

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Tri Etil Amina (TEA)

Rumus : $C_6H_{15}N$

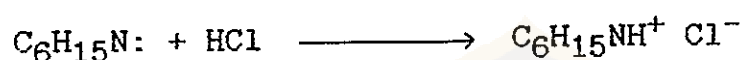
Berat Molekul : 101,19

2.1.1. Sifat fisika (1,2,3,4,5)

1. Cairan tidak berwarna dan berbau amoniak yang kuat;
2. Berat jenis (g/ml) : 0,7275 – 0,7293 (20 °C), 0,7255 (25 °C);
3. Titik didih : 88 – 90 °C;
4. Kelarutan dalam 1 liter air (20 °C) : 133 g/l
Kelarutan dalam air akan naik di bawah suhu 18 °C dan pada suhu lebih dari 20 °C kelarutan dalam air menurun; juga larut dalam alkohol dan eter;
5. Indeks bias (20 °C/D) : 1,4000 ;
6. Titik nyala : - 6,7 °C ;
7. Titik cair : - 115 °C ;
8. Tekanan uap (20 °C) : 70 hPa ;
9. Suhu Bakar : 215 °C ;
10. Titik didih campuran azeotrop TEA dan 10 % H₂O: 75°C
11. Mudah terbakar dan meledak pada batas 1,2 – 8,0 % di udara.

2.1.2. Sifat kimia

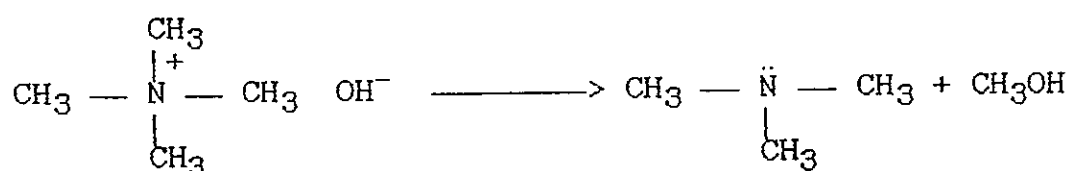
TEA merupakan golongan amina tersier yang bersifat kurang polar dibandingkan dengan primer dan sekundernya. Bersifat basa lemah tetapi masih lebih kuat daripada golongan alkohol, eter, ester, dan NH_4OH dengan K_b TEA = $5,6 \times 10^{-4}$. Asam mineral (seperti HCl) dan asam karboksilat dapat mengubah TEA menjadi garamnya. TEA bebas dapat diregenerasi dari garamnya dengan basa kuat (seperti NaOH).



Garam TEA merupakan senyawa ionik, padatan non volatil dan jika dipanaskan terurai sebelum suhu lelehnya.

Garam halida, nitrat, dan sulfat amina larut dalam air tetapi tidak larut dalam pelarut non polar. (2,6)

Amina tersier dapat mengalami dealkilasi jika garam amonium kuarternernya dipanaskan pada $100 - 140^\circ\text{C}$ sehingga jika gugus alkilnya metil maka berubah menjadi metanol dan jika gugus alkilnya berantai panjang berubah menjadi alkena. Contoh reaksi dealkilasi (2)



2.1.3. Toksisitas⁽¹⁾

1. Bahaya dari tinjauan kimia

Uap TEA dapat membentuk campuran yang eksplosif dan dapat menyala dengan udara, dapat bereaksi dengan oksidator seperti KMnO_4 dan dinitrogen tetroksida. TEA bereaksi dengan asam nitrit membentuk senyawa nitroso yang karsinogen.

2. Bahaya dari tinjauan biologi

TEA menyebabkan iritasi paru-paru, kulit, mata dan kerusakan kornea mata serta stimulasi di pusat susunan syaraf. TEA dimetabolisasi menjadi TEA-N-Oksida yang tidak berubah dalam urin.

Penghirupan uap TEA dapat menimbulkan iritasi pada sistem pernafasan. Pada tikus, iritasi paru-paru terjadi pada 50 ppm dimana LC_{Lo} (*Lowest Lethal Concentration*) 1000 ppm untuk 4 jam dan pada 100 ppm terjadi kerusakan paru-paru, ginjal serta hati. Pada manusia penghirupan TEA dalam singkat waktu menyebabkan aktivitas susunan syaraf terganggu karena aktivitas mono amina oksidase pada otak.

Uap dan cairan TEA jika kontak dengan mata menyebabkan iritasi mata. Pada kelinci, 50 ppm dapat menyebabkan iritasi mata dan kerusakan kornea.

Iritasi cairan TEA pada kulit menyebabkan dermatitis. Pada kulit kelinci TEA dapat langsung terabsorpsi.

Jika tertelan menyebabkan keracunan dan LD₅₀ (*Lethal Dose 50*) (oral) pada tikus adalah 460 mg/kg.

TEA dapat menyebabkan mutasi gen pada tikus dan kegagalan pada sistem reproduksi ayam.

2.1.4. Pembuatan

TEA dapat dibuat dari etil klorida dan amoniak dengan pemanasan dan pengaturan tekanan. (2,4)

2.1.5. Penggunaan TEA dalam industri

Dalam industri kimia, TEA banyak digunakan antara lain sebagai pelarut dalam sintesis kimia; sebagai zat pengaktif dalam industri karet; merupakan zat pembasah, penetrasi dan kedap air dari tipe amonium kuarternner; pengawet dan penge-ras polimer; penghambat korosi dan bahan pembakar. (4)

TEA untuk sintesis kimia antara lain digunakan sebagai pelarut dasar (seperti pada sintesis penisilin semisinte-tis); untuk pembuatan ester-ester β -keto; untuk penataan ulang Thio-Claisen; sebagai katalis dengan senyawaan Ti(IV) dalam kondensasi Claisen-Dieckmann; pereaksi untuk reaksi Wittig-Horner; katalis reaksi untuk melindungi gugus amina. (3)

2.2. TEA pada Proses Pembuatan Ampisilina Trihidrat dan Amoksisilina Trihidrat

Pada proses ini digunakan Asam 6-Amino Penisilinat (6-

APA), DANE-EK (*Phenylglycine ethyldane salt potassium*)/OH-DANE-MK (*Hydroxy phenylglycine methyldane salt potassium*), MED (Dikloro Metana), TEA (Tri Etil Amina), DMAA (Dimetila-setamida) untuk Amoksisilin Trihidrat (AMX), PivCl (Pivaloil klorida), ACT (Aseton), HCl, NaOH, dan pelarut organik lainnya.

