

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

Penelitian ini dilakukan di laboratorium Pengolahan Air Limbah (*WWTP, Waste Water Treatment Plant*), Pengontrolan dalam Proses (*IPC, In Process Control*), dan Jaminan Mutu (*QA, Quality Assurance*) P.T. Sandoz Biochemie Farma Indonesia, Citeureup, Bogor.

3.1. Metoda Penelitian

Ada 6 masa produksi yang diamati yaitu masing-masing 3 masa produksi dari produksi Ampisilin Trihidrat (eks. AMP) dan dari produksi Amoksisilin Trihidrat (eks. AMX) dimana tiap masa produksi ada 2 unit percobaan yang diamati yaitu ML (*Mother Liquor*) dari sintesis dan ML dari bagian daur ulang (*FML, Filtrate of Mother Liquor*). Sehingga pada penelitian ini ada 12 unit percobaan. Masing-masing unit percobaan diberikan 3 perlakuan yaitu penambahan NaOH 48% (perlakuan 1), penambahan Ca(OH)₂ (perlakuan 2), dan penambahan campuran NaOH 48%-Ca(OH)₂ (perlakuan 3) dengan pengaturan pH dan kondisi yang diusahakan sama. Hasil analisis terhadap residu hasil distilasi perlakuan 1 dibandingkan dengan limbah alkalin (Alk) yang diambil dari bagian daur ulang (TF, *Tank Farm*) begitu pula distilat (sebagai TEA-1) perlakuan 1 dibandingkan dengan TEA-1 dari proses di TF.

3.1.1. Pengambilan contoh

Contoh yang diambil dari bagian sintesis dan daur ulang adalah sebagai berikut:

1. ML dari bagian sintesis, diambil sebanyak 200 ml tiap proses sentrifugasi (800 ml per *batch* produksi);
2. FML dari bagian daur ulang, diambil sebanyak 100 ml tiap proses daur ulang;
3. Limbah alkalin dari bagian daur ulang, diambil sebanyak 100 ml tiap proses daur ulang;
4. TEA-1 dari bagian daur ulang, diambil sebanyak 50 ml tiap proses daur ulang.

Masing-masing contoh yang diambil dikumpulkan dalam masing-masing wadah tertutup. Setelah terkumpul untuk 1 masa produksi, masing-masing dihomogenkan dan siap untuk diteliti.

Berdasarkan jumlah *batch* tiap masa produksi ditentukan jumlah ulangan (replikasi) yang dilakukan untuk tiap unit percobaan dengan memakai rumusan:

$$\text{Banyaknya ulangan} = \sqrt{n}$$

dengan n = jumlah *batch* per masa produksi

Jumlah *batch* dan banyaknya ulangan yang dilakukan untuk tiap masa produksi per produk AMP/AMX dapat dilihat pada tabel berikut.

Tabel III.1. Jumlah *batch* dan banyaknya ulangan

	A M P			A M X		
	MP IV	MP V	MP VI	MP IV	MP V	MP VI
Jumlah <i>batch</i>	35	32	64	52	21	57
Banyaknya ulangan	6	6	8	7	5	7

Keterangan : MP = Masa Produksi

3.1.2. Proses percobaan

300 ml contoh ML diukur pH awalnya kemudian diatur pH-nya hingga 12,5 dengan penambahan NaOH 48 %, dihomogenkan, didistilasi hingga suhu ± 100 °C sehingga diperoleh distilat (sebagai TEA-1) pada penampung berskala dan residu. Dilakukan hal yang sama untuk perlakuan dengan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dan dengan campuran $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -NaOH 48%. Pada perlakuan 3, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ yang ditambahkan sampai pertama kali tidak larut kemudian baru ditambahkan NaOH 48% hingga pH 12,5. Prosedur yang sama dilakukan pula terhadap FML. Dilakukan pengulangan untuk setiap unit percobaan berdasarkan Tabel III.1..

