



Pengaruh pH Umpan dan Rasio COD/H₂O₂ terhadap Penurunan COD pada Limbah Cair Rumah Sakit Melalui Metode Fenton

Oki Setiawan*, Sarto, dan Rochim Bakti Cahyono

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Universitas Gadjah Mada, Jl. Grafika No. 2,
Yogyakarta 55281, Indonesia

*E-mail: okisetiawan@mail.ugm.ac.id; sarto@ugm.ac.id; rochimbakti@ugm.ac.id

Abstract

Hospital wastewater is accumulative wastewater originating from hospital activities, both medical and non-medical. This hospital wastewater has a high enough COD level of 580.65 ppm so it needs to be treated so as not to pollute the environment because the hospital wastewater quality standard that can be discharged is 80 ppm. The Fenton reaction is one of the advanced oxidation processes (AOP) methods that have been widely applied for the treatment of wastewater containing organic pollutants and contaminants. This method utilizes hydroxyl radicals (OH^{*}) produced from the reaction of H₂O₂ with the catalyst Fe²⁺ or Fe³⁺. Hospital wastewater treatment is carried out to determine the ability of the method of Fenton in reducing levels of Chemical Oxygen Demand (COD) and determining conditions. optimum for hospital wastewater treatment using the Fenton method. The parameters that are considered to affect the Fenton process are the COD / H₂O₂ ratio, and pH. From the results of the research conducted showed that the optimum conditions in this Fenton process are at pH 3 and the COD / H₂O₂ ratio is 10 (g / g) where the reduction in efficiency decreases in COD levels to 55.07%.

Keywords: advanced oxidation process; Fenton reaction; hospital wastewater; chemical oxygen demand;

Pendahuluan

Data Kemenkes (2016) menyatakan jumlah Rumah Sakit (RS) di Indonesia semakin meningkat dari tahun ketahun seiring dengan program pemerintah yang ingin meningkatkan pelayanan kesehatan di setiap lapisan masyarakat Indonesia sehingga kesehatan masyarakat dapat semakin baik. Sehingga target pembangunan rumah sakit oleh pemerintah mengalami peningkatan setiap tahunnya. Akan tetapi dengan semakin meningkatnya jumlah rumah sakit limbah Bahan Beracun dan Berbahaya (B3) yang di timbulkan juga semakin meningkat sehingga perlu pengolahan limbah yang tepat untuk menghindari pencemaran lingkungan.

Padahal pemerintah telah menetapkan peraturan-peraturan terkait hal tersebut yaitu Peraturan Menteri Lingkungan Hidup Republik Indonesia No. 5 Tahun 2014 tentang Baku Mutu Limbah dan Pemankes 1204/Menkes/PerXI/2014 tentang persyaratan kesehatan lingkungan rumah sakit serta Peraturan Pemerintah No. 101 Tahun 2014, tentang Pengelolaan Limbah Bahan Berbahaya dan Beracun. Baku mutu air limbah berdasarkan Peraturan Menteri Lingkungan Hidup Republik Indonesia No. 5 Tahun 2014 Tentang Baku Mutu Air Limbah Rumah Sakit menetapkan kadar maksimal COD 80 mg/L dan BOD maksimal 50 mg/L sedangkan berdasarkan karakteristik limbah rumah sakit kadar COD yaitu 580.65 mg/L dan untuk BOD 67.33 mg/L, untuk itu perlu adanya metode pengolahan yang baik untuk mengatasi pencemaran lingkungan.

Saat ini pengolahan limbah rumah sakit yang banyak dilakukan yaitu dengan menggunakan proses biologis secara an-aerob dan aerob konvensional proses ini berjalan lambat sehingga membutuhkan lahan yang luas, untuk pengolahan limbah dengan volume yang besar. Selain itu metode ini juga memerlukan dua kolam buatan yang memerlukan lahan yang cukup luas untuk pengolahan limbah yang saling berhubungan sehingga mendapatkan derajat purifikasi limbah cair yang sesuai yang diinginkan. Akan tetapi ada sebagian bahan yang tidak dapat diperlakukan hanya dengan menggunakan metode biologis. maka diperlukan pengolahan tambahan seperti adsorpsi, koagulasi, flokulasi, nanofiltrasi, dan flotasi (Kusuma dkk., 2017).

