPs (*Advanced Oxidation Process*) merupakan salah satu teknologi alternatif yang telah berhasil digunakan untuk metode pretreatment untuk pengolahan air limbah proses biologi (Stasinakis, 2008). AOPs merupakan proses generasi radikal bebas yang sangat efektif dalam menghancurkan zat kimia organik. AOPs yang akan digunakan dalam penelitian ini adalah sistem "Fenton", yang terdiri dari atas reaksi H_2O_2 dengan Fe^{2+} dalam membentuk OH. Reaksi Fenton melibatkan beberapa tahapan dimana radikal bebas hidroksil (OH) dan hidroksiperoksil (HO^2) merupakan hasil antara yang menjadi kunci sistem Fenton ini. (Vatanpour et al., 2009).

Saat ini sistem hibrida terdiri dari proses kombinasi oksidasi yang berbeda, seperti Oksidasi-Fenton, Foto-Oksidasi, Elektro-Oksidasi yang bertujuan untuk meningkatkan efisiensi metode dari elektrokimia. Adapun mekanisme yang dipilih dalam penelitian ini adalah Elektro-Fenton. Mekanismenya sendiri adalah mengkombinasikan proses Elektrokoagulasi dengan Reaksi Fenton dan dilakukan secara bersama – sama, hasil yang cukup baik dalam penjernihan air limbah (Atmaca, 2009). Dalam metode penelitian ini, Elektro-Fenton dilakukan secara batch dan simulasi rangkaian reaktor kontinyu berdasarkan data kinetika yang diperoleh dari percobaan reaktor batch.

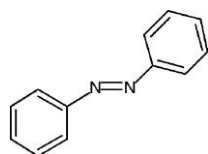
Penelitian ini bertujuan untuk memperoleh kondisi operasi yang optimum dalam pengolahan air limbah industri tekstil menggunakan teknologi alternatif oksidasi tingkat lanjut berbasis AOPs dengan metode Elektro-Fenton secara batch dan simulasi rangkaian reaktor kontinyu berdasarkan data kinetika yang diperoleh dari percobaan reaktor batch. Selanjutnya akan dilakukan penelitian kinerja Elektro-Fenton dalam medegradasi kandungan COD dan warna pada limbah cair industri tekstil.

Karakteristik Limbah Pencelupan Warna Benang

Limbah cair dari proses pencelupan warna tekstil merupakan salah satu sumber pencemaran air yang cukup tinggi jika tidak dilakukan pengolahan limbah. Zat warna tekstil umumnya dibuat dari senyawa azo dan turunannya yang merupakan gugus benzena. Diketahui bahwa gugus benzena sangat sulit didegradasi, walaupun memungkinkan dibutuhkan waktu yang lama (Saptaaji, 2007) Terdapat berbagai macam zat warna kimiawi yang digunakan dalam pewarnaan batik dan tekstil, diantaranya yaitu indigosol, naptol dan rapid.

Zat warna rapid biasa dipakai untuk coletan jenis rapid *fast*. Zat warna ini adalah campuran komponen naptol dan garam Diazonium yang distabilkan. Zat warna naptol adalah suatu zat warna tekstil yang dapat dipakai untuk mencelup secara cepat dan mempunyai warna yang kuat (Laksono, 2012) Diazonium adalah salah satu kelompok turunan pewarna azo dengan dua gugus azo (-N=N-) yang berikatan dengan suatu amina aromatik. Umumnya rapid yang banyak dipakai adalah rapid merah, karena warnanya cerah dan tidak ditemui di kelompok indigosol (Laksono, 2012).

Limbah dari pewarna tekstil yang mengandung azo sulit untuk terurai dengan proses biologi dan butuh waktu yang lama (Dalvand et al., 2016). Hal ini disebabkan karena adanya ikatan rangkap (-N=N-) pada senyawa azo. Ikatan ganda (-N=N-) ini harus dipecah agar dapat menguraikan pencemaran lingkungan yang ditimbulkan (Harisha et al., 2017) Hal yang paling dikhawatirkan dalam pewarnaan menggunakan garam diazonium adalah efek mutagenitas dan karsinogenitas (Narissi, 2014).



Gambar -1: Ikatan rangkap Azobenze

Sebuah alternatif penguraian ikatan rangkap diazo (-N=N-) pada limbah warna rapid adalah dengan AOPs (*Advanced Oxidation Processes*). Metode-metode AOPs telah banyak diterapkan dengan hasil penguraian polutan yang beragam dengan berbagai keunggulan. Oleh karena itu dilakukan penelitian keefektifitasan teknologi ini pada pewarna turunan “Azo Rapid” dengan harapan dapat memberikan efisiensi penurunan nilai warna lebih tinggi dari metode lainnya dengan waktu yang relatif singkat. (Jannah et al., 2017).

Metode Elektrokoagulasi

Saat ini sistem hibrida terdiri dari proses oksidasi yang berbeda, seperti oksidasi Fenton, Foto-Oksidasi, Elektro-Oksidasi, sering digunakan untuk meningkatkan efisiensi metode elektrokimia. Dalam metode Elektro- Fenton, mekanisme elektro-koagulasi dan Fenton dilakukan secara bersama-sama, dan hasil yang diperoleh adalah cukup baik dalam pengobatan air limbah yang bersifat kuat pencemarannya. (Atmaca, 2009).

