

II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Limbah Cair Domestik

Berdasarkan Peraturan Pemerintah Republik Indonesia Nomor 82 Tahun 2001, limbah adalah sisa suatu usaha atau kegiatan yang mengandung bahan berbahaya atau beracun yang karena sifat atau konsentrasinya dan jumlahnya baik secara langsung atau tidak langsung akan dapat membahayakan lingkungan hidup, kesehatan, kelangsungan hidup manusia serta makhluk lain. Sedangkan menurut Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup Nomor 51 Tahun 1995 tentang baku mutu limbah cair bagi kegiatan industri yang dimaksud dengan limbah cair adalah limbah dalam wujud cair yang dihasilkan oleh kegiatan industri yang dibuang ke lingkungan dan diduga dapat menurunkan kualitas lingkungan.

Jadi secara sederhana limbah cair dapat didefinisikan sebagai limbah air hasil buangan yang berasal dari kegiatan rumah tangga, perumahan, rumah susun, apartemen, perkantoran, rumah sakit, mall, pasar swalayan, balai pertemuan, hotel, industri, baik berupa *grey water* (air bekas) maupun *black water* (air kotor/tinja). Bila ditinjau secara kimiawi, limbah ini terdiri dari bahan kimia senyawa organik dan senyawa anorganik. Dengan konsentrasi dan kuantitas tertentu, kehadiran limbah dapat berdampak negatif terhadap lingkungan terutama

bagi kesehatan manusia, sehingga perlu dilakukan penanganan terhadap limbah. Tingkat bahaya keracunan yang ditimbulkan oleh limbah cair tergantung pada jenis dan karakteristik limbah pencemarnya (Fardiaz, 1992). Limbah domestik yang digunakan dalam penelitian ini adalah limbah yang seragam yaitu limbah hasil *laundry*. Selain senyawa Akil benzena sulfonat (ABS) yang banyak ditemukan dalam limbah deterjen masih banyak senyawa – senyawa organik yang terdapat yang terdapat dalam limbah cair hotel dapat dilihat pada Tabel 1 (Turk *et al.*, 2004).

Tabel 1. Kandungan limbah *laundry*

Parameter	Kondisi limbah <i>laundry</i>	Konsentrasi batas pada emisi air
Temperatur (°C)	62	30
pH	9.6	6.5-9
<i>Suspended substances</i> (mg/L)	35	80
<i>Sediment substances</i> (mg/L)	2	0.5
Cl ₂ (mg/L)	0.1	0.2
Total nitrogen (mg/L)	2.75	10
Nitrogen ammonia (mg/L)	2.45	5
Total pospat (mg/L)	9.9	1
COD (mg O ₂ /L)	280	200
BOD ₅ (mg O ₂ /L)	195	30
<i>Anionic surfactant</i> (mg/L)	10.1	1

B. Karakteristik Limbah Cair Domestik

Secara umum sifat atau karakteristik dari limbah cair domestik terbagi atas tiga karakteristik yaitu karakteristik fisika, kimia dan biologi.

1. Karakter Fisik

Karakteristik fisika berhubungan dengan padatan, bau, rasa, dan warna. Padatan terdiri dari bahan padat organik maupun anorganik. Bahan ini pada akhirnya akan

mengendap di dalam limbah cair. Air yang memiliki padatan merupakan parameter air yang tidak baik. Kualitas air bersih yang baik adalah tidak berbau. Bau dapat ditimbulkan dari pembusukan senyawa-senyawa organik yang terkandung dalam limbah. Kualitas air bersih yang baik adalah tidak berasa. Rasa dapat ditimbulkan karena adanya zat organik atau bakteri di dalam air.

Air yang bersih umumnya tidak berwarna. Warna pada air limbah dihasilkan oleh polutan yang terkandung dalam limbah, sehingga intensitas warna dapat menjadi petunjuk tingkat pencemaran suatu limbah cair. Secara estetika warna memiliki korelasi dengan konsentrasi polutan dalam limbah dan berdampak pada kebutuhan oksigen dalam limbah, baik untuk proses biologis maupun proses kimiawi.

2. Karakteristik kimiawi

Bahan kimia yang terdapat dalam air akan menentukan sifat air baik dalam tingkat keracunan maupun bahaya yang ditimbulkan. Semakin besar konsentrasi bahan pencemar dalam air maka semakin terbatas penggunaan air tersebut.. Beberapa karakteristik kimia suatu limbah cair pabrik kelapa sawit adalah sebagai berikut:

a. Keasaman Air (pH)

Keasaman air diukur dengan pH meter. Keasaman ditetapkan berdasarkan tinggi rendahnya konsentrasi ion hidrogen dalam air. Air buangan yang mempunyai pH tinggi atau rendah dapat membunuh mikroorganisme air yang diperlukan. Air yang mempunyai pH rendah membuat air bersifat korosif terhadap bahan konstruksi seperti besi. Ditetapkannya parameter pH 6-9 bertujuan agar mikroorganisme dan biota yang terdapat pada badan yang menerima tidak

terganggu, serta diharapkan dengan pH yang alkalis dapat menaikkan pH badan penerima seperti sungai yang umumnya digunakan sebagai tempat pembuangan.

b. Alkalinitas

Tinggi rendahnya alkalinitas air ditentukan oleh senyawa karbonat, bikarbonat, garam hidroksida, kalium, magnesium dan natrium dalam air. Semakin tinggi kesadahan suatu air maka air tersebut semakin sulit membuih. Penggunaan air ketel selalu diupayakan agar air yang dimaksud mempunyai kesadahan rendah. Jika air mengandung zat tersebut dalam konsentrasi tinggi, hal ini dapat menimbulkan terjadinya kerak pada dinding dalam ketel maupun pada pipa pendingin. Pengukuran alkalinitas air adalah pengukuran kandungan ion CaCO_3 , ion Ca, ion Mg, bikarbonat, karbonat dan lain-lain.

c. *Biochemical Oxygen Demand (BOD)*

Zat organik yang terdapat dalam air buangan terdiri dari unsur karbon, hidrogen dan oksigen dengan unsur tambahan seperti nitrogen, belerang dan lain – lain yang cenderung menyerap oksigen. Oksigen tersebut dipergunakan untuk menguraikan senyawa organik. (Tobing, 1997)

d. *Chemical Oxygen Demand (COD)*

Jumlah bahan organik di dalam limbah dapat diketahui lebih cepat dari uji COD, yaitu berdasarkan reaksi kimia dari suatu bahan oksidan. Uji ini disebut dengan uji COD, yaitu suatu uji yang menentukan jumlah oksigen yang dibutuhkan oleh bahan oksidan, misalnya kalium dikromat, untuk mengoksidasi bahan-bahan organik yang terdapat didalam air (Poeloengan dan Tobing, 2000).

