

BAB III

TINJAUAN PUSTAKA

3.1 Limbah Cair Industri Tekstil

3.1.1 Umum

Dari setiap kegiatan manusia pastilah dihasilkan suatu sisa yang kemudian disebut limbah. Limbah bisa berupa limbah cair, padat dan gas yang mana limbah ini apabila masuk ke lingkungan tanpa melalui proses pengolahan terlebih dahulu akan menyebabkan suatu perubahan terhadap lingkungan apalagi bila kondisi lingkungan yang ada tidak memiliki kemampuan untuk memulihkan kondisinya sesuai dengan daya dukung lingkungan yang ada.

Industri tekstil merupakan salah satu dari sekian banyak jenis industri yang ada di Indonesia. Dalam proses produksinya industri ini banyak menggunakan bahan kimia yang berbahaya bahkan beracun sehingga limbah yang dihasilkan pun memiliki sifat yang tidak jauh berbeda, maka pengolahan limbah yang benar sangatlah diperlukan mengingat bahaya yang dapat ditimbulkannya terhadap lingkungan. Secara umum karakteristik limbah cair industri *textile* mengandung polutan seperti soda kaustik, deterjen, *starch*, lilin, urea, amoniak, pigmen dan bahan pencelup yang dapat meningkatkan kandungan BOD, COD, padatan dan bersifat racun. (Shamim Arra, *Textile Wastewater Treatment by Coagulation Process*)

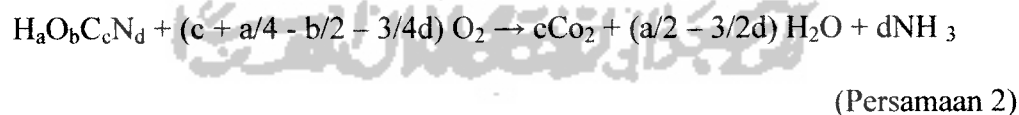
Dalam bahasan ini digunakan amoniak sebagai parameter yang akan diteliti mengingat salah satu sifat khas yang dimilikinya yaitu bau menyengat yang sangat mudah dikenali yang tentu saja hal ini sangat mengganggu.

3.1.2 Amoniak

Amoniak merupakan nitrogen yang menjadi NH_4^+ pada pH rendah dan disebut Ammonium. Amoniak sendiri berada dalam keadaan tereduksi (-3). Keseimbangan ion NH_4^+ dengan gas amoniak di dalam air, dinyatakan sebagai berikut :



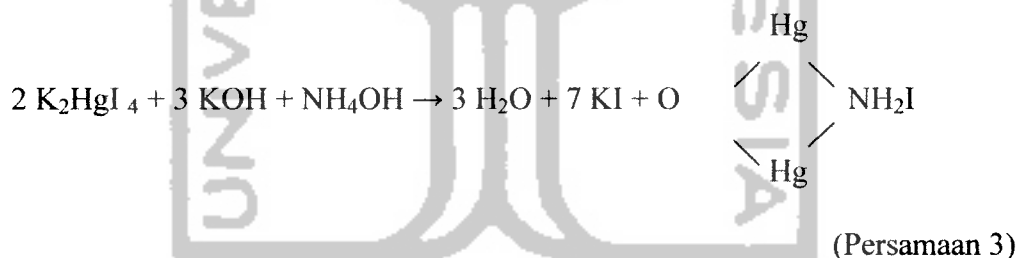
Amoniak dalam air permukaan berasal dari air seni dan tinja juga dari oksidasi zat organis ($\text{H}_a\text{O}_b\text{C}_c\text{N}_d$) secara mikrobiologis yang berasal dari air alam atau air buangan industri dan penduduk (Alaerts, 1984). Sesuai reaksi sebagai berikut :



3.1.3 Sifat-sifat Amoniak

1. Amoniak adalah suatu zat kimia yang tidak menunjukkan adanya warna, ini merupakan suatu karakteristik.
2. Bersifat basa karena dapat membirukan lakmus merah.

