

Analisis *Chemical Oxygen Demand* (COD) Air Limbah Tinta Industri Percetakan Menggunakan Metode Titrimetri

Chemical Oxygen Demand (COD) Analysis Ink Printing Waste Water Using Titrimetry Method

Dian Khristiani Suhari¹, Peni Pujiastuti^{2*}

^{1,2}Program Studi Analis Kimia, Fakultas Teknik Universitas Setia Budi, Surakarta
Jln. Letjen Sutoyo-Mojosongo Surakarta-57127 Telp. 0271-852578

*Corresponding Author: peni.usb@gmail.com

ABSTRAK: Industri percetakan menghasilkan limbah cair dari tinta yang digunakan. Mengandung polutan organik dan anorganik seperti timbal, kadmium, kromium, dan zink. Memiliki kualitas yang melebihi baku mutu air limbah. Apabila dibuang ke lingkungan dapat mencemari badan air penerima. Perlu dilakukan analisis kandungan polutan organik, dengan mengukur parameter *Chemical Oxygen Demand* (COD). Penentuan angka COD pada air limbah tinta industri percetakan dengan menggunakan metode titrimetri (SNI 6989.73:2009). Melakukan titrasi oksidasi-reduksi menggunakan larutan Ferro Amonium Sulfat (FAS) pada sampel air limbah tinta industri percetakan. Penelitian ini melakukan tiga kali ulangan sampling. Hasil penelitian hari pertama diperoleh angka COD sebesar 33.088 mg/L; hari kedua sebesar 69.484,6 mg/L; hari ketiga sebesar 67.830,4 mg/L. Ketiga sampel memiliki angka COD melebihi baku mutu air limbah industri percetakan sebesar 125 mg/L. Air limbah tinta industri percetakan tidak layak dibuang ke lingkungan.

Kata kunci : Air limbah tinta COD, titrimetri

ABSTRACT: The printing industry produces wastewater from the ink used. Contains organic and inorganic pollutants such as lead, cadmium, chromium and zinc. Having a quality that exceeds the quality standards for wastewater. If it is discharged into the environment it can pollute the receiving water body. Need to do an analysis of organic pollutant content, by measuring the parameters of *Chemical Oxygen Demand* (COD). Determination of COD numbers in printing industry wastewater ink using titrimetry method (SNI 6989.73: 2009). Perform oxidation-reduction titration using Ferro Ammonium Sulfate (FAS) solution in printing industry ink wastewater. This study conducted three sampling replications. The results of the first day research obtained a COD rate of 33,088 mg /L; second day 69,694.6 mg /L; third day 67,830.4 mg /L. All three samples had COD figures exceeding the printing industry wastewater quality standard of 125 mg / L. Printing industry wastewater is not suitable to be discharged into the environment.

Keywords: COD, Ink waste water, titrimetry

1. PENDAHULUAN

Air merupakan kebutuhan pokok bagi kehidupan manusia. Manusia memanfaatkan air untuk berbagai aktifitas dalam kehidupan sehari - hari. Pemanfaatan dan pemakaian air tersebut menjadikan air menurun kualitasnya sehingga menghasilkan air limbah.

Limbah yang turut andil dalam pencemaran air secara umum dikelompokkan menjadi limbah domestik, industri dan pertanian (Suharno, 2012). Salah satu limbah industri yaitu industri percetakan. Industri percetakan adalah sebuah industri yang memproduksi tulisan dan gambar dengan tinta di atas kertas

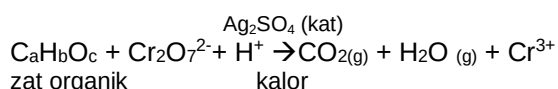
menggunakan mesin cetak. Dampak negatif dari pembangunan industri percetakan tersebut adalah gangguan terhadap kesehatan, gangguan terhadap keindahan, dan gangguan terhadap kerusakan benda. Dampak negatif terutama dari pelat processor dimana mengandung zat warna tinta yang mempunyai gugus logam berat diantaranya adalah timbal, kadmium, kromium, dan zink. Senyawa tinta yang digunakan pada proses reproduksi film dan pelat processor merupakan senyawa non organik (Suharno, 2012).

