Elektrodekolorisasi Limbah Cair Batik di Pekalongan dengan Elektroda PbO₂/Cu

Afrianti Reza Kusuma^a, Didik Setiyo Widodo^{a*}

^a Analytical Chemistry Laboratory, Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang

* Corresponding author: widodo.ds@live.undip.ac.id

Article Info	Abstract
<p>Keywords: elektrodekolorisasi, elektroda PbO₂/Cu, limbah batik</p>	<p>Liquid waste generated from the batik industry comes from a dyeing process that contains synthetic dyes and is difficult to degrade naturally. The waste causes water contamination which can be seen from the water colour change to turbid and stinging smell. Electrodecolorization method can decrease dyestuff intensity using PbO₂ electrode as anode and Cu as cathode in electrolysis process. Electrolysis was carried out in 50 mL of sample with the addition of Na₂SO₄ electrolyte at potential 4.5 V with pH 1 for 360 min. The result of electrolysis was analysed using UV-Vis Spectrometer and determined by COD and BOD test. The results showed that electrolysis using electrode PbO₂ / Cu and pH 1 can decrease the colour intensity gradually with the percentage of decolourization reach 85.5%, decrease of COD equal to 80.7% and BOD equal to 81.44%.</p>
<p>Kata Kunci: electrodecolorisation, PbO₂/Cu electrodes, wastewater</p>	<p>Abstrak</p> <p>Limbah cair yang dihasilkan dari industri batik berasal dari proses pewarnaan yang mengandung pewarna sintetik dan sukar didegradasi secara alami. Limbah tersebut menyebabkan pencemaran air yang dapat dilihat dari perubahan warna air menjadi keruh dan beraroma busuk yang menyengat. Metode elektrodekolorisasi mampu menurunkan intensitas zat warna menggunakan elektroda PbO₂ sebagai anoda dan Cu sebagai katoda dalam proses elektrolisis. Elektrolisis dilakukan dalam 50 mL sampel dengan penambahan elektrolit Na₂SO₄ pada potensial 4,5 V dengan pH 1 selama 360 menit. Hasil akhir elektrolisis dianalisis menggunakan Spektrometer UV-Vis dan ditentukan uji COD dan BOD. Hasil penelitian menunjukkan bahwa elektrolisis menggunakan elektroda PbO₂/Cu dan pH 1 dapat menurunkan intensitas warna secara bertahap dengan persentase dekolorisasi mencapai 85,5%, penurunan COD sebesar 80,7% dan BOD sebesar 81,44%.</p>

1. Pendahuluan

Limbah cair yang dihasilkan dari industri batik berasal dari proses pewarnaan (*dyeing*) yang mengandung pewarna sintetik dan sukar didegradasi secara alami. Jenis bahan pewarna yang digunakan di dalam industri tersebut sangat beraneka ragam, dan biasanya produsen batik rumahan menggunakan lebih dari satu jenis campuran zat warna sehingga penanganan limbah menjadi rumit dan memerlukan

beberapa langkah sampai limbah tersebut benar-benar aman untuk dibuang ke lingkungan perairan.

Menurut Widayanti *dkk.* [1] teknologi pengolahan limbah cair dapat dilakukan secara biologi, fisika, dan kimia. Pengolahan limbah menggunakan proses biologi dapat dilakukan dengan penggunaan mikroorganisme untuk mengoksidasi senyawa organik limbah cair batik. Namun melalui metode ini kurang efektif, karena zat warna mempunyai sifat tahan terhadap degradasi biologi. Sedangkan pada penelitian Mondal [2]

menjelaskan bahwa metode fisika dengan adsorpsi menggunakan karbon aktif, dapat menghilangkan polutan zat warna *non-biodegradable* tetapi menimbulkan limbah baru yakni flok/koagulan yang tidak dapat digunakan lagi. Untuk mengatasi masalah di atas diperlukan alternatif baru untuk mengolah limbah cair industri batik yang efektif dan efisien [3].

Elektrodekolorisasi merupakan suatu metode dengan bantuan arus listrik untuk menurunkan kadar zat warna dalam proses elektrolisis. Kelebihan dari metode ini adalah tidak memberikan cemaran tambahan terhadap lingkungan, mampu menurunkan polutan organik, dan tidak membutuhkan proses analisis yang banyak dan rumit [4].