3. Karakteristik biologi

Bahan-bahan organik dalam air terdiri dari berbagai macam senyawaan. Protein adalah salah satu senyawa kimia organik yang membentuk rantai kompleks, mudah terurai menjadi senyawa-senyawa lain seperti asam amino. Sebagai bahan organik mengandung karbon, hidrogen, oksigen, nitrogen, sulfur, dan fosfor. Penyebab bau busuk pada suatu limbah adalah karena dekomposisi dari zat-zat tersebut dalam jumlah besar. Karbohidrat dengan rumus kimia $(CH_2O)_n$ yang mempunyai komposisi karbon, hidrogen dan oksigen merupakan suatu polimer yang tersusun dari senyawa monomer-monomer. Bahan-bahan seperti gula, pati, selulosa, serat kayu, adalah merupakan karbohidrat yang dapat terurai melalui bantuan enzim maupun mikroba. Pati sukar larut dalam air, akan tetapi dapat diubah menjadi gula oleh aktifitas mikrobiologi. Bahan ini dalam limbah akan diubah oleh mikroorganisme menjadi senyawa kimia yang sederhana seperti karbondioksida, air dan amoniak.

C. Parameter Limbah Cair

Perubahan sifat-sifat pada limbah (sifat biologi, fisika dan kimia) sangat berpengaruh terhadap kualitas dari suatu limbah. Dalam prakteknya, kualitas limbah cair diukur berdasarkan parameter-parameter yang telah ditentukan di berbagai negara termasuk negara Indonesia. Parameter – parameter yang dipelajari pada penelitian ini adalah konsentrasi partikulat, COD dan BOD yang mengacu pada standar baku mutu limbah cair dalam Surat Keputusan Gubernur Provinsi Lampung Nomor G/624/B.VII/Hk.1999 mengenai baku mutu limbah cair industri termasuk hotel yang tertera pada Tabel 2.

Tabel 2. Standar Baku Mutu Limbah Cair Industri Hotel di Provinsi Lampung Berdasarkan Surat Keputusan Gubernur Provinsi Lampung Nomor G/624/B.VII/Hk.1999

No	Paramete Uji	Nilai baku mutu limbah
1	Kekeruhan (NTU)	100
2	COD (mg/L)	135
3	BOD (mg/L)	75
4	pH	6,0-9,0

Keterangan:

Mg = miligram

ml = milliliter

L = Liter

NTU = Nepnelometrik Turbidity Unit

1. *Biological Oxygen Demand (BOD)*

BOD (*Biological Oxygen Demand*) adalah jumlah oksigen terlarut yang dibutuhkan oleh bakteri pengurai untuk menguraikan bahan pencemar organik dalam air (Arisandik, 2004). BOD merupakan salah satu indikator pencemaran senyawa organik pada suatu perairan. Perairan dengan nilai BOD tinggi mengindikasikan bahwa air tersebut tercemar oleh bahan organik. Bahan organik akan distabilkan secara biologi dengan melibatkan mikroba melalui sistem oksidasi aerobik dan anaerobik. Oksigen dapat menyebabkan kematian organisme akuatik. Menurut Salimin dkk (2008), penghilangan BOD awal diselesaikan melalui satu atau lebih mekanisme berikut tergantung pada karakteristik fisika dan kimia dari zat organik:

1. Penghilangan bahan tersuspensi termasuk logam berat dan unsur radioaktif melalui penangkapan dengan penjerapan pada flok biologi. Penghilangan ini berlangsung cepat dan tergantung pada tingkat pencampuran antara air limbah dan lumpur.

2. Penghilangan bahan koloid melalui penjerapan fisika kimia pada flok.
3. Penjerapan biologi zat organik terlarut oleh mikroorganisme, mungkin melalui pembentukan enzim oleh mikroorganisme, penarikan zat organik pada permukaan dinding bakteri atau sampai ke dalam sel.

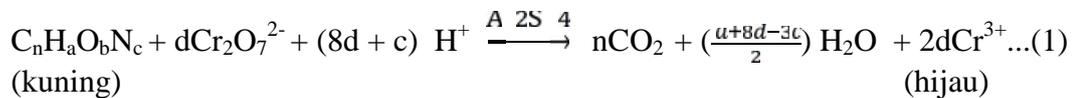
Prinsip pengukuran BOD pada dasarnya cukup sederhana, yaitu mengukur kandungan oksigen terlarut awal (DO_i) dari sampel segera setelah pengambilan contoh, kemudian mengukur kandungan oksigen terlarut pada sampel yang telah diinkubasi selama 5 hari pada kondisi gelap dan suhu tetap (20°C) yang sering disebut dengan DO_5 . Selisih DO_i dan DO_5 ($DO_i - DO_5$) merupakan nilai BOD yang dinyatakan dalam miligram oksigen per liter (mg/L). Pengukuran oksigen dapat dilakukan secara analitik dengan cara titrasi (metode Winkler, iodometri), atau dengan menggunakan alat yang disebut DO meter yang dilengkapi oleh *probe* khusus. Dilakukan dalam kondisi gelap, agar tidak terjadi proses fotosintesis yang menghasilkan oksigen, dan dalam suhu yang tetap selama lima hari, diharapkan hanya terjadi proses dekomposisi oleh mikroorganisme, sehingga yang terjadi hanyalah penggunaan oksigen, dan oksigen tersisa ditera sebagai DO_5 , penting diperhatikan dalam proses ini adalah mengupayakan agar masih ada oksigen yang tersisa pada pengamatan hari kelima sehingga DO_5 tidak nol.

Pada prakteknya, pengukuran BOD memerlukan kecermatan tertentu mengingat kondisi sampel atau perairan yang sangat bervariasi, sehingga kemungkinan diperlukan penetralan pH, pengenceran, aerasi, atau penambahan populasi bakteri. Karena melibatkan mikroorganisme (bakteri) sebagai pengurai bahan organik, maka analisis BOD memang memerlukan waktu yang cukup lama.

2. *Chemical Oxygen Demand (COD)*

COD (*Chemical Oxygen Demand*) merupakan gambaran sebagian jumlah total oksigen yang dibutuhkan untuk mengoksidasi bahan organik secara kimiawi, baik yang dapat didegradasi secara biologi maupun yang sukar didegradasi menjadi CO₂ dan H₂O. Berdasarkan kemampuan oksidasi, penentuan nilai COD dianggap paling baik dalam menggambarkan keberadaan bahan organik baik yang dapat dikomposisi secara biologis maupun yang tidak (Arya dkk., 1995). COD adalah jumlah oksigen yang dibutuhkan untuk mengoksidasi zat-zat organik yang ada dalam 1 liter sampel air, dimana pengoksidasi K, Cr, dan O digunakan sebagai sumber oksigen (Rahmawati dan Azizah, 2005).

Pada prinsipnya pengukuran COD adalah penambahan sejumlah tertentu kalium bikromat (K₂Cr₂O₇) sebagai oksidator pada sampel (dengan volume diketahui) yang telah ditambahkan asam pekat dan katalis perak sulfat (Ag₂SO₄), kemudian dipanaskan selama beberapa waktu. Selanjutnya, kelebihan kalium bikromat diatasi dengan cara titrasi. Dengan demikian kalium bikromat yang terpakai untuk oksidasi bahan organik dalam sampel dapat dihitung dan nilai COD dapat ditentukan, seperti ditunjukkan pada persamaan reaksi berikut ini.



$$\text{Dimana : } d = 2n/3 + a/6 - b/3 - c/2$$

Reaksi oksidasi dinyatakan berakhir, ditandai dengan adanya perubahan warna campuran dari kuning menjadi hijau, yang menunjukkan reduksi Cr₂O₇²⁻ menjadi 2Cr³⁺ (Clair and Sawyer, 2003).