3. Amoniak apabila dilarutkan dalam air akan membentuk Amonium hidroksida pada derajat asam ± 7 (Tchobanoglous, 1979)
4. Merupakan gas yang mudah menguap, berbau busuk (menyengat) dan tidak berwarna, mudah dicairkan dan sangat mudah larut dalam air, kira-kira 700 liter gas ini melarut dalam 1 liter zat pada tekanan kamar. Kelarutan dalam air menghasilkan alkali lemah, titik leleh $77,8^{\circ}\text{C}$ dan titik didih $33,4^{\circ}\text{C}$. (Hadyana, 1986)
5. Amoniak dalam keadaan basa apabila ditambah reagen Nessler (suatu larutan K_2HgI_4 yang alkalis) akan terbentuk warna coklat + kuning, kalau terdapat banyak amoniak akan terjadi endapan coklat (Hendardji, 1953), dengan reaksi seperti berikut :



3.1.4 Pengaruh Amoniak terhadap lingkungan

Pengaruh buruk Amoniak terhadap lingkungan dalam konsentrasi 50 ppm yang tanpa menggunakan proteksi akan menyebabkan iritasi pada mata dan menyebabkan gangguan pada membran pernapasan. (Mantell, 1874)

Hal lain dengan adanya Amoniak dalam air buangan yang langsung dibuang dalam badan air akan menimbulkan atau terjadi pertumbuhan tumbuhan air, yang kemudian akan menutupi permukaan air, sehingga transmisi sinar

matahari terhalangi dan fotosintesis tidak dapat berjalan yang diakibatkan berkurangnya oksigen terlarut, sehingga akan mematikan kehidupan air. (Slamet Riyadi, 1984)

Dalam konsentrasi yang rendah yaitu 0,037 mg/L menimbulkan bau yang menyengat dan mengurangi estetika. (Ariens, 1978)

3.2 Metode Penurunan Kadar Amoniak

3.2.1 Penurunan Kadar Amoniak dengan Ammonia Stripping

Air Stripping

Air stripping adalah suatu proses pelepasan gas yang melibatkan perubahan masa gas dari bentuk cair menjadi bentuk gas. Perubahan tersebut dapat terpenuhi dengan membuat kontak antara gas yang akan dilepaskan dengan gas (biasanya digunakan udara) yang tidak mengandung gas sebelumnya. (Metcalf&Eddy, 2003)

Berdasarkan survei pada fasilitas pengolahan air limbah lanjutan diketahui, hanya 6 dari lebih dari 1200 unit operasi atau proses yang ada yang menggunakan *air stripping*, 8 menggunakan *breakpoint chlorination*, dan hanya satu yang menggunakan *ion exchange*. (Weston, Roy F, 1984) Alasan dari penggunaan yang terbatas dari proses ini adalah biaya, hasil yang tidak tetap dan masalah pada operasi dan pemeliharaan. (Metcalf&Eddy, 1991)

***Air Stripping* pada Amoniak**

Amoniak nitrogen dapat dihilangkan dari air limbah dengan menguapkan gas amoniak. Secara konsep prosesnya sangat sederhana, tetapi

memiliki kelemahan yang sangat serius yang membuatnya menjadi mahal untuk operasi dan perawatannya. Jumlah rata-rata amoniak yang akan dipindahkan ditingkatkan dengan merubah sebagian besar amoniak kedalam bentuk gas pada pH tinggi, biasanya pada kisaran pH 10,5-11, melalui penambahan kapur.

Pada kebanyakan kasus dimana *air stripping* ini diterapkan, berkembang beberapa kasus seperti kehadiran kalsium karbonat pada menara dan terjadinya penurunan hasil yang dicapai bila dioperasikan pada musim dingin. Kisaran pHnya yang tinggi mengakibatkan terjadinya penyerapan carbon dioksida dari udara dan berkembangnya zat kapur karbonat. (Metcalf&Eddy, 1991)

Beberapa kelebihan dan kekurangan dari *air stripping*, *ion exchang* dan *brealpoint chlorination* dapat dilihat pada table berikut :