Reaksi utama proses ini adalah reaksi 6-APA dengan TEA dan DANE-EK/OH-DANE-MK dengan PivCl yang kemudian kedua hasil reaksi tersebut direaksikan dan melalui serangkaian reaksi yang selektif menghasilkan AMX/ Ampisilina Trihidrat (AMP). Pemurnian dilakukan dengan ekstraksi dan kristalisasi.

Setelah kristalisasi, produk yang masih basah tersebut disentrifugasi, dicuci, dipisahkan dan dikeringkan dalam suatu alat khusus. Produk murni kemudian dilembutkan atau dipadatkan sesuai dengan penggunaan akhirnya. Pelarut-pelarut organik yang digunakan pada proses seperti TEA dan MED serta pelarut pencuci Aseton didaur ulang melalui proses distilasi asam-basa dan distilasi bertingkat (rektifikasi) untuk dapat digunakan kembali.

Reaksi dan proses pembuatan kedua produk tersebut dapat dilihat pada Gambar II.1 dan II.2.⁽⁷⁾

Cairan induk (ML, *Mother Liquor*) dari proses pembuatan AMP/AMX mengandung sisa pelarut dan produk samping sebagai pengotor seperti air, ACT, MED, DMAA, TEA-HCl, Metanol (MeOH), Dimetilamina (DMeA), Dietilamina (DEA), Etanol (EtOH). Sifat-sifat zat pengotor tersebut dapat dilihat pada tabel berikut. (2,3,4,8,9)

Tabel II.1. Sifat-sifat zat pengotor pada cairan induk

Senyawa	Bentuk, warna	Berat jenis (g/ml)	Titik didih ($^{\circ}\text{C}$)	pKa	Kelarutan dalam 100 bagian		
					Air	Alkohol	Eter
Air	c, tb	1,333	100	15,7		•	s l
ACT	c, tb	0,792	56,5	20	•	•	•
MED	c, tb	1,336	40-41		2(20 $^{\circ}\text{C}$)	•	•
MeOH	c, tb	0,792	64,7	15,5	•	•	•
EtOH	c, tb	0,789	78,4	15,9	•	...	•
DMeA	c, tb	0,680	7,4	35-36	s l	l	l
DEA	c, tb	0,7062	55,5	35-36	s l	l	l
DMAA	c, tb	0,94	165		•	l	l

Keterangan : c = cairan, tb = tidak berwarna, s l = sangat larut, l = larut
• = tak terbalas

2.3. Proses Daur Ulang Tri Etil Amina (TEA) dengan NaOH

2.3.1. Metoda proses daur ulang

Metoda yang dipakai pada proses ini adalah secara kimiawi dan fisika. Metoda kimia pada proses ini adalah pada tahap regenerasi garam TEA-HCl dalam ML dengan larutan NaOH 48% dan pada tahap pemecahan campuran air-TEA pada TEA-2 yang didasarkan pada sifat kimia TEA. Sedangkan metoda fisiknya meliputi tahap distilasi, tahap pemisahan

air-TEA dengan NaOH padat dan tahap pemurnian dengan rektifikasi.

1. Distilasi (10,11)

Distilasi adalah pemisahan cairan yang mudah menguap dari senyawa yang tidak menguap atau biasanya merupakan pemisahan 2 atau lebih cairan yang berbeda titik didihnya melalui proses penguapan dan kondensasi. Pemisahan ini didasarkan pada distribusi komponen-komponen zat antara cairan dan uapnya pada keseimbangan dari campuran komponen tersebut. Komponen yang lebih volatil terkonsentrasi dalam fase uap yang kemudian terkondensasi dan keluar sebagai distilat. Sedangkan komponen yang kurang volatil sebagai residu yang tidak teruapkan (*bottom product*). Keefektifan pemisahan dengan distilasi tergantung pada sifat fisika masing-masing komponen dalam campuran, peralatan, dan metoda distilasi yang digunakan. Macam teknik distilasi adalah distilasi sederhana (biasa), distilasi fraksional, distilasi kilat, distilasi uap dan kodistilasi.

2. Pemisahan campuran air-TEA

Campuran air-TEA adalah suatu campuran azeotrop dan campuran tersebut menunjukkan titik didih minimum relatif terhadap titik didih komponen campuran tersebut. Campuran ini sulit dipisahkan dengan distilasi biasa.

Pemecahan campuran azeotrop tergantung pada sifat senyawa dari campuran azeotrop yang meliputi : (12)

- a. Distilasi dengan penambahan senyawa ketiga yang dapat mengubah perbandingan tekanan uap pada azeotrop;
- b. Penambahan pereaksi yang hanya bereaksi dengan salah satu senyawa penyusun campuran azeotrop;
- c. Penyerapan dengan adsorben;
- d. Penyarian bertingkat;
- e. Penghabluran bertingkat.