3. Spektrofotometer UV-Vis

Spektrofotometer menghasilkan sinar dari spektrum dengan panjang gelombang tertentu dan fotometer adalah alat pengukur intensitas cahaya yang ditransmisikan atau diabsorpsi. Jadi spektrofotometer digunakan untuk mengukur energi secara relatif jika energi tersebut ditransmisikan, direfleksikan atau diemisikan sebagai fungsi dari panjang gelombang. Suatu spektrofotometer tersusun dari sumber spektrum tampak yang kontinyu, monokromator, sel pengabsorpsi untuk larutan sampel atau blanko dan suatu alat untuk mengukur perbedaan sampel atau blanko dan suatu alat untuk mengukur perbedaan absorbansi antara sampel dan blanko ataupun pembanding (Khopkar, 1990).

Prinsip dari Spektrofotometer adalah interaksi elektromagnetik yang dipancarkan oleh sumber energi dengan materi, dimana hasil interaksi radiasi UV-Vis terhadap materi mengakibatkan materi tersebut mengalami transisi elektronik (Fessenden dan Fessenden, 1999).

Spektrum UV-Vis mempunyai bentuk yang lebar dan hanya sedikit informasi tentang struktur yang bias didapatkan dari spektrum ini. Tetapi spektrum ini sangat berguna untuk pengukuran secara kuantitatif. Konsentrasi dari analit di dalam larutan bisa ditentukan dengan mengukur absorban pada panjang gelombang tertentu dengan menggunakan hukum Lambert-Beer (Rohman, 2007). Menurut Day and Underwood (2002), Hukum Lambert-Beer menyatakan bahwa intensitas yang diteruskan oleh larutan zat penyerap berbanding lurus dengan tebal dan konsentrasi larutan dan berbanding terbalik dengan transmittan, dimana secara matematis persamaanya dapat ditulis sebagai berikut:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c$$

Dimana :

A = Absorbansi larutan

ε = koefisien ekstingsi molar (serapan molar)

b = tebal medium

c = konsentrasi larutan

Panjang gelombang yang digunakan untuk analisis kuantitatif adalah panjang gelombang yang mempunyai absorbansi maksimal, dilakukan dengan membuat kurva hubungan antara absorbansi dengan panjang gelombang dari suatu larutan baku pada konsentrasi tertentu. Dari rentang panjang gelombang dalam daerah UV-Vis, absorbansi pada panjang gelombang 254 nm merupakan data yang sangat luas dimanfaatkan untuk membandingkan karakteristik senyawa humat dari berbagai sumber (Hejlar *et al.*, 1994; Korsin *et al.*, 1997; Muller and Frimmel, 2002). Dalam aplikasinya, absorbansi pada panjang gelombang tertentu dinyatakan sebagai absorptivitas atau absorbansi ultraviolet spesifik (SUVA), yang merupakan nisbah absorbansi pada panjang gelombang tertentu dengan konsentrasi bahan organik terlarut yang terkandung dalam sampel (*dissolved organic carbon*, DOC). Informasi lain tentang karakteristik struktur senyawa humat dapat diperoleh dengan memanfaatkan nisbah absorbansi pada dua panjang gelombang yang berbeda. Dari berbagai nisbah yang dapat diturunkan, nisbah pada panjang gelombang 254 nm dengan absorbansi pada panjang gelombang 365 nm (E_2/E_3) dan nisbah absorbansi pada panjang gelombang 436 nm dengan absorbansi pada 665 nm (E_4/E_6) merupakan nisbah absorbansi yang paling penting karena nilai keduanya diketahui berbanding terbalik dengan bobot molekul yang dimiliki oleh komponen dalam sampel senyawa humat yang diperoleh dari berbagai sumber atau membandingkan bobot molekul berbagai fraksi yang

diturunkan dari suatu sampel senyawa humat (Peuravuori and Pihlaj, 1997; Thomsen, *et al.*, 2002). Jadi dengan pengukuran spektrofotometer UV-Vis dapat digunakan untuk mengukur konsentrasi partikulat yang ada pada limbah cair hotel.

D. Pengolahan Limbah Cair

Berbagai proses pengolahan limbah telah banyak dikembangkan untuk memisahkan suatu kontaminan dari air limbah sampai batas yang dikehendaki. Karena limbah yang akan dibuang ke suatu lingkungan hendaknya harus memenuhi standar baku mutu air limbah.

Menyadari banyaknya dampak negatif yang dapat ditimbulkan oleh limbah cair, berbagai metode pengolahan limbah cair telah dikembangkan dan secara garis besar dapat dikelompokkan menjadi metode biologis, metode fisika dan metode kimia.

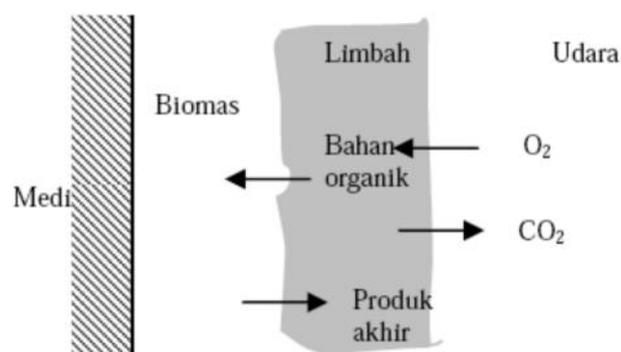
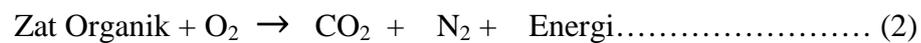
1. Pengolahan Secara Biologi

Pengolahan air limbah secara biologi adalah suatu sistem pengolahan yang diarahkan untuk menurunkan kandungan organik yang terkandung dalam air limbah dengan memanfaatkan aktivitas mikroorganisme untuk menguraikan substrat tersebut. Mikroorganisme yang berperan adalah bakteri. Bakteri adalah jasad renik satu sel yang menggunakan makanan terlarut dan dapat bereproduksi tanpa sinar matahari. Bakteri sebagai pencerna yang memegang peranan penting dalam pembusukan unsur organik di alam dan menstabilkan buangan organik

dalam pengolahan. Pengolahan limbah cair secara biologi ini dapat dibedakan menjadi 2 yaitu aerob dan anaerob.

a. Aerob

Pada proses aerob, di dalam wadah telah tumbuh *algae* dan mikroba *heterotrop* yang membentuk flok. Hal ini merupakan proses penyediaan oksigen yang dibutuhkan oleh mikroba dalam kolam. Metode pengadaan oksigen dapat dilakukan secara alami dan atau menggunakan aerator. Dalam proses aerasi untuk menambahkan oksigen ke dalam air limbah ada beberapa alat bantu yang digunakan seperti kompresor, *nozzle*, *fan* dan menara (Lubis dkk., 2004). Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut :

