

Kinetika Degradasi COD dari Limbah Berwarna dengan Menggunakan Elektroagulasi

Lieke Riadi^{1,2*}, Tuani Lidiawati S^{1,2}, Liok Dimas Sanjaya¹ dan Whenny Ferydhiwati¹

¹Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Surabaya,

Jl. Raya Kalirungcut, Surabaya

²Pusat Studi Lingkungan, Universitas Surabaya, Jl. Raya Kalirungcut, Surabaya

E mail : lieke@ubaya.ac.id

Abstrak

Colored waste water especially for textile waste water is a recalcitrant waste water which is difficult to be treated biologically. Waste water in this category is characterized by the ratio of Chemical Oxygen Demand to Biological Oxygen Demand (COD/BOD) is > 6. High cost of treatment is one problem that was faced by industrial people. Then, an electrocoagulation method was used to treat colored waste water which will be able to reduce COD content, remove color and also reduce Total Suspended Solid. Synthetic waste water used in this study was made from Direct Red 12 B[®] and Direct Black Ex[®]. The artificial waste water was used to study kinetics of COD degradation by electrocoagulation. The experiments were set up at various initial pH condition and various distance of electrodes. At initial pH of 7.0, and various distance of electrodes 2cm; 3 cm; and 4 cm, it was found that the best COD degradation constant (k) was at 2 cm distance of electrodes. The kinetics constant were 0.0202 minute⁻¹ for Direct Red 12 B[®] and 0,0242 minute⁻¹ for DirectBlack Ex[®]. At various initial pH which are 4.0; 5.0; 6.0; and 7.0, the best COD degradation constant (k) was at initial pH 5.0 with electrode distance was 2 cm, which were 0.0369 minute⁻¹ for Direct Red 12 B[®] and 0,0307 minute⁻¹ for DirectBlack Ex[®].

Kata kunci: electrocoagulation, kinetics, degradation of COD, colored waste water

1. Pendahuluan

Zat warna pada umumnya digunakan di berbagai industri untuk memberi warna pada produk akhir. Beberapa industri yang terlibat dalam pemakaian zat warna antara lain adalah industri makanan, kosmetik, benang dan tekstil. Limbah berwarna pada umumnya memberi dampak pada fotosintesa kehidupan air yang disebabkan kurangnya penetrasi sinar matahari. Banyak zat warna dan produk produk dari reaksinya, seperti aromatic amina sangat berbahaya karena beracun dan karsinogen.

Penghilangan zat warna menunjukkan problem besar dalam pengolahan air limbah (Zollinger, 1987). Zat warna pada umumnya cukup stabil dan tahan terhadap panas sehingga sulit untuk dihilangkan dengan metode biodegradasi (Robinson dkk, 2001). Beberapa teknologi yang digunakan untuk menghilangkan warna adalah adsorpsi dengan menggunakan berbagai jenis adsorben alam maupun sintesis, filtrasi dengan membrane, koagulasi dan flokulasi dengan bahan kimia. Keunggulan elektrokoagulasi dibandingkan koagulasi dengan bahan kimia terletak pada tidak banyak sludge yang dihasilkan. Beberapa penelitian yang dilakukan untuk mengolah limbah berwarna dengan elektrokoagulasi sudah dilakukan, tetapi belum ada penelitian yang mempelajari kinetika degradasi COD yang dilakukan dengan elektrokoagulasi (Aoudj dkk, 2010; Can dkk, 2006; Yuksel dkk, 2012). Elektrokoagulasi menggunakan sumber arus listrik langsung antara elektroda logam yang dicelupkan ke air limbah. Arus listrik ini akan mengakibatkan plat logam larut ke air limbah. Bahan elektroda yang umum digunakan pada elektrokoagulasi adalah alumunium dan besi. Jika Alumunium digunakan, oksidasi alumunium menghasilkan Al³⁺ yang terhidrolisa membentuk hidroksida dan ini tergantung pada pH. (Yuksel dkk, 2012). Reaksi yang terjadi (dengan logam Al/Al sebagai anoda dan katoda) adalah sebagai berikut :

Anoda - Al :



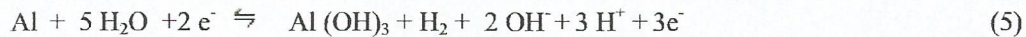
Karena Al^{3+} punya kelarutan yang rendah pada pH netral, maka $Al(OH)_3$ akan mengendap secara homogen melalui proses sebagai berikut (Mochelhoff dkk,2013):



Katoda- Al :



Sehingga reaksi keseluruhan menjadi :