Secara umum, terdapat dua aplikasi Elektro-Fenton yang berbeda. Pertama adalah sistem Elektro-Fenton dimana reagen Fenton (Fe²⁺ dan H₂O₂) ditambahkan kedalam reaktor dari luar, dan menggunakan elektroda inert yang memiliki katalitik yang cukup tinggi. Kedua adalah sistem Elektro-Fenton di mana H₂O₂ ditambahkan dari luar, dan Fe²⁺ disediakan dengan mengorbankan anodanya. (Atmaca, 2009).

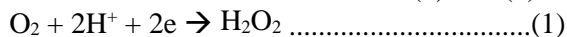
Penelitian ini bertujuan untuk memperoleh kondisi operasi optimum dalam mendegradasi kadar COD dan warna limbah cair industri tekstil dengan menggunakan proses pengolahan AOPs metode Elektro- Fenton.

Penelitian ini dilakukan dalam dua tahap, yaitu percobaan dalam sebuah reaktor *batch* dan simulasi reaktor kontinyu berdasarkan data kinetika yang diperoleh dari percobaan reaktor *batch*. Model reaktor yang digunakan adalah reaktor alir berpengaduk kontinyu (*continuous stirred-tank reactor*) menurut (Fogler, 2010) yang dilengkapi dengan magnetic stirrer sebagai pengaduk dan disebut reaktor foto fenton kontinyu berpengaduk. Pengaruh laju alir umpan terhadap kinerja reaktor dinyatakan sebagai waktu tinggal umpan dalam reaktor terhadap persentase penurunan kandungan zat organik dalam limbah. Waktu tinggal umpan ini merupakan perbandingan volume reaktor terhadap laju alir volumetrik umpan.

Reaksi Kimia Elektro-Fenton

Metode Elektro-Fenton menghasilkan Fe²⁺ dan/atau H₂O₂ dengan proses elektrokimia. Katode carbon felt, carbon-PTFE O₂ diffusion, BDD, mereduksi O₂ dengan persamaan (..) berikut. (Isarain-Chávez et al., 2014).

Selama proses Elektro-Fenton, molekular oksigen dan anode besi teroksidasi secara elektrolisis dikurangi oleh katoda untuk menghasilkan hidrogen peroksida dan ion besi menurut reaksi (1) dan (2):



Anode besi teroksidasi dengan persamaan (...) berikut:



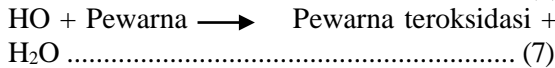
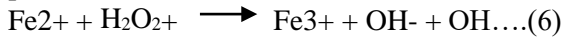
Radikal •OH diperoleh dari reduksi elektrokimia simultan O₂ dengan kehadiran ion besi sebagai katalis. (Sharma et al., 2011)



Dengan reaksi yang tersebut dapat terbentuk radikal hidroksil yang yang apabila jumlahnya banyak dan kuat dapat mendegradasi senyawa organik. Adanya

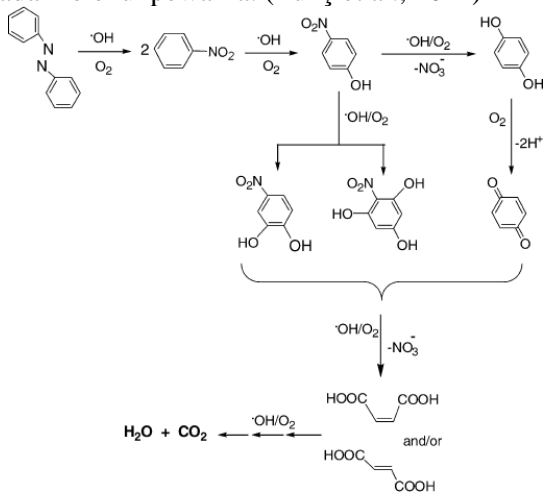
tingkat konstan untuk reaksi ion besi dengan hidrogen peroksida (H₂O₂) sendiri adalah tinggi yang memungkinkan menghasilkan penurunan lebih stabil, dan memberi keuntungan dengan meningkatnya biodegradabilitas selama proses. (Tisa et al., 2014).

Untuk pendegradasian warna campuran antara peroksida (H₂O₂) dengan ion fero atau Fe(II) atau besi(II) dapat menghasilkan radikal hidroksil seperti reaksi berikut.



Adanya penambahan Fe²⁺ dan H₂O₂ dapat meningkatkan penurunan nilai COD dan warna. Radikal hidroksil yang terbentuk karena adanya reaksi antara ion besi [II] (Fe²⁺) dan H₂O₂ menghancurkan molekul-molekul pewarna yang ada menjadi lebih kecil (Fu et al., 2010).

Zat Pewarna yang terdapat pada limbah buatan ini adalah Zat Warna turunan Azo. Zat warna azo memiliki ikatan khusus yaitu ikatan rangkap dari Nitrogen (-N=N-). Hasil dari penurunan nilai absorbansi warna ini mengindikasikan bahwa radikal hidroksil yang terbentuk dari reaksi reagen Fenton, akan menyerang ikatan grup azo pada molekul pewarna. (Tunç et al., 2012)



Gambar -2: Jalur reaksi yang diusulkan untuk mineralisasi azobenzene melalui proses Elektro Fenton

METODE PENELITIAN

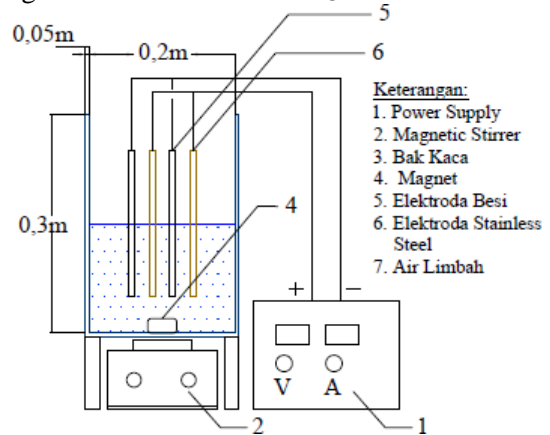
Bahan Penelitian

Air limbah berasal dari industri tekstil pencelupan warna benang, Fero Sulfat (FeSO₄.7H₂O), Asam Sulfat (H₂SO₄), Hidrogen Peroksida (H₂O₂).