Timbulnya limbah industri percetakan ini terdapat pada sisa pembuangan limbah yang ada di bak penampungan sementara, dan kemudian dapat mencemari sungai yang ada sekitar industri. Berdasarkan informasi dari masyarakat disekitar industri, limbah yang dihasilkan oleh Industri Percetakan x sudah dirasakan dampaknya oleh masyarakat. Seperti air sungai yang berwarna dan berbau menyengat. Bila limbah yang dikeluarkan oleh industri percetakan memenuhi baku mutu, maka limbah tersebut tidak berbahaya, namun jika melebihi baku mutu yang ditetapkan, maka perlunya pengolahan limbah industri percetakan untuk mengubah jenis, jumlah dan karakteristik limbah supaya menjadi tidak berbahaya dan tidak beracun atau jika memungkinkan agar limbah percetakan dapat dimanfaatkan kembali (daur ulang).

Salah satu parameter limbah cair industri percetakan yang dapat dianalisis yaitu angka *Chemical Oxygen Demand* (COD), yang merupakan salah satu parameter baku mutu limbah industri percetakan. COD merupakan banyaknya oksigen yang dibutuhkan untuk mengoksidasi secara kimia bahan organik di dalam sampel air. Analisis angka COD dipilih karena pada limbah percetakan memiliki senyawa organik dan non organik, sehingga dapat dilakukan analisis dan diketahui angka COD yang dimiliki limbah cair percetakan. COD dapat dianalisis dengan menggunakan metode titrimetri berdasarkan SNI 6989.73:2009. Metode titrimetri merupakan metode analisis klasik, didasarkan pada interaksi antara materi dan mater (Harjadi, 1986). Berdasarkan Peraturan Daerah Daerah Istimewa Yogyakarta Nomor 7 Tahun 2016 mengenai baku mutu air limbah, disebutkan bahwa di dalam baku mutu limbah cair industri percetakan terdapat parameter angka COD yang harus dianalisis untuk setiap sisa produksi percetakan yaitu limbah cair.

Angka COD merupakan ukuran bagi pencemaran air oleh zat-zat organis yang bersifat *biodegradable* yang secara alamiah dapat dioksidasikan melalui proses mikrobiologis dan juga zat organis *non biodegradable* yang tidak dapat didegradasi oleh mikroorganisme, sehingga dapat mengakibatkan berkurangnya oksigen terlarut di dalam air (Pujiastuti, 2018). Polutan organik dalam

air dan air limbah industri akan dioksidasi oleh $K_2Cr_2O_7$ dengan katalisator argentum sulfat (Ag_2SO_4) dan pemanasan, menjadi CO_2 gas, H_2O gas dan Cr^{3+} , dengan reaksi sebagai berikut (Pujiastuti, 2018):

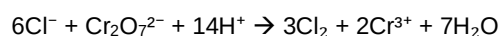


Sebelum terjadi reaksi oksidasi, warna larutan sampel air yang mengandung polutan organik berwarna kuning. Setelah terjadi reaksi oksidasi selesai, maka warna campuran akan berubah menjadi hijau. Jumlah oksigen yang diperlukan untuk reaksi oksidasi terhadap polutan organik dalam sampel air setara dengan jumlah $K_2Cr_2O_7$ yang dipakai. Semakin banyak $K_2Cr_2O_7$ yang dipakai, menunjukkan semakin banyak oksigen yang diperlukan, berarti sampel air tercemari banyak polutan organik. Hal ini menunjukkan bahwa analisis COD dapat digunakan sebagai pendekatan untuk mengukur besarnya