

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Baku Mutu Limbah Cair Tekstil

Penggunaan zat warna akan meningkat seiring dengan permintaan konsumen akan bahan tekstil, makanan dan obat-obatan. Salah satu proses penting dalam tahap penyempurnaan bahan tekstil adalah proses pewarnaan. Akan tetapi, proses penyempurnaan ini membawa dampak serius bagi lingkungan. Pada tinjauan ini akan dibahas mengenai zat warna dan proses perombakan menggunakan reagen Fenton. Dalam penelitian ini, mengacu pada Peraturan Gubernur Sumatera Selatan No. 8 Tahun 2012 mengenai baku mutu limbah cair industri tekstil.

Tabel 1.1 Standar Baku Mutu Limbah Cair Industri Tekstil

Parameter	Unit	Bahan Mutu Limbah Cair Industri Tekstil
		Kadar maksimum (mg/L)
BOD	mg/L	60
TSS	mg/L	50
COD	mg/L	150
Minyak/lemak	mg/L	3.0
Krom, Total	mg/L	1.0
Fenol	mg/L	0.5
Sulfida	mg/L	0.3
Amoniak, Total	mg/L	8.0
Warna	-	-
pH	-	6.0-9.0

Sumber : Peraturan Gubernur Sumatera Selatan No. 8 Tahun 2012 mengenai baku mutu limbah cair industri tekstil.

2.2 Zat Warna

Warna merupakan spectrum tertentu yang terdapat didalam suatu cahaya sempurna berwarna putih. Identitas suatu warna ditentukan oleh panjang gelombang cahaya tersebut. Sebagai contoh warna biru yang memiliki panjang gelombang 460 nm. Radiasi yang tersebar secara merata akan tampak sebagai cahaya putih dan yang akan terurai dalam warna-warna spectrum bias dengan adanya penyaringan oleh prisma yang dipersepsikan sebagai sinar foton (Koko, 2011).

Molekul zat warna merupakan gabungan dari zat organik tidak jenuh dengan kromofor sebagai pembawa warna dan auksokrom sebagai pengikat warna dengan serat. zat organik tidak jenuh yang dijumpai dalam pembentukan zat warna adalah senyawa aromatik antara lain senyawa hidrokarbon aromatik dan turunannya, fenol dan turunannya serta senyawa-senyawa hidrokarbon yang mengandung nitrogen (Rahmawati, 2011).

2.2.1. Penggolongan Zat Warna

Zat warna dapat digolongkan menurut sumber diperolehnya yaitu zat warna alam dan zat warna sintetik. Van Croft menggolongkan zat warna berdasarkan pemakaiannya, misalnya zat warna yang langsung dapat mewarnai serat disebutnya sebagai zat warna substantif dan zat warna yang memerlukan zat-zat pembantu supaya dapat mewarnai serat disebut zat reaktif. Kemudian Henneck membagi zat warna menjadi dua bagian menurut warna yang ditimbulkannya, yakni zat warna monogenetik apabila memberikan hanya satu warna dan zat warna poligenatik apabila dapat memberikan beberapa warna. Penggolongan zat warna yang lebih umum dikenal adalah berdasarkan konstitusi (struktur molekul) dan berdasarkan aplikasi (cara pewarnaannya) pada bahan, misalnya didalam pencelupan dan pencapan bahan tekstil, kulit, kertas dan bahan-bahan lain. Penggolongan lain yang biasa digunakan terutama pada proses pencelupan dan pencapan pada industri tekstil adalah penggolongan berdasarkan aplikasi (cara pewarnaan). Zat warna tersebut dapat digolongkan sebagai zat warna asam, basa, direk, dispersi, pigmen, reaktif, solven, belerang, bejana dan lain-lain (Christie, 2001).

Dari uraian di atas dijelaskan bahwa tiap-tiap jenis zat warna mempunyai kegunaan tertentu dan sifat-sifatnya tertentu pula. Pemilihan zat warna yang akan dipakai bergantung pada bermacam faktor antara lain: Jenis serat yang akan diwarnai, macam wana yang dipilih dan warna-warna yang tersedia, tahan lunturnya dan peralatan produksi yang tersedia (Sunarto, 2009).

Jenis yang paling banyak digunakan saat ini adalah zat warna reaktif dan zat warna dispersi. Hal ini disebabkan produksi bahan tekstil dewasa ini adalah serat sintetik seperti serat polamida, poliester dan poliakrilat. Bahan tekstil sintetik ini,

terutama serat poliester, kebanyakan hanya dapat dicelup dengan zat warna dispersi. Demikian juga untuk zat warna reaktif yang dapat mewarnai bahan kapas dengan baik.

Menurut Budiyono (2008) jenis zat warna ada dua, yaitu:

2.2.1.1. Zat Warna Alam

Zat warna alam adalah zat warna yang berasal dari alam, baik yang berasal dari tanaman, hewan, maupun bahan metal. Zat warna yang berasal dari tumbuhan Tumbuhan-tumbuhan penghasil zat pewarna alami yang tumbuh di Indonesia kurang lebih sebanyak 150 jenis tanaman, tetapi yang paling efektif untuk dapat digunakan dan dapat diproduksi menjadi powder maupun dalam bentuk pasta hanya beberapa jenis saja. Zat warna dari tumbuhan yang biasanya digunakan antara lain: *indigofera* (warna biru), *Sp Bixa orrellana* (warna orange purple), *Morinda citrifolia* (warna kuning). Zat warna yang berasal dari hewan adalah Kerang (*Tyran purple*), Insekta (*Ceochikal*), dan Insekta warna merah (*Loe*).

2.2.1.2. Zat Warna Sintesis

Zat warna sintesis adalah zat warna buatan dengan bahan dasar buatan, misalnya yaitu Hirokarbon Aromatik dan Naftalena yang berasal dari batubara. Hampir semua zat warna yang digunakan dalam industri batik merupakan zat warna sintetik, karena zat warna jenis ini mudah diperoleh dengan komposisi yang tetap, mempunyai aneka warna yang banyak, mudah cara pemakaiannya dan harganya relatif tidak tinggi. Zat pewarna kimia tersebut dapat diklasifikasikan menjadi tujuh bahan warna yaitu: Naphthol, Indigosol, Rapide, Ergan Soga, Kopel Soga, Chroom Soga, dan Proesion.