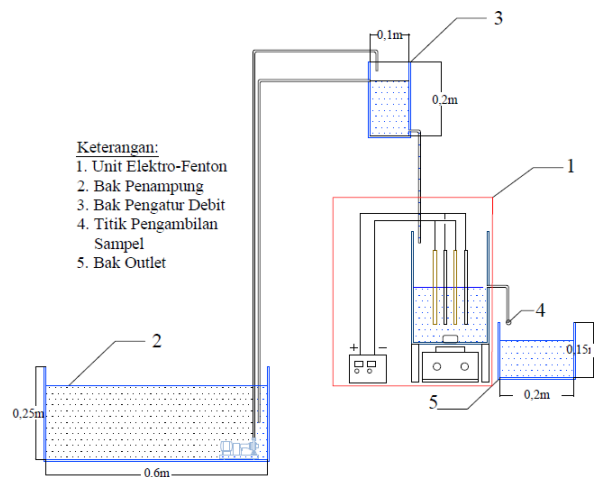
Peralatan Penelitian

Reaktor berbahan kaca ukuran 0,2 m x 0,2 m x 0,3 m dengan volume total reaktor 12 liter. Reaktor disesuaikan dengan volume sampel 6

liter, power supply, bak penampung, bak pengatur debit dan bak outlet, magnet pengaduk dan magnetic Stirrer, elektroda besi dan stainless steel, pH meter untuk mengukur pH sampel pada awal dan akhir proses, timbangan analitik digunakan untuk menimbang FeSO₄.7H₂O.



Gambar -3: Reaktor Elektro-Fenton Batch



Gambar -4: Reaktor Elektro-Fenton Kontinyu

Cara Kerja

Penelitian Pendahuluan

Pengasaman air limbah menjadi pH yang ditetapkan. Reaksi fenton berlangsung pada pH asam <5, dan proses Elektro-Fenton yang optimal berlangsung pada pH 3-5. Maka sebelum air limbah dimasukan kedalam reaktor maka dikondisikan pada pH asam 4 . Pengasaman air limbah digunakan H₂SO₄.

Proses Reaktor Batch Variasi Tegangan listrik dan jarak elektroda

Dimasukan limbah sebanyak 6 liter kedalam reaktor.

a. H₂O₂ dan FeSO₄ dimasukan kedalam reaktor yang sudah berisi limbah berdasarkan perbandingan

$H_2O_2:FeSO_4$ (M/M): 10:0,2. Limbah diaduk dengan *magnetic stirrer* pada kecepatan 200 rpm selama 30 menit.

b. Dilakukan variasi arus sebesar 6 Volt (Jarak Elektroda 2 cm), 7 Volt (Jarak Elektroda 4 cm), dan 8 Volt (Jarak Elektroda 6 cm) waktu elektrolisis adalah 30,60,90,120,dan 180 menit dan tiap elektroda tercelup cairan seluas 0,15 m x 0,10 m.

c. Setelah elektrolisis selesai, selanjutnya flok terbentuk dibiarkan mengendap sampai sempurna. Sampel yang berupa beningan diambil untuk diuji kadar polutannya.

d. Sampel limbah yang telah melewati uji Elektro-Fenton akan di endapkan 2-4 jam agar endapan turun dengan sempurna lalu diuji parameter COD dan warna.

Proses Reaktor *Batch* Variasi Dosis Fenton

a. Dilakukan sama dengan variasi sebelumnya, namun ditetapkan untuk besar voltasenya adalah sebesar 6 volt jarak elektroda 4cm, dengan waktu elektrolisis dan pengadukan selama 30,60,90,120,180 menit,

b. Dilakukan variasi perbandingan molaritas $H_2O_2:FeSO_4$ (M/M) 10:0,10 , 10:0,20 , 10:0,30.

Proses Sistem Reaktor kontinyu

a. Dilakukan dengan proses Elektro-Fenton secara terus menerus (kontinyu), dimana hasil waktu, variasi kuat arus dan jarak elektroda terbaik akan digunakan untuk *running* pada reaktor kontinyu agar dapat menentukan debit dan waktu *running*.

b. Dalam percobaan ini waktu pengambilan sampel dilakukan diwaktu proses selama 60,120,180,240 dan 300 menit.

c. Dilakukan pengambilan sampel uji pada aliran air limbah yang mengalir diwaktu yang ditentukan dari saluran outlet reaktor.

d. Sampel limbah yang telah melewati uji Elektro-Fenton akan di endapkan selama 2-4

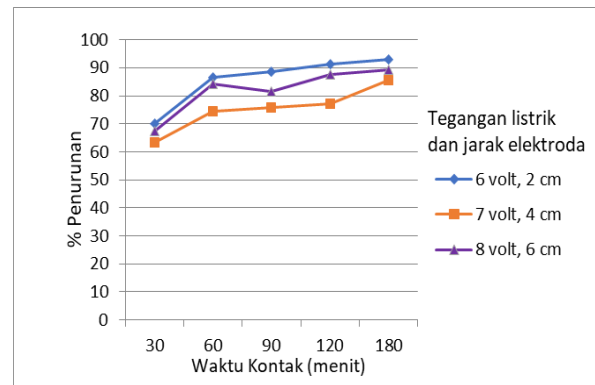
HASIL DAN PEMBAHASAN

a. Variasi tegangan listrik dan jarak elektroda reaktor *batch*

Pada proses Elektro-Fenton dengan variasi tegangan listrik dan jarak elektroda ini bertujuan untuk mengetahui seberapa besar pengaruh proses Elektro-Fenton secara *batch* dalam penurunan COD dan warna pada limbah industri tekstil.