Pemisahan campuran air-TEA dapat dengan penambahan pereaksi yang hanya bereaksi dengan salah satu senyawa penyusun campuran azeotrop yaitu dengan NaOH padat. NaOH padat bersifat higroskopis sehingga TEA akan terpisah dari air. Selanjutnya TEA bebas air dapat dimurnikan dari pengotor lain dengan cara rektifikasi atau distilasi biasa.

3. Rektifikasi (11,13)

Metoda ini efektif untuk memisahkan komponen-komponen yang volatilitasnya sebanding.

Rektifikasi ini didasarkan atas pengembalian sebagian dari kondensat ke bejana didih dalam suatu kondisi tertentu sehingga zat cair yang dikembalikan ini mengalami kontak dengan uap yang mengalir ke atas menuju

kondensor. Skema dari proses ini pada distilasi *batch* dan kontinyu dapat dilihat pada lampiran 1.

2.3.2. Proses daur ulang⁽⁷⁾

Ada 5 langkah/tahapan yang dilakukan dalam proses ini yaitu :

- I. FML (ML yang ditampung di bagian daur ulang (TF, *Tank Farm*) mengandung TEA-HCl, air, MED (30%), ACT (10-15%), dan dalam jumlah kecil (sebagai pengotor) DMA, DEA, DMAA, MeOH. Proses dilakukan di Pos 25.1. ML diatur pH-nya hingga pH 12-13 dengan penambahan larutan NaOH 48%, kemudian didistilasi pada suhu 100 °C. Diperoleh residu alkalin (limbah alkalin) yang dialirkan ke SPLSB. Distilat (TEA-1) mengandung TEA-Air, MED, ACT dan zat-zat pengotor.
- II. TEA-1 di pos 23.1. direktifikasi dan menghasilkan fraksi atas (t.d. 40 - 51 °C) yang terdiri MED dan ACT yang dominan; TEA (10 %); DMA, DEA, DMAA, MeOH (jumlah kecil); serta fraksi bawah (TEA-2) dengan t.d. $\geq 80^{\circ}\text{C}$. TEA-2 terdiri atas TEA-Air serta MED, ACT dan pengotor lain sekitar $\geq 5\%$. Jika kandungan pengotor pada TEA-1 diperkirakan kecil maka TEA-1 langsung diproses ke langkah III.
- III. TEA-2 di pos 13.1. ditambah NaOH padat, diekstraksi dan diperoleh lapisan atas berupa TEA-3 serta MED,

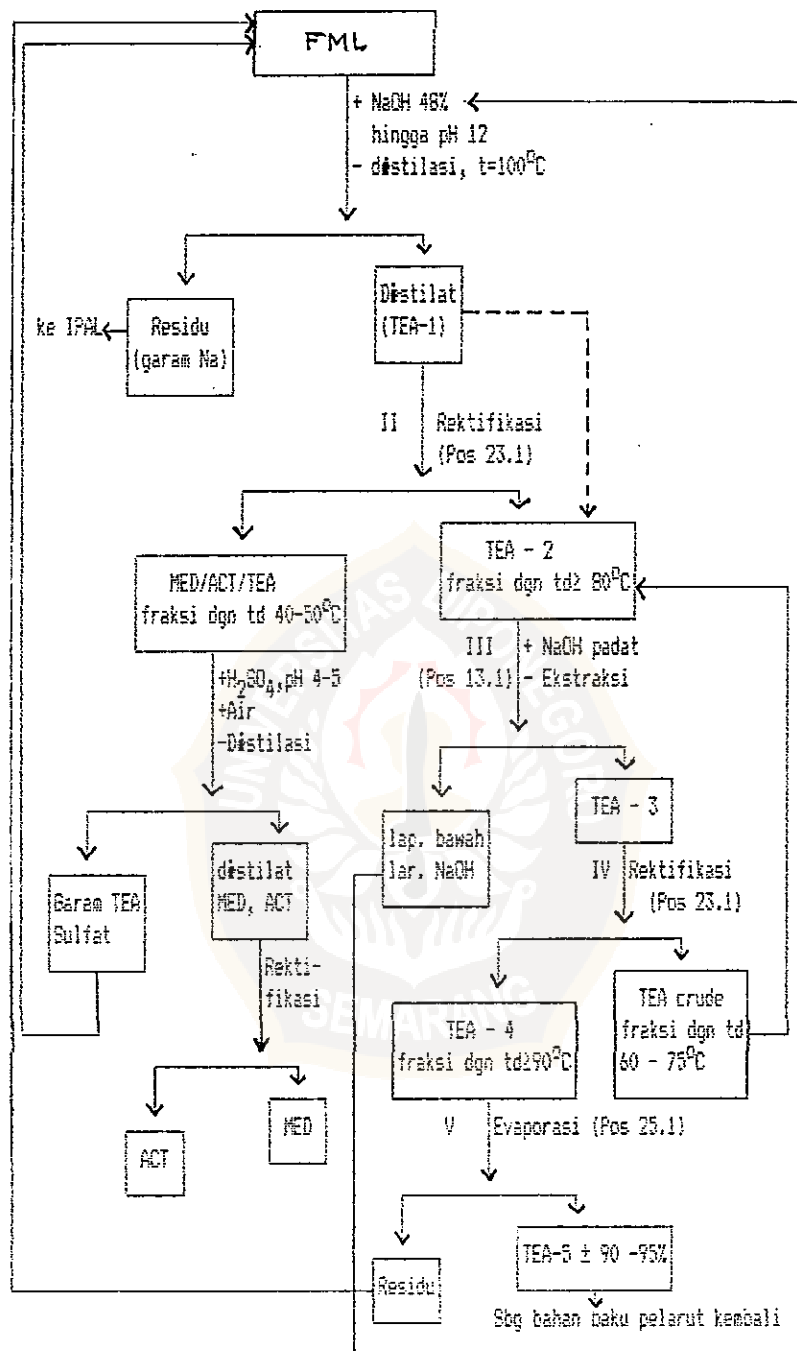
ACT, pengotor lain sekitar $\leq 0,5$ %. Lapisan bawah adalah larutan NaOH yang dapat dipergunakan kembali untuk tahap I.