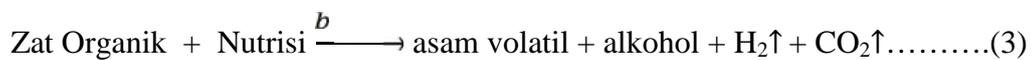


Gambar 1. Mekanisme penguraian substrat (Tjokrokusumo, 1999).

b. Anaerob

Proses anaerob merupakan proses pengolahan limbah secara biologi tanpa membutuhkan oksigen. Dalam proses ini, bakteri anaerobik yang aktif akan membentuk asam organik dan CO₂ selanjutnya, bakteri *methane* (*methanogenic*

bacterial) akan mengubah asam organik menjadi *methane* dan CO₂. Proses fermentasi metana pada limbah cair dapat menghasilkan komponen organik yang sangat beragam yang dapat dioksidasi oleh bakteri, karena bakteri metana yang aktif juga sangat beragam dan saling berinteraksi. Asam volatil akan dipecah menjadi asam lainnya dengan berat molekul yang lebih kecil dan asam tersebut bertindak sebagai prekursor pembentukan metana. Tahapan reaksi yang penting dalam fermentasi adalah reaksi asam asetat yang juga dapat digunakan oleh bakteri metana. Reaksi selengkapnya adalah sebagai berikut ini :



2. Pengolahan Secara Fisika

Pengolahan ini dilakukan pada limbah cair dengan kandungan bahan limbah yang dapat dipisahkan secara mekanis langsung tanpa penambahan bahan kimia atau melalui penghancuran secara biologis. Pengolahan limbah cair secara fisika dapat dilakukan dengan cara filtrasi dan sedimentasi (Manurung dkk., 2004).

Sedimentasi merupakan proses pemisahan padat-cair dengan cara mengendapkan partikel tersuspensi dengan adanya gaya gravitasi. Menurut Kagaya *et al.*, (1999), pengolahan limbah secara sedimentasi merupakan proses pengendapan senyawa organik dalam limbah tanpa adanya perlakuan bantuan. Namun pengolahan sedimentasi tidak efisien untuk digunakan, sebab prosesnya berlangsung lambat, apalagi jika limbah berada dalam jumlah yang cukup besar meskipun biayanya relatif murah.

Filtrasi merupakan proses pemisahan padat-cair melalui suatu alat penyaring (filter). Filtrasi adalah salah satu bentuk untuk menghasilkan padatan limbah dengan efisiensi tinggi. Jika dibandingkan dengan pengolahan sedimentasi, filtrasi memerlukan biaya yang relatif mahal, selain itu juga efektivitas dari membran cepat menurun karena pori-porinya kemungkinan akan tertutup oleh partikulat-partikulat organik.

3. Pengolahan Secara Kimia

Prinsip yang digunakan untuk mengolah limbah cair secara kimia adalah menambahkan bahan kimia (koagulan) yang dapat mengikat bahan pencemar yang dikandung air limbah, kemudian memisahkannya (mengendapkan atau mengapungkan). Kekeruhan dalam air limbah dapat dihilangkan melalui penambahan atau pembubuhan sejenis bahan kimia yang disebut flokulan. Pada umumnya bahan seperti aluminium sulfat (tawas), fero sulfat, poli amonium klorida atau poli elektrolit organik dapat digunakan sebagai flokulan. Untuk menentukan dosis yang optimal, flokulan yang sesuai dan pH yang akan digunakan dalam proses pengolahan air limbah, secara sederhana dapat dilakukan dalam laboratorium dengan menggunakan test yang merupakan model sederhana dari proses koagulasi. Dalam pengolahan limbah cara ini, hal yang penting harus diketahui adalah jenis dan jumlah polutan yang dihasilkan dari proses produksi. Umumnya zat pencemar industri kain terdiri dari tiga jenis yaitu padatan terlarut, padatan koloidal, dan padatan tersuspensi. Pengolahan limbah secara kimia merupakan metode yang paling banyak dimanfaatkan terutama karena prosesnya yang cepat dan efektifitasnya dapat dipertahankan. Dua metode utama yang

sering diterapkan dalam pengolahan limbah secara kimia adalah metode adsorpsi (Heijman *et al.*, 1999) dan juga metode koagulasi (Chow *et al.*, 1999).

Adsorpsi dilakukan dengan penambahan adsorben, karbon aktif atau sejenisnya.

Menurut Liya (2010), metode adsorpsi ini sangat bagus dikembangkan karena ketersediaan adsorben yang sangat banyak terdapat di alam. Selain itu kelebihan dari metode adsorpsi ini adalah peralatan yang digunakan sederhana, dan tidak memerlukan biaya yang mahal. Sedangkan metode koagulasi merupakan metode penambahan koagulan atau zat kimia secara langsung ke dalam limbah cair sehingga akan mengikat zat – zat organik yang ada di dalam limbah tersebut (Van Loon dan Duffy, 2000). Akan tetapi metode ini memiliki kelemahan yaitu menghasilkan limbah sekunder yang berasal dari zat kimia yang ditambahkan. Sehingga untuk menanggulangi masalah ini timbulah metode baru yang bernama elektrokoagulasi.

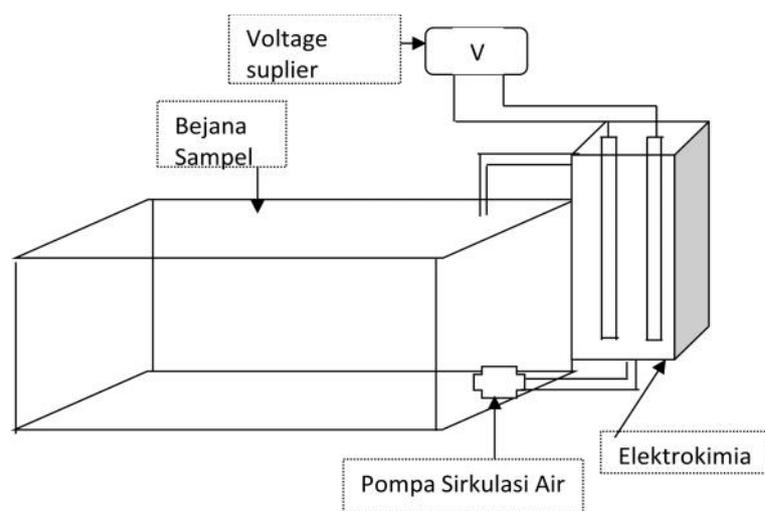
E. Elektrokoagulasi

Koagulasi adalah proses destabilisasi partikel koloid dan suspensi padatan yang didalam limbah berupa bakteri dan virus yang dihasilkan melalui kompresi lapisan ganda yang bermuatan listrik dan mengelilingi permukaan partikel.