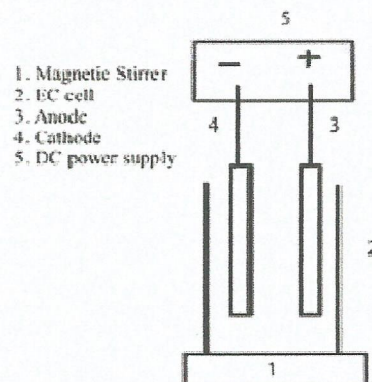


Ion-ion Al^{3+} dan OH^- yang dihasilkan dari reaksi elektroda (reaksi 1 dan 4), bereaksi untuk membentuk berbagai species polimer hydroxo dan monomer hydroxo, yang akhirnya diubah menjadi $Al(OH)_3$ sesuai dengan kinetika pengendapan yang kompleks. Dari reaksi tersebut, akan dihasilkan gas, buih, dan flok $Al(OH)_3$ pada anoda. Penelitian terdahulu yang pernah dilakukan menghasilkan efisiensi penurunan warna 94,5% untuk Direct Red 12 B[®] dan 98,3% untuk Direct Black Ex[®], penurunan COD 91,25% untuk Direct Red 12 B[®] dan 84,92% untuk Direct Black Ex[®] pada kondisi jarak antar elektroda 2 cm dan pH awal 5 (Lidiawati dkk, 2014). Penelitian ini bertujuan untuk 1) mempelajari kinetika degradasi COD pada berbagai pH awal dan jarak elektroda pada proses elektrokoagulasi untuk pengolahan limbah berwarna dengan elektroda Al pada sistim batch. 2) mempelajari penurunan kadar Total Suspended Solid dan mempelajari jumlah sludge yang dihasilkan per satuan massa Alumunium. Beberapa parameter seperti pH awal dan jarak elektroda digunakan pada penlitian ini.

2. Metodologi

2.1 Percobaan elektrokoagulasi sistem batch

Limbah sintesis yang digunakan adalah limbah yang dibuat dari zat warna Direct Red 12 B[®] dan Direct Black Ex[®]. Percobaan dilakukan dengan menggunakan reaktor yang terbuat dari *flexi glass* (Gambar 1) dengan dimensi reaktor 120 x 120 x100 mm³. Elektroda (anoda dan katoda) yang digunakan adalah Al/Al (tipe Al 1100) dengan ukuran 8 cm x 8 cm dan tebal 2 mm.



Gambar 1. Skema gambar reaktor yang digunakan

Percobaan elektrokoagulasi dilakukan dengan sistem *batch*, Elektroda dihubungkan dengan DC Power Supply dengan *voltage* alat dijaga pada 10 volt. pH percobaan diamati dengan pH probe. Conductivity-meter digunakan untuk mengukur konduktivitas limbah. Reaktor yang berisi limbah 800 mL diaduk dengan *magnetic bar* yang berukuran 40 mm. Percobaan dilakukan pada suhu kamar. Jarak elektroda diatur pada 2,3 dan 4 cm dan pH awal diatur untuk pH 4,5,6 dan 7. Kadar COD dan TSS dianalisa tiap periode waktu.

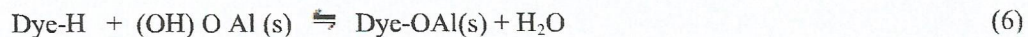
2.2 Analisa COD dan TSS

Chemical Oxygen Demand (COD) dianalisa dengan mencampurkan sampel dengan reagen pereaksi COD dan dipanaskan pada suhu 148°C selama 2 jam menggunakan reaktor COD. Setelah itu dianalisa dengan spectrophotometer pada panjang gelombang 620 nm. TSS (Total Suspended Solid) dianalisa dengan menggunakan metode *dry weight*.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Pengaruh jarak elektroda