Belakangan ini *Advanced Oxidation Process* (AOPs) sering digunakan untuk pengolahan limbah dan air. Proses Fenton (Fe²⁺ + H₂O₂) yang menghasilkan radikal hidroksil (OH^{*}) dinilai sangat efektif untuk mendegradasi senyawa organik, meskipun ada beberapa metode yang dikembangkan yaitu dengan mengkombinasikan AOPs dengan iradiasi ultrasonik atau radiasi ultraviolet (Wang dkk., 2018). Namun metode iradiasi ultrasonik ini dinilai kurang ekonomis untuk digunakan pada rumah sakit daerah atau puskesmas karena membutuhkan energi yang besar sehingga membutuhkan biaya yang tinggi. Untuk itu metode oksidasi Fenton dipilih karena membutuhkan biaya yang lebih



rendah, mudah dalam pengoperasian, dan tidak menimbulkan bahaya bagi lingkungan. Mekanisme reaksi fenton seperti yang dilihat pada persamaan dibawah (Ertugay dan Acar, 2017):



Radikal hidroksil (OH*) yang diperoleh dari persamaan 1 merupakan oksidan yang sangat kuat dan dapat langsung mendekomposisi senyawa organik yang terdapat dalam limbah menjadi air, karbon dioksida, dan senyawa anorganik (Ertugay dan Acar, 2017). Penelitian bertujuan untuk mengetahui pengaruh variabel rasio COD/H₂O₂, dan pH terhadap penurunan kadar COD pada pengolahan limbah cair rumah sakit dan menentukan kondisi optimum dari variabel proses.

Metodologi Penelitian

Bahan yang digunakan sebagai sampel adalah limbah cair yang berasal dari bak equalisasi di Instalasi Pengolahan Air Limbah (IPAL) di salah satu Rumah Sakit di Kota Yogyakarta. Hidrogen peroksida (H₂O₂ 50 %) digunakan sebagai oksidator, Fe₂(SO₄)₃ sebagai katalis. Bahan lain yang digunakan adalah aquades, kertas saring dan bahan kimia analisis COD. Alat yang dibutuhkan adalah gelas beaker, pipet volume, pH meter, erlenmeyer, corong, timbangan digital, pengaduk magnetik, dan rangkaian alat COD.

Disain Percobaan

Pada tahap awal dilakukan uji karakterisasi limbah cair rumah sakit sebelum dilakukan pengolahan untuk parameter COD (SNI 06-6989.15-2004), pH meter digital ATC. kemudian dilakukan proses fenton pada suhu lingkungan (28 °C) dalam reaktor batch dengan berbagai pH (3, 5, dan 7). Dilakukan variasi rasio COD/H₂O₂ dengan variasi 2.125; 10; dan 20 (g/g). dosis awal Fe²⁺ di buat konstan 200 mg/L konsentrasi zat besi yang terlalu tinggi tidak disarankan karena dapat menyebabkan pengendapan senyawa besi.

Limbah cair rumah sakit dimasukan kedalam beaker gelas 1000 ml dan diaduk dengan pengaduk magnetik. pH diatur dengan menggunakan HNO₃ (untuk pH 3 dan 5), dan tanpa penyesuaian (untuk pH 7). Waktu reaksi dimulai dengan penambahan hidrogen peroksida dengan pengadukan konstan (200 rpm) hingga 30 menit lalu berhenti. Cuplikan sampel diambil setiap 5 menit untuk dianalisa. Nilai COD sampel diuji dengan menggunakan refluk terbuka COD (SNI 06-6989.15-2004) sedangkan BOD diukur dengan metode standar dan pH diukur dengan pH meter ATC.

Analisis Sampel

Pada penelitian ini dilakukan pengujian nilai COD sampel saat proses fenton yang diambil setiap 5 menit selama 30 menit. Pengujian COD ini dilakukan dengan metode refluk terbuka COD (SNI 06-6989.15-2004). Prinsip uji zat organik dioksidasi dengan campuran mendidih asam sulfat dan kalium dikromat yang diketahui normalitasnya dalam suatu refluk selama 2 jam. Kelebihan kalium dikromat yang tidak tereduksi, dititrasi dengan larutan ferro amonium sulfat (FAS). Kadar COD dihitung dengan menggunakan rumus dibawah:

$$COD(mg/L) = \frac{(A - B) \times N \times 8000}{mL(contoh - uji)} \quad (3)$$

Dengan:

A = Volume larutan FAS yang dibutuhkan untuk mentitrasi blangko, mL

B = Volume larutan FAS yang dibutuhkan untuk mentitrasi sampel, mL

N = Normalitas larutan FAS, (N)

Untuk menjaga kualitas hasil uji sampel disimpan didalam lemari pendingin maksimal waktu pengujian 1 minggu dari pengambilan sampel.