TEA-1 yang diperoleh diamati kuantitas volumenya (Vd), kemudian dari setiap pengulangan per perlakuan digabungkan menjadi contoh campuran (*composite samples*) dan dianalisis kadar pengotornya dengan KGC. Sisa TEA-1 yang tidak dianalisis, diukur volumenya, ditambahkan NaOH padat sehingga terlihat 2 lapisan, kemudian dipisahkan. Lapisan atas yang

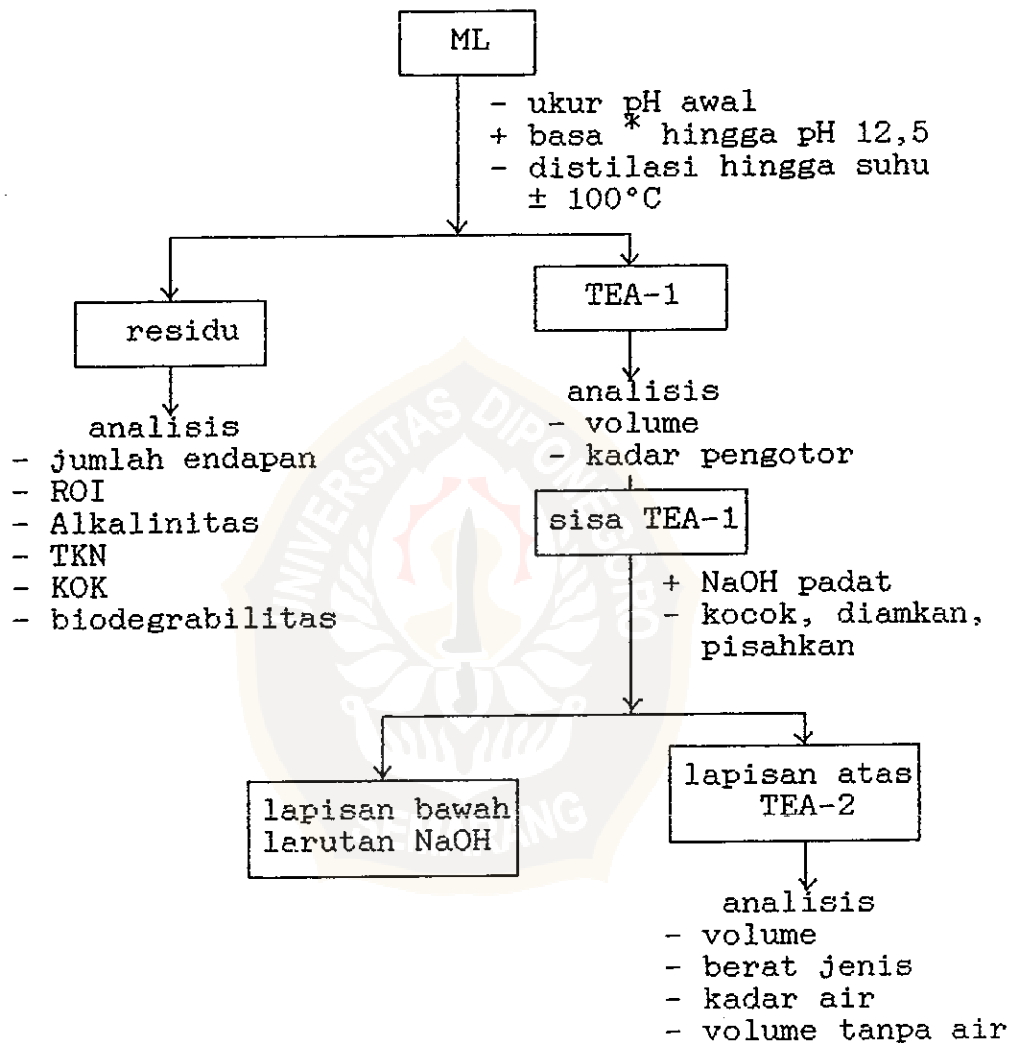
diperoleh diamati volumenya begitu pula lapisan bawahnya. Selanjutnya lapisan atas (sebagai TEA-2, TEA-2 ini sama dengan TEA-3 pada Gambar II.3.) diukur berat jenisnya dan dianalisis kadar airnya dengan metoda Karl Fischer. Lapisan bawah (larutan NaOH pekat) dikumpulkan dan tidak dianalisis. Dilakukan hal yang sama untuk TEA-1 dari masing-masing perlakuan.