Dalam proses elektrokoagulasi sangat berpengaruh pada besarnya tegangan dan waktu kontak. Semakin besar tegangan, kuat arus, dan

waktu kontak maka penurunan atau penurunan kandungan dalam limbah akan semakin besar juga. (Riyanto, 2013).



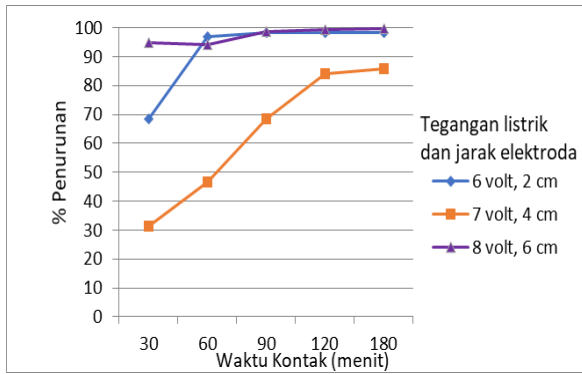
Grafik -1: Hubungan antara penurunan kadar COD (%) dengan tegangan listrik, jarak elektroda dan waktu kontak (menit).

Berdasarkan data diperoleh hasil penurunan COD tertinggi pada variasi tegangan listrik 6volt dan jarak elektroda 2cm dengan waktu kontak menit 180 yakni sebesar 92,9% dari COD awal. Sedangkan untuk penurunan chemical oxygen demand (COD) terendah pada variasi tegangan listrik 7volt dan jarak elektroda 4cm dengan waktu kontak

30 menit yakni sebesar 63,3 % dari konsentrasi awal.

Persentase penurunan terlihat semakin meningkat mulai dari waktu kontak 60 sampai 180 menit. Hal ini karena semakin lamanya waktu kontak yang tetap berlanjut pada proses Elektro-Fenton ini akan menghasilkan OH^\bullet radikal yang semakin banyak, sehingga dapat mengoksidasi bahan organik menjadi unsur yang lebih sederhana dan dapat meningkatkan efisiensi pengolahan (Tamas, 2017).Adanya reaksi pembetukan OH^- yang lebih banyak juga dari pada ion H^+ menjadikan pH pada proses Elektro-Fenton menjadi lebih basa, sehingga pada menit ke 180 didapat peningkatan basa dari pH 4 menjadi rata-rata 9,7.

Berdasarkan data diperoleh hasil penurunan warna tertinggi pada variasi tegangan listrik 8 volt dan jarak elektroda 6 c m dengan waktu kontak 180 menit yakni sebesar 99,5% dari warna awal. Sedangkan untuk penurunan warna terendah pada variasi tegangan listrik 7volt dan jarak elektroda 4cm dengan waktu kontak 30 menit yakni sebesar 31,5 % dari konsentrasi awal.



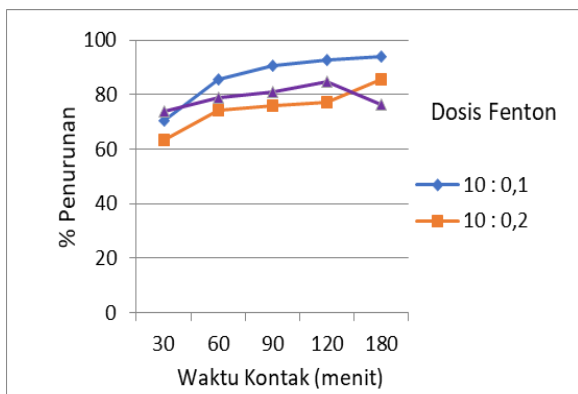
Grafik -2: Hubungan antara penurunan kadar warna dengan tegangan listrik, jarak elektroda dan waktu kontak (menit).

b. Variasi dosis fenton reaktor batch

Pada proses Elektro-Fenton dengan variasi dosis fenton ini bertujuan untuk mengetahui seberapa besar pengaruh proses Elektro-Fenton secara batch dalam penurunan COD dan warna pada limbah industri tekstil.

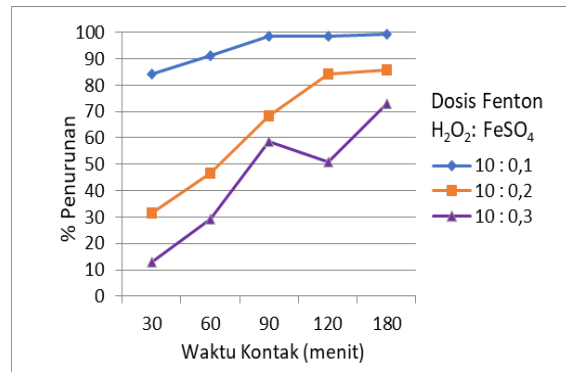
Dalam variasi ini perbandingan molaritas H₂O₂:FeSO₄ (M/M) divariasikan menjadi 10:0,10 , 10:0,20 , 10:0,30. Dengan menetapkan tegangan listrik sebesar 7volt dengan jarak elektroda 4cm.