Timbal dioksida (PbO_2) merupakan bahan yang kuat menyerap larutan elektrolit, bersifat semikonduktor sehingga dapat menghasilkan energi listrik yang besar, stabil, elektrokatalitik, tahan terhadap korosi, serta dapat menahan gas hidrogen dan oksigen yang timbul [5].

Aktifitas anoda akan bekerja maksimal dengan bantuan katoda. Telah dilakukan penelitian elektrodekolorisasi limbah cair batik dengan material PbO_2 sebagai anoda akan tetapi berbeda pada penggunaan material katoda. Diantaranya Kristianto [6] menggunakan grafit sebagai katoda, karbon sebagai katoda dilakukan oleh Dwi Nirmasari *dkk.* [7], kemudian Duan *dkk.* [5] menggunakan Pb sebagai katoda. Material katoda tersebut memiliki kemampuan untuk tidak bereaksi dengan senyawa lain (*inert*) dan bersifat konduktor sedangkan menurut penelitian Wiharti *dkk.* [8] elektroda Cu dipilih sebagai katoda karena memiliki sifat konduktivitas yang tinggi. Oleh karena itu elektroda Cu dipilih karena mampu menghantarkan arus listrik lebih besar dan memberikan hasil yang lebih efektif dalam proses dekolorisasi zat warna serta dapat mendegradasi polutan organik.

Penelitian ini akan memberikan informasi efektivitas penggunaan elektroda kerja PbO_2 di anoda dan Cu sebagai katoda yang diharapkan dapat menanggulangi masalah pencemaran yang disebabkan oleh adanya zat warna dan memperbaiki kualitas fisik air limbah industri batik yang diukur dari penurunan kadar COD dan BOD yang merupakan salah satu parameter pencemaran air.

2. Metode Penelitian

Bahan dan Alat

Gelas beker, gelas ukur, spatula, batang pengaduk, pipet tetes, timbangan elektrik adaptor, elektroanalizer, multimeter, spektrofotometri UV-Vis shimadzu 390, pemanas dan kuvet. Limbah cair batik (sampel), Na_2SO_4 serbuk, akuades, PbO_2 (dari lempengan aki), dan Cu (dari plat).

Uji Pendahuluan

Pengambilan sampel limbah cair batik di Pekalongan kemudian dilakukan uji pendahuluan dan

uji setelah proses elektrolisis meliputi pengukuran kadar awal COD dan BOD.

Penentuan Panjang Gelombang

Panjang gelombang maksimum sampel ditentukan dengan mengukur besar absorbansi larutan menggunakan Spektrofotometer UV-Vis. Data panjang gelombang dengan absorbansi tertinggi pada daerah tampak menunjukkan panjang gelombang maksimum.

Penentuan Potensial Kerja

Sampel Limbah sebanyak 50 mL ditambahkan Na_2SO_4 sebanyak 0,71 gram kemudian larutan dielektrolisis dengan variasi potensial (1-8 volt). Perlakuan yang sama dilakukan terhadap larutan blanko, kemudian data dibuat kurva potensial versus arus listrik (E vs I) untuk memperoleh daerah kerja elektrolisis dan potensial minimal untuk mengelektrolisis sampel

Penentuan Waktu Minimum

Sampel limbah sebanyak 50 mL ditambah Na_2SO_4 sebanyak 0,71 gram kemudian larutan dielektrolisis dengan variasi waktu. Setiap 15 menit, absorbansi larutan tersebut diukur pada panjang gelombang maksimum. Elektrolisis dihentikan ketika absorbansi sampel mendekati/sama dengan nol atau nilai absorbansi yang diperoleh tetap.

Elektrodekolorisasi Limbah dengan Variasi pH

Sampel limbah sebanyak 50 mL ditambah Na_2SO_4 sebanyak 0,71 gram kemudian larutan dielektrolisis dengan potensial kerja dan waktu minimum. Proses elektrolisis dilakukan pada suhu kamar. Perlakuan tersebut diulang untuk variasi pH 1,3,5,7,9 dan 12 dengan menambahkan H_2SO_4 atau NaOH. Kemudian data dibuat pH versus prosentase dekolorisasi untuk memperoleh daerah pH optimum untuk mengelektrolisis sampel.

