



Optimasi Proses Ozonasi Untuk Penurunan Kadar Krom (Cr) dalam Limbah Cair Electroplating dengan Metode Respon Permukaan

^{1*}Aji Prasetyaningrum, ¹M. Djaeni, ¹Bakti Jos, ²Yudhy Dharmawan

¹Departmen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro Semarang

² Fakultas Kesehatan Masyarakat, Universitas Diponegoro Semarang

Jl. Prof. Soedarto, SH-Tembalang, Semarang 50239 Indonesia

Email: aji.prasetyaningrum@undip.che.id

Abstract

Industrial wastewater from electroplating process containing the heavy metals, such as Chromium (Cr). The initial content of Cr in electroplating waste water was approximately 78.24 ppm. The Cr content may be discharged into waters and safe for the environment is 2 ppm. Industrial electroplating waste water usually treated with a combination of chemical and physical processes such as coagulation and flocculation. However, conventional processing system requires a long of processing time and a large area. This study aims to provide an alternative treatment of electroplating wastewater through the application of ozonation technology. Response Surface Methodology was used to obtain optimum conditions in decreased levels of Cr content. Variable for ozonation process included of ozonation time (X_1), pH (X_2) and ozone gas flow rate (X_3). The results showed that the effectiveness of ozonation treatment increase at lower pH. The high value of correlation ($R^2 = 0.93767$) indicated that a high correlation values between the experimental and prediction data. The optimum conditions for Cr degradation at 30 minutes of ozonation treatment, pH 2 and ozone gas flow rate of 3 L min^{-1} , with the lowest concentration of Cr was 1.92 ppm.

Keywords : optimization, ozonation, Cr degradation, electroplating, RSM methods

Pendahuluan

Dewasa ini pencemaran air yang disebabkan oleh limbah buangan industri logam merupakan permasalahan serius yang dapat membahayakan kesehatan lingkungan [1]. Limbah logam berat dalam jumlah yang cukup signifikan dibuang ke perairan tanpa melalui pengolahan terlebih dahulu [1,2]. Konsentrasi logam berat yang tinggi pada perairan sangat berbahaya dan menyebabkan kerusakan pada lingkungan [3–10]. Logam berat tidak dapat diuraikan oleh mikroorganisme sehingga jika tidak dilakukan pengolahan akan terjadi penumpukan di lingkungan [3]. Logam berat dengan konsentrasi tinggi dapat masuk ke dalam tubuh manusia dan menimbulkan beberapa penyakit berbahaya [4].

Aktivitas pabrik pengolahan logam diantaranya adalah industri electroplating memberikan kontribusi cukup besar dalam pencemaran lingkungan, terutama pencemaran air [4]. Jenis logam berat yang sering mencemari lingkungan diantaranya adalah logam Cr, Ca, Mg, Ni, Cu, SO_4 [1]. Spesifikasi limbah electroplating disajikan pada Tabel 1. Beberapa usaha dilakukan untuk mengurangi beban pencemaran logam berat pada perairan, diantaranya adalah perlakuan secara fisika dan kimiawi. Jenis – jenis metode pengolahan limbah logam berat adalah metode pengendapan dengan hidroksida, karbonat atau sulfide, pemisahan antara padatan dengan cairan dengan menggunakan gaya gravitasi, koagulasi dan filtrasi, adsorpsi, ion exchange, pemisahan dengan membrane, proses elektrolisis dan ekstraksi cair-cair.

Tabel 1. Spesifikasi limbah cair industri electroplating

Komponen	Kadar
Cr (VI)	78.24 ppm
Ca^{2+}	7.4 ppm
Mg^{2+}	2.3 ppm
Ni^{2+}	94.2 ppm
Cu^{2+}	20.3 ppm
SO_4^{2-}	19.8 ppm
TOC	4.2 ppm
pH	2