Menurut Susanto (1973), zat warna yang digunakan dalam proses pematikan adalah sebagai berikut:

2.2.1.2.1. Zat Warna Naphthol

Zat warna naphthol adalah suatu zat warna tekstil yang dapat dipakai untuk mencelup secara cepat dan mempunyai warna yang kuat. Zat warna naphthol adalah suatu senyawa yang tidak larut dalam air yang terdiri dari dua komponen dasar, yaitu berupa golongan naphthol AS (*Anilid Acid*) dan komponen pembangkit warna, yaitu golongan diazonium yang biasanya disebut garam. Kedua komponen

tersebut bergabung menjadi senyawa berwarna jika sudah dilarutkan. Zat warna naphthol disebut sebagai *Ingrain Colours* karena terbentuk di dalam serat dan tidak terlarut di dalam air karena senyawa yang terjadi mempunyai gugus azo.

Zat warna Naphtol dibedakan menjadi :

a. Beta Naphtol (Zat Es)

Beta Naphtol (Zat Es) Adalah zat warna azo yang lama, jumlah warnanya terbatas yang ada hanya merah. Orange, biru dan hijau hampir tidak ada. Golongan zat ini mempunyai ketahanan luntur yang baik, juga tahan chlor tetapi tidak begitu tahan terhadap gosokan. Zat warna golongan ini sering disebut zat warna es atau *ice colour*.

b. Naphtol As

Naphtol As Adalah zat warna azo yang baru, jumlah warnanya banyak dimanahampirsemua warna ada. Senyawa-senyawa naphtol As mempunyai daya serap terhadap selulosa sehingga proses pengeringan setelah pencelupan dengan senyawa tersebut tidak perlu dikerjakan lagi. Demikian pula tahan gosok dan hasil celupan lebih baik karena naphtol As sedikit mengadakan migrasi ke dalam garam diazonium sewaktu proses pembangkitan.

2.2.1.2.2. Zat Warna Indigosol

Zat warna indigosol disebut juga zat warna bejana larut, yaitu *leuco esier natrium* dari zat warna yang telah distabilkan, dalam proses pencelupannya perlu dibangkitkan warnanya dengan dioksidasi sehingga berubah menjadi bentuk yang tidak larut dan berwarna.

2.2.1.2.3. Zat Warna Reaktif

Zat warna reaktif adalah suatu zat warna yang dapat mengadakan reaksi dengan serat, sehingga zat warna tersebut merupakan bagian dari serat. Zat warna reaktif merupakan golongan zat warna yang mempunyai gugus aktif, sehingga dengan bahan utama akan terjadi hubungan secara *chemical linkage*. Oleh karena itu hasil pencelupan zat warna reaktif mempunyai ketahanan cuci yang sangat baik dan lebih kilap dari zat warna direk. salah satunya adalah zat warna procion.

2.2.1.2.4. Zat Warna Indanthreen

Zat warna indanthreen merupakan salah satu zat warna bejana yang berupa puder berwarna, tidak larut dalam air. Supaya larut dalam air, perlu ditambahkan larutan kostik soda dan *Natrium hidrosulfit* sebagai zat pereduksi.

2.3 Procion

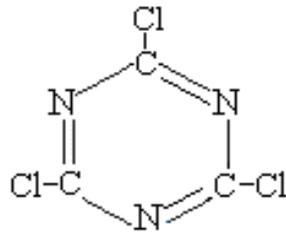
Zat warna reaktif pertama kali diproduksi tahun 1956. Zat warna jenis ini pada aplikasinya akan sulit dihilangkan karena adanya ikatan kovalen yang kuat antara atom karbon dari zat warna dengan atom O, N, atau S dari gugus hidroksi, amino atau thiol dari polimer. Zat warna reaktif mempunyai berat molekul yang relatif kecil. Keuntungan zat warna reaktif adalah spektra absorpsinya runcing dan jelas, strukturnya relatif sederhana, dan warnanya lebih terang (Hunger K, 2003).

Zat warna reaktif adalah suatu zat warna yang dapat mengadakan reaksi dengan serat, sehingga zat warna tersebut merupakan bagian dari serat. Oleh karena itu hasil celupan zat warna reaktif mempunyai ketahanan cuci yang sangat baik (Djufri, 1976). Zat warna reaktif yang sering digunakan pada industri batik antara lain *Procion*, *Cibracon*, *Drimaren*, dan *Lavafix*, yang dapat mengadakan reaksi substitusi dengan serat dan membentuk ikatan ester, dan zat warna *Remazol*, *Remalan*, dan *Primazin*, yang dapat mengadakan reaksi adisi dengan serat dan membentuk ikatan eter.

Menurut pemakaiannya zat warna reaktif dapat pula dibagi menjadi :

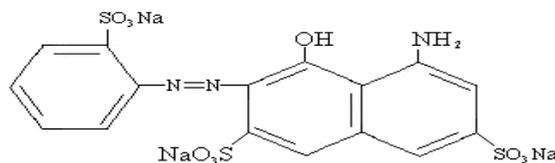
1. Pemakaian secara dingin, yaitu zat warna reaktif yang mempunyai kereaktifan tinggi, misalnya *Procion M* dengan sistem dikloro triazin.
2. Pemakaian secara panas, yaitu zat warna reaktif yang mempunyai kereaktifan rendah, misalnya *Procion H*, *Cibacron* dengan sistem reaktif monokloro-triazin, *Remazol* dengan sistem reaktif vinil sulfon.

Pada tahun 1940 telah mulai dipelajari sifat zat warna triazin atau yang mengandung klorida sianurat seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.1.