Dalam penelitian Fauzi, (2018) mengatakan bahwa penambahan perbandingan molar FeSO₄ akan mempercepat reaksi sehingga dapat meningkatkan persen penyisihan. Perbandingan rasio molar FeSO₄ yang terlalu tinggi akan menyebabkan ion besi terlarut dan menurunkan persen penyisihan warna, tetapi jika perbandingan rasio molar FeSO₄ terlalu rendah akan berakibat *self saving* OH, sehingga perbandingan rasio molar H₂O₂:FeSO₄ harus dalam keadaan yang seimbang.



Grafik -3: Hubungan antara penurunan kadar COD (%) dengan dosis fenton dan waktu kontak (menit).

Dapat dilihat bahwa penurunan *chemical oxygen demand* (COD) tertinggi ditunjukkan dengan perbandingan molaritas H₂O₂: FeSO₄ sebesar 10:0,1 dengan waktu kontak 180 menit yaitu sebesar 94,1% dari *chemical oxygen demand* (COD) awal dengan tegangan listrik yang telah ditetapkan 7 volt dan jarak elektroda yang telah ditetapkan 4 cm. Sedangkan penurunan terendah ditunjukkan pada perbandingan molaritas H₂O₂: FeSO₄ sebesar 10:0,2 pada waktu 30 menit yaitu 63.3%. Persentase penurunan terlihat semakin meningkat mulai dari waktu kontak 60 sampai 120 menit.



Grafik -4: Hubungan antara penurunan kadar warna (%) dengan dosis fenton dan waktu kontak (menit).

Dapat dilihat dari grafik bahwa dengan bertambahnya waktu proses akan menaikkan efisiensi penurunan absorbansi warna. Persentase penurunan akan semakin meningkat mulai dari waktu pemaparan 10 menit sampai 120 menit. hasil terbaik dari proses ini adalah perbandingan molaritas H₂O₂: FeSO₄ sebesar 10:0,1 pada waktu kontak 180 menit yaitu sebesar 99,2 % dari warna awal.

Sedangkan penurunan terendah ditunjukkan pada perbandingan molaritas H₂O₂: FeSO₄ sebesar 10:0,3 pada waktu 30 menit yaitu 12.9%. Tegangan listrik dan jarak elektroda pada penelitian ini telah ditetapkan yaitu sebesar 7 volt dan 4 cm. Adanya reaksi pembentukan OH⁻ yang lebih banyak juga dari pada ion H⁺ menjadikan pH pada proses fenton menjadi lebih basa, sehingga pada menit ke 180 didapat peningkatan pH dari 4 menjadi rata-rata 9,7.

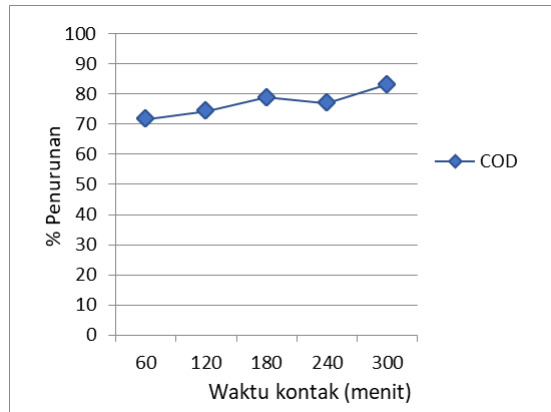
c. Penelitian elektro-fenton secara kontinyu

Proses dalam penelitian Elektro-Fenton secara kontinyu ini adalah percobaan dengan hasil rata-rata terbaik dari *batch*. Dengan rata-rata hasil *batch*, ditentukan voltase adalah sebesar 6 volt dengan jarak elektroda 2cm dengan luas penampang 10 cm x 15 cm. Penentuan H₂O₂: FeSO₄ juga ditentukan yaitu adalah 10:0,1.

Penentuan waktu kontak adalah 1 jam. Dengan

limbah 6 liter x 5 pengambilan sampel maka total limbah dalam bak penampung adalah 30 liter, dan didapatkan debit 0,1 liter per menit dengan perhitungan sebagai berikut: **Perhitungan debit:**

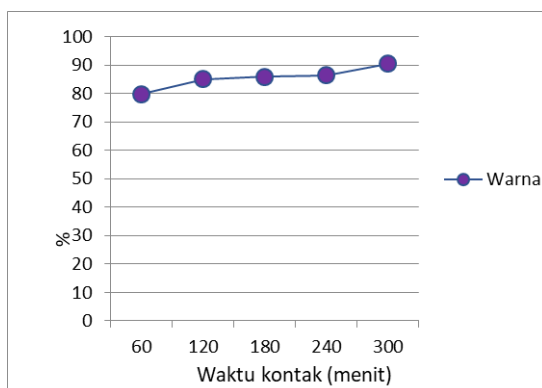
$$\text{Debit} = \frac{\text{Volume}}{\text{Waktu}} = \frac{\text{m}^3}{\text{menit}}$$



Grafik -5: Hubungan antara penurunan kadar COD (%) dengan waktu kontak (menit) pada proses Elektro-Fenton secara kontinyu.

Grafik 5 menunjukkan percobaan Elektro-Fenton secara kontinyu terhadap penurunan *chemical oxygen demand* (COD) dan pada berbagai waktu kontak. Dapat dilihat bahwa hasil terbaik percobaan Elektro-Fenton secara kontinyu dengan waktu kontak pada gambar 9 yaitu adalah di waktu kontak 5 jam dengan persentase penurunan mencapai 83.2% dengan nilai COD dari nilai COD awal .