Residu hasil distilasi dari setiap pengulangan per perlakuan yang diperoleh diamati volumenya (V_r). Residu dari perlakuan 1 langsung dianalisis KOK, TKN, ROI dan alkalinitas. Sedangkan residu dari perlakuan 2 dan 3 disaring terlebih dulu selanjutnya filtrat yang diperoleh dianalisis KOK, TKN, ROI, alkalinitas dan endapannya didekangkan yang selanjutnya dilakukan penetapan LOI.

Untuk analisis biodegradabilitas dengan uji OUR, residu/filtrat residu dianalisis dalam bentuk contoh campuran dari setiap pengulangan per perlakuan. Analisis biodegradabilitas dilakukan 3 hari berturut-turut dengan media lumpur aktif dari bioreaktor yang sama. Hari I untuk semua seri perlakuan 1 dari 2 unit percobaan, begitu seterusnya untuk perlakuan 2 dan 3.

Hasil analisis KOK, TKN, dan ROI dari residu untuk perlakuan 1 dibandingkan terhadap limbah alkalin dari TF. Begitu pula untuk kadar pengotor TEA-1-nya dibandingkan

dengan TEA-1 dari TF. Skema proses percobaan dapat dilihat pada Gambar III.2.



Keterangan : * basa yang ditambahkan sesuai dengan perlakuan
- hal yang sama dilakukan terhadap FML

Gambar III.2. Skema proses percobaan

3.1.3. Pengolahan data

Hasil analisis kadar pengotor TEA-1 dan volume TEA-2 tanpa air (Vd2) per unit percobaan dibandingkan antar perlakuan tiap masa produksi dan diamati secara kualitatif.

Untuk mengamati ada beda atau tidak antar unit percobaan (antar ML dan FML) dilakukan analisis rancangan 3 faktor⁽³¹⁾ terhadap data Vr, KOK, TKN, Alkalinitas dan ROI. Sedangkan untuk mengamati ada beda atau tidak antar ketiga perlakuan untuk masing-masing unit percobaan dilakukan analisis rancangan 2 faktor⁽³¹⁾ terhadap Vr, KOK, TKN, Alkalinitas dan ROI. Analisis rancangan 3 faktor dan 2 faktor tersebut dikerjakan oleh *Data Processing and Programming Centre (DPC)* dengan program Statgraph Release 5 Minitab Release 6.1.1.

3.2. Bahan dan Alat

3.2.1. Bahan

Bahan penelitian yang digunakan antara lain ML, FML, limbah alkalin dan TEA-1 dari TF baik eks. AMP dan eks. AMX, NaOH 48%, Ca(OH)₂ eks. Sumiden dan NaOH keping. Pereaksi kimia umum untuk analisis KOK, TKN, alkalinitas dan OUR. Pereaksi kimia khusus antara lain pereaksi Karl Fischer (KF), piridin, natrium tartrat dihidrat, aseton, diklorometana, dietilamina, dimetilamina, dimetilformamida, metanol, toluena, trietilamina, keluaran Merck mutu p.a..

Lumpur aktif dari salah satu bioreaktor di SPLSB.