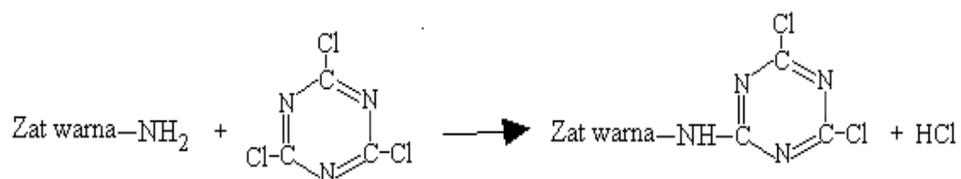
Gambar 2.1. Klorida Sianurat

Dengan senyawa diatas ada kemungkinan untuk mengganti gugusan klorida dengan satu, dua, atau tiga senyawa yang mengandung gugus hidroksil atau amino yang bergabung pada molekul zat warna (Isminingsih, 1982). Adapun struktur kimia zat warna ditunjukkan pada Gambar 2.2



Gambar 2.2. Struktur Zat Warna (DYE)

Zat warna procion dibuat dari senyawa zat warna yang mengandung gugusan amina dalam suatu kondensasi dengan klorida sianurat yang ditunjukkan pada Gambar 2.3.



Gambar 2.3 Reaksi Pembuatan Zat Warna Procion

Menurut Isminingsih (1982), zat warna reaktif *Procion Red MX 8B* dapat mewarnai serat selulosa dalam kondisi asam dan membentuk ikatan hidrogen dengan selulosa.

2.4 Karakteristik Air Limbah Tekstil

Karakteristik air limbah dapat digolongkan dalam sifat fisika, kimia dan biologi. Dengan mengetahui jenis polutan yang terdapat dalam air limbah, dapat ditentukan unit proses yang dibutuhkan sebagai berikut (Woodard, 2001):

a. Karakter Fisika

Karakter fisika air limbah meliputi temperatur, bau, warna, dan padatan. Temperatur menunjukkan derajat atau tingkat panas air limbah yang diterapkan kedalam skala. Bau merupakan parameter yang subyektif. Pengukuran bau tergantung pada sensitivitas indera penciuman seseorang. Adanya bau yang lain pada air limbah, menunjukkan adanya komponen-komponen lain di dalam air tersebut. Misalnya, bau seperti telur busuk menunjukkan adanya hidrogen sulfida. Pada air limbah, warna biasanya disebabkan oleh adanya materi *disolved*, *suspended*, dan senyawa-senyawa koloidal, yang dapat dilihat dari spektrum warna yang terjadi. Padatan yang terdapat di dalam air limbah dapat diklasifikasikan menjadi *floating*, *settleable*, *suspended* atau *dissolved*.

b. Karakter Kimia

Karakter kimia air limbah meliputi senyawa organik dan senyawa anorganik. Senyawa organik adalah karbon yang dikombinasi dengan satu atau lebih elemen-elemen lain (O, N, P, H). Saat ini terdapat lebih dari dua juta senyawa organik yang telah diketahui. Senyawa anorganik terdiri atas semua kombinasi elemen yang bukan tersusun dari karbon organik. Karbon anorganik dalam air limbah pada umumnya terdiri atas *sand*, *grit*, dan mineral-mineral, baik *suspended* maupun *dissolved*. Misalnya: klorida, ion hidrogen, nitrogen, fosfor, logam berat dan asam.

c. Karakter Biologi

Mikroorganisme ditemukan dalam jenis yang sangat bervariasi hampir dalam semua bentuk air limbah, biasanya dengan konsentrasi 10⁵-10⁸ organisme/ml. Kebanyakan merupakan sel tunggal yang bebas ataupun berkelompok dan mampu melakukan proses kehidupan (tumbuh, metabolisme, dan reproduksi). Secara tradisional, mikroorganisme

dibedakan menjadi binatang dan tumbuhan. Namun, keduanya sulit dibedakan. Oleh karena itu, mikroorganisme kemudian dimasukkan kedalam kategori protista, status yang sama dengan binatang ataupun tumbuhan. Virus diklasifikasikan secara terpisah. Keberadaan bakteri dalam unit pengolahan air limbah merupakan kunci efisiensi proses biologis. Bakteri juga berperan penting untuk mengevaluasi kualitas air.

2.5 Pengolahan Limbah Cair Tekstil

Pengolahan limbah cair industri tekstil dapat dilakukan secara kimia, fisika, biologi ataupun gabungan dari ketiganya. Pengolahan secara kimia dilakukan dengan koagulasi, flokulasi dan netralisasi. Proses koagulasi dan flokulasi dilakukan dengan penambahan koagulan dan flokulan untuk menstabilkan partikel-partikel koloid dan padatan tersuspensi membentuk gumpalan yang dapat mengendap oleh gaya gravitasi. Proses gabungan secara kimia dan fisika seperti pengolahan limbah cair secara kimia (koagulasi) yang diikuti pengendapan lumpur atau dengan cara oksidasi menggunakan ozon (Yuliasari, 1998).

Pengolahan limbah cair secara fisika dapat dilakukan dengan cara adsorpsi, filtrasi dan sedimentasi. Adsorpsi dilakukan dengan penambahan adsorban, karbon aktif atau sejenisnya. Filtrasi merupakan proses pemisahan padat-cair melalui suatu alat penyaring (filter). Sedimentasi merupakan proses pemisahan padat-cair dengan cara mengendapkan partikel tersuspensi dengan adanya gaya gravitasi (Sakkayawong, 2005).

Pengolahan limbah cair secara biologi adalah pemanfaatan aktivitas mikroorganisme menguraikan bahan-bahan organik yang terkandung dalam air limbah. Dari ketiga cara pengolahan diatas masing-masing mempunyai kelebihan dan kekurangan. Pengolahan limbah cair secara kimia akan menghasilkan lumpur dalam jumlah yang besar, sehingga menimbulkan masalah baru untuk penanganan lumpurnya. Oksidasi menggunakan ozon selain biaya tinggi juga tidak efektif untuk mereduksi sulfur yang ada di dalam limbah. Penggunaan karbon aktif dalam pengolahan limbah yang mengandung zat warna menghasilkan persen penurunan

zat warna tinggi, tetapi harga karbon aktif relatif mahal dan juga akan menambah ongkos peralatan untuk regenerasi karbon aktif tersebut (Manurung, 1997).