Sedangkan pada penurunan terendah terdapat pada waktu kontak 60 menit. Elektroda dan tegangan listrik ditentukan dari hasil terbaik penurunan penelitian Elektro- Fenton secara *batch*. Waktu kontak ditentukan dari rata-rata penurunan signifikan dari penelitian *batch* dengan variasi tegangan listrik dan jarak elektroda adalah 60 menit.



Grafik -6: Hubungan antara penurunan kadar COD (%) dengan waktu kontak (menit) pada proses Elektro-Fenton secara kontinyu.

Grafik 6 menunjukkan bahwa dengan bertambahnya waktu proses akan menaikkan efisiensi penurunan absorbansi warna. Dapat dilihat bahwa penurunan absorbansi warna tertinggi ditunjukkan pada waktu kontak selama 5 jam/ 300 menit yaitu sebesar 92,9 % dari nilai absorbansi warna awal.Sedangkan penurunan warna yang terendah ada pada waktu kontak 60 menit.

Persentase penurunan cenderung stabil dan tidak terjadi penurunan yang signifikan, dikarenakan limbah yang masuk selalu terbarukan melalui inlet. Hal ini disebabkan karena semakin lamanya waktu kontak atau waktu pemaparan yang tetap berlanjut, proses Fenton akan menghasilkan OH radikal yang semakin banyak, sehingga radikal hidroksil inilah yang akan memecah ikatan grup dari zat pewarna azo pada molekul pewarnanya. Namun limbah yang masuk kedalam reaktor hanya mempunyai waktu yang relatif sebentar dalam reaktor. Maka zat-zat pewarna yang ada didalam limbah belum sepenuhnya terikat dengan koagulan dan terpisah dengan air serta belum sepenuhnya dipecah dengan radikal hidroksil . Dengan masuknya debit air, dinilai sangat mengganggu aliran yang seharusnya dalam keadaan laminar dalam reaktor, namun aliran air dalam reaktor menjadi turbulen dan tidak stabil. Hal itu dapat disebabkan juga karena letak dari inlet dan outlet dalam satu reaktor relatif dekat.

Pengaruh Elektro-Fenton terhadap penurunan COD dan Warna

Pada proses Elektro-Fenton terdapat hasil proses yang berbeda sesuai dengan variasinya. Hasil ini diperoleh dengan adanya proses elektrokoagulasi dan fenton yang bereaksi secara bersamaan. Dalam proses elektrokoagulasinya, penurunan dikarenakan semakin dekat jarak elektroda maka semakin banyak kuat arus dan semakin banyak produksi Fe^{2+} yang dibutuhkan untuk reaksi fenton. Penurunan konsentrasi COD disebabkan oleh proses oksidasi dan reduksi didalam reaktor tersebut. Pada elektroda- elektroda terbentuk gas oksigen dan hidrogen yang akan mempengaruhi reduksi COD.

Penurunan COD disebabkan flok yang terbentuk oleh ion senyawa organik berikatan dengan ion koagulan yang bersifat positif. Molekul-molekul pada limbah pewarnaan terbentuk menjadi flok, partikel koloid pada limbah bersifat mengikat partikel atau senyawa lain yang ada pada limbah misalnya koloid $\text{Fe}(\text{OH})_2$ bermuatan positif karena permukaannya mengikat ion H^+ .dalam proses Elektro-Fenton ini dimaksimalkan dengan kombinasi fenton yaitu Fe^{2+} yang meluruh dapat menambah kinerja dari reagen fenton dalam menurunkan COD. (Holt et al., 2005).

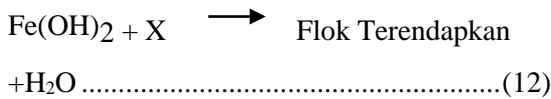
Selama proses Elektro Fenton, molekular oksigen dan anode besi teroksidasi secara elektrolisis dikurangi oleh katoda untuk menghasilkan hidrogen peroksida dan ion besi menurut reaksi (4.1) dan (4.2):



Pada permukaan elektroda Anoda besi teroksidasi dengan persamaan berikut:



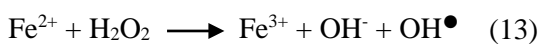
Pada permukaan elektroda positif, Fe melepaskan elektronnya menjadi Fe^{2+} yang mengikat OH^- membentuk $\text{Fe}(\text{OH})_2$ menjadi koagulan, dimana koagulan ini akan mengikat polutan organik (X).



Sedangkan pada Elektro-Fenton ini dihasilkan OH radikal dari pembentukan reagen fenton , sehingga dapat mengoksidasi bahan organik menjadi unsur yang lebih sederhana dan dapat meningkatkan efisiensi pengolahan (Tamas, 2017). Proses oksidasi molekul organik dengan reagen Fenton mempunyai proses yaitu molekul organik diurai dengan cepat seëara terus⁴menerus akibat dari kecepatan pembentukan OH radikal dari reaksi H_2O_2 dan Fe^{2+} (Babuponnusami & Muthukumar, 2014).

Seiring molekul organik diurai dengan cepat, maka padatan yang tersuspensi juga akan teredapkan dikarenakan adanya pembentukan ion besi $\text{Fe}(\text{OH})_3$ yang akan mengikat padatan tersuspensi yang terurai (X) pada limbah. Sehingga padatan tersuspensi tersebut ikut terpresipitasi pada pH yang basa. (Tamas, 2017) Reaksi fenton sendiri dapat dijelaskan dengan reaksi kimia seperti berikut :

Radikal OH^- diperoleh dari reduksi elektrokimia simultan O_2 dengan kehadiran ion besi sebagai katalis (Sharma et al., 2011).