Tabel 3.1 Kelebihan dan kekurangan dari beberapa proses untuk menghilangkan kandungan amoniak (WPCF, 1983 dan Weston, Roy F., 1984)

Proses	Kelebihan	Kekurangan
<i>Air stripping</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Proses bisa dikontrol untuk menurunkan kandungan amoniak tertentu saja. • Lebih mudah untuk diterapkan pada penggunaan musiman pada kombinasi dengan sistem soda kapur untuk penurunan kadar fosfor. • Prosesnya lebih mungkin untuk dapat menentukan total nitrogen standar. • Tidak peka terhadap bahan beracun. 	<ul style="list-style-type: none"> • Proses ini peka terhadap suhu. Kelarutan amoniak meningkat pada suhu rendah. Kebutuhan udaranya juga bervariasi. • Terjadi pengkaburan dan pembekuan pada musim dingin. • Reaksi amoniak dengan sulfur dioksid dapat menyebabkan pencemaran udara. • Proses biasanya memerlukan kapur untuk control pH, sehingga meningkatkan biaya untuk pengolahan dan kapur yang terkait dengan operasi dan masalah perawatan.

		<ul style="list-style-type: none"> • Kehadiran zat kapur karbonat pada kemasan dan perpipaan. • Berpotensi menyebabkan kebisingan dan masalah keindahan.
<i>Breakpoint chlorination</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Dengan pengendalian yang tepat, semua nitrogen amoniak bisa dihilangkan . • Proses bisa dilakukan bersama-sama dengan proses penurunan kadar nitrogen yang lain untuk mendapatkan kombinasi proses yang tepat. . • Bisa juga untuk proses desinfeksi. • Tidak memerlukan tempat yang luas. • Tidak peka terhadap bahan beracun dan suhu. • Membutuhkan biaya yang rendah. • Bisa diterapkan pada fasilitas yang telah terlebih dahulu ada. 	<ul style="list-style-type: none"> • Dapat menghasilkan khlor sisa dalam jumlah cukup banyak yang dapat meracuni organisme air. • Air limbah yang mengandung berbagai unsur yang membutuhkan khlorin akan meningkatkan biaya pengolahan. • Proses peka terhadap pH, yang akan berpengaruh pada kebutuhan dosis. • Biaya operasi yang tinggi dikarenakan kebutuhan bahan kimia. • Formasi trihalometan akan berdampak pada kebutuhan air. • Penambahan khlorin dapat meningkatkan kandungan TDS. • Proses tidak memungkinkan untuk menentukan total nitrogen standar. • Membutuhkan control pH yang sangat hati-hati untuk menghindari terbentuknya gas nitrogen trikhlorid. • Membutuhkan operator dengan kemampuan yang tinggi.
<i>Ion exchange</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Dapat digunakan pada kondisi iklim yang menghalangi proses nitrifikasi secara biologi dan pada kondisi dimana dibutuhkan standar effluent yang keras. • Menghasilkan sedikit TDS. • Bisa menghasilkan produk 	<ul style="list-style-type: none"> • Bahan organik dari pengolahan biologi dapat menyebabkan sisa yang mengikat. • Pengolahan awal dengan filtrasi biasanya dibutuhkan untuk menghindari terjadinya peningkatan

	<p>yang dapat direklamasi kembali (<i>aqueous ammonia</i>)</p> <ul style="list-style-type: none"> • Proses memungkinkan untuk dapat menentukan total nitrogen standar. • Mudah untuk melakukan control kualitas produk. 	<p>headloss yang dapat menyebabkan akumulasi SS.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Konsentrasi yang tinggi dari kation lain akan mengurangi kemampuan dari penurunan kandungan amoniak. • Membutuhkan modal dan biaya yang tinggi. • Membutuhkan operator dengan kemampuann yang tinggi.
--	---	--