IV. TEA-3 masuk pos 23.1. kemudian direktifikasi dan diperoleh fraksi atas dengan t.d. 60 - 75 °C dan fraksi bawah (TEA-4) yang t.d.-nya > 90 °C. Fraksi atas dikembalikan ke TEA-2 jika t.d.-nya cukup tinggi dan jika rendah dimasukkan ke TEA-1.

V. TEA-4 masuk pos 25.1., dievaporasi/didistilasi dan diperoleh distilat sebagai TEA-5 (TEA dengan kadar $\pm 99,99\%$) yang dapat dipergunakan kembali sebagai bahan baku pelarut dan residu. Residu ditambahkan air dan dikembalikan ke tahap I (ke FML).

Fraksi atas dari tahap II di pos 25.1. ditambahkan H_2SO_4 dan air hingga pH 4 - 5 kemudian didistilasi pada suhu 100 °C. Diperoleh distilat MED dan ACT yang bebas TEA dan amina-amina lain yang kemudian masuk ke dalam proses daur ulang MED dan ACT, dan residunya berupa TEA-sulfat dan amina-amina sulfat dikembalikan ke tahap I.

Proses daur ulang TEA selengkapnya dapat dilihat pada Gambar II.3..



Keterangan : ----- = dilakukan jika kadar pengotoranya diperkirakan kecil

Gambar II.3. Diagram alir proses daur ulang TEA

Untuk tiap produk AMX/AMP, jumlah dan jenis penggunaan pereaksi, pelarut, dan air berbeda sehingga memberikan perbedaan pada kuantitas dan kualitas limbah Alkalin (Alk). Parameter pokok kuantitas dan kualitas limbah Alk bagi SPLSB adalah volume, beban KOK, TKN dan ROI (Tabel II.2).

Tabel II.2. Kuantitas dan kualitas limbah alkalin yang dihasilkan tiap ton produk per masa produksi *

	M a s a P r o d u k s i					
	A M P			A M X		
	IV	V	VI	IV	V	VI
Volume (m ³ /ton)	8,8	8,5	8,4	14,1	13,0	12,5
Beban KOK (kg/ton)	310,5	300,7	297,2	529,5	465,4	521,2
Beban TKN (kg/ton)	10,4	9,4	11,3	27,7	23,6	26,3
Beban ROI (kg/ton)	730,2	638,7	623,3	743,2	668,2	673,3

Keterangan : * = Tank Farm and WWTP Lab. Report April - September 1996

2.4. Natrium Hidroksida (NaOH) dan Kalsium Hidroksida

(Ca(OH)₂)

NaOH merupakan basa yang sangat kuat dari golongan alkali sedangkan Ca(OH)₂ merupakan basa kuat dari golongan alkali tanah yang sifat kebasaannya relatif lebih lemah daripada basa dari unsur-unsur alkali. (14)

Baik Ca(OH)₂ dan NaOH dapat bereaksi dengan CO₂ masing-masing membentuk CaCO₃ dan Na₂CO₃. Kedua basa ini

berperan dalam penetralan asam baik cair maupun gas dan membentuk garam dari asam tersebut. (15,16)

Kelarutan NaOH dalam 100 gram air meningkat dengan naiknya suhu sedangkan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dengan naiknya suhu kelarutan menurun.

Tabel II.3. Pengaruh suhu terhadap kelarutan kedua basa (gram) dalam 100 gram air⁽⁹⁾

	Suhu (°C)											
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	
NaOH (1×10^0)											313	347
$\text{Ca}(\text{OH})_2$ (1×10^{-3})	185	176	165	153	141	128	116	106	94	85	77	

Kelarutan garam-garam klorida, karbonat dan sulfat dapat dilihat pada tabel berikut. (9)

Tabel II.4. Pengaruh suhu terhadap kelarutan garam (gram) dalam 100 gram air

	Suhu (°C)										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
NaCl	35,7	35,8	36	36,3	36,6	37	37,3	37,8	38,4	39	39,8
Na_2SO_4	48,8	46,7	45,3	...	43,7	...	42,5
NaHCO_3	6,9	8,15	9,6	11,1	12,7	14,5	16,4
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot a$	50,5	48,5	...	46,4	...	45,8	...	45,5

CaCl ₂ .c	59,5	65	74,5	102
CaSO ₄ .d (1 x 10 ⁻³)	175,9	192,8	...	209	209,7	...	204,7	196,6	...	161,9
CaHCO ₃	16,15	...	16,6	...	17,05	...	17,5	...	17,95	18,4

Keterangan : a = 1H₂O, c = 6H₂O, d = 2H₂O

NaOH bersifat sangat higroskopis, larut dalam air dengan melepaskan panas dan membentuk 6 derivat hidrat. NaOH dapat larut dalam etanol, metanol, etil eter, gliserol sedangkan dalam aseton tidak larut. (16)

NaOH banyak digunakan sebagai pengering untuk pelarut-pelarut bergugus amina, kapasitas dan kecepatan mengikat air sangat tinggi dan cepat. Ca(OH)₂ tidak bersifat higroskopis, merupakan produk reaksi CaO dan H₂O. Yang berlaku sebagai zat pengering adalah CaO. CaO adalah zat pendehidrasi yang lambat tapi efisien untuk cairan organik seperti alkohol dan amina. (17)

Ca(OH)₂ terdekomposisi menjadi CaO dan H₂O pada suhu di atas 550 °C. (15)