2.6 Parameter-Parameter Baku Mutu Limbah

Analisa dilakukan untuk mengetahui kandungan *Chemical Oxygen Demand* (COD), *Total Suspended Solid* (TSS), pH dan warna.

2.6.1 *Chemical Oxygen Demand* (COD)

Untuk menyatakan kualitas air dibutuhkan beberapa parameter yang terkait. Salah satu diantaranya adalah *Chemical Oxygen Demand* (COD) atau Kebutuhan Oksigen Kimia (KOK) yang didefinisikan sebagai jumlah oksigen (mgO_2) yang dibutuhkan untuk mengoksidasi zat-zat organik yang ada dalam sampel air atau banyaknya oksigen yang dibutuhkan untuk mengoksidasi zat organik menjadi CO_2 dan H_2O . Pada reaksi oksigen ini hampir semua zat yaitu sekitar 85% dapat teroksidasi menjadi CO_2 dan H_2O dalam suasana asam, (Fardiaz, 1992).

Angka COD merupakan ukuran bagi pencemaran air oleh zat-zat organik yang secara alamiah dapat dioksidasikan melalui proses mikrobiologis, dan mengakibatkan berkurangnya oksigen terlarut didalam air. (Alaerts, 1984).

Menurut Metcalf and Eddy (1991), COD adalah banyaknya oksigen yang dibutuhkan untuk mengoksidasi senyawa organik dalam air, sehingga parameter COD mencerminkan banyaknya senyawa organik yang dioksidasi secara kimia. Tes COD digunakan untuk menghitung kadar bahan organik yang dapat dioksidasi dengan cara menggunakan bahan kimia oksidator kuat dalam media asam.

Beberapa bahan organik tertentu yang terdapat pada air limbah, kebal terhadap degradasi biologis dan ada beberapa diantaranya yang beracun meskipun pada konsentrasi yang rendah. Bahan yang tidak dapat didegradasi secara biologis tersebut akan didegradasi secara kimiawi melalui proses oksidasi, jumlah oksigen yang dibutuhkan untuk mengoksidasi tersebut dikenal dengan *Chemical Oxygen Demand* (COD) (Cheremisionoff and Elizabeth, 1981).

COD merupakan salah satu parameter indikator penting untuk pencemar di dalam air yang disebabkan oleh limbah organik, keberadaan COD di dalam

lingkungan sangat ditentukan oleh limbah organik, baik yang berasal dari limbah rumah tangga maupun industri, secara umum konsentrasi COD yang tinggi dalam air menunjukkan adanya bahan pencemar organik dalam jumlah banyak.

Kadar COD dalam air limbah berkurang seiring dengan berkurangnya konsentrasi bahan organik yang terdapat dalam air limbah, konsentrasi bahan organik yang rendah tidak selalu dapat direduksi dengan metode pengolahan yang konvensional.

Perairan dengan nilai COD yang tinggi tidak diinginkan bagi kepentingan perikanan dan pertanian, nilai COD pada perairan yang tidak tercemar biasanya kurang dari 20 mg/l, sedangkan pada perairan tercemar dapat lebih dari 200 mg/l dan pada limbah industri dapat mencapai ± 60.000 mg/L. Angka COD merupakan ukuran bagi pencemaran air oleh zat-zat organik yang secara alamiah dapat dioksidasi melalui proses mikrobiologis, dan mengakibatkan berkurangnya oksigen terlarut didalam air oleh karena itu konsentrasi COD dalam air harus memenuhi ambang batas yang ditentukan sesuai dengan industri masing-masing (SK GUB. DIY No: 281/KPTS/1998). Nilai COD selalu lebih tinggi dari nilai BOD. (Jenie dan Rahayu, 1993 dalam Effendi 2003).

Untuk mengetahui jumlah bahan organik di dalam air dapat dilakukan suatu uji yang lebih cepat dibandingkan dengan uji BOD, yaitu berdasarkan reaksi kimia dari suatu bahan oksidan yang disebut uji COD. Uji COD yaitu suatu uji yang menentukan jumlah oksigen yang dibutuhkan oleh bahan oksidan seperti kalium dikromat ($K_2Cr_2O_7$) atau kalium permanganat ($KMnO_4$) sebagai sumber oksigen atau *Oxidizing Agent* yang digunakan untuk mengoksidasi bahan-bahan organik yang terdapat didalam air. (Droste, 1997).

Air yang telah tercemar limbah organik sebelum reaksi oksidasi berwarna kuning, dan setelah reaksi oksidasi berubah menjadi warna hijau. Jumlah oksigen yang diperlukan untuk reaksi oksidasi terhadap limbah organik seimbang dengan jumlah *Kalium bichromat* yang digunakan pada reaksi oksidasi. Semakin banyak *Kalium bichromat* yang digunakan pada reaksi oksidasi, berarti semakin banyak oksigen yang diperlukan. Uji COD pada umumnya menghasilkan nilai kebutuhan oksigen yang lebih tinggi dibandingkan dengan uji BOD, karena bahan-bahan

yang stabil terhadap reaksi biologi dan mikroorganisme dapat ikut teroksidasi dalam uji COD. Selulosa adalah salah satu contoh yang sulit diukur melalui uji BOD karena sulit dioksidasi melalui reaksi biokimia, akan tetapi dapat diukur melalui uji COD.

2.6.2 Total Suspended Solid (TSS)

Total suspended solid atau padatan tersuspensi total (TSS) adalah residu dari padatan total yang tertahan oleh saringan dengan ukuran partikel maksimal 2 μ m atau lebih besar dari ukuran partikel koloid. TSS menyebabkan kekeruhan pada air akibat padatan tidak terlarut dan tidak dapat langsung mengendap. TSS terdiri dari partikel-partikel yang ukuran maupun beratnya lebih kecil dari sedimen, misalnya tanah liat, bahan-bahan organik tertentu, sel-sel mikroorganisme, dan sebagainya (Nasution, 2008).