Industri electroplating adalah salah satu industri yang banyak menghasilkan limbah logam berat kromat (Cr). Logam Cr dihasilkan dari sisa proses electroplating dan biasanya langsung dibuang ke lingkungan [11]. Peraturan yang



dikeluarkan oleh pemerintah RI adalah batasan konsentrasi maksimum logam Cr di perairan adalah sebesar 2 ppm [12]. Sistem pengolahan secara fisika seperti pengendapan, koagulasi dan filtrasi membutuhkan waktu lama dan lahan yang luas. Pengolahan secara kimia dengan penambahan bahan pengendap membutuhkan biaya yang mahal. Pengolahan dengan membran cukup rumit dalam pengoperasiannya dan harga membran yang relatif mahal. Dibutuhkan pengolahan limbah yang efisien dan efektif untuk pengolahan limbah logam berat sehingga mencapai ambang batas yang disyaratkan. Proses ozonasi adalah salah satu proses yang banyak dikembangkan untuk mendegradasi logam. Proses ozonasi banyak dipilih karena prosesnya cukup sederhana, tidak membutuhkan penambahan bahan kimia, tidak membutuhkan lahan yang luas, biaya operasi relatif murah, tidak berbahaya bagi lingkungan.

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk melakukan optimasi pada proses pengolahan limbah logam Cr dengan metode ozonasi. Proses optimasi menggunakan metode respon permukaan (*Respon Surface Methodology*) dan *Central Composite Design* (CCD). Pada penelitian ini ingin diketahui kondisi operasi optimum operasi ozonasi untuk degradasi logam berat Cr. Variabel proses adalah waktu ozonasi, pH, dan laju alir gas ozon. Respon yang diamati adalah penurunan kadar Cr. Data yang diperoleh pada hasil penelitian ini digunakan sebagai dasar untuk pengolahan limbah logam berat dengan metode ozonasi pada skala industri.

Metode penelitian

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah limbah elektroplating yang diperoleh dari industri pengolahan logam CV. Sinar Padi Kecamatan Juana Kabupaten Pati Jawa Tengah. Untuk mempermudah analisis digunakan sampel model air yang terkena cemaran limbah Cr yang disiapkan dengan melarutkan Na_2CrO_4 (E. Merck no katalog 104952) dengan konsentrasi sesuai dengan konsentrasi Cr pada limbah elektroplating. Pengaturan pH dilakukan dengan menambahkan HCl (E. Merck nomor katalog 100317) dan NaOH (E. Merck nomor katalog 1664 106498).

Proses ozonasi dilakukan secara *batch* dalam reaktor gelas berukuran 2000 ml. Gas ozon dihasilkan dari ozon generator jenis *Dielectric Barrier Discharge* (DBD) dengan konsentrasi ozon terlarut 80 ± 2 ppm. Pada penelitian ini suhu reaksi dijaga konstan pada $29 \pm 1^\circ\text{C}$ dan tekanan 1 atmosfer. Variabel proses divariasikan pada waktu ozonasi 20-40 menit, pH reaksi 4-10 dan laju alir gas ozon 2-4 L/menit. Dilakukan analisa kadar Cr sebelum dan sesudah ozonasi dengan metode Spektrofotometri. Analisa spektrofotometri dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis type Spectroquant Pharo 300. Pengukuran dilakukan pada panjang gelombang 480 nm. Kurva standart dibuat dengan cara mengukur absorbansi larutan Cr dengan konsentrasi 5 sampai 100 ppm. Larutan sampel sebelum dan sesudah ozonasi diukur absorbansinya, dan selanjutnya dibaca konsentrasi Cr nya dengan bantuan kurva standart.

Pada percobaan ini menggunakan model *Central Composite Design* (CCD) dengan tiga faktor untuk mempelajari pengaruh ozonasi terhadap degradasi kadar Cr. Variabel yang digunakan adalah waktu ozonasi (X_1), pH reaksi (X_2) dan laju alir gas ozon (X_3). Rentang variabel dibagi menjadi level rendah, tengah dan tinggi disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Kode Level

Faktor	Simbol	Rendah	Tengah	Tinggi
		-1	0	+1
Waktu (menit)	X_1	20	30	40
pH	X_2	4	7	10
Laju alir (L/min)	X_3	2	3	4