3.2.2 Penurunan Kadar Amoniak dengan Breakpoint Chlorination

Kandungan amoniak pada air limbah dapat dihilangkan melalui proses *aerasi-ammonia stripping* dan *chlorinasi* dengan proses *mixing*. Pada proses *chlorinasi* digunakan metode *breakpoint chlorinasi* sebagai tujuan praktis. Dimana pada proses *chlorinasi* tersebut terjadi reaksi antara khlorin dengan amoniak yang dapat menghasilkan *chloramines*. Kemudian jika khlor terus ditambahkan sampai ada khlor cuma-cuma bersifat sisa akan digunakan sebagai tambahan terhadap khlor yang dikombinasikan dalam wujud mono, di, atau trichloramines. Di dalam *breakpoint chlorinasi*, ammonaceous dan ammoniacal sepenuhnya akan dioksidasi menjadi dinitrogen dan khlor yang aktif secara serempak dikurangi menjadi *chloride*. Didalam reaksi *chlorinasi ammonia*, nitrogen trichlorid merupakan langkah terakhir sebelum dicapainya titik *breakpoint chlorinasi*. Pada prakteknya nitrogen trichlorid selalu ditemukan bersamaan dengan sejumlah kecil dari *breakpoint chlorinasi*. (Qian Liu, 1997)

Reaksi kimianya dapat dilihat berikut ini :



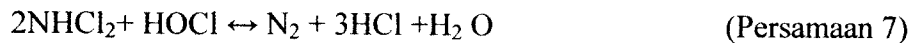
monochloramine



dichloramine

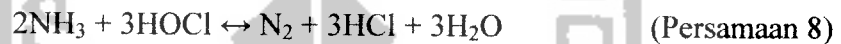


nitrogen trichloride



(Benefield dkk, 1982)

Kegunaan dari *breakpoint chlorination* pada penurunan kandungan amoniak dapat dilihat pada reaksi berikut :



Untuk lebih jelasnya, bila sejumlah khlorin direaksikan dengan amoniak dalam air, maka amoniak akan dihilangkan dari larutan tersebut dalam bentuk gas nitrogen. Secara teoritis, perbandingan atom Cl : N untuk mencapai *breakpoint* adalah 3 : 1, dengan perbandingan massa 7,6 : 1. (Benefield dkk, 1982)

Beberapa studi menunjukkan bukti terhadap adanya pembentukan nitrous oxide (N_2O) atau nitrat selama berlangsungnya proses *breakpoint*. Sebuah studi yang dilakukan oleh Pressley (1972), menemukan bahwa pada prinsipnya yang dihasilkan adalah gas nitrogen. (Pressley, 1972) Secara lebih spesifik yang dihasilkan dari proses *breakpoint* ini sangat tergantung dari beberapa variabel seperti pH, waktu kontak, dan perbandingan Cl : N.

Perbandingan Cl : N yang diperlukan untuk menurunkan kandungan amoniak dalam air limbah selalu lebih besar dari perbandingan stokiometrinya yaitu 7,6 : 1. Bagaimanapun, pengolahan awal terhadap air limbah dapat

menurunkan perbandingan Cl : N yang diperlukan sehingga mendekati nilai stokiometrinya.

Proses hidrolisis dari khlorin dalam air akan menghasilkan asam kuat (HCl) dalam penambahan HOCl. Lebih dari itu, reaksi dari HOCl terhadap amoniak juga menghasilkan asam. Hasil akhirnya adalah bahwa alkalinitasnya dihilangkan atau pH larutan diturunkan bila kapasitas buffernya tidak mencukupi. (Benefield dkk, 1982)

Khlor yang digunakan untuk proses khlorinasi bisa ditemukan dalam bentuk gas, cair dan padat. Berikut reaksi kimia dari berbagai bentuk khlor :

1. Gas: Cl₂



(Elemental

(Hypochloro

(Hypochlorite

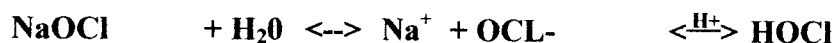
Cl gas)

us Acid)

Ion)

(Persamaan 9)