Koagulasi sangat efektif untuk mengubah warna, mikro molekul organik dan partikel di air (Kunty, 2007), sedangkan elektro merupakan kata dari elektrokimia, sehingga elektrokoagulasi merupakan suatu proses koagulasi kontinyu dengan menggunakan arus listrik searah melalui peristiwa elektrokimia, yaitu gejala dekomposisi elektrolit, dimana salah satu elektrodanya adalah aluminium ataupun besi. Dalam proses ini akan terjadi proses reaksi reduksi dimana logam-logam

akan direduksi dan diendapkan di kutub negatif, sedangkan elektroda positif (Al) akan teroksidasi menjadi $[Al(OH)_3]$ yang berfungsi sebagai koagulan. Elektroda dalam proses elektrokoagulasi merupakan salah satu alat untuk menghantarkan atau menyampaikan arus listrik ke dalam larutan agar larutan tersebut terjadi suatu reaksi (perubahan kimia). Elektroda tempat terjadi reaksi reduksi disebut katoda, sedangkan tempat terjadinya reaksi oksidasi disebut anoda.

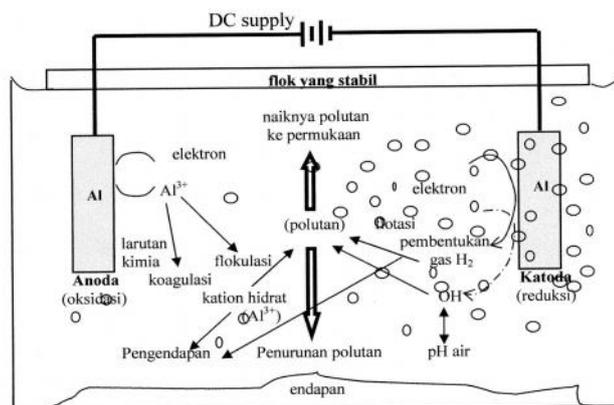
Prinsip dasar dari metode elektrokoagulasi adalah berdasarkan atas proses elektrolisis dengan menggunakan elektroda sebagai pembentuk koagulan, dimana merupakan reaksi yang kompleks dengan melibatkan berbagai mekanisme untuk menghilangkan polutan dalam air (Song *et al.*, 2000). Dalam proses elektrolisis, logam pada anoda akan mengalami reaksi oksidasi menghasilkan partikel bermuatan positif (kation), kemudian partikel tersebut akan mengalami interaksi dengan partikel yang tidak bermuatan dan membentuk endapan. Adapun contoh peralatan elektrokoagulasi yang digunakan terlihat seperti Gambar 2 .



Gambar 2. Perangkat elektrokoagulasi.

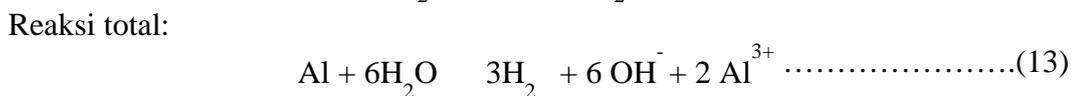
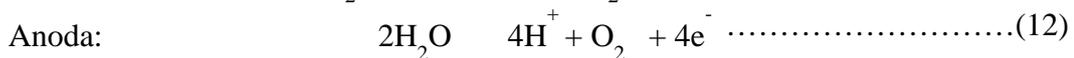
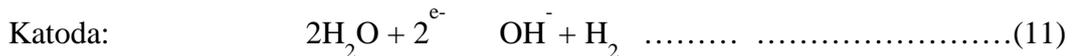
Gambar 2 memperlihatkan adanya peralatan elektrokoagulator yang terhubung dengan *power supply*. Limbah cair yang ada di dalam tabung elektrokoagulator ini akan dielektrolisis dan suspensi akan terpisah keatas sehingga air olaha limbah akan dialirkan menuju bejana sampel.

Menurut penelitian yang dilakukan Holt *et al* (2002), mekanisme yang terjadi dalam proses elektrokoagulasi disajikan dalam Gambar 3 yang menunjukkan berbagai macam reaksi yang terjadi di dalam reaktor elektrokoagulasi yang melibatkan proses elektrolisis, koagulasi, dan hidrodinamis. Pada proses elektrolisis, terjadi reaksi oksidasi pada anoda menghasilkan Al^{3+} dan gas oksigen, sedangkan pada katoda terjadi reaksi reduksi menghasilkan gas hidrogen.



Gambar 3. Reaksi yang terjadi dalam reaktor elektrokoagulasi (Holt *et al.*, 2002)

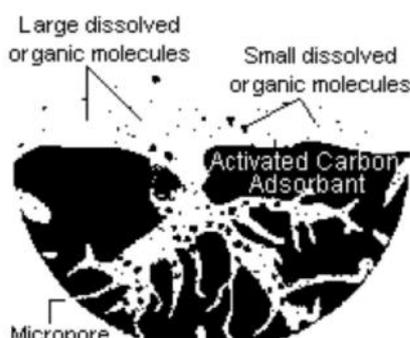
Menurut Iswanto (2001) reaksi yang terjadi pada elektroda tersebut sebagai berikut:



F. Metode Adsorpsi

Salah satu metode yang digunakan untuk menghilangkan zat pencemar dari air limbah adalah adsorpsi (Rios *et al.* 1999 dan Saiful *et al.* 2005).

Adsorpsi adalah mengumpulnya suatu bahan pada permukaan adsorben padat, sedangkan absorpsi adalah masuknya bahan yang mengumpul dalam suatu zat padat. Baik adsorpsi maupun absorpsi terjadi pada karbon aktif maupun padatan lainnya, namun unit operasinya dikenal sebagai adsorpsi. Adsorpsi adalah proses dimana substansi molekul meninggalkan larutan dan bergabung pada permukaan zat padat oleh ikatan fisika dan kimia. Substansi molekul atau bahan yang diserap disebut adsorbat, dan zat padat penyerapnya disebut adsorben. Proses adsorpsi biasanya dengan menggunakan karbon aktif yang digunakan untuk menyisihkan senyawa-senyawa aromatik dan senyawa organik terlarut dapat dilihat seperti Gambar 4.



Gambar 4. Proses adsorpsi karbon aktif (Tjokrokusumo, 1991).

1. Jenis Adsorpsi

Proses adsorpsi dapat digambarkan sebagai proses dimana molekul meninggalkan larutan dan menempel pada permukaan zat akibat ikatan kimia dan fisika.

Adsorpsi dibagi menjadi dua yaitu adsorpsi fisik dan adsorpsi kimia (Reynold, 1982).

Adsorpsi fisik terjadi terutama karena adanya gaya Van der Waals. Apabila gaya tarik antar molekul zat terlarut dengan adsorben lebih besar dari pada gaya tarik antara molekul dengan pelarutnya maka zat terlarut tersebut akan diadsorpsi.

Ikatan tersebut sangat lemah, sehingga mudah untuk diputuskan apabila konsentrasi zat terlarut yang teradsorpsi diubah. Jadi proses ini berlangsung bolak-balik sedangkan dalam proses adsorpsi kimia ikatan antara zat terlarut yang teradsorpsi dan adsorben sangat kuat, sehingga sulit untuk dilepaskan dan proses hampir tidak mungkin untuk bolak-balik.