Hasil dan Pembahasan

Karakterisasi Limbah Cair Rumah Sakit

Air limbah rumah sakit merupakan seluruh keluaran air yang dihasilkan dari aktivitas yang ada di rumah sakit baik berupa limbah medis maupun limbah non medis. Karakterisasi limbah cair rumah sakit dilakukan dengan mengukur kadar COD, BOD, dan pH. Kadar COD dianalisis dengan metode titrasi terbuka, sedangkan untuk BOD dilakukan analisis di laboratorium balai kesehatan dan lingkungan Yogyakarta. Hasil pengujian dapat dilihat pada Tabel 1

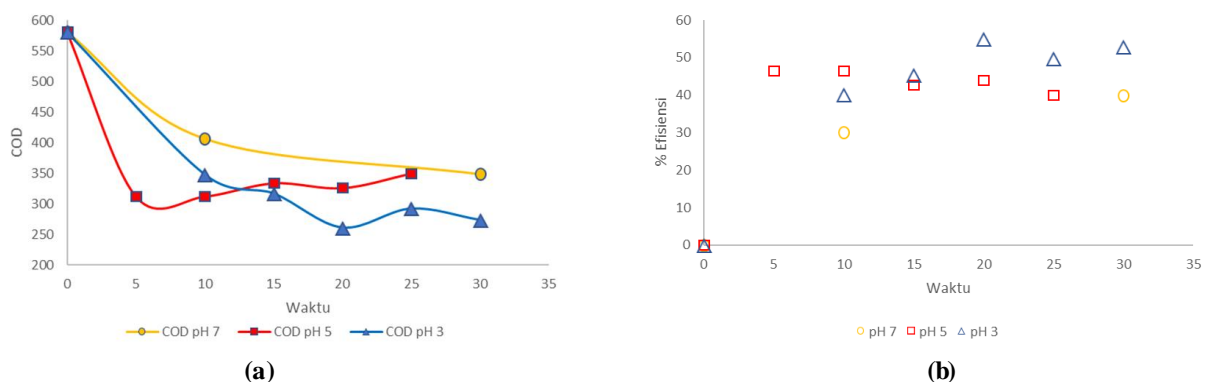
Tabel 1. Karakterisasi Limbah Cair Rumah Sakit

Parameter	Unit	Effluent limbah RS	Standar
COD	mg/L	580.65	80
BOD	mg/L	67.33	50
pH	pH	7.2	7

Pengaruh pH Awal Limbah

Untuk menguji pengaruh pH, percobaan dilakukan dengan menyesuaikan pH awal limbah sebesar 3, 5, dan 7 (raw) tanpa mengubahnya selama reaksi degradasi ($[H_2O_2] = 5806,5 \text{ mg/L}$, $[Fe^{2+}] = 200 \text{ mg/L}$, COD initial = 580,65 mg/L, Tinitial = Suhu kamar). Pada proses fenton pH awal sangat berpengaruh dalam pembentukan OH^* . Pada penelitian ini dilakukan adjusting pH awal yaitu 3,0, 5,0 dan 7,2. pada saat rasio COD/H₂O₂ yaitu 10 (g/g) dan Fe²⁺ dibuat konstan 200 mg/L. Dari percobaan yang telah dilakukan diperoleh efisiensi penurunan COD dalam limbah tertinggi terjadi pada limbah dengan pH awal 3. Hal ini terjadi karena pada pH rendah menguntungkan untuk produksi hidrogen peroksida dimana konversi oksigen terlarut menjadi hidrogen peroksida mengkonsumsi proton dalam larutan asam, seperti ditunjukkan dalam persamaan $O_2 + 2H + 2e^- \rightarrow H_2O_2$ (Wang dkk., 2016). Oleh karena itu, nilai pH awal sangat dianjurkan dalam kisaran asam (3,0 - 5,0) untuk menghasilkan jumlah maksimum OH^* dan mengoksidasi senyawa organik. Ketika pH lebih tinggi dari 5,0, proses oksidasi dengan reaksi fenton menurun akibat dari dekomposisi hidrogen peroksida yang menjadi air dan oksigen, penonaktifan ion besi menjadi kompleks hidroksido besi, dan penurunan potensi radikal hidroksil.