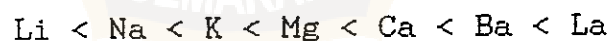
Ca(OH)₂ memiliki sifat luas permukaan spesifik 1000 - 2000 m²/kg dengan metoda permeabilitas udara dan dengan absorpsi nitrogen pada permukaan (luas permukaan BET) diperoleh 20 - 30 kali lebih besar. (15)

Satu mol TEA ekuivalen dengan 1 mol NaOH dan ekuivalen dengan 0,5 mol Ca(OH)₂. Sehingga diduga kuantitas penggunaan Ca(OH)₂ akan lebih kecil dibanding dengan NaOH. Hal ini akan berpengaruh pada kadar ROI dalam air limbah olah-

an. Kadar ROI yang cukup tinggi akan berpengaruh pada perairan/sungai dan tanah di sekitar lumpur buangan dengan efek yang ditimbulkan adalah sebagai berikut: mempengaruhi metabolisme dan aktivitas mikroorganisma; mengurangi suplai akseptor elektron dari luar (seperti SO_4^{2-} , O_2) yang diperlukan oleh bakteri anaerob untuk proses denitrifikasi; meningkatkan kesadahan/pH (untuk sementara waktu); dan menurunkan kelarutan oksigen dalam air. (18,19)

Garam terlarut Na^+ yang cukup tinggi dalam air limbah olahan yang terakumulasi dalam tanah menyebabkan tanah tersebut menjadi salin. Jika tanah salin tersebut mengering akan menurunkan porositas tanah dan aerasi terhambat. (20)

Ion Na^+ mempunyai kemampuan bertukar ion dengan H-tanah lebih kecil dibandingkan ion Ca^{2+} . Urutan kemampuan ion alkali dan alkali tanah untuk bertukar ion dengan H-tanah adalah sebagai berikut : (21)



2.5. Prinsip Dasar Parameter Analisis

Metoda analisis untuk distilat adalah Kromatografi Gas Cair (KGC) untuk menetapkan kadar zat pengotor pada TEA-1 dan metoda Karl Fischer (KF) untuk menetapkan kadar air pada TEA-2 (TEA-1 yang telah dikurangi campuran airnya dengan NaOH padat). Sedangkan parameter analisis untuk residu adalah alkalinitas, kebutuhan oksigen kimia (KOK),

total kjeldahl nitrogen (TKN), garam anorganik terlarut (ROI, Residue on Ignition), kuantitas endapan dan *Loss On Ignition (LOI)* endapan serta biodegradabilitas dengan uji Laju Pemakaian Oksigen (*Oxygen Uptake Rate (OUR)*).

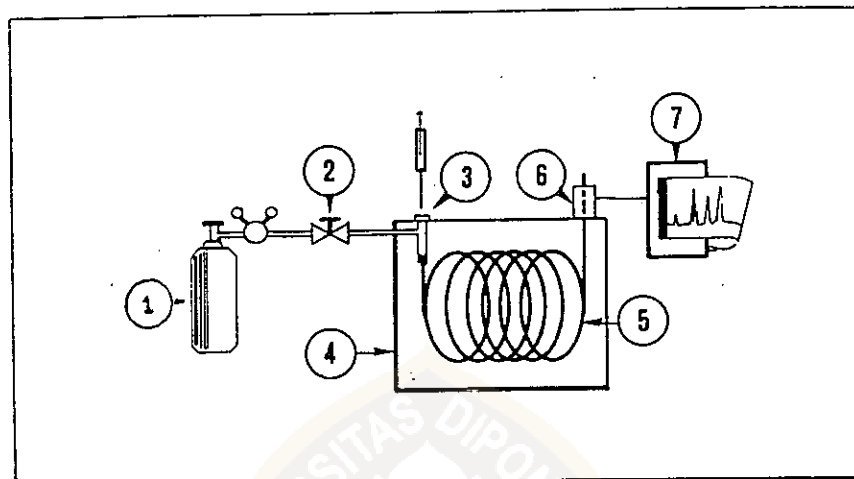
2.5.1. Kromatografi Gas Cair (KGC atau GLC) (22,23)

Kromatografi gas (KG) adalah metoda analisis untuk memisahkan senyawa-senyawa organik dalam suatu campuran dengan syarat senyawa organik tersebut harus stabil secara termal dan bersifat volatil, dengan mengalirkan arus gas melalui fase diam.

KGC adalah KG dengan fasa diamnya zat cair. Zat cair ini dilapiskan pada padatan pendukung dan pemisahannya didasarkan pada partisi cuplikan yang masuk ke dan keluar dari lapisan zat cair ini. Mekanisme pemisahannya berdasarkan perbedaan koefisien partisi dari masing-masing komponen contoh terhadap fase diam dan bergerak.

Pada KGC, komponen yang akan dipisahkan dibawa oleh gas pembawa melalui kolom. Campuran dalam contoh akan terbagi di antara gas pembawa dan fase diam yang terdapat pada padatan pendukung. Fase diam akan menahan komponen secara selektif berdasarkan koefisien partisi. Komponen meninggalkan kolom bersama aliran gas pembawa dan dicatat sebagai fungsi waktu oleh detektor. Sinyal listrik yang ditimbulkan diubah menjadi bentuk grafik atau puncak.

Keseluruhan puncak dari hasil pemisahan-pemisahan komponen tersebut dinamakan kromatogram.



Gambar II.4. Komponen dasar KG. 1. Sediaan gas pembawa; 2. Katup pengontrol alir; 3. Bagian pemasukan contoh; 4. Termostat kolom; 5. Kolom; 6. Detektor; 7. Sistem rekorder/penanganan data.