Pada adsorpsi kimia merupakan adsorpsi yang terjadi karena terbentuknya ikatan kovalen dan ion antara molekul – molekul adsorbat dengan adsorben (Suryawan, 2004). Adsorpsi ini bersifat *irreversibel* dan diperlukan energi yang besar untuk melepas adsorbat kembali dalam proses adsorpsi. Pada adsorpsi kimia, umumnya kapasitas adsorpsi akan bertambah dengan bertambahnya suhu. Kenaikan suhu yang cukup tinggi memungkinkan terjadinya perubahan adsorpsi fisika menjadi adsorpsi kimia (Bernasconi *et al.*, 1995).

2. Faktor – Faktor yang Mempengaruhi Adsorpsi

Jumlah adsorbat yang teradsorpsi pada permukaan adsorben dipengaruhi oleh faktor – faktor berikut ini (Suryawan, 2004; Arfan, 2006):

1. Jenis adsorbat

Jenis – jenis adsorbat yang dapat mempengaruhi adsorpsi adalah ukuran molekul adsorbat, dan kepolaran zat. Ukuran molekul adsorbat merupakan parameter yang penting agar proses adsorpsi dapat terjadi, karena dengan ukuran molekul yang kecil dapat diadsorpsi dengan baik oleh adsorben yang memiliki ukuran yang sama atau ukuran yang lebih kecil. Daya adsorpsi akan menjadi lebih kuat apabila terjadi pada molekul yang lebih polar dibandingkan dengan molekul yang kurang polar pada kondisi diameter yang sama. Maka dalam kondisi ini, molekul-molekul yang lebih polar akan teradsorpsi terlebih dahulu.

2. Karakteristik adsorben

Karakteristik adsorben meliputi kemurnian adsorben, luas permukaan dan volume pori adsorben. Adsorben yang lebih murni akan memiliki kemampuan adsorpsi yang lebih tinggi. Jumlah molekul adsorbat akan meningkat dengan bertambahnya luas permukaan dan volume pori adsorben.

3. Tekanan adsorbat

Pada adsorpsi fisika, kenaikan tekanan adsorbat dapat menaikkan jumlah adsorbat yang diadsorpsi. Sebaliknya pada adsorpsi kimia kenaikan tekanan adsorbat justru akan mengurangi jumlah yang teradsorpsi.

4. Temperatur absolut

Temperatur absolut adalah temperature adsorbat. Pada saat molekul gas atau adsorbat melekat pada permukaan adsorben, akan terjadi pembebasan sejumlah

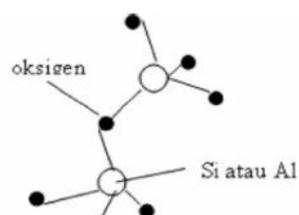
energi. Selanjutnya peristiwa adsorpsi ini dinamakan sebagai peristiwa eksotermis. Pada adsorpsi fisika berkurangnya temperatur akan menambah jumlah adsorbat yang teradsorpsi dan dengan demikian pula untuk sebaliknya.

3. Jenis-Jenis Adsorben

Berbagai jenis adsorben telah banyak dikembangkan di Indonesia. Jenis adsorben yang paling sering digunakan dalam metode adsorpsi adalah zeolit, karbon aktif, silika dan adsorben baru yaitu karbosil yang merupakan gabungan antara karbon dan silika.

a. Zeolit

Zeolit merupakan mineral alami aluminosilikat yang terhidrasi. Zeolit termasuk logam yang dikenal sebagai mineral “tektosilikat”. Zeolit alam biasanya terbentuk dari perubahan bantuan yang kaya akan kaca di danau atau air laut (Erdem *et al.*, 2004). Ikatan yang terjadi antara aluminium dan silikat ini dapat dilihat pada Gambar 5



Gambar 5. Unit penyusun zeolit (Erdem *et al.*, 2004).

Mineral zeolit dikenal sebagai bahan alam dan umumnya dalam bentuk batuan *clinoptilolite*, *mordenite*, *barrerite*, *chabazite*, *stilbite*, *analcime* dan *laumonlite*, sedangkan *offerite*, *paulingite*, dan *mazzite* hanya sedikit dan jarang dijumpai.

Zeolit mempunyai struktur berongga yang biasanya diisi oleh air dan kation yang

bisa dipertukarkan dan memiliki pori tertentu. Dalam keadaan normal ruang hampa dalam Kristal zeolit terisi oleh molekul air yang berada di sekitar kation. Zeolit ini dapat digunakan sebagai adsorben dalam proses adsorpsi (Kharinal, 2000).

Zeolit ini dapat digunakan sebagai adsorben, karena merupakan polimer anorganik yang tersusun dari satuan berulang berupa tetrahedral SiO dan AlO₄. Ikatan tetrahedral terbentuk dengan pemakaian bersama satu atom oksigen oleh dua tetrahedral sehingga setiap tetrahedral akan berikatan dengan empat tetrahedral lain. Polimer yang terbentuk merupakan jaringan tetrahedral tiga dimensi berupa Kristal-kristal, di dalamnya terdapat saluran-saluran pori dan rongga-rongga berisi air dan kation yang dapat dipertukarkan dengan ukuran tertentu.

b. Karbon aktif

Arang aktif atau karbon aktif adalah suatu bahan padat berpori yang merupakan hasil pembakaran bahan yang mengandung karbon. Arang aktif merupakan suatu bentuk arang yang telah melalui aktivasi dengan menggunakan gas CO₂, uap air, atau bahan-bahan kimia sehingga pori-porinya terbuka dan dengan demikian daya adsorpsinya menjadi lebih tinggi terhadap zat warna dan bau. Arang aktif mengandung 5-15% air, 2-3% abu, dan sisanya adalah karbon. Arang aktif berbentuk amorf, terdiri atas pelat-pelat datar, disusun oleh atom-atom C yang terikat secara kovalen dalam suatu kisi heksagonal datar dengan satu atom C pada setiap sudutnya (Tangkuman, 2006).

Kapasitas adsorpsi arang aktif bergantung pada karakteristik arang aktifnya, seperti: tekstur (luas permukaan, distribusi ukuran pori), kimia permukaan (gugus fungsi pada permukaan), dan kadar abu. Selain itu juga bergantung pada karakteristik adsorpsi: bobot molekul, polaritas, pKa, ukuran molekul, dan gugus fungsi. Kondisi larutan juga berpengaruh, seperti: pH, konsentrasi, dan adanya kemungkinan adsorpsi terhadap zat lain (Villacarias 2005).

c. Silika

Silika merupakan istilah yang digunakan untuk campuran satu atom silikon dengan dua atom oksigen. Hurlbut dan Klein (1977) menyatakan bahwa silika (SiO_2) diklasifikasikan ke dalam kelas silikat, yaitu masuk dalam kelompok tektosilikat. Silikat merupakan kelas mineral yang sangat besar dan kelompok penting dari mineral. Silika di alam terdapat dalam dua bentuk, yaitu kristalin dan non-kristalin (amorf). Kuarsa merupakan bentuk silika kristalin yang paling umum dan berlimpah dalam sebagian besar jenis batuan, khususnya granit, batu pasir, kuarsit, dan di dalam pasir. Kristobalit dan tridimit ditemukan dalam batuan vulkan. Sementara itu silika non-kristalin (amorf) ditemukan di alam sebagai biogenik silika dan silika gelas yang berasal dari abu vulkanik.