Untuk memperoleh hasil yang diinginkan, disusun model menggunakan derajat polinomial orde dua seperti disajikan pada persamaan (1). Harga Y menunjukkan nilai prediksi kadar Cr setelah ozonasi, β_0 adalah intercept, β_i adalah koefisien linier, β_{ii} adalah koefisien kuadratik, β_{ij} adalah koefisien antara dua faktor, sedangkan X_i dan X_j adalah faktor yang digunakan. Metode analisis dengan software Statistika 6 dan interpretasi hasil menggunakan metode Respon permukaan digunakan pada penelitian ini. Hasil percobaan dioptimasi dengan bantuan software Minitab 17.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} X_i X_j \quad (1)$$

Persamaan (1) dapat dijabarkan menjadi (2) sebagai berikut :

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 \quad (2)$$

Hasil dan Pembahasan

Tabel 3. menunjukkan pengaruh waktu ozonasi (X_1), pH reaksi (X_2) dan laju alir gas ozon (X_3) terhadap penurunan kadar Cr setelah ozonasi. Mengacu pada peraturan Kementerian Lingkungan hidup RI No 1 Tahun 2010, jumlah maksimum kadar Cr yang boleh dibuang ke perairan adalah 2 ppm. Hasil pada run 5 dengan kondisi operasi waktu ozonasi 40 menit, pH reaksi 4 dan laju alir gas ozon 2 liter / menit menunjukkan bahwa perlakuan ozonasi mampu mendegradasi kadar Cr sampai pada tingkatan dimana limbah tersebut mendekati kadar untuk dibuang ke perairan, yaitu sebesar 2,82 ppm.

Analisis Varian (ANOVA)

Hasil analisa ANOVA menunjukkan bahwa fungsi linier dari waktu ozonasi dan pH reaksi, serta fungsi kuadratik dari pH dan laju alir gas ozon memiliki pengaruh yang signifikan pada proses ozonasi dengan nilai fungsi ($p < 0.05$). Di sisi lain, semua fungsi interaksi antar variabel tidak memberikan pengaruh yang signifikan terhadap proses ozonasi Cr. Nilai p yang menunjukkan signifikansi variabel disajikan pada Tabel 4, sedangkan tingkat signifikansi variabel dapat disajikan pada Gambar 1. Hasil ANOVA juga menunjukkan nilai faktor signifikansi (R^2) yang dapat digunakan sebagai indikator tingkat akurasi model. Nilai R^2 yang tinggi ($R^2 \approx 1$) menunjukkan bahwa persamaan tersebut dapat menghasilkan akurasi yang tinggi [13]. Hasil penelitian ini menunjukkan nilai dari R^2 yang tinggi yaitu 0.936767, sehingga dapat disimpulkan bahwa model memiliki tingkat akurasi yang tinggi. Variabel proses yaitu waktu ozonasi, pH reaksi dan laju alir gas ozon memberikan pengaruh pada hasil degradasi limbah Cr. Analisis program ANOVA menghasilkan persamaan yang menggambarkan hubungan antara variabel proses (X_1 , X_2 , X_3) dengan respon nilai degradasi logam Cr, yang disajikan pada persamaan (3).

$$Y = 407,89 + 172,169 X_1 + 215,835 X_2 + 86,736 X_3 - 43,388 X_1 X_2 - 12,837 X_1 X_3 + 59,977 X_2 X_3 - 97,627 X_1^2 - 189,399 X_2^2 - 107,601 X_3^2 \quad (3)$$

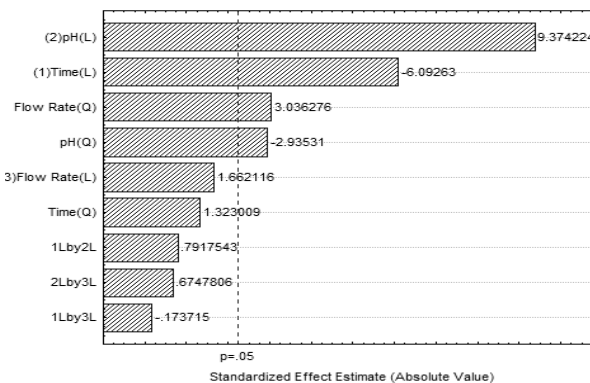
Semakin tinggi pH maka semakin rendah kemampuan ozon dalam mendegradasi Cr. Namun semakin lama waktu ozonasi akan mengakibatkan penurunan kadar Cr secara signifikan. Laju alir gas ozon tidak terlalu berpengaruh terhadap proses, sehingga pengaruh laju alir dapat diabaikan. Untuk itu diperlukan optimasi untuk menentukan kondisi operasi yang optimum pada degradasi logam Cr dengan ozonasi.