Metoda analisis dengan KGC pada penelitian ini adalah untuk menetapkan kadar zat pengotor pada TEA-1 maka perlu diketahui waktu retensi standar untuk masing-masing zat-zat pengotor.

Tabel II.5. Waktu retensi standar untuk zat-zat pengotor⁽²⁴⁾

Senyawa	Waktu retensi (menit)
Metanol	1,6
Dimetilamina	1,9
Aseton	2,6
Dikloro Metana	3,4
Dietilamina	4,7
Trietilamina	11,9

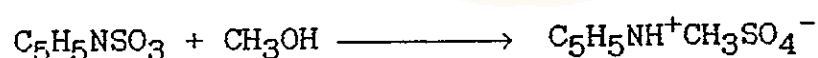
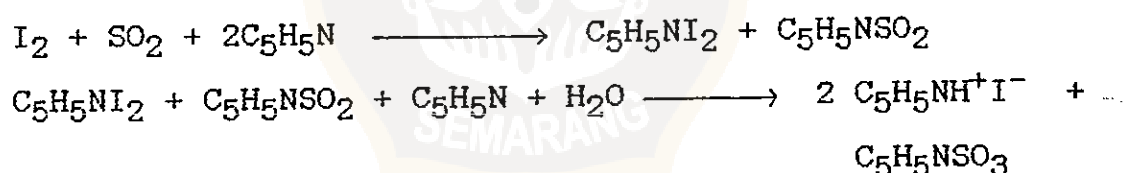
N,N-Dimetilformamida	16,0
Toluena	16,6
N,N-Dimetilasetamida	18,3

2.5.2. Metoda Karl Fischer⁽²⁵⁾

Metoda Karl Fischer (KF) ini digunakan untuk analisis kadar air dalam contoh cair atau padatan yang mengandung air \pm 250 mg.

Prinsip :

Titration KF ini didasarkan pada spesifik dan kuantisasi reaksi air dengan pereaksi KF. Pereaksi KF terdiri dari piridin, SO₂, dan I₂ dalam larutan organik (biasanya metanol). Metanol dan piridin digunakan untuk melarutkan I₂ dan SO₂ agar reaksi dengan air menjadi lebih baik juga mengikat asam sulfat yang terbentuk. Tahapan reaksi yang terjadi :



Prinsip kerja alat KF Titrator :

Tegangan mula-mula dihasilkan dari elektroda-elektroda yang terpolarisasi yang memberikan petunjuk keadaan "basah". Coulometer menunjukkan aliran arus konstan yang mengalir dari anoda melewati *the frit* yang memisahkan larutan dalam *vessel* (anolit) dari larutan generator (katolit) menuju katoda. Sebagai akibatnya I₂ dihasilkan

pada anoda dari oksidasi I^- . I_2 mencapai pereaksi KF dan dicampur dalam *vessel* dengan pengadukan konstan. Pada saat semua air telah bereaksi, tegangan pada elektroda akan menurun yang ditunjukkan berhentinya Coulometer. Perubahan tegangan selama titrasi diproses pada pengolahan data.

2.5.3. Alkalinitas^(26,27)

Alkalinitas adalah kapasitas jumlah media terlarut untuk bereaksi dengan ion H^+ atau kapasitas penetralan dengan asam. Parameter alkalinitas ini didasarkan pada metoda titrasi asam-basa. Nilai yang terukur tergantung pada pH titik akhir yang digunakan.

Prinsip dari alkalinitas ini adalah ion OH^- dari contoh sebagai hasil disosiasi atau hidrolisis dari zat terlarut atau hasil keduanya bereaksi dengan asam standar yang ditambahkan.

Alkalinitas fenolftalein digunakan untuk jumlah terukur melalui titrasi sampai pH 8,3, terlepas dari warna indikator. Sedangkan untuk titrasi sampai pH 4,5 digunakan istilah alkalinitas *Bromcresol green*. Pada penelitian ini menggunakan nilai pH titik akhir $8,00 \pm 0,02$.

2.5.4. Kebutuhan Oksigen Kimia (KOK)^(26,27)

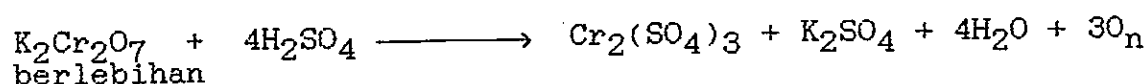
KOK adalah jumlah oksigen yang dibutuhkan untuk mengoksidasikan zat-zat organik yang terkandung dalam suatu

contoh. Sebagai pengoksidasi adalah oksidator kuat seperti larutan $K_2Cr_2O_7$ dalam H_2SO_4 .

Piridin dan senyawa turunannya tahan terhadap oksidasi. Amoniak yang ada dalam limbah atau yang dibebaskan dari zat organik yang mengandung nitrogen tidak dapat dioksidasikan dengan adanya ion klorida bebas dengan konsentrasi berarti. Senyawa alifatik rantai lurus dan senyawa organik lain yang volatil tidak dapat dioksidasikan karena sukar kontak dengan oksidator dan diatasi dengan penambahan Ag_2SO_4 sebagai katalis. Adanya klorida, bromida, atau iodida dalam contoh dapat bereaksi dengan Ag_2SO_4 membentuk endapan dan sebagian ada yang teroksidasi. Hal ini dapat dihambat dengan penambahan $HgSO_4$ sebelum proses refluks sehingga terbentuk kompleks raksa klorida yang larut dan stabil.