Silika memiliki ikatan yang disebut jembatan oksigen yang terdapat di antara atom silikon. Sudut ikatan silika pada Si-O-Si sekitar 145 derajat, tetapi nilai ini sangat bervariasi antara 100-170 derajat yang dipengaruhi oleh perubahan energi ikat, sehingga memungkinkan terjadinya rotasi ikatan secara bebas. Silika ini juga banyak dimanfaatkan sebagai adsorben baik untuk logam berat, lemak jenuh, limbah cair dan lain – lain.

G. Sekam Padi

Salah satu produk pertanian yang tersedia cukup melimpah adalah sekam padi.

Sekam padi adalah bagian terluar dari butir padi yang merupakan hasil sampingan saat proses penggilingan padi. Sekitar 20% dari bobot butir padi adalah sekam padi dan kurang lebih 15% dari komposisi sekam adalah abu sekam yang selalu dihasilkan setiap kali pembakaran sekam padi (Harsono, 2002). Hasil analisis dari Sardi (2006) menunjukkan bahwa kandungan silika pada sekam padi memiliki kandungan tertinggi setelah karbon (C) sehingga arang sekam padi ini sering disebut sebagai karbosil (karbon silika).

Karbosil terbentuk melalui ikatan kovalen antara unsur Si dan C. Unsur C memiliki nomor atom 6 dengan jari-jari atom 0,078 nm. Nomor atom unsur Si adalah 14 dengan jari-jari atom 0,117 nm (Pierson, 1996). Karena kandungan silika dan karbon yang banyak ini dalam sekam padi maka arang sekam padi ini dapat diaplikasikan sebagai adsorben untuk pengolahan limbah cair.

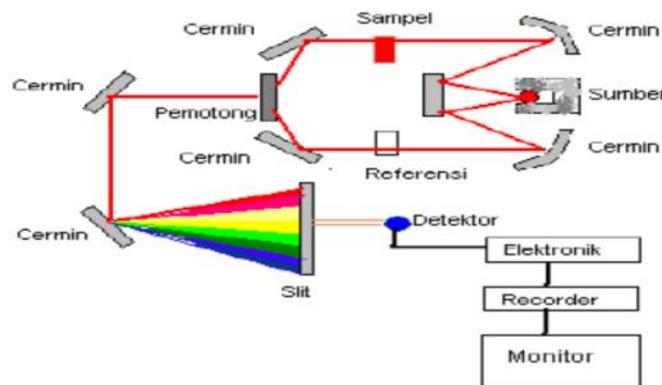
H. Karakterisasi Zat Padat

Suatu zat padat dapat dikarakterisasi dengan beberapa metode, meliputi analisis gugus fungsi menggunakan FTIR, struktur fasa menggunakan XRD, morfologi permukaan menggunakan SEM.

1. Analisis Fourier Transform Infrared (FT-IR)

Prinsip penggunaan spektrofotometer infra merah (IR) dapat dilihat dari pada Gambar 6 yakni penyerapan radiasi elektromagnetik oleh gugus fungsi tertentu, sehingga berdasarkan pita serapan yang terbaca dapat diketahui gugus fungsi apa

yang terdapat pada senyawa tersebut. Bila sinar inframerah dilewatkan melalui cuplikan, maka sejumlah frekuensi diserap, sedangkan frekuensi lainnya diteruskan tanpa diserap. Hubungan antara persen absorptansi lawan frekuensi maka akan dihasilkan spektrum infra merah (IR). Spektrum IR memberikan puncak-puncak maksimum bilangan gelombang pada sumbu X dan persentase transmittan (T) pada sumbu Y (Khopkar, 1990).



Gambar 6. Skema IR (Silverstain, 1967).

Salah satu hasil kemajuan instrumentasi IR adalah pemrosesan data seperti *Fourier Transform Infra Red* (FT-IR). Teknik ini memberikan informasi dalam hal kimia, seperti struktur dan konformasional pada polimer dan polipaduan, perubahan induksi tekanan dan reaksi kimia. Dalam teknik ini padatan diuji dengan cara merefleksikan sinar infra merah yang melalui tempat kristal sehingga terjadi kontak dengan permukaan cuplikan. Degradasi atau induksi oleh oksidasi, panas, maupun cahaya, dapat diikuti dengan cepat melalui infra merah.

Sensitivitas FT-IR adalah 80-200 kali lebih tinggi dari instrumentasi dispersi standar karena resolusinya lebih tinggi (Kroschwitz, 1990).

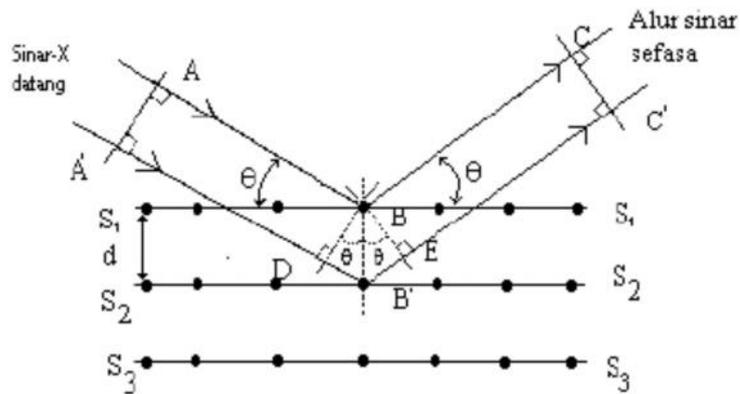
Pita serapan O-H teramati pada bilangan gelombang $3404,31\text{cm}^{-1}$, gugus alkana (C-H) teramati pada bilangan gelombang $2925,81\text{ cm}^{-1}$, gugus fungsi karbonil

(C=O) teramati pada bilangan gelombang 1641,31-1737,74 cm^{-1} , gugus fungsi alkena (C=C) teramati pada bilangan gelombang 1546,- 1652,88 cm^{-1} , gugus fungsi aromatik teramati pada bilangan gelombang 1379,01 cm^{-1} , gugus fungsi Si-O-Si teramati pada bilangan gelombang 1080-1090 cm^{-1} , gugus fungsi Si-H teramati pada bilangan gelombang 469-800 cm^{-1} (Daffalla *et al.*, 2010).