Tabel 3. Rancangan Model RSM dan Hasil Degradasi Cr secara Eksperimen dan Prediksi

Run	Kode Variabel			Kadar Cr (ppm) (eksperimen)	Kadar Cr (ppm) (prediksi)
	X_1	X_2	X_3		
	Kadar Cr Awal (ppm)			78.24	
1	-1	-1	-1	20.31	20.32
2	-1	-1	1	24.15	22.53
3	-1	1	-1	42.17	37.80
4	-1	1	1	47.82	43.88
5	1	-1	-1	2.82	5.2
6	1	-1	1	3.61	6.41
7	1	1	-1	27.16	27.22
8	1	1	1	33.87	32.29
9	-1.68179	0	0	33.91	39.05
10	1.68179	0	0	19.52	16.59
11	0	-1.68179	0	1.92	-1.61
12	0	1.68179	0	25.81	30.44
13	0	0	-1.68179	29.54	29.93
14	0	0	1.68179	34.23	36.05
15	0	0	0	23.14	23.46
16	0	0	0	24.02	23.46
17	0	0	0	21.98	23.46
18	0	0	0	22.67	23.46
19	0	0	0	23.97	23.46
20	0	0	0	24.26	23.46

Tabel 4. Estimasi Koefisien Regresi dengan Model Polynomial

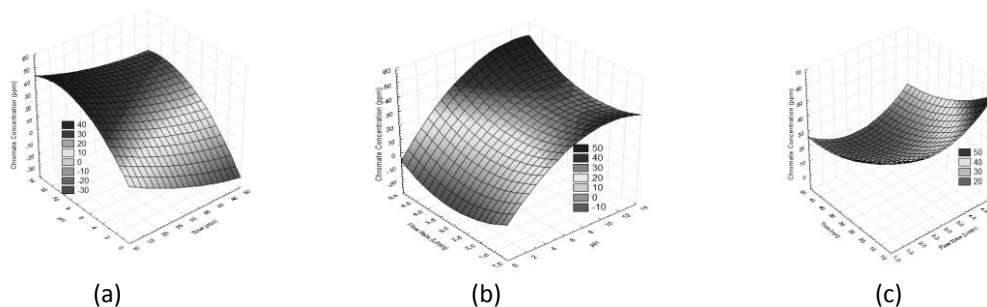
Parameters	Predicted Coefficients	Standard Error	DF	p-value
β_0	23.3066	1.65185	1	0
β_1	-13.3546	2.191929	1	0.000117
β_2	20.5476	2.191929	1	0.000003
β_3	3.6432	2.191929	1	0.12747
β_{11}	2.823	2.133784	1	0.21529
β_{22}	-6.2633	2.133784	1	0.01491
β_{33}	6.4788	2.133784	1	0.01254
β_{12}	2.2675	2.863894	1	0.44688
β_{13}	-0.4975	2.863894	1	0.86558
β_{23}	1.9325	2.863894	1	0.51511
Lack of Fit			5	
Pure Error				
R^2	0.93767		Adj R^2	0.88157
SS Error	164.038		MS Residual	16.404