TSS merupakan tempat berlangsungnya reaksi-reaksi kimia yang heterogen, dan berfungsi sebagai bahan pembentuk endapan yang paling awal dan dapat menghalangi kemampuan produksi zat organik di suatu perairan (Tarigan dan Edward, 2003). TSS umumnya dihilangkan dengan flokulasi dan penyaringan. TSS memberikan kontribusi untuk kekeruhan dengan membatasi penetrasi cahaya untuk fotosintesis dan visibilitas di perairan. Oleh karena itu nilai kekeruhan tidak dapat dikonversi ke nilai TSS.

Kekeruhan sendiri merupakan kecenderungan ukuran sampel untuk menyebarkan cahaya. Sementara hamburan diproduksi oleh adanya partikel tersuspensi dalam sampel. Kekeruhan adalah murni sebuah sifat optik. Pola dan intensitas sebaran akan berbeda akibat perubahan dengan ukuran dan bentuk partikel serta materi. Sebuah sampel yang mengandung 1.000 mg/L dari *fine talcum powder* akan memberikan pembacaan yang berbeda kekeruhan dari sampel yang mengandung 1.000 mg/L *coarsely ground talc*. Kedua sampel juga akan memiliki pembacaan yang berbeda kekeruhan dari sampel mengandung 1.000 mg/L *ground pepper*, meskipun tiga sampel tersebut mengandung nilai TSS yang sama. Menurut Alabaster dan Lloyd (1982) padatan tersuspensi bisa bersifat toksik bila dioksidasi berlebih oleh organisme sehingga dapat menurunkan konsentrasi oksigen terlarut sampai dapat menyebabkan kematian pada ikan.

TSS berhubungan erat dengan erosi tanah dan erosi dari saluran sungai. TSS sangat bervariasi, mulai kurang dari 5 mgL^{-1} yang yang paling ekstrem 30.000 mgL^{-1} di beberapa sungai. TSS ini menjadi ukuran penting erosi di alur sungai. Baku mutu air berdasarkan peraturan pemerintah No.82 tahun 2001, batas ambang dari TSS di sungai 50 mg/L .

2.6.3 pH

pH adalah derajatkeasaman yang digunakan untuk menyatakan tingkat keasaman atau kebasaannya yang dimiliki oleh suatu larutan. Ia didefinisikan sebagai kologaritma aktivitas ion hidrogen (H^+) yang terlarut. Koefisien aktivitas ion hidrogen tidak dapat diukur secara eksperimental, sehingga nilainya didasarkan pada perhitungan teoritis. Skala pH bukanlah skala absolut. Ia bersifat relatif terhadap sekumpulan larutan standar yang pH-nya ditentukan berdasarkan persetujuan internasional.

Konsep pH pertama kali diperkenalkan oleh kimiawan Denmark Søren Peder Lauritz Sørensen pada tahun 1909. Tidaklah diketahui dengan pasti makna singkatan "p" pada "pH". Beberapa rujukan mengisyaratkan bahwa *p* berasal dari singkatan untuk *powerp* (pangkat), yang lainnya merujuk kata bahasa Jerman *Potenz* (yang juga berarti pangkat), dan ada pula yang merujuk pada kata *potential*. Jens Norby mempublikasikan sebuah karya ilmiah pada tahun 2000 yang berargumen bahwa *p* adalah sebuah tetapan yang berarti "logaritma negatif". Air murni bersifat netral, dengan pH-nya pada suhu $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ditetapkan sebagai 7,0. Larutan dengan pH kurang daripada tujuh disebut bersifat asam, dan larutan dengan pH lebih daripada tujuh dikatakan bersifat basa atau alkali. Pengukuran pH sangatlah penting dalam bidang yang terkait dengan kehidupan atau industri pengolahan kimia seperti kimia, biologi, kedokteran, pertanian, ilmu pangan, rekayasa (keteknikan), dan oseanografi. Tentu saja bidang-bidang sains dan teknologi lainnya juga memakai meskipun dalam frekuensi yang lebih rendah.

2.6.3.1 Identifikasi Larutan dengan Larutan Indikator

Untuk mengidentifikasi sifat asam basa larutan, selain menggunakan kertas lakmus kita juga dapat menggunakan larutan yang berfungsi sebagai larutan

indikator. Larutan indikator adalah larutan kimia yang akan berubah warna dalam lingkungan tertentu. Karena sifatnya yang dapat berubah warna inilah, larutan indikator dapat digunakan sebagai alat identifikasi larutan asam dan basa. Identifikasi larutan di laboratorium dapat menggunakan empat jenis larutan indikator, yaitu larutan fenolftalein, metil merah, metil jingga, dan bromtimol biru. Larutan indikator ini tidak seperti indikator lakmus yang mudah penggunaannya. Warna-warna yang terjadi pada larutan indikator jika dimasukkan ke dalam larutan asam dan basa, agak sulit diingat. Sebagai contoh, larutan fenolftalein. Pada lingkungan asam, larutan fenolftalein tidak berwarna, di lingkungan basa berwarna merah, sedangkan di lingkungan netral tidak berwarna. Berarti, untuk membedakan apakah suatu larutan bersifat asam atau netral, tidak cukup hanya dengan menggunakan larutan fenolftalein.

Larutan metil merah dapat membedakan antara larutan asam dengan larutan netral. Larutan asam yang ditetesi metil merah akan tetap berwarna merah, sedangkan larutan netral berwarna kuning. Akan tetapi, metil merah juga akan menyebabkan larutan basa berwarna kuning. Berarti, untuk mengetahui apakah suatu larutan bersifat basa atau netral kita tidak dapat menggunakan metil merah.

2.6.3.2 Identifikasi larutan dengan kertas lakmus

Sifat asam atau basa suatu larutan dapat juga diidentifikasi menggunakan kertas lakmus. Ada dua jenis kertas lakmus yaitu:

- Kertas lakmus warna biru. Di dalam larutan asam, warna kertas berubah menjadi merah, sedangkan di dalam larutan netral atau basa, warna kertas tidak berubah (tetap biru).
- Kertas lakmus warna merah. Di dalam larutan basa, warna kertas berubah menjadi biru, sedangkan di dalam larutan netral atau asam, warna kertas tidak berubah (tetap merah) (Johari, J, M, C, dan Rachmawati, M, 2004:162).