2. Difraksi Sinar –X (XRD)

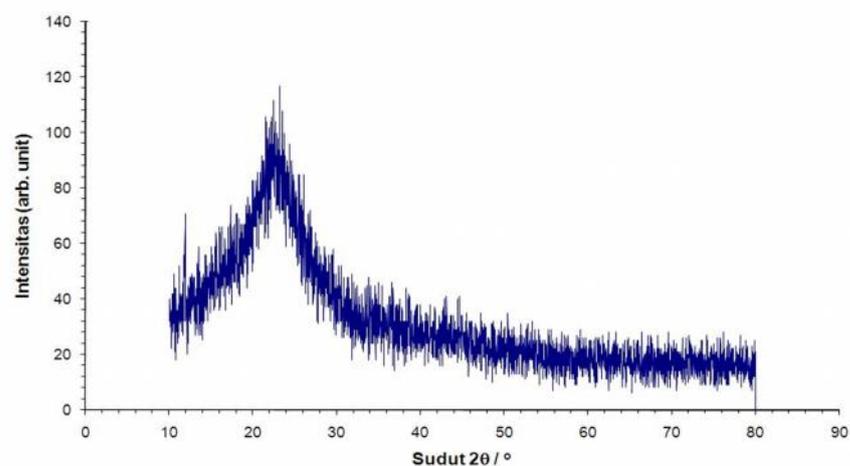
Sinar X adalah bentuk dalam radiasi elektromagnetik yang memiliki energi tinggi dan panjang gelombang pendek. Panjang gelombang tersebut hampir sama dengan jarak antar atom dalam padatan. Jika seberkas sinar X ditembakkan kepadatan, sebagian dari sinar tersebut akan disebarkan ke segala arah oleh elektron dari atom atau ion yang terletak pada jalur datangnya sinar. Susunan atom yang tertentu dari kristal mengakibatkan sebaran sinar tersebut akan melewati jalur yang berbeda. Akibatnya, gelombang sinar tersebut memiliki fasa yang berbeda sehingga dapat terjadi interferensi saling meniadakan atau interferensi saling memperkuat yang akan menimbulkan sinar difraksi.

Atom-atom dalam kristal dapat dipandang sebagai unsur yang membentuk kelompok bidang datar dengan masing-masing kelompok mempunyai jarak karakteristik antara bidang-bidang yang diberi nama bidang Bragg. Syarat yang diperlukan supaya radiasi yang dihambur atom kristal membentuk interferensi konstruktif dapat diperoleh seperti pada Gambar 7.



Gambar 7. Difraksi sinar X oleh sampel

Difraktometer sinar X merupakan salah satu alat yang dapat mengidentifikasi senyawa kimia dari suatu sampel uji dengan menggunakan hasil analisa kualitatif dan analisis kuantitatif sebagai tolak ukurnya. Umumnya informasi data tentang proses difraksi sinar x oleh sebuah kristal digambarkan dengan sebuah grafik $I=f(2\theta)$ dimana profil didalamnya menentukan karakteristik bahan dan senyawa kimianya. Berbasis hukum Bragg bahwa hubungan antara panjang gelombang datang dengan sudut hambur untuk kasus interferensi konstruktif diungkapkan dengan $2d \sin\theta = n\lambda$. Contoh penggunaan analisis menggunakan XRD ditunjukkan pada Gambar 8.

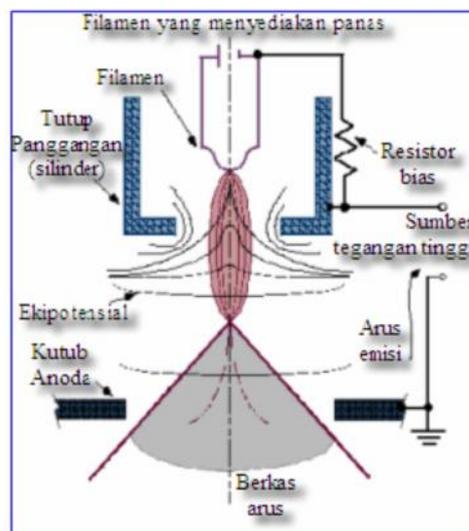


Gambar 8. Pola Pola difraksi sinar-X (XRD) karbosisil sekam padi yang dipirolisis pada suhu 200°C (Liya, 2010)

3. Scanning Electron Microscope (SEM)

Scanning Electron Microscope (SEM) adalah instrumen yang prinsipnya didasari oleh adanya suatu sinar elektron yang mengenai titik secara tepat pada permukaan target bahan dan terkumpul yang selanjutnya akan dihasilkan suatu sinyal elektronik yang dipancarkan material target tadi. Pemeriksaan dengan SEM digunakan untuk melihat permukaan oksida dalam spesimen. Resolusi pada SEM sekitar 5 nm dengan lebar jangkauan perbesaran sekitar 15 sampai 100.000 kali (Smith, 1990). Meskipun atom-atom tidak dapat dilihat satu persatu, dengan mudah batas butir bisa dilihat di bawah mikroskop terutama dengan alat SEM .

SEM mampu menghasilkan gambar lebih baik dibandingkan dengan hasil dari mikroskop optik (MO), tetapi bukan berarti bahwa penggunaan SEM menggantikan penggunaan MO (Ari dkk, 1996). Skema SEM disajikan dalam Gambar 9.

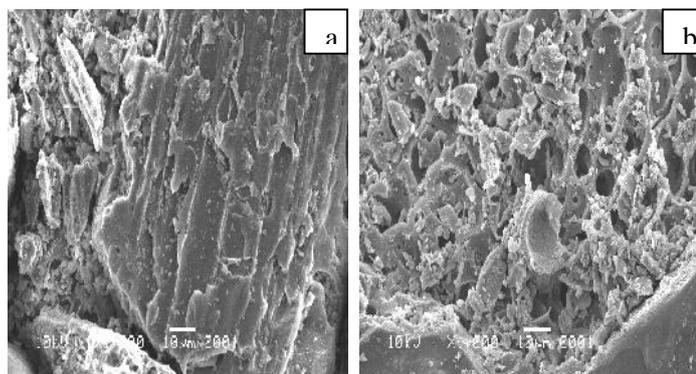


Gambar 9. Skema alat SEM

Pada prosesnya, tembakan elektron menghasilkan suatu pancaran sinar elektron dalam sebuah jalur yang difokuskan dan diarahkan sehingga mengenai titik pada target. *Scanning coil* memberikan sinar untuk proses *scan* area kecil

permukaan sampel. Hamburan kembali elektron dengan sudut yang kecil (*Low angle back scattered electron*) berinteraksi dengan sebuah tonjolan pada sampel dan menghasilkan hamburan kembali elektron sekunder yang menghasilkan suatu sinyal elektronik yang pada gilirannya menghasilkan gambar yang mempunyai ukuran 300 kali dari mikroskop optik (sekitar 10 μm) pada perbesaran diameter 10000). Sinyal elektron sekunder yang dihasilkannya pun adalah dari titik pada permukaan yang selanjutnya ditangkap detektor dan kemudian diolah serta ditampilkan pada CRT (TV). Elektron sekunder adalah elektron yang dihamburkan dari atom logam target setelah ditumbuk oleh elektron pertama dari sinar elektron (Smith, 1990).

Sinyal lain yang penting adalah *back scattered electron* yang intensitasnya tergantung pada nomor atom unsur yang ada pada permukaan spesimen, dengan cara ini diperoleh gambar yang menyatakan perbedaan unsur kimia (warna terang menunjukkan adanya unsur kimia yang lebih tinggi dari nomor atomnya). Analisis SEM ini juga dapat memperlihatkan permukaan adsorben yang belum dan setelah dilakukan adsorpsi dan yang telah dilakukan adsorpsi seperti Gambar 10.



Gambar 10. a) Mikrograf karbosil sebelum adsorpsi, b) Mikrograf karbosil sesudah adsorpsi menggunakan air laut