3.2.2. Alat

Alat-alat umum yang digunakan antara lain peralatan gelas kimia, 1 set alat distilasi, DO-meter, OUR chart Kipp Zonen, neraca Mettler, oven, tanur, desikator, cawan porse-lin, pH-meter EH Conducta. Alat-alat khusus yang digunakan antara lain:

1. *Methrom KF Automat G-33, Methrom Dosimat 665 with key-board, Methrom Pump unit;*
2. Kromatografi gas Shimadzu GC-14 A dengan kondisi operasional sebagai berikut:

Detektor	: FID
Integrator	: Shimadzu Chromatopac C-R3A
Kolom	: <i>Capillary - DB 1</i>
	Panjang 30 m; diameter dalam 0,321 mm; tebal lapisan 3,00 μm
Gas Pembawa (He)	: $P_2 = 1,5 \text{ kg/cm}^2$, split 5 kali dari posisi terbuka penuh
	$P_1 = 0,5 \text{ kg/cm}^2$ (<i>Make-up Gas</i>)
Gas Pembakar (Udara terkompresi)	: $0,26 \text{ kg/cm}^2$
Gas Pembakar (H_2)	: $0,43 \text{ kg/cm}^2$
Detektor	: Range 10^2 , suhu $250 \text{ }^\circ\text{C}$
Injektor	: suhu $250 \text{ }^\circ\text{C}$
Oven Kolom	: Isotermal: $40 \text{ }^\circ\text{C}$ untuk 15 menit

Suhu program: 40 °C - 180 °C

Rata-rata 20 °C/menit

Isotermal: 180 °C untuk 1 menit

Injeksi : 1,0 µl, injeksi selanjutnya setelah
20 menit

3.3. Penetapan Parameter Analisis

3.3.1. Kebutuhan Oksigen Kimia (KOK)

Metoda : merujuk pada DEV H43, metoda waktu panjang (DIN 38 409-43), *Standard Methods* 18-5220B dan ASTM D 1252-88. (26,27,28)

Residu/filtrat residu dididihkan bersama kalium dikromat (zat pengoksidasi) dan perak sulfat (katalis) dalam larutan asam sulfat. Sisa ion dikromat yang tidak tereduksi ditetapkan secara titrimetri dengan larutan FAS (fero amonium sulfat). Konsentrasi ion klorida sampai 1 g/l ditutup dengan HgSO₄.

3.3.2. Total Kjeldahl Nitrogen (TKN)

Metoda : merujuk pada DIN 38 409-11 dan *The testing of water* Merck 1974. (28)

Residu/filtrat residu didekstruksi dalam larutan asam sulfat mendidih yang mengandung H₂O₂ dan campuran selen. Hasil dekstruksi dibasakan dan didistilasi, NH₃ yang terbentuk ditampung dalam larutan HCl (konsentrasi

tertentu) dengan jumlah tertentu yang berlebihan. Jumlah nitrogen ditetapkan dari titrasi kelebihan HCl dengan larutan NaOH baku.

3.3.3. Alkalinitas

Metoda : merujuk pada ASTM D 1067-92 dan *Standard Methods* 18-2320, metoda elektrometri. (26,27)

Sejumlah tertentu residu/filtrat residu dititrasi dengan larutan standar H_2SO_4 0,1 N sampai titik akhir pH $8,00 \pm 0,02$. Selama titrasi dilakukan pengadukan dan pengukuran pH. Alkalinitas dinyatakan dalam meq/l H_2SO_4 .

3.3.4. Kadar garam anorganik terlarut (ROI)

Metoda : merujuk pada DIN 38 409-2. (28)

Sejumlah tertentu residu/filtrat residu dalam cawan porselin dipanaskan pada suhu $550^\circ C$ sampai bobot tetap.