Selain itu, pH yang terlalu rendah juga tidak dianjurkan karena memiliki konsentrasi H^+ yang terlalu tinggi yang cenderung bereaksi dengan radikal hidroksil seperti reaksi $OH^* + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$ sehingga mengakibatkan laju oksidasi menurun dan degradasi senyawa organik melambat (Hakika dkk., 2019). Dalam proses fenton konvensional penghilangan COD dengan oksidasi jarang dilakukan pada pH diatas 7,0. Karena pada kondisi pH di atas 7 reaksi yang terjadi lebih cenderung kepada koagulasi sehingga reaksi fenton akan terjadi ketika pH dalam kondisi asam ditunjukkan pada Gambar 1, penurunan COD akan meningkat dengan penurunan pH awal. Namun, penghilangan COD dengan koagulasi seperti yang ditunjukkan pada pH 7 masih sangat rendah dibandingkan dengan penurunan COD dengan oksidasi. Pada pH 3 dan 5 masing masing efisiensi penurunan kadar COD limbah dapat mencapai 55,07 % dan 46,33 %, sedangkan pada pH 7 atau pH raw penurunan kadar COD hanya mencapai 40 %. Secara teoritis, hidrogen peroksida akan stabil pada kondisi asam pada pH < 4. Dan pembentukan OH^* akan terhambat pada pH > 4. Sehingga, efisiensi penurunan keseluruhan akan mengikuti tren yang sama dengan oksidasi dan meningkat dengan penurunan nilai pH awal.

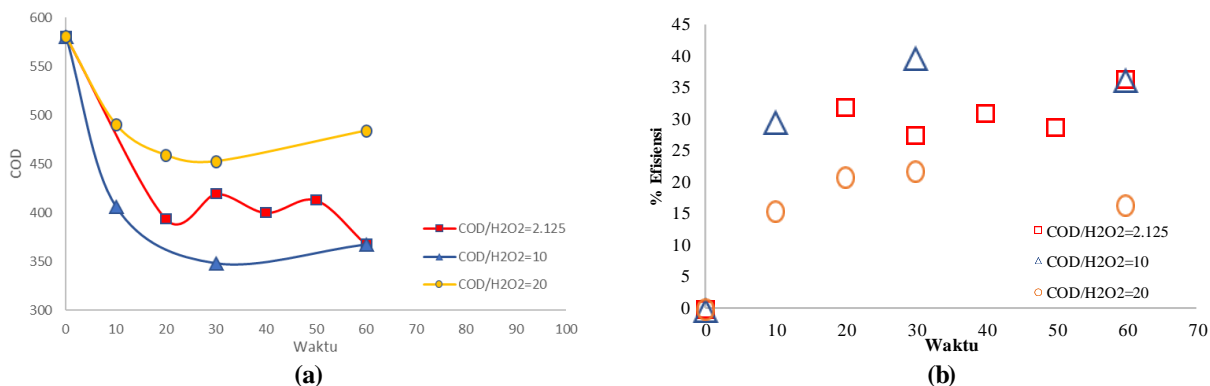


Gambar 2. (a) Penurunan COD per waktu pada masing-masing pH (b) persen efisiensi penurunan COD per waktu pada masing-masing pH

Gambar 2 (a) menunjukkan bahwa laju degradasi COD yang cepat ditunjukkan pada pH 3 dan 5 pada menit ke 10 dan ke 20 terjadi penurunan nilai COD yang signifikan, seperti yang dilaporkan oleh (Rivas dkk., 2001) pH optimal dalam pengolahan limbah cair olive oil kisaran optimal pH yaitu 2.5 – 3.0 hal ini menunjukkan produksi OH^* yang tinggi pada awal reaksi. Selain itu peroksida terlarut dengan adanya ion H^+ yang terlalu tinggi dapat membentuk ion perokson stabil $[H_3O_2]^+$, Peroksan ini mengarah pada perilaku elektrolitik yang dapat meningkatkan stabilitas hidrogen peroksida dan secara substansial dapat mengurangi reaktivitas dengan ion besi (Bautista dkk., 2007). Sedangkan pada pH > 3 fraksi Fe (III) mengendap menjadi $Fe(OH)_3$ sehingga menghambat reaksi antara Fe^{2+} atau Fe^{3+} bereaksi dengan H_2O_2 mengakibatkan H_2O_2 terdegradasi lebih cepat menjadi H_2O dan O_2 pada pH tinggi (Martínez dkk., 2011).