Gambar 1. Grafik Pareto Degradasi Logam Cr dengan Proses Ozonasi

Optimasi Variabel Proses

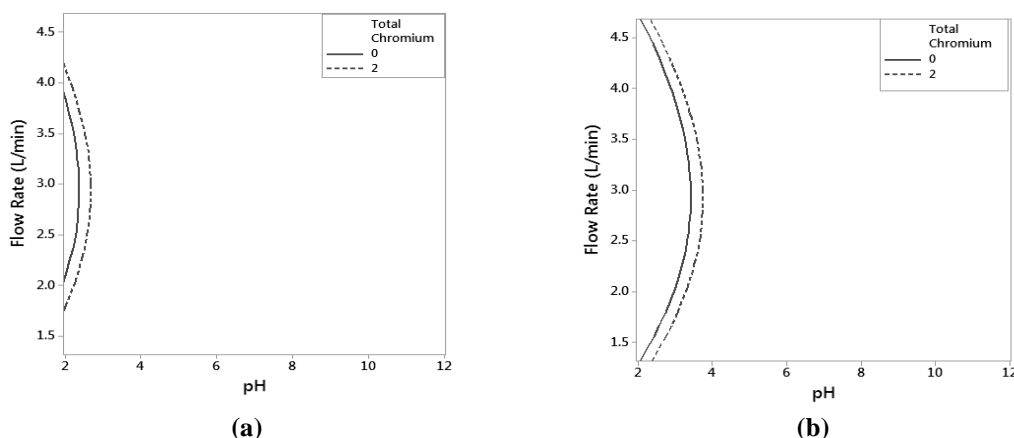
Pengaruh waktu ozonasi terhadap degradasi logam Cr disajikan pada Gambar 2. Semakin lama waktu ozonasi maka semakin banyak ion Cr yang terdegradasi. Oksidasi logam Cr ini akan berpengaruh terhadap pembentukan endapan Cr yang mudah dipisahkan dengan cara filtrasi. pH memberikan pengaruh yang signifikan terhadap degradasi molekul Cr. Efisiensi degradasi naik seiring dengan penurunan pH. Pada kondisi waktu ozonasi 20 menit dan laju alir 2 liter/menit terjadi peningkatan degradasi Cr dari 20,31% menjadi 42,17%, jika pH diubah dari 10 menjadi 4. Hal ini disebabkan ozon memiliki waktu tinggal yang lebih lama jika pH reaksi diatur pada pH yang rendah. Laju alir ozon yang tinggi mengakibatkan waktu kontak yang singkat antara ozon dengan bahan anorganik [14]. Hal ini menyebabkan nilai degradasi Cr menurun. Untuk itu diperlukan optimasi untuk memperoleh kondisi optimum pada degradasi logam Cr.



Gambar 2. Respon 3 Dimensi Variabel Proses terhadap Kadar Cr

Optimasi proses dilakukan untuk mendapatkan kondisi proses ozonasi yang tepat dalam mereduksi beban pencemaran logam Cr sampai mendekati ambang batas dibuang ke lingkungan (sekitar 2 ppm). Hasil optimasi menunjukkan bahwa waktu ozonasi 30 menit, pH 2-3 dan laju alir 1.8-4.1 liter/menit menghasilkan penurunan kadar

Cr antara 0-2 ppm (Gambar3a). Sedangkan pada ozonasi 40 menit, membutuhkan pH 2-4 dengan laju alir 1.4-4.6 liter/menit dengan hasil degradasi Cr 0-2 ppm (Gambar 3b).



Gambar 3. Plot Contour pengaruh pH dan Flow Rate pada konsentrasi Cr; a) 30menit, b) 40 menit

Kesimpulan

Ozon dapat digunakan untuk mereduksi kadar Cr pada limbah industri elektroplating. Hasil penelitian menunjukkan bahwa variabel yang berpengaruh terhadap perlakuan ozonasi logam Cr adalah pH dan waktu ozonasi. Penurunan pH dan kenaikan waktu ozonasi akan meningkatkan derajat degradasi logam Cr. Kondisi optimal degradasi logam Cr dicapai dengan waktu ozonasi 30 menit, pH 2 dan laju alir gas ozon 3 liter/menit. Pada kondisi tersebut diperoleh kadar Cr 1.92 ppm.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih atas pembiayaan melalui Hibah Program HILINK DRPM Dikti 2017. Penulis juga mengucapkan terima kasih kepada Laboratorium Penelitian Departemen Teknik Kimia Undip dan semua pihak yang membantu pelaksanaan penelitian ini.