3.3.5. Biodegradabilitas dengan uji OUR

Metoda : merujuk pada DIN 38 414-6. (28)

Residu/filtrat residu (contoh) yang telah diketahui konsentrasi KOK-nya diencerkan sesuai dengan laju alir (Q uji) yang ditetapkan berdasarkan hasil perhitungan hubungan beban KOK yang dipakai di lapangan dengan konsentrasi KOK contoh. Lumpur aktif yang digunakan harus tetap segar. Pada uji ini dilakukan 2 pengerjaan yaitu pengerjaan dengan amonium sulfat (Amon) dan pengerjaan dengan ATU. Diambil

± 600 ml lumpur aktif dan dimasukkan ke dalam botol plastik, ditambahkan 1 ml Amon, dikocok ± 20 menit, setelah itu lumpur tersebut dimasukkan ke dalam labu uji OUR sampai penuh, dikondisikan dan alat pencatat dihidupkan. Selanjutnya diamati grafik hingga 4 titik (sebagai BD) kemudian contoh disuntikkan sebanyak (x) ml tiap menit, dimana (x) diperoleh dari perbandingan lapangan, diamati grafik hingga 4 titik (sebagai SD). Kemudian lumpur yang telah ditetapkan SD-Amon dituangkan kembali ke dalam botol plastik, ditambahkan 1 ml ATU, diaerasi selama 20 menit, selanjutnya ditetapkan BD dan SD seperti pada pengerjaan dengan Amon kemudian MD-nya dengan menyuntikkan contoh sebanyak 20 kali dari (x) seketika dan grafik diamati sampai $DO \approx 0$. Ditetapkan BD, SD, dan MD dari slope grafik yang diperoleh (mg O_2 /liter jam) kemudian dihitung OUR C, C-maks dan N-maks.

3.3.6. Kuantitas endapan dan *loss on ignition* (LOI)

Metoda : merujuk pada ASTM C 25-93 a. (29)

Endapan pada residu disaring dengan kertas saring yang telah diketahui bobotnya. Kemudian dikeringkan pada $105^\circ C$ sampai bobot tetap.

Endapan dalam kertas saring yang telah kering dimasukkan dalam cawan porselin yang telah diketahui bobotnya, diperarang, dimasukkan ke dalam tanur dan diatur

suhu pemijaran 400°C selama 30 menit kemudian dinaikkan hingga 1000°C dan dipertahankan selama 20 menit. Dilakukan hingga bobot tetap.

3.3.7. Kadar air TEA-2 dan volume TEA-2 tanpa air (Vd2)

Metoda : merujuk pada SOP P.T. SBFI lab. IPC. (32)

Larutan piridin sebelum digunakan dinetralkan dengan pereaksi Karl Fischer (KF). Ditetapkan kadar air pereaksi KF sebagai faktor dengan menitrasi sejumlah tertentu natrium tartrat dihidrat dalam piridin dengan pereaksi KF hingga titik akhir. Kemudian ditetapkan kadar air TEA-2 dengan menitrasi sejumlah tertentu TEA-2 dalam piridin dengan pereaksi KF hingga titik akhir. Kadar air TEA-2 dihitung berdasarkan faktor, volume pereaksi KF dan berat contoh TEA-2 yang dititrasi.

Vd2 dihitung berdasarkan volume, berat jenis dan kadar air TEA-2 yang diperoleh.

3.3.8. Kadar zat pengotor

Metoda : merujuk pada SOP P.T. SBFI lab. IPC. (24)

Komposisi larutan standar ditetapkan berdasarkan larutan standar yang rutin digunakan dan dibandingkan dengan salah satu komposisi TEA-1 yang diperoleh. Kemudian disiapkan deret larutan standar 140%, 120%, 100%, 80% dan 60%. Selanjutnya masing-masing larutan standar tersebut

diinjeksikan ke KGC sesuai metoda rujukan, kemudian untuk masing-masing zat pengotor dibuat grafik hubungan konsentrasi dengan luas area sehingga diperoleh persamaan garis lurus. Contoh TEA-1 diinjeksikan ke KGC sesuai metoda rujukan dan kadar masing-masing zat pengotor dihitung berdasarkan persamaan garis lurus dan luas area yang diperoleh.