2.6.3.3 Identifikasi larutan dengan bahan alami

Bahan-bahan yang dapat dijadikan untuk mengidentifikasi sifat keasaman atau kebasan suatu zat dinamakan indikator. Bahan-bahan indikator biasanya akan berubah warna ketika berada pada larutan tertentu. Ada banyak bahan di

sekitar kita yang dapat berfungsi sebagai indikator, misalnya kulit buah manggis. Kulit buah manggis yang berwarna ungu akan berubah menjadi coklat kemerahan jika berada dalam lingkungan asam. Dalam lingkungan basa, ekstrak kulit buah manggis akan berubah menjadi warna biru kehitaman. Ekstrak kembang sepatu yang berwarna merah jika ditambahkan ke larutan asam akan tetap merah. Jika ditambahkan ke larutan basa akan berubah warna menjadi kuning kehijauan (Sumarwan, dkk, 2007:67).

2.6.4Warna

Warna merupakan akibat suatu bahan terlarut atau tersuspensi dalam air, disamping adanya bahan pewarna tertentu yang kemungkinan mengandung logam berat. Warna air limbah menunjukkan kualitasnya, air limbah yang baru akan berwarna abu-abu, dan air limbah yang sudah basi atau busuk akan berwarna gelap (Mahida, 1984). Warna tertentu dapat menunjukkan adanya logam berat yang terkandung dalam air buangan.

Yang dimaksud zat warna adalah senyawa yang dapat dipergunakan dalam bentuk larutan, sehingga penampangnya berwarna. Warna air limbah dapat dibedakan menjadi dua, yaitu warna sejati dan warna semu. Warna yang disebabkan oleh warna organik yang mudah larut dan beberapa ion logam disebut warna sejati, jika air tersebut mengandung kekeruhan atau adanya bahan tersuspensi dan juga oleh penyebab warna sejati, maka warna tersebut dikatakan warna semu (Chatib, 1998). Dan juga karena adanya bahan-bahan yang tersuspensi yang termasuk bersifat koloid. Berdasarkan studi yang dilakukan oleh Black dan Cristman (1979) ditemukan bahwa organik di dalam air limbah adalah koloid yang bermuatan negatif.

Zat warna adalah suatu senyawa yang kompleks yang dapat dipertahankan di dalam jaringan molekul-molekul. Zat warna merupakan gabungan dari zat organik yang tidak jauh, sehingga zat warna harus terdiri dari *chromogen* sebagai pembawa warna dan *Auxochrome* sebagai pengikat antara warna dan serat. *Chromogen* adalah senyawa aromatik yang berisi *Chromopore*, yaitu zat pemberi warna yang berasal dari radikal kimia, seperti kelompok azo ($N=N$). agar warna dapat masuk dengan baik ke dalam bahan yang akan diberi warna, maka

diperlukan bahan dari *Auxochrome*, yaitu radikal yang memudahkan terjadinya pelarutan, misalnya kelompok pembentuk garam $-NH_2$ atau OH (Wardhana, 1995).

Kecerahan dipengaruhi oleh warna air, semakin dalam penetrasi sinar matahari dapat menembus lapisan air, semakin produktif pula perairan tersebut. Hal ini seiring dengan banyaknya *fitoplankton* di perairan tersebut. Kekeruhan ialah suatu istilah yang digunakan untuk menyatakan derajat kegelapan di dalam air yang disebabkan oleh bahan-bahan yang melayang.

Kekeruhan sangat berhubungan erat dengan warna perairan, sedangkan konsentrasinya sangat mempengaruhi kecerahan dengan cara membatasi transmisi sinar matahari kedalamnya.

Akibat biologis dari kekeruhan adalah menurunnya aktifitas fotosintesa tumbuhan, karena, fotosintesis secara langsung tergantung pada cahaya. Kekeruhan merupakan salah satu faktor penting yang menyangkut produktifitas perairan, serta aliran energi.

2.7 Advanced Oxidation Processes (AOPs)

Proses oksidasi lanjutan atau *Advanced Oxidation Processes* (AOPs) merupakan suatu metode alternatif yang paling sesuai digunakan dalam mengolah air limbah industri tekstil. antarmetode-metode yang diadopsi dalam sistem AOP ini adalah proses reagen Fenton. Metode ini memberikan solusi kepada masalah bahan pencemar, beracun, dan sulit terurai. Salah satu jenis proses seperti ini disebut *in-situ* oksidasi kimia.

Kontaminan yang teroksidasi oleh empat reagen yang berbeda: ozon, hidrogen peroksida, oksigen, dan udara. Tepatnya adalah pra-diprogram dosis, urutan, dan kombinasi. Prosedur ini juga dapat digabungkan dengan iradiasi UV dan katalis tertentu. Hal ini menyebabkan pengembangan radikal hidroksil. Contoh *Advanced Oxidation Processes* yang terkenal adalah penggunaan reagen Fenton.

Menurut Bismo (2006) prosedur *Advanced Oxidation Processes* ini sangat berguna untuk membersihkan bahan-bahan biologis beracun atau non-degradable seperti aromatik, pestisida, konstituen minyak, dan senyawa organik yang mudah menguap dalam air limbah. Bahan kontaminan di konversi untuk sebagian besar menjadi senyawa anorganik stabil seperti air, karbon dioksida, dan garam yang akan mengalami mineralisasi. Tujuan dari pemurnian air limbah dengan cara *Advanced Oxidation Processes* adalah pengurangan kontaminan kimia dan toksisitas sedemikian rupa sehingga air limbah dapat dibersihkan kembali untuk digunakan lagi atau setidaknya menjadi pengolahan limbah konvensional.