Elektrodekolorisasi Limbah cair batik elektroda PbO_2/Cu

Larutan sampel limbah sebanyak 50 mL ditambah Na_2SO_4 sebanyak 0,71 gram. Absorbansi awal larutan tersebut diukur pada panjang gelombang maksimum yang sudah ditentukan. Kemudian larutan dielektrolisis dengan potensial kerja, waktu minimum, pH dan suhu optimum yang telah dilakukan sebelumnya. Larutan hasil elektrolisis diukur kembali absorbansinya sehingga dapat menentukan nilai prosentase dekolorisasi pada sampel.

3. Hasil Dan Pembahasan

Penelitian elektrodekolorisasi limbah cair batik di Pekalongan dengan elektroda PbO_2/Cu . Kondisi optimum dekolorisasi limbah batik ditentukan dengan memvariasikan pH. Hasil akhir elektrolisis kemudian dianalisis dengan Spektrometer UV-Vis dan ditentukan uji COD dan BOD.

Penentuan Panjang Gelombang Sampel

Panjang gelombang dapat terjadi karena adanya eksitasi elektronik yang akan memberikan absorbansi maksimum [9].

Transisi-transisi elektronik akan meningkatkan energi molekuler dari keadaan dasar ke tingkat energi tereksitasi. Hasil pengukuran panjang gelombang maksimum pada sampel yaitu sekitar 291 nm. Pada panjang gelombang maksimum ini kemudian digunakan untuk pengukuran absorbansi sampel sebelum dan sesudah proses elektrolisis.

Gambar 1. Spektra UV-Vis sampel sebelum proses elektrolisis

Penentuan Potensial Kerja

Penentuan potensial kerja dilakukan untuk mengetahui kisaran potensial yang diperlukan untuk sampel yang akan diolah melalui proses elektrolisis berlangsung. Hal ini dilakukan dengan memvariasi potensial pada sampel, sehingga menghasilkan arus yang besarnya berbeda-beda pada tiap masing-masing variasi potensial. Data yang akan diperoleh berupa arus yang berubah dengan masing-masing potensialnya dan digambarkan dalam bentuk kurva potensial terhadap arus (E vs I).

Pada tahapan ini dilakukan terhadap larutan blanko berupa akuades dan sampel yang keduanya sama-sama ditambahkan Na_2SO_4 sebagai elektrolit pendukung dengan tujuan membantu proses transfer elektron selama elektrolisis berlangsung dan menjaga daya hantar sistem agar selalu konstan.

Gambar 2. Kurva potensial dengan arus blanko dan sampel

Gambar 2 menunjukkan rentang potensial kerja sekitar 2,2–5,8 volt yang didapatkan dengan menentukan titik belok pada kurva. Pada potensial sampel titik beloknya lebih awal dibandingkan dengan sistem pelarut. Hal itu dikarenakan energi yang dibutuhkan untuk mendegradasi senyawa organik jauh lebih kecil daripada potensial yang ditambahkan pada sistem pelarut. Dari kurva tersebut diperoleh potensial kerja yang digunakan sebesar 4,5 volt dan dijaga tetap konstan selama proses elektrolisis pada sampel.

Penentuan Waktu Elektrolisis Minimum

Variasi waktu dimulai dari 0 dan diukur setiap 30 menit sampai 360 menit. Kemudian yang menjadi tolak ukur dalam keberhasilan penentuan waktu elektrolisis dapat dilihat dari absorbansinya. Data yang didapat kemudian dicatat dan digambarkan melalui kurva hubungan antara waktu terhadap absorbansi. Kurva tersebut memberikan informasi mengenai lamanya waktu minimum terhadap absorbansi dan persentase dekolorisasi pada sampel.

Gambar 3. Kurva waktu minimum dengan absorbansi dan persentase dekolorisasi pada sampel

Gambar 3 menjelaskan bahwa pada menit ke 360 hampir sebagian komponen di dalam sampel telah terdekolorisasi. Maka dari itu waktu minimum yang akan ditetapkan dalam proses elektrodekolorisasi sampel yakni 360 menit.

Elektrodekolorisasi Limbah dengan Variasi pH

Penentuan pH optimum dilakukan dengan memvariasikan pH larutan pada voltase dan waktu elektrolisis optimum serta dengan memvariasi nilai pH mulai dari 1, 3, 5, 7, 9, dan 12. Data yang didapat kemudian digambarkan sebagai kurva pH terhadap absorbansi dan persentase dekolorisasi. Kurva pH tersebut dapat dilihat pada Gambar 4.