Prinsip dasar penetapan KOK ini adalah oksidasi zat organik dengan campuran $K_2Cr_2O_7$ dan H_2SO_4 yang mendidih. Contoh direfluks dalam larutan H_2SO_4 dengan $K_2Cr_2O_7$ berlebihan. Setelah destruksi selesai, sisa $K_2Cr_2O_7$ dititrasi dengan larutan FAS (feroamonium sulfat) untuk menetapkan jumlah $K_2Cr_2O_7$ yang terpakai dengan indikator ferroin (kompleks fero-ortofenantrolin) yang memberikan perubahan warna titik akhir hijau-biru menjadi coklat kemerahan. Zat organik yang dapat dioksidasikan dihitung dalam ketentuan

ekivalen dengan oksigen. Standar waktu lamanya refluks adalah 2 jam dan dapat dikurangi menjadi lebih pendek jika menghasilkan hasil yang sama. Reaksi yang terjadi:

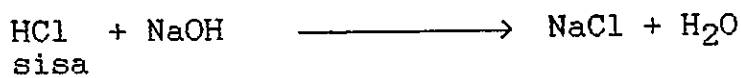
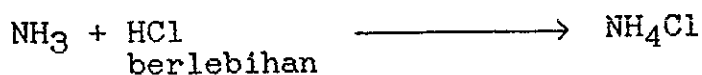
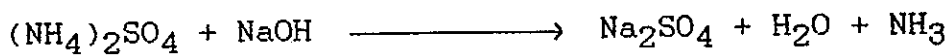
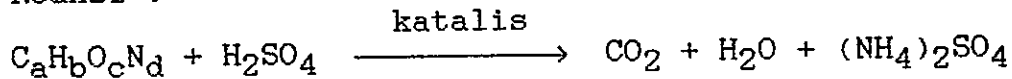


2.5.5. Total Kjeldahl Nitrogen (TKN) (26,27,28)

TKN menunjukkan jumlah Nitrogen yang terkandung dalam NH_3 dan senyawa N lain dalam contoh yang diubah menjadi $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Senyawa nitro, oksima, nitrat, semikarbazon, piridin, dan amina-amina tersier yang refraktori tidak dapat diubah menjadi $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Prinsip penetapan total nitrogen metoda kjeldahl adalah pengubahan nitrogen suatu senyawa menjadi $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ dengan proses destruksi contoh dalam larutan H_2SO_4 mendi-dih yang mengandung H_2O_2 dan campuran selen. Setelah deks-truksi, didinginkan, diencerkan dan ditambahkan basa hingga alkalis kemudian didistilasi, NH_3 yang terbentuk ditampung dalam larutan HCl (konsentrasi tertentu) dengan jumlah tertentu yang berlebihan. Jumlah nitrogen ditetapkan dari titrasi kelebihan HCl dengan larutan NaOH baku.

Reaksi :



2.5.6. Kadar garam anorganik terlarut (ROI)⁽²⁸⁾, kuantitas endapan dan *Loss on Ignition* (LOI)⁽²⁹⁾

Prinsip penetapan ROI didasarkan pada pemanasan residu/filtrat residu pada suhu 550 °C sampai bobot tetap.

Prinsip penetapan kuantitas endapan residu didasarkan pada penyaringan residu dan endapan dikeringkan pada 105 °C sampai bobot tetap. Sedangkan untuk LOI didasarkan pada pemijaran endapan kering pada suhu 400 °C selama 30 menit dan 1000 °C selama 20 menit sampai bobot tetap.

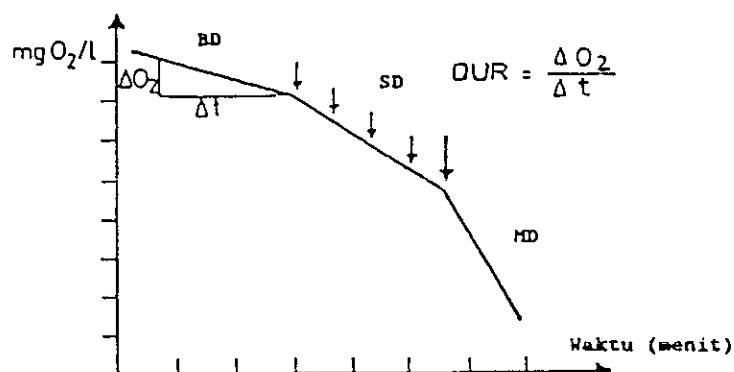
2.5.7. Biodegradabilitas dengan uji OUR⁽³⁰⁾

Uji OUR digunakan untuk mengetahui aktivitas lumpur aktif atau untuk mengetahui degradabilitas suatu jenis limbah bila diolah secara biologis.

Uji OUR ini didasarkan pada penurunan kandungan oksigen terlarut dalam lumpur aktif per satuan waktu pada tahap tanpa pemberian substrat (BD, *Basic Demand*), ataupun pada tahap pemberian substrat limbah (SD, *Substrat Demand*) atau

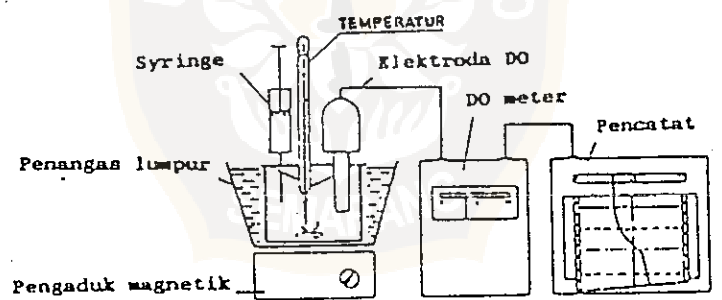
juga pada tahap pemberian substrat limbah yang berlebihan (*short-time over-loading*) (MD, *Maximum Demand*) untuk menetapkan kapasitas bakteri pada kondisi yang ekstrim (Gambar II.5.). Pada tahap BD, turunnya kandungan oksigen terlarut disebabkan karena adanya respirasi endogen akibat terbatasnya bahan makanan. Sedangkan pada tahap SD penurunan disebabkan proses oksidasi senyawa karbon dan nitrogen. Pada tahap MD penurunan kandungan oksigen disebabkan proses oksidasi senyawa karbon yang maksimal.