Dalam degradasi zat warna lebih efisien dalam media asam karena sensibilitas yang lebih baik dari bentuk terprotonasi untuk proses oksidasi. Untuk semua senyawa, organik kehilangan zat warna secara visual signifikan sesuai muatan yang didapatkan dari elektrolisis. Penambahan elektrofilik dari OH^\bullet pada ikatan rangkap azo menyebabkan putus dengan cepat. Penjernihan yang cepat dari larutan mempunyai kaitan dengan ikatan (N=N-) menguatkan saran ini. Deteksi produk degradasi seperti hidrokuinon mengkonfirmasi hipotesis ini. Pemecahan ikatan azo bertanggung jawab atas hilangnya karakteristik kromoforik dan menghasilkan pembentukan zat antara aromatik (Joseph et al., 2000). Hasil dari penurunan nilai absorbansi warna ini mengindikasikan bahwa radikal hidroksil yang terbentuk dari reaksi reagen Fenton, akan menyerang ikatan grup azo pada molekul pewarna (Tunç et al., 2012). Degradasi pewarna azo tidak hanya memutus ikatan azo, tetapi juga degradasi cincin aromatik. Pengukuran COD dalam penelitian ini menunjukkan bahwa reaksi mengikuti penurunan dengan cara mineralisasi total (penurunan zat Azo). Juga harus disebutkan bahwa produk degradasi akhir adalah ion mineral seperti NH_4^+ , NO^- , dan SO_4^{2-} menurut kelompok substituen yang termasuk dalam molekul awal, serta CO_2 dan H_2O . (Maletzky & Bauer, 1998).

Contoh Mineralisasi azobenzena melalui reaksi oksidatif oleh radikal hidroksil mengikuti persamaan (17)(Guivarch et al., 2003) atau pemekatan lumpur (*sludge thickening*), Stabilisasi lumpur (*shustabilization*), Pengeluaran air (*sludge dewatering*), Pengeringan lumpur (*sludge drying*) dan lainnya. Tujuan utama pengolahan lumpur adalah mengurangi volum lumpur dengan cara memisahkan air dari dalam lumpur sebelum dibuang, agar mempermudah masalah pengangkutan.

Dalam menentukan metode pengolahan sebaiknya didasarkan kepada karakteristik limbah yang akan diolah. Jika limbah yang akan diolah memiliki katakteristik kandungan organik, maka lebih efektif digunakan metode kimiawi karena kandungan organik yang ada pada limbah, khususnya limbah pewarnaan sukar diurai dengan metode biologis karena memiliki rangkaian senyawa kimia yang stabil. Sehingga dapat disimpulkan pengolahan menggunakan kombinasi Elektro- Fenton lebih efektif diaplikasikan pada limbah yang memiliki karakteristik bahan organik dan banyak terkandung bahan kimia didalamnya.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian dan pembahasan yang dilakukan, dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut :

a. Pada Elektro-Fenton secara *batch* variasi tegangan listrik dan jarak elektroda. Hasil terbaik dalam penelitian ini adalah tegangan listrik sebesar 6 volt dan jarak elektroda 2cm dengan persentase penurunan COD sebesar 92.9 %.. Untuk warna, hasil terbaik variasi ini adalah dengan tegangan listrik sebesar 8 volt dan jarak elektroda 6 cm dengan persentase penurunan warna sebesar 99,5%. Pada penelitian ini perbandingan molaritas ditetapkan H₂O₂ : FeSO₄ 10:0,2.

b. Pada Elektro-Fenton secara *batch* variasi dosis fenton Elektro-Fenton secara *batch*. Hasil terbaik dalam penelitian ini adalah perbandingan molaritas H₂O₂ : FeSO₄ 10:0,1. dengan persentase penurunan COD sebesar 94,1%. Untuk warna, hasil terbaik variasi ini adalah dengan perbandingan molaritas H₂O₂ : FeSO₄ 10:0,1 dengan persentase penurunan warna sebesar 99,2 %. Pada penelitian ini tegangan listrik dan jarak elektroda ditentukan, yaitu adalah 7volt dan 4cm.

c. Pada penelitian percobaan Elektro-Fenton secara kontinyu, hasil terbaik dalam penelitian ini adalah waktu kontak 5 jam/300 menit dengan persentase penurunan COD sebesar 83.2%. Untuk warna, hasil terbaik variasi ini adalah waktu kontak selama 5 jam/300 menit dengan persentase penurunan warna sebesar 92,9%. Pada penelitian ini tegangan listrik dan jarak elektroda ditetapkan dari hasil terbaik dari Elektro- Fenton secara *batch* dengan variasi tegangan listrik dan jarak elektroda yaitu 6volt dan 2cm, sedangkan perbandingan molaritas ditetapkan H₂O₂: FeSO₄ 10:0,1

d. Dapat disimpulkan pada penelitian Elektro-Fenton ini, bahwa semakin dekat jarak elektroda maka semakin banyak kuat arus, sehingga semakin banyak H₂O₂ yang dibentuk untuk membantu reaksi fenton dan Fe(OH)₂ sebagai koagulan untuk membantu menurunkan polutan organik. Pada fenton, terlihat bahwa penambahan perbandingan molar H₂O₂: FeSO₄ yang tepat akan mempercepat reaksi sehingga meningkatkan persen penurunan. Apabila dosis fenton dengan perbandingan molaritas yang tinggi akan menyebabkan ion besi terlarut, reagent fenton tidak stabil dan endapan yang terbentuk akan mengganggu proses elektrolisis dalam menurunkan persen penurunan.