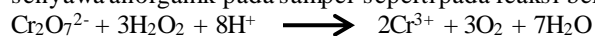
Pengaruh Rasio COD/H₂O₂

Jumlah H₂O₂ yang ditambahkan juga sangat penting untuk dipertimbangkan karena jumlah H₂O₂ yang terlalu banyak dapat memangkas radikal hidroksil selain itu dapat berdampak pada nilai ekonomis dari pengolahan limbah karena akan menaikkan biaya pengolahan limbah. Tetapi kekurangan H₂O₂ juga dapat menyebabkan kekurangan radikal hidroksil sehingga OH* yang dibutuhkan tidak mencukupi untuk melakukan proses fenton (Hakika dkk., 2019). Volume H₂O₂ sangat tergantung pada nilai COD awal limbah dimana secara teoritis nilai COD awal limbah yang lebih tinggi membutuhkan lebih banyak H₂O₂ untuk itu perlu adanya konsentrasi rasio H₂O₂/COD yang optimal agar jumlah H₂O₂ yang dimasukkan dapat ditentukan dengan baik. Karena juga berefek pada biaya pengolahan limbah. Pada penelitian ini dilakukan penelitian dengan rasio COD/H₂O₂ berkisar antara 2.125 hingga 20 pada pH 7 dan jumlah Fe²⁺ dibuat tetap 200 mg/L. Hasil penelitian mengenai pengaruh rasio COD/H₂O₂ ditampilkan pada Gambar 3.



Gambar 3. (a) Penurunan COD limbah setiap waktu pada berbagai rasio COD/H₂O₂ (b) Persen efisiensi penurunan COD limbah setiap waktu pada berbagai rasio COD/H₂O₂

Hidrogen peroksida merupakan sumber OH* yang berperan dalam degradasi polutan organik. Pada proses fenton yang diteliti dilihat dari gambar 3 hanya 36,67 % efisiensi penurunan nilai COD limbah pada rasio 2.125, secara stoikiometrik rasio tersebut diperlukan untuk menghapus COD seluruhnya dari limbah. Ketika rasio tersebut dinaikkan menjadi 10 efisiensi penurunan COD limbah meningkat menjadi 40 %. Hal ini menunjukkan ada polutan-polutan yang terdapat dalam air limbah rumah sakit yang membutuhkan OH* lebih tinggi untuk dapat terdegradasi. Namun pada kadar H₂O₂ yang lebih tinggi pada penelitian ini yaitu pada rasio 20 (g/g) terjadi penurunan efisiensi penghilangan COD hal ini sesuai dengan penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh (Kang dkk., 2002) tentang pengolahan air limbah tekstil dengan proses fenton yang menjelaskan bahwa pada kadar H₂O₂ yang terlalu tinggi dapat mengganggu proses analisis COD, sisa H₂O₂ yang bereaksi dengan K₂Cr₂O₇ dapat meningkatkan jumlah senyawa anorganik pada sampel seperti pada reaksi berikut (Kang dkk., 2002):



Degradasi polutan berlangsung cepat pada 15 menit pertama hal ini disebabkan hidrogen peroksida yang bereaksi dengan katalis besi membentuk OH* akan terus menurun selama waktu reaksi sehingga penurunan COD tidak terlalu signifikan pada waktu reaksi diatas 30 menit dan H₂O₂ sendiri tidak efektif dalam menghilangkan COD. Menurut (Chu dkk., 2012) yang meneliti tentang pengolahan air limbah dapur dengan proses fenton menyebutkan bahwa hanya senyawa-senyawa kompleks seperti fenolik, p-benzoquinon dan 2-metil pbenzoquinon yang tergedasi lebih lambat.

Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan reaksi fenton memiliki potensi untuk digunakan sebagai metode untuk mengolah limbah cair rumah sakit. Metode fenton yang digunakan untuk menurunkan kadar COD limbah cair rumah sakit sangat dipengaruhi oleh rasio COD/H₂O₂ dan pH dimana reaksi fenton ini akan optimal pada keadaan asam kisaran pH 3 dan pada rasio COD/H₂O₂ 10 (g/g) dimana penurunan COD limbah mencapai 55,07 %. Pada rasio COD/H₂O₂ yang terlalu rendah penurunan nilai COD limbah tidak terlalu signifikan karena kurangnya OH* radikal yang berperan dalam degradasi senyawa organik, tetapi pada rasio COD/H₂O₂ yang terlalu tinggi juga tidak dianjurkan karena dalam meningkatkan biaya pengolahan limbah serta mengganggu dalam analisis COD karena H₂O₂ sisa proses akan bereaksi dengan K₂Cr₂O₇ yang dapat mengakibatkan meningkatnya nilai COD limbah.