Daftar Pustaka

- A. Afkhami, M. Saber-Tehrani, and H. Bagheri, "Simultaneous removal of heavy-metal ions in wastewater samples using nano-alumina modified with 2,4-dinitrophenylhydrazine," *J. Hazard. Mater.*, vol. 181, no. 1-3, pp. 836-844, 2010.
- A. Afkhami, T. Madrakian, A. Amini, and Z. Karimi, "Effect of the impregnation of carbon cloth with ethylenediaminetetraacetic acid on its adsorption capacity for the adsorption of several metal ions," *J. Hazard. Mater.*, vol. 150, no. 2, pp. 408-412, 2008S.
- Demim, N. Drouiche, A. Aouabed, T. Benayad, M. Couderchet, and S. Semsari, "Study of heavy metal removal from heavy metal mixture using the CCD method," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 2, pp. 512-520, 2014.
- E. Vunain, A. K. Mishra, and B. B. Mamba, "Dendrimers, mesoporous silicas and chitosan-based nanosorbents for the removal of heavy-metal ions: A review," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 86, pp. 570-586, 2016.
- J. Wang and C. Chen, "Biosorbents for heavy metals removal and their future," *Biotechnol. Adv.*, vol. 27, no. 2, pp. 195-226, 2009.
- M. K. Mondal, "Removal of Pb(II) ions from aqueous solution using activated tea waste: Adsorption on a fixed-bed column," *J. Environ. Manage.*, vol. 90, no. 11, pp. 3266-3271, 2009.
- M. Y. Noordin, V. C. Venkatesh, S. Sharif, S. Elting, and A. Abdullah, "Application of response surface methodology in describing the performance of coated carbide tools when turning AISI 1045 steel," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 145, no. 1, pp. 46-58, 2004.
- Menteri Negara dan Lingkungan Hidup. "Peraturan Menteri Negara Lingkungan Hidup Nomor 01 Tahun 2010 Tentang Tata Laksana Pengendalian Pencemaran Air" Kementerian Lingkungan Hidup, 2010.
- N. Dirilgen, "Mercury and lead: Assessing the toxic effects on growth and metal accumulation by Lemna minor," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 74, no. 1, pp. 48-54, 2011.



- S. Boonduang, S. Limsuwan, W. Kongsri, and P. Limsuwan, "Effect of oxygen pressure and flow rate on electrical characteristic and ozone concentration of a cylinder-cylinder DBD ozone generator," *Procedia Eng.*, vol. 32, pp. 936–942, 2012.
- S. Le Faucheur, F. Schildknecht, R. Behra, and L. Sigg, "Thiols in *Scenedesmus vacuolatus* upon exposure to metals and metalloids," *Aquat. Toxicol.*, vol. 80, no. 4, pp. 355–361, 2006.
- S. S. Chen, B. C. Hsu, and L. W. Hung, "Chromate reduction by waste iron from electroplating wastewater using plug flow reactor," *J. Hazard. Mater.*, vol. 152, no. 3, pp. 1092–1097, 2008.
- S. Saadat and A. Karimi-Jashni, "Optimization of Pb(II) adsorption onto modified walnut shells using factorial design and simplex methodologies," *Chem. Eng. J.*, vol. 173, no. 3, pp. 743–749, 2011.
- T. Horvat, Ž. Vidaković-Cifrek, V. Oreščanin, M. Tkalec, and B. Pevalek-Kozlina, "Toxicity assessment of heavy metal mixtures by *Lemna minor* L.," *Sci. Total Environ.*, vol. 384, no. 1–3, pp. 229–238, 2007.





Lembar Tanya Jawab

Moderator: Kartika Udyani (Teknik Kimia ITATS Surabaya)

1. Penanya : Hadi Prasetyo (Teknik Lingkungan Akprind Yogyakarta)

Pertanyaan : - Bagaimanakan cara untuk mengetahui efek antar variable?

Jawaban : - Kadar Cr yang diuji menggunakan spektro. Optimasi dengan Central Composite Design), digunakan untuk menyusun Run dipilih High level, center dan low level dengan respon yaitu dapat diketahui kadar kromatnya. pH sangat berpengaruh pada reaksi ozonasi.

2. Penanya : Aditya (UPN "Veteran" Yogyakarta)

Pertanyaan : Apakah proses ozonisasi sudah diterapkan di industry?

Jawaban : - Di UKM Juana, fungsinya di laboratorium untuk kelayakan industri.
- Sampai saat ini belum ada yang menerapkan
- Keuntungannya tidak menggunakan lahan yang luas.