DAFTAR PUSTAKA

- Agustina, T. E., & Badewasta, H. (2009). Pengolahan Limbah Cair Industri Batik Cap Khas Palembang Dengan Proses Filtrasi Dan Adsorpsi.
- Atmaca, E. (2009). Treatment Of Landfill Leachate By Using Electro-Fenton Method. *Journal of hazardous materials*, 163(1), 109-114.
- Babuponnusami, A., & Muthukumar, K. (2014). A Review On Fenton And Improvements To The Fenton Process For Wastewater Treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 557-572.
- Budiyono. (2008). Kriya Tekstil Untuk SMK, Direktorat Pembinaan Sekolah Menengah Kejuruan, Direktorat Jenderal Manajemen Pendidikan Dasar dan Menengah, Departemen Pendidikan Nasional, Jakarta.
- Dalvand, A., Nabizadeh, R., Ganjali, M. R., Khoobi, M., Nazmara, S., & Mahvi, A. H. (2016). Modeling Of Reactive Blue 19 Azo Dye Removal From Colored Textile Wastewater Using L-Arginine-Functionalized Fe₃O₄ Nanoparticles: Optimization, Reusability, Kinetic And Equilibrium Studies. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 404, 179-189.
- Fogler, H. S. (2010). *Essentials of Chemical Reaction Engineering: Essenti Chemica Reactio Engi*: Pearson Education.
- Fu, F., Wang, Q., & Tang, B. (2010). Effective degradation of CI Acid Red 73 by advanced Fenton process. *Journal of hazardous materials*, 174(1-3), 17-22.
- Guivarch, E., Trevin, S., Lahitte, C., & Oturan, M. A. (2003). Degradation of azo dyes in water by electro-Fenton process. *Environmental Chemistry Letters*, 1(1), 38-44.
- Harisha, S., Keshavayya, J. S., & BE Kumara Viswanath, C. (2017). *Synthesis, Characterization And Electrochemical Studies Of Azo Dyes Derived From Barbituric Acid. Dyes and Pigments*, 136, 742-753.
- Holt, P. K., Barton, G. W., & Mitchell, C. A. (2005). *The Future For Electrocoagulation As A Localised Water Treatment Technology. Chemosphere*, 59(3), 355 - 367.
- Isarain-Chávez, E., de la Rosa, C., Godínez, L. A., Brillas, E., & Peralta-Hernández, J. M. (2014). *Comparative Study Of Electrochemical Water Treatment Processes For A Tannery Wastewater Effluent. Journal of electroanalytical chemistry*, 713, 62-69.
- Jannah, F., Rezagama, A., & Arianto, F. (2017). Pengolahan Zat Warna Turunan Azo dengan Metode Fenton (Fe²⁺+ H₂O₂) dan Ozonasi

- (O3). *Jurnal Teknik Lingkungan*, 6(3), 1-11.
- Joseph, J. M., Destailats, H., Hung, H.-M., & Hoffmann, M. R. (2000). The Sonochemical Degradation Of Azobenzene And Related Azo Dyes: Rate Enhancements Via Fenton's Reactions. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(2), 301-307.
- Laksono, S. (2012). Pengolahan Biologis Limbah Batik dengan Media Biofilter. *Skripsi. Universitas Indonesia, Depok*.
- Maletzky, P., & Bauer, R. (1998). The photo-Fenton method—degradation of nitrogen containing organic compounds. *Chemosphere*, 37(5), 899-909.
- Narissi, D. H. (2014). *Analisis Frekuensi Kumulatif Mikronukleus Usapan Epitel Mukosa Pengrajin Batik di Yogyakarta Akibat Paparan Bahan Pewarna Azo*. Universitas Gadjah Mada.
- Riyanto, P. D. (2013). *Elektrokimia Dan Aplikasinya*. Graha Ilmu. Yogyakarta.
- Saptaaji, R. (2007). *Studi Pendahuluan Mengenai Degradasi Zat Warna Azo (Metil Orange) dalam Pelarut Air Menggunakan Mesin Berkas Elektron 350 keV/10 mA*. Paper presented at the *Jurnal Forum Nuklir*.
- Sharma, S., Ruparelia, J., & Patel, M. L. (2011). *A General Review On Advanced Oxidation Processes For Waste Water Treatment*. Paper presented at the *Nirma University International Conference, Ahmedabad, Gujarat*.
- Stasinakis, A. (2008). *Use Of Selected Advanced Oxidation Processes (AOPS) For Wastewater Treatment—A Mini Review*. *Global NEST journal*, 10(3), 376-385.
- Tamas, I. N. (2017). *Proses Fenton Pada Pengolahan Lindi TPA Ngipik, Gresik*. Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Tisa, F., Raman, A. A. A., & Daud, W. M. A. W. (2014). *Applicability Of Fluidized Bed Reactor In Recalcitrant Compound Degradation Through Advanced Oxidation Processes: A Review*. *Journal of environmental management*, 146, 260 - 275.
- Tunç, S., Gürkan, T., & Duman, O. (2012). *On-Line Spectrophotometric Method For The Determination Of Optimum Operation Parameters On The Decolorization Of Acid Red 66 And Direct Blue 71 From Aqueous Solution By Fenton Process*. *Chemical Engineering Journal*, 181, 431 - 442.
- Vatanpour, V., Daneshvar, N., & Rasoulifard, M. H. (2009). *Electro-Fenton Degradation Of Synthetic Dye Mixture: Influence Of Intermediates*. *cell*, 15, 16.
- Woodard, F. (2001). *Industrial Waste Treatment Handbook: Elsevier*.