Selama proses elektrokoagulasi, ada 3 proses yang terjadi : 1) reaksi elektrolitik pada permukaan elektroda; 2) pembentukan koagulan pada fasa *aqueous*; 3) adsorpsi polutan terlarut atau koloidal ke koagulan dan penurunannya menggunakan sedimentasi atau flotasi dari flok flok ketika gelembung H₂ dihasilkan oleh katoda. Reaksi (1) adalah reaksi oksidasi yang terjadi pada anoda, reaksi (4) merupakan reaksi reduksi yang dihasilkan dari reduksi air pada katoda. Ion ion yang dihasilkan oleh reaksi (1) dan (4) akan menetralkan muatan muatan polutan dan menginisiasi koagulasi. Al³⁺ juga bereaksi dengan ion ion hidrogen, yang membentuk spesies spesies monomer dan polimer dari Al-hidroksida. Dari hukum Ohm, $I = (V A) / d \cdot \rho$ dengan ρ adalah arus listrik, $V =$ volt, $d =$ jarak elektroda dan $\rho =$ tahanan jenis larutan, maka semakin kecil jarak elektroda , arus listrik akan semakin besar. Dengan semakin besar arus listrik, larutnya anoda akan naik, sehingga jumlah kompleks "*hydroxo cationic*" akan naik dan menyebabkan TSS dan zat warna yang ada akan membentuk gumpalan yang lebih besar dengan terbentuk flok yang lebih banyak dan mengakibatkan jumlah *sludge* akan lebih banyak, sehingga TSS yang dihilangkan juga lebih banyak. Zat warna tersebut akan membentuk ligands yang mengikat pada Aluminium hidroksida dengan reaksi sebagai berikut (Dalvand dkk, 2011) :



Dengan terikatnya zat warna pada proses elektrokogulasi, maka konsentrasi COD yang terdapat pada limbah juga akan menurun. Tabel 1 dan 2 menunjukkan persentase penurunan TSS dan COD pada berbagai jarak elektroda dengan pH awal 7.0 untuk Direct Red 12 B[®] dan Direct Black Ex[®]

Tabel .1. Persentase penurunan TSS, COD pada berbagai jarak elektroda dengan pH awal 7 untuk Direct Red 12 B

Jarak elektroda (cm)	Persentase penurunan TSS (%)	Sludge yang terbentuk (g)	Persentase penurunan COD (%)
2	20	0.2184	71.43
3	13.24	0.1892	61.54
4	15.29	0.1263	53.66

Tabel .2. Persentase penurunan TSS, COD pada berbagai jarak elektroda dengan pH awal 7 untuk Direct Black Ex[®]

Jarak elektroda (cm)	Persentase penurunan TSS (%)	Sludge yang terbentuk (g)	Persentase penurunan COD (%)
2	40	0.1456	74.75
3	40	0.1159	69.19
4	30	0.0832	62.36

3.2 Pengaruh pH awal

Dengan jarak elektroda yang dipilih adalah 2 cm, percobaan dilakukan untuk berbagai pH awal. Semakin rendah pH, ion Al³⁺ akan banyak terbentuk (Mechelhoff dkk, 2013). Data percobaan menunjukkan bahwa penghilangan TSS pada kondisi pH yang lebih asam untuk Direct Black Ex[®] lebih baik karena zat warna ini adalah zat warna anionic yang tergolong multi azo dye, lebih stabil, sehingga dengan menurunkan pH maka senyawa Dye-H lebih banyak dan akan membentuk ligands yang terikat pada Aluminium hidroksida . Tabel 3 menunjukkan persentase penghilangan TSS, COD pada jarak elektroda 2 cm dan berbagai pH awal.

Tabel 3. Persentase penurunan TSS, COD pada berbagai pH awal dan jarak elektroda 2 cm untuk Direct Red 12 B dan Direct Black Ex[®]

pH awal	Direct Red 12B		Direct Black Ex [®]	
	Persentase penurunan TSS (%)	Persentase penurunan COD (%)	Persentase penurunan TSS (%)	Persentase penurunan COD (%)
4	17.647	80.25	65	70.11
5	16.471	91.25	55	84.92
6	21.176	84	67.5	68.75
7	20	71.43	40	74.75

Efisiensi penghilangan TSS yang terbaik terjadi pada jarak elektroda 2 cm dan pH awal 6.0, dengan prosentase penghilangan untuk masing masing Direct Red 12 B[®] dan DirectBlack Ex[®] adalah 21.176 % dan 67.5 %.

3.3 Kinetika degradasi COD

Data percobaan menunjukkan bahwa reaksi degradasi COD mengikuti order satu, besarnya konstanta degradasi COD pada Direct Red 12 B[®] dan Direct Black Ex[®] dapat dilihat pada Tabel 4.