2. Liquid: sodium hypochlorite (bleach)



(Sodium

(Hypochlorite

(Hypochlorous

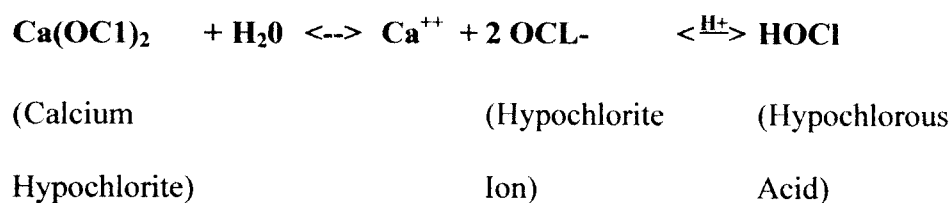
Hypochlorite)

Ion)

Acid)

(Persamaan 10)

3. Solid: calcium hypochlorite (as powder or tablets)



(Persamaan 11)

(Anonim, Chlorination, www.csun.edu/~vhcs_c006/356b/chlorine.html)

3.3 Sodium Hipokhlorit

Prinsip dari campuran klorin yang digunakan pada pengolahan air limbah adalah klorin (Cl_2), sodium hipokhlorit (NaOCl), kalsium hipokhlorit [Ca(OCl)_2], dan klorin dioksid (ClO_2). Kebanyakan kota-kota besar merubah bentuk dari gas klorin menjadi sodium hipokhlorit dikarenakan klorin dalam bentuk cair lebih aman dalam penanganan dan penyimpanannya.

Sebagian besar dari perhatian terhadap keamanan didalam pemindahan, penyimpanan, dan cara penambahan dari klorin dalam bentuk cair-gas terbatas pada penggunaan dari sodium atau kalsium hipokhlorit. Sodium hipokhlorit (NaOCl), hanya terdapat dalam bentuk cair dan biasanya mengandung 12,5-17 persen klor yang tersedia yang sampai saat ini bisa dihasilkan. Sodium hipokhlorit dapat dibeli dalam partai besar dengan kandungan 12-15 persen klor yang tersedia atau dihasilkan ditempat. Penguraian larutan lebih mudah terjadi pada konsentrasi tinggi dan akan lebih mudah lagi bila terpapar cahaya dan panas. Larutan 16,7 persen yang disimpan pada suhu 26,7 °C (80°F) akan hilang sebesar 10% dalam 10 hari, 20% dalam 25 hari. Dan 30% dalam 43 hari. Oleh karena itu

maka penyimpanan harus pada lokasi yang dingin dengan menggunakan tangki yang tahan terhadap karat. (Metcalf&Eddy. 2003)

Kandungan khlorin yang tersedia dalam suatu campuran dapat dilihat pada Tabel 3.2 berikut :

Tabel 3.2 Kandungan khlorin pada suatu campuran (Metcalf&Eddy, 2003)

Campuran	Berat molekul	Chlorine equivalent	Actual chlorine, %	Khlor tersedia, %
Cl_2	71	1	100	100
Cl_2O	87	2	81,7	163,4
ClO_2	67,5	5	52,5	260
CaClOCl	127	1	56	56
$\text{Ca}(\text{OCl})_2$	143	2	49,6	99,2
HOCl	52,5	2	67,7	135,4
NaClO_2	90,5	4	39,2	157
NaOCl	74,5	2	47,7	95,4
NHCl_2	86	2	82,5	165
NH_2Cl	51,5	2	69	138