Gambar 4. Kurva pH antara absorbansi dan persentase dekolorisasi pada sampel

Berdasarkan kurva di atas dapat dilihat bahwa persentase dekolorisasi limbah zat warna mencapai kondisi optimum pada pH 1 dengan prosentase dekolorisasi sebesar 85,5%. Hal ini menunjukkan bahwa degradasi zat warna limbah cair batik mencapai kondisi optimum pada pH asam. pH larutan mempengaruhi peningkatan proton H^+ yang dikontribusi oleh elektroda PbO_2 .

Peng dkk. [10] menemukan hubungan langsung antara kecepatan reaksi pada pH rendah dan peningkatan radikal OH melalui transfer elektron. Menurut Giwa dkk. [11] elektrodekolorisasi dilakukan pada pH rendah dikarenakan menghasilkan proton H^+ lebih banyak sehingga daya hantar listrik larutan sebagai media transfer elektron cukup meningkat dan proses pendegradasi senyawa organik pun semakin cepat.

Elektrodekolorisasi limbah cair batik dengan elektroda PbO_2/Cu

Elektrodekolorisasi dilakukan menggunakan elektroda PbO_2/Cu dengan potensial kerja sebesar 4,5 V, waktu elektrolisis selama 360 menit dan pH 1 pada limbah cair industri batik Pekalongan. Proses ini terdiri dari 2 tahap yakni, analisa kualitatif dan kuantitatif.

Pada analisis kualitatif terjadi penurunan intensitas warna setelah elektrodekolorisasi berlangsung. Larutan sampel yang semula berwarna coklat pekat menjadi tidak berwarna. Proses ini diakibatkan oleh reaksi PbO_2 dengan larutan sampel. Degradasi disebabkan produksi radikal hidroksil yang berasal dari material elektroda PbO_2 yang bersifat semikonduktor [12].

Mengacu pada hasil kondisi terbaik pH 1 maka reaksi degradasi senyawa organik secara elektrodekolorisasi sangat dipengaruhi oleh kecepatan pembentukan radikal OH yang mempunyai kemampuan sebagai oksidator. Radikal OH terbentuk berdasarkan reaksi antara lubang (hole) bermuatan positif pada PbO_2 .

Mekanisme reaksi yang diakibatkan interaksi antara PbO_2 dengan larutan sampel terhadap pendekolorisasian dapat dijelaskan sebagai berikut [13]:

Penggunaan PbO_2 sebagai anoda memberikan hasil efektif pada proses elektrodekolorisasi, dengan R adalah substrat organik (mengandung C, H, O dan lainnya). Produk oksidasi di anoda diperkirakan berupa H_2O dan CO_2 jika reaksi berlangsung sempurna serta senyawa rantai karbon pendek yang tidak lagi menyerap radiasi pada panjang gelombang visible.

Sedangkan pada analisa kuantitatif yang dilakukan adalah penentuan prosentase dekolorisasi, kadar COD dan BOD. Tidak hanya penurunan warna tetapi setelah proses elektrodekolorisasi berlangsung juga terjadi penurunan absorbansi. Data absorbansi kemudian diplotkan dengan persentase dekolorisasi.

Hasil yang didapatkan pada absorbansi sebelum proses sebesar 0,684 dan sesudah sekitar 0,099 sehingga persentase dekolorisasi mencapai 85,5%. Kadar COD mampu diturunkan hingga 80,7% dan BOD sebesar 81,44% dikarenakan sebagian besar senyawa organik yang terdapat di larutan sampel dapat dipisahkan dari limbah sehingga limbah hasil elektrolisis menjadi jernih.

Untuk mengindikasikan zat warna telah terdekolorisasi dapat ditunjukkan dalam bentuk spektra UV-Vis sebelum dan sesudah proses elektrolisis. Pada spektra kualitatif sebelum dielektrolisis dengan serapan panjang gelombang 291 nm menunjukkan bahwa bentuk kurva masih dipengaruhi oleh adanya molekul terkonjugasi pada sampel zat warna. Sedangkan pada spektra UV-Vis yang telah dielektrolisis dengan elektroda PbO_2/Cu menunjukkan bahwa terjadi penurunan puncak pada sampel tersebut

Gambar 5. Spektra UV-Vis sampel air limbah sesudah proses elektrolisis

Dekolorisasi zat warna diakibatkan interaksi PbO_2 dengan larutan sampel menghasilkan rantai karbon lebih pendek. Dapat disimpulkan bahwa penggunaan PbO_2/Cu sebagai elektroda pada proses elektrodekolorisasi memberikan hasil yang efektif untuk upaya khusus pengolahan terhadap limbah cair yang dibuang dan diharapkan lebih aman terhadap lingkungan.