Untuk mengetahui kemampuan organisme di dalam lumpur aktif dalam mengoksidasi senyawa karbon dan nitrogen, maka dilakukan pengujian dalam 3 tahap yaitu pengerjaan normal, pengerjaan dengan penambahan amonium dan pengerjaan dengan penambahan ATU (N-Aliltiourea). Pengerjaan normal dilakukan untuk melihat degradabilitas limbah pada lumpur aktif tanpa adanya perlakuan khusus. Penambahan amonium ke dalam lumpur aktif untuk meningkatkan kandungan nitrogen sehingga dapat diketahui kemampuan lumpur aktif untuk mengoksidasikan senyawa nitrogen dan karbon. Penambahan ATU untuk menghambat daya oksidasi dari bakteri nitrifikasi dalam lumpur aktif sehingga proses yang terjadi hanya oksidasi senyawa karbon. Ketiga pengerjaan tersebut masing-masing dilakukan tahapan BD dan SD sedangkan untuk pengerjaan ATU dilakukan pula tahapan MD setelah SD.



Gambar II.5. Penurunan kandungan oksigen pada tahap kebutuhan dasar (BD), kebutuhan substrat (SD) dan kebutuhan maksimum (MD)

Seperangkat alat uji OUR dapat dilihat pada gambar II.6.

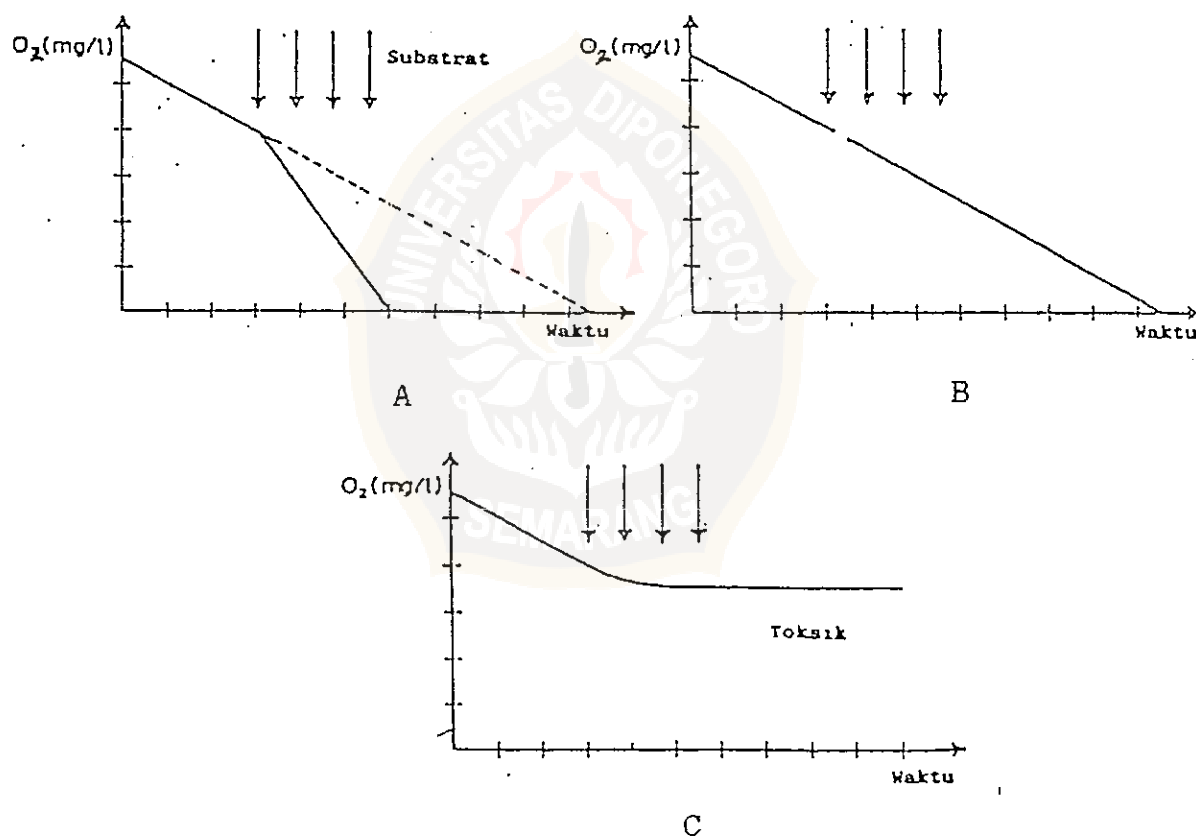


Gambar II.6. Alat uji OUR

Ada 3 kemungkinan yang terjadi dalam pengerjaan uji OUR yaitu:

1. Pemberian contoh limbah menyebabkan penurunan oksigen terlarut sehingga contoh limbah dapat diolah langsung (Gambar II.7. A);

2. Pemberian contoh limbah tidak mempengaruhi penurunan oksigen terlarut pada tahap BD sehingga contoh limbah membutuhkan masa adaptasi sebelum diolah (Gambar II.7. B);
3. Contoh limbah tidak dapat diolah karena bersifat toksik terhadap sistem biologis (lumpur aktif) (Gambar II.7. C).



Gambar II.7. Tiga kemungkinan yang terjadi pada uji OUR terhadap suatu jenis contoh limbah. A. Contoh limbah dapat diolah; B. Contoh limbah dapat diolah perlu adaptasi; C. Contoh limbah bersifat toksik