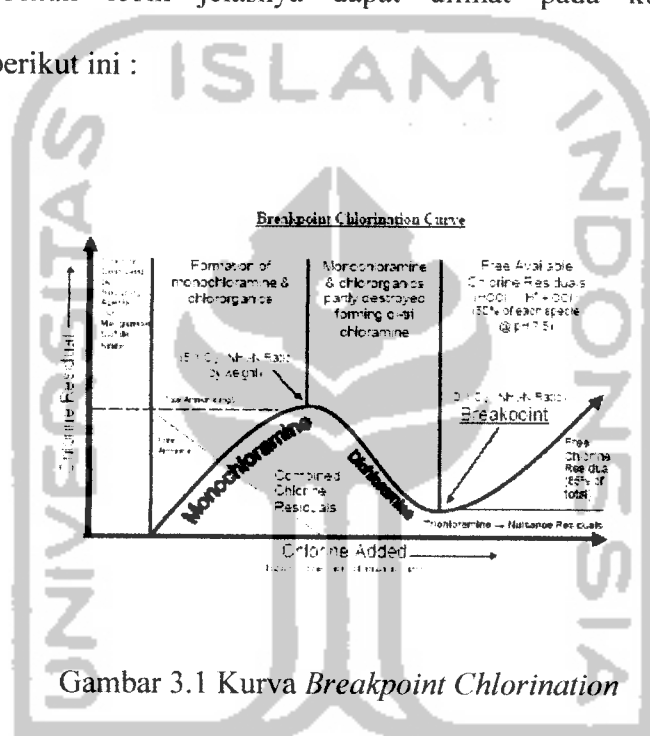
3.4 Breakpoint Chlorinasi

Breakpoint chlorinasi merupakan suatu kondisi dimana setiap penambahan khlor pada suatu proses klorinasi secara langsung akan diubah menjadi khlor cuma-cuma. (Anonim, Chlorination, www.csun.edu/~vhcs/c006/356b/chlorine.html)

Breakpoint chlorinasi dapat terpenuhi dengan terus meningkatkan dosis khlor sampai batas dimana semua campuran amoniak dalam air telah

dioksidasi dan di removal melalui reaksi khlor, setelah titik tersebut tercapai semua khlor terlarut yang masih tersisa tersedia dalam bentuk asam hypochlorous (HOCl) atau ion hipoklorit (OCl^-). Jumlah khlor yang diperlukan untuk mencapai breakpoint tergantung pada jumlah ammonia yang ada dalam air. (Qian Liu, 1997).

Untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada kurva *Breakpoint Chlorination* berikut ini :



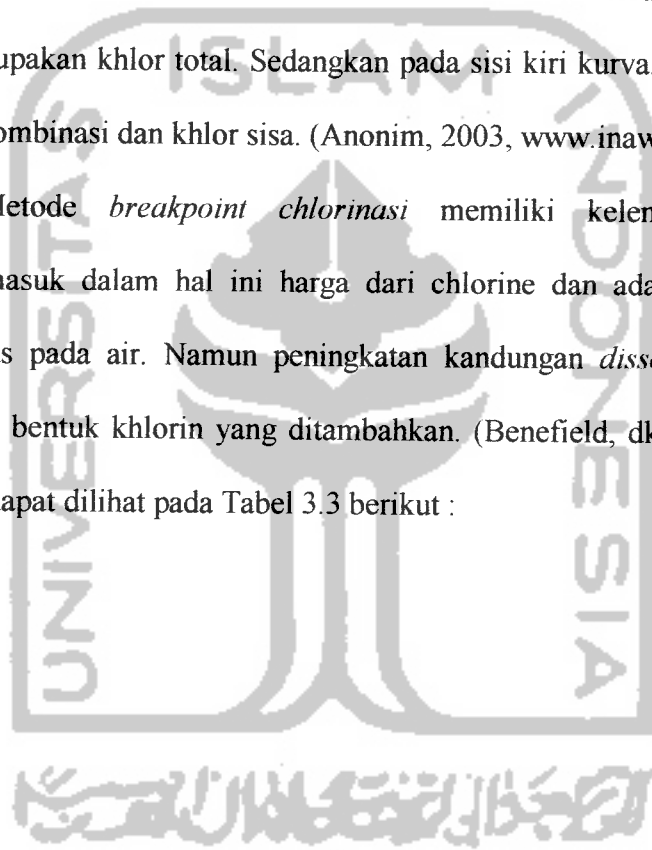
Gambar 3.1 Kurva *Breakpoint Chlorination*

(www.aceops.org)