Tabel 4. Konstanta degradasi COD untuk Direct Red 12 B[®] dan 12 B[®] pada berbagai jarak antar elektroda pada pH awal =7

Jarak antar Elektroda	Direct Red 12 B [®]	DirectBlack Ex [®]
	k (1/menit)	k (1/menit)
2 cm	0,0202	0,0242
3 cm	0,0158	0,0216
4 cm	0,0134	0,0192

Dengan mengatur jarak elektroda untuk 2, 3 dan 4 cm, dan pH awal percobaan =7, dapat diperoleh harga k (konstanta degradasi COD) yang terbaik pada jarak elektroda 2 cm. Apabila pH awal percobaan divariasi, dengan jarak elektroda 2 cm, maka besarnya konstanta degradasi COD yang terbaik diperoleh pada pH awal 5.0, yaitu 0,0307 (1/menit) untuk DirectBlack Ex[®] dan 0,0369 (1/menit) untuk Direct Red 12 B[®]. Laju penurunan COD pada limbah berwarna sistem batch dengan zat warna Direct Red 12 B[®] dan DirectBlack Ex[®] untuk jarak elektroda 2 cm dan pH awal 5.0 adalah masing masing $r_{COD} = - 0.0369 C$ dan $r_{COD} = - 0,0307 C$, dengan C adalah konsentrasi COD.

Pada kondisi penghilangan COD yang terbaik (pH awal 5.0 dan jarak elektroda 2 cm), prosentase penghilangan COD adalah 91.25 % untuk Direct Red 12 B[®], dan 84.92 % untuk DirectBlack Ex[®].

Banyaknya Alumunium yang digunakan untuk penghilangan COD pada Direct Red 12 B[®] dan DirectBlack Ex[®] masing-masing sebesar 0.97 mg dan 0.6 mg per ppm COD. Untuk 800 mL limbah berwarna yang diolah dengan elektrokoagulasi, sludge yang dihasilkan pada kondisi persentase penghilangan COD yang terbaik, adalah 0.2184 gram untuk Direct Red 12 B[®] dan 0.1456 gram untuk DirectBlack Ex[®]. Jika tawas digunakan sebagai koagulan, maka banyaknya sludge yang dihasilkan adalah 0.2221 gram untuk Direct Red 12 B[®] dan 0.1508 gram untuk DirectBlack Ex[®]. Dengan demikian, banyaknya sludge yang dihasilkan jauh lebih sedikit jika menggunakan elektrokoagulasi jika dibandingkan dengan menggunakan tawas.

4. Kesimpulan

Elektrokoagulasi merupakan metode yang efektif untuk mengolah limbah berwarna. Persentase penghilangan TSS tertinggi terjadi pada jarak elektroda 2 cm dan pH awal 6.0, dengan persentase penghilangan untuk masing masing Direct Red 12 B[®] dan DirectBlack Ex[®] adalah 21.176 % dan 67.5 %). Persentase penghilangan COD yang terbaik terjadi pada kondisi pH awal 5.0 dan jarak elektroda 2 cm, adalah 91.25 % untuk Direct Red 12 B[®], dan 84.92 % untuk DirectBlack Ex. Laju degradasi COD pada jarak elektroda 2 cm dan pH awal 5.0 untuk masing masing Direct Red 12 B[®] dan DirectBlack Ex[®] adalah $r_{COD} = - 0.0369 C$ dan $r_{COD} = - 0,0307 C$, dengan C adalah konsentrasi COD.

Daftar Pustaka

- Aoudj,S., Khelifa,A., Drouiche,N., Hecini,M., Hamitouche,H., 2010. Electrocoagulation process applied to wastewater containing dyes from textile industry, Chemical Engineering and Processing : Process Intensification. 49, 1176-1182
- Can,OT; Kobya,M.; Demrbas,E, Bayramoglu,M. 2006. Treatment of the textile wastewater by combined electrocoagulation, Chemosphere, 62, 181-187.
- Dalvand A., Gholami,M., Joneidi,A. Mahmoodi,N.M. 2011. Dye Removal, Energy Consumption and Operating Cpst of Electrocoagulation of Textile Wastewater as a clean process. Clean-Soil,Air,Water.39(7) 665-672
- Liadiawati, T, Riadi,L., Sanjaya,L.D, Ferydhiwati,W. 2014. Pengolahan Limbah Tekstil menggunakan Elektrokoagulasi. Proceeding Seminar Nasional Kejuangan, 1-6.
- Mochelhoff M, Kelsall,G.H, Graham, NJD. 2013. Electrochemical behavior of alumunium in electrocoagulation processes. Chemical Engineering Science, 95. 301-312.
- Robinson,T., Marchant, R., Nigam, P.2001. Remediation of dyes in textile effluent : a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresour. Technol. 77. 247-255.
- Yuksel E, Gurbulak E, Eyvaz,M. 2012. Decolorization of a reactive dye solution and treatment of a textile wastewater by electrocoagulation and chemical coagulation : Techno-economic comparison. Environemntal Progress&Sustainable Energy.31(4), 524-535.
- Zollinger H (Ed, 1987. Color Chemistry. VCH, New York