Daftar Pustaka

Bautista P, Mohedano AF, Gilarranz MA, Casas JA, Rodriguez JJ. Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. J Hazard Mater 2007; 143 (1-2): 128–134.



- Chu L, Wang J, Dong J, Liu H, Sun X. Treatment of coking wastewater by an advanced fenton oxidation process using iron powder and hydrogen peroxide. *Chemosphere* 2012; 86 (4): 409–414.
- Ertugay N, Acar FN. Removal of COD and color from direct blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation : kinetic study. *Arabian Journal of Chemistry* 2017; 10: S1158–S1163.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.02.009>.
- Hakika DC, Sarto S, Mindaryani A, Hidayat M. Decreasing COD in sugarcane vinasse using the fenton reaction : The effect of processing parameters. *Catalysts*. 2019; 9 (11): 881.
- Kang SF, Liao CH, Chen MC. Pre-oxidation and coagulation of textile wastewater by the Fenton process. *Chemosphere*. 2002; 46 (6): 923-928. DOI: 10.1016/s0045-6535(01)00159-x.
- Kusuma L, Darmadi D, Adisalamun A. Pengolahan limbah cair rumah sakit secara sonochemical. *Jurnal Libang Industri* 2017; 7 (1): 29 - 39.
- Martínez L, Hodaifa G, Rodríguez S, Giménez JA, Ochando J. Degradation of organic matter in olive-oil mill wastewater through homogeneous Fenton-like reaction. *Chemical Engineering Journal* 2011; 173 (2): 503–510.
- Wang N, Zheng T, Zhang G, Wang P. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2016; 4 (1): 762–787. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.016>.
- Wang, Z., Li, J., Tan, W., Wu, X., Lin, H. & Zhang, H. Removal of COD from landfill leachate by advanced Fenton process combined with electrolysis. *Separation and Purification Technology* 2018; 208: 3 - 11.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.06.048>.
- Yusuff MZBM. *Industrial Detergent Wastewater Treatment*. 2010.





Lembar Tanya Jawab

Moderator : Bambang Sugiarto (UPN "Veteran" Yogyakarta)
Notulen : Yuli Ristianingsih (UPN "Veteran" Yogyakarta)

1. Penanya : Bambang Sugiarto (UPN "Veteran" Yogyakarta)
Pertanyaan : Apa saja spesifikasi limbah rumah sakit?
Jawaban : Spesifikasi limbah rumah sakit ada banyak sekali seperti COD, BOD, Ecoli, dll. Akan tetapi pada penelitian ini difokuskan pada COD.
2. Penanya : Bambang Sugiarto (UPN "Veteran" Yogyakarta)
Pertanyaan : Jika hanya fokus pada COD saja lantas bagaimana dengan kandungan virus atau mikroorganisme lain yang terdapat dalam limbah rumah sakit karena kandungan mikroorganisme tersebut sangat berbahaya bagi manusia?
Jawaban : Memang benar, dengan catatan proses ekstraksi dilakukan dengan menggunakan ultrasonik tanduk getar. Tetapi masalahnya jika memakai tanduk getar dikhawatirkan partikel tersebut menimbulkan gaya magnet yang bisa merusak alat.
3. Penanya : Bambang Sugiarto (UPN "Veteran" Yogyakarta)
Pertanyaan : Konsentrasi peroksida sampai seberapa efektif untuk menurunkan kandungan COD pada limbah rumah sakit?
Jawaban : Konsentrasi H_2O_2 yang digunakan pada penelitian ini adalah 50% dan tidak divariasikan.
4. Penanya : Bambang Sugiarto (UPN "Veteran" Yogyakarta)
Pertanyaan : Limbah yang berasal dari kolam ekualisasi sangat beragam, apakah dilakukan terlebih dahulu atau tidak?
Jawaban : Tidak dilakukan proses pemisahan jenis limbah dari kolam ekualisasi.