4. Kesimpulan

Elektrodekolorisasi limbah cair batik di pekalongan dengan elektroda PbO_2/Cu diperoleh potensial kerja sebesar 4,5 V, waktu minimum 360 menit dan optimum pH 1 dapat menurunkan intensitas warna yang semula berwarna coklat menjadi bening dengan prosentase dekolorisasi sebesar 85,5%, penurunan COD 80,7% dan BOD 81,44%.

5. Daftar Pustaka

- [1] Galih Widayanti, Didik Setiyo Widodo, Abdul Haris, Elektrodekolorisasi Perairan Tercemar Limbah Cair Industri Batik dan Tekstil di Daerah Batang dan Pekalongan, *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 15, 2, (2012) 62-69

- [2] S. Mondal, Methods of Dye Removal from Dye House Effluent—An Overview, *Environmental Engineering Science*, 25, 3, (2008) 383–396
<http://dx.doi.org/10.1089/ees.2007.0049>
- [3] Dae Gun Kim, Woo Yeol Kim, ChanYoung Yun, D Son, Duk Chang, HyungSuk Bae, YongHyun Lee, Young Sunwoo, Ki Ho Hong, Agro-industrial wastewater treatment by electrolysis technology, *Int. J. Electrochem. Sci*, 8, (2013) 9835–9850
- [4] Milica Jović, Dalibor Stanković, Dragan Manojlović, Ivan Anđelković, Anđelija Milić, Biljana Dojčinović, Goran Roglić, Study of the electrochemical oxidation of reactive textile dyes using platinum electrode, *Int. J. Electrochem. Sci*, 8, 1, (2013) 168–183
- [5] Xiaoyue Duan, Fang Ma, Zhongxin Yuan, Limin Chang, Xintong Jin, Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution using PbO₂ anode, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 44, 1, (2013) 95–102
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2012.08.009>
- [6] WA Kristianto, Penggunaan Timbal Dioksida dan Grafit untuk Elektrokolorisasi Zat Warna Remazol Black B Penyusun Limbah Cair Batik, in, Skripsi, 2008.
- [7] Asty Dwi Nirmasari, Didik Setiyo Widodo, Abdul Haris, Pengaruh pH terhadap Elektrokolorisasi Zat Warna Remazol Black B dengan Elektroda PbO₂, Kimia, Universitas Diponegoro, Semarang
- [8] Wiharti Wiharti, Riyanto Riyanto, Noor Fitri, Aplikasi Metode Elektrolisis Menggunakan Elektroda Platina (Pt), Tembaga (Cu) Dan Karbon (C) Untuk Penurunan Kadar Cr Dalam Limbah Cair Industri Penyamakan Kulit Di Desa Sitimulyo, Piyungan, Bantul, Yogyakarta, *IJCR (Indonesian Journal of Chemical Research)*, 1, 1, (2016) 1–5
- [9] Douglas A Skoog, F James Holler, Stanley R Crouch, Principles of instrumental analysis, Cengage learning, 1994.
- [10] Shuchuan Peng, Lili Zhao, Xixi Liu, Dong Chen, The oxidative degradation by pyrolusite of p-nitrophenol wastewater after micro-electrolysis pretreatment, *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 2, 7, (2010)
- [11] A Giwa, PO Nkeonye, KA Bello, EG Kolawole, AO Campos, Solar photocatalytic degradation of reactive yellow 81 and reactive violet 1 in aqueous solution containing semiconductor oxides, *International Journal of Applied*, 2, 4, (2012) 90–105
- [12] José M. Aquino, Romeu C. Rocha-Filho, Nerilso Bocchi, Sonia R. Biaggio, Electrochemical degradation of the Disperse Orange 29 dye on a β - PbO₂ anode assessed by the response surface methodology, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, 4, (2013) 954–961
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2013.08.007>
- [13] Joana Ângelo, Luísa Andrade, Luís M. Madeira, Adélio Mendes, An overview of photocatalysis phenomena applied to NO_x abatement, *Journal of Environmental Management*, 129, (2013) 522–539
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.08.006>