Kurva diatas menggambarkan, pada sumbu X merupakan dosis khlorin yang ditambahkan/digunakan. Sedangkan sumbu Y menggambarkan jumlah dari khlor sisa yang ditemukan. Dari kurva dapat dilihat bahwa setiap penambahan khlorin ke dalam air akan mengoksidasi semua kandungan bahan organic dan anorganik dalam air. Dalam hal ini khlorin yang ada disebut sebagai khlorin yang dikombinasikan (*combined chlorine*), hal ini dikarenakan khlorin tersebut “akan dikombinasikan” dengan amoniak yang ada dalam air untuk

membentuk khloramine. Apabila penambahan khlorin terus dilanjutkan, maka khlorin tersebut akan bereaksi dengan khloramin (oksidasi amoniak menjadi gas nitrogen), yang akan mengakibatkan penurunan jumlah khlor sisa. Pada titik dimana jumlah konsentrasi khlorin paling sedikit itulah yang disebut “breakpoint”. Bila penambahan khlorin terus dilanjutkan maka akan terdapat “*free and available*” khlorin. Pada sisi kanan kurva tidak akan terdapat khlor sisa, semuanya merupakan khlor total. Sedangkan pada sisi kiri kurva, khlor yang ada berupa khlor kombinasi dan khlor sisa. (Anonim, 2003, www.inawa.org)

Metode *breakpoint chlorinasi* memiliki kelemahan didalam prosesnya termasuk dalam hal ini harga dari chlorine dan adanya kandungan *dissolved solids* pada air. Namun peningkatan kandungan *dissolved solids* ini tergantung dari bentuk khlorin yang ditambahkan. (Benefield, dkk.,1982) Untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada Tabel 3.3 berikut :



Tabel 3.3 Efek dari penambahan bahan kimia terhadap total dissolved solids pada *breakpoint chlorinasi* (EPA, 1975).

Jenis bahan kimia yang ditambahkan	Peningkatan TDS : konsumsi $\text{NH}_4^+\text{-N}$
Breakpoint dengan gas chlorine	6.2 : 1
Breakpoint dengan sodium hypochlorite	7.1 : 1
Breakpoint dengan gas chlorine Netralisasi semua asam dengan soda (CaO)	12.2 : 1
Breakpoint chlorinasi dengan gas chlorine Netralisasi semua asam dengan sodium hidroksid (NaOH)	14.8 : 1

3.5 Pengaruh pH Terhadap Proses *Chlorinasi Ammonia*

Pencampuran klor dengan air tidak perlu menghasilkan asam hypochlorous. pH dari air limbah yang menentukan arah dari reaksi hidrolisis apakah reaksi tersebut akan menghasilkan asam hypochlorous yang diinginkan ataukah akan menghasilkan ion hipoklorit (OCl^-) yang merupakan produk utama, yang merupakan agen pengoksidasi yang lemah dan tidak efektif.

Pada pH 7,2 kira-kira 60 persen dari klorin terlarut ada dalam bentuk asam hypochlorite. Pada peningkatan nilai pH jumlah HOCl akan berkurang dan jumlah ion hypochlorite akan meningkat. Sedangkan pada pH 8,5 klorin terlarut yang ada 90 persen dalam bentuk OCl^- dan hanya 10 persennya yang ada dalam bentuk HOCl. Dengan demikian bisa kita lihat bahwa untuk

proses desinfeksi dan oksidasi akan 6 kali lebih besar pada pH 7,2 dibandingkan pada pH 8,5.

Alasan lain dari kontrol pH ini adalah dikarenakan pada pH tinggi mineral terlarut seperti besi dan calcium precipitate, akan menyebabkan meningkatnya kekeruhan dan kebutuhan untuk membersihkan sistem filtrasi. Pada pH tinggi dibawah 7,0 kondisi air menjadi semakin asam iritasi hal ini dapat menyebabkan iritasi mata, karat dan efek lain yang tidak diinginkan. Dibawah 6,5 air menjadi bersifat korosif dan menghancurkan logam pada sistem resirkulasi. (Qian Liu, 1997)

3.6 Hipotesa

1. Penurunan amoniak dapat terjadi pada air limbah melalui proses *mixing* dengan metode *break point chlorinasi*.
2. Efisiensi penurunan kadar amoniak dalam air limbah dengan metode *break point chlorinasi* sangat tergantung pada kondisi pH dari air limbah.