2.8 Reagen Fenton

Reagen Fenton merupakan larutan dari hidrogen peroksida dan katalis besi yang digunakan untuk oksidasi kontaminan atau air limbah. Reagen Fenton ini dapat digunakan untuk merusak komponen organik seperti trichloroethylene (TCE) dan tetrachloroethylene (PCE). Fe(II) dioksidasi oleh hidrogen peroksida menjadi Fe(III), radikal $\cdot\text{OH}$ dan anion OH^- . Pada reaksi ini keberadaan Fe(II) adalah sebagai katalis. Besi (II) sulfat merupakan jenis senyawa besi yang dipakai dalam reagen Fenton. Hidrogen peroksida merupakan oksidator kuat tetapi pada konsentrasi rendah 0.1 % kinetika reaksinya terlalu lambat untuk mendegradasi kontaminan. Sehingga perlu penambahan Fe(II) untuk meningkatkan kekuatan oksidasi peroksida hingga dihasilkan radikal baru dan rantai reaksi dimulai. Reaksi oksidasi peroksida terkatilisis besi ini biasanya dijalankan pada pH 3-5 yang disebut sebagai "*Fenton Chemistry*" dan kombinasi reagen besi dengan peroksida yang disebut sebagai "*Fenton Reagent*".

Reaksi Fenton sekarang banyak digunakan dalam kegiatan penanganan air limbah, tanah dan lumpur terkontaminasi dengan beberapa aplikasi sebagai berikut:

- Destruksi polutan organik
- Penurunan sifat racun
- Peningkatan biodegradasi
- Penghilangan BOD/COD
- Penghilangan warna dan bau

- Destruksi resin pada lumpur terkontaminasi radioaktif

Kombinasi antara hidrogen peroksida dengan Fe(II) merupakan reagen Fenton yang memiliki kemampuan oksidasi tinggi. Reaksi oksidasi ini merupakan reaksi kompleks yang melibatkan dekomposisi H_2O_2 dengan bantuan Fe(II). Mekanisme reaksinya sebagai berikut (Neyens & Baeyens, 2003): Fe^{2+} menginisiasi reaksi dan mengkatalisis reaksi dekomposisi H_2O_2 hingga dihasilkan radikal hidroksil (HO). Radikal yang terbentuk bereaksi dengan cepat dalam lingkungan air.

Beberapa metode Fenton telah dikenal. Modifikasi seringkali terletak pada penambahan Fe^{3+} daripada Fe^{2+} dan penambahan berlebih H_2O_2 dibandingkan dengan jumlah besi yang digunakan. Pada sistem Fe^{3+}/H_2O_2 , ion Fe^{2+} diproduksi kembali dan juga dihasilkan radikal HO (sebaik radikal lain dalam reaksi oksidasi dan reduksi senyawa organik). Reaktifitas oksidator dan reduktor dihasilkan pada reaksi inisiasi system Fe^{3+}/H_2O_2 . Reaksi Fenton pada perairan dipengaruhi oleh beberapa faktor yakni radikal HO, besi(II), radikal organik dan kondisi reaksi. Jika ada beberapa faktor yang ekstrim dapat menghasilkan dekomposisi hidrogen peroksida yang tidak efektif yang kemudian dapat mengurangi efisiensi oksidasi senyawa organik. Efektifitas maksimum dari proses degradasi bergantung pada hubungan stoikiometri antara Fe^{2+} , RH dan Fe^{3+} . Dekomposisi H_2O_2 akan berlangsung lebih cepat pada perbandingan Fe^{2+}/H_2O_2 adalah " 2 " (Barbusinki & Koscielniak, 1999). Penambahan jumlah H_2O_2 dan Fe^{2+} dari optimum akan menyebabkan penurunan efek pembersihan. Hal ini dikarenakan reaksi antara H_2O_2 dan Fe^{2+} dan produksi OH. Dalam hal ini H_2O_2 dan Fe^{2+} akan bertindak sebagai penyapu radikal, sehingga radikal OH yang dihasilkan akan turun.

Kondisi optimum untuk reagen Fenton telah diamati pada pH 3-5. Pada pH lebih rendah efektifitas penghilangan kontaminan akan menurun karena dekomposisi H_2O_2 . Pada pH < 3, konsentrasi ion H^+ terlalu tinggi yang menyebabkan ion hydrogen sebagai asektor utama radikal OH (Barbusinki, 1999).

Dalam penelitian menunjukkan bahwa penggunaan koagulan, Fenton dan kombinasinya berpengaruh pada penurunan parameter uji dengan penurunan terbesar pada metode kombinasi koagulan potasium ferat (VI) yang dilanjutkan

dengan Fenton dengan komposisi $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 4$ (% berat). Semakin besar dosis Fenton yang diberikan akan memperbesar penurunan nilai parameter uji.

2.9 Spektroskopi UV-Vis

Pada spektrometer UV, sinar kontinyu dihasilkan oleh lampu awan muatan hidrogen atau deuterium (D_2), sedangkan sinar Visibel dihasilkan oleh lampu Wolfram. Panjang gelombang cahaya UV-Vis jauh lebih pendek daripada panjang gelombang radiasi IR. Panjang gelombang UV-Vis berada pada kisaran 180-800 nm.

Prinsip dasar spektroskopi UV-Vis adalah terjadinya transisi elektronik yang disebabkan penyerapan sinar UV-Vis yang mampu mengeksitasi elektron dari orbital yang kosong. Umumnya, transisi yang paling mungkin adalah transisi pada tingkat energi tertinggi (HOMO) ke orbital molekul yang kosong pada tingkat terendah (LUMO). Pada sebagian besar molekul, orbital molekul terisi pada tingkat energi terendah adalah orbital σ yang berhubungan dengan ikatan σ , sedangkan orbital π berada pada tingkat energi lebih tinggi. Orbital non ikatan (n) yang mengandung elektron-elektron yang belum berpasangan berada pada tingkat energi yang lebih tinggi lagi, sedangkan orbital-orbital anti ikatan yang kosong yaitu σ^* dan π^* menempati tingkat energi yang tertinggi (Pavia, et. al., 2001).

Absorpsi cahaya UV-Vis mengakibatkan transisi elektronik, yaitu promosi elektron-elektron dari orbital keadaan dasar yang berenergi rendah ke orbital dasar yang berenergi tinggi. Transisi ini memerlukan 40-300 kkal/mol. Panjang gelombang UV-Vis bergantung pada mudahnya promosi elektron. Molekul-molekul yang memerlukan lebih banyak energi untuk promosi elektron akan menyerap pada panjang gelombang yang lebih pendek. Molekul yang memerlukan energi lebih sedikit akan menyerap pada panjang gelombang yang lebih panjang. Senyawa yang menyerap cahaya pada daerah tampak (yaitu senyawa yang berwarna) mempunyai elektron yang lebih mudah dipromosikan daripada senyawa yang menyerap pada panjang gelombang UV yang lebih pendek.

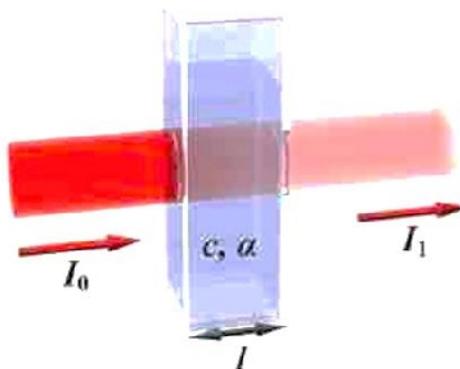
2.9.1 Proses Absorpsi Cahaya pada Spektrofotometri

Ketika cahaya dengan panjang berbagai panjang gelombang (cahaya polikromatis) mengenai suatu zat, maka cahaya dengan panjang gelombang tertentu saja yang akan diserap. Di dalam suatu molekul yang memegang peranan penting adalah elektron valensi dari setiap atom yang ada hingga terbentuk suatu materi. Elektron-elektron yang dimiliki oleh suatu molekul dapat berpindah (eksitasi), berputar (rotasi) dan bergetar (vibrasi) jika dikenai suatu energi.

Jika zat menyerap cahaya tampak dan UV maka akan terjadi perpindahan elektron dari keadaan dasar menuju ke keadaan tereksitasi. Perpindahan elektron ini disebut transisi elektronik. Apabila cahaya yang diserap adalah cahaya inframerah maka elektron yang ada dalam atom atau elektron ikatan pada suatu molekul dapat hanya akan bergetar (vibrasi). Sedangkan gerakan berputar elektron terjadi pada energi yang lebih rendah lagi misalnya pada gelombang radio.

Atas dasar inilah spektrofotometri dirancang untuk mengukur konsentrasi suatu zat yang ada dalam suatu sampel. Dimana zat yang ada dalam sel sampel disinari dengan cahaya yang memiliki panjang gelombang tertentu. Ketika cahaya mengenai sampel sebagian akan diserap, sebagian akan dihamburkan dan sebagian lagi akan diteruskan.

Pada spektrofotometri, cahaya datang atau cahaya masuk atau cahaya yang mengenai permukaan zat dan cahaya setelah melewati zat tidak dapat diukur, yang dapat diukur adalah I_t/I_0 atau I_0/I_t (perbandingan cahaya datang dengan cahaya setelah melewati materi (sampel)). Proses penyerapan cahaya oleh suatu zat dapat digambarkan sebagai berikut:



Gambar 2.4 Proses Penyerapan Cahaya Oleh Zat dalam Sel Sampel

Dari gambar di atas terlihat bahwa zat sebelum melewati sel sampel lebih terang atau lebih banyak di banding cahaya setelah melewati sel sampel. Cahaya yang diserap diukur sebagai absorbansi (A) sedangkan cahaya yang hamburkan diukur sebagai transmitansi (T), dinyatakan dengan hukum lambert-beer atau Hukum Beer, berbunyi **“jumlah radiasi cahaya tampak (ultraviolet, inframerah dan sebagainya) yang diserap atau ditransmisikan oleh suatu larutan merupakan suatu fungsi eksponen dari konsentrasi zat dan tebal larutan”**.

Berdasarkan hukum Lambert-Beer, rumus yang digunakan untuk menghitung banyaknya cahaya yang hamburkan:

$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad \text{atau} \quad \%T = \frac{I_t}{I_0} \times 100\%$$

dan absorbansi dinyatakan dengan rumus:

$$A = -\log T = -\log \frac{I_t}{I_0}$$

dimana I_0 merupakan intensitas cahaya datang dan I_t atau I_1 adalah intensitas cahaya setelah melewati sampel. Serapan dinyatakan dengan nilai intensitas

absorpsi pada panjang gelombang maksimal. Absorptivitas molar diperoleh dari turunan hukum Lambert-Beer dengan persamaan sebagai berikut :

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c$$

Dimana A = intensitas absorbs

ϵ = koefisien absorptivitas molar

b = tebal lintasan

c = konsentrasi larutan.

Secara eksperimen hukum Lambert-beer akan terpenuhi apabila peralatan yang digunakan memenuhi kriteria-kriteria berikut:

1. Sinar yang masuk atau sinar yang mengenai sel sampel berupa sinar dengan dengan panjang gelombang tunggal (monokromatis).
2. Penyerapan sinar oleh suatu molekul yang ada di dalam larutan tidak dipengaruhi oleh molekul yang lain yang ada bersama dalam satu larutan.
3. Penyerapan terjadi di dalam volume larutan yang luas penampang (tebal kuvet) yang sama.
4. Penyerapan tidak menghasilkan pemancaran sinar pendafluor. Artinya larutan yang diukur harus benar-benar jernih agar tidak terjadi hamburan cahaya oleh partikel-partikel koloid atau suspensi yang ada di dalam larutan.
5. Konsentrasi analit rendah. Karena apabila konsentrasi tinggi akan mengganggu kelinearan grafik absorbansi versus konsentrasi.

Faktor-faktor yang sering menyebabkan kesalahan dalam menggunakan spektrofotometer dalam mengukur konsentrasi suatu analit:

1. Adanya serapan oleh pelarut. Hal ini dapat diatasi dengan penggunaan blangko, yaitu larutan yang berisi selain komponen yang akan dianalisis termasuk zat pembentuk warna.
2. Serapan oleh kuvet. Kuvet yang ada biasanya dari bahan gelas atau kuarsa, namun kuvet dari kuarsa memiliki kualitas yang lebih baik.
3. Kesalahan fotometrik normal pada pengukuran dengan absorbansi sangat rendah atau sangat tinggi, hal ini dapat diatur dengan pengaturan konsentrasi,

sesuai dengan kisaran sensitivitas dari alat yang digunakan (melalui pengenceran atau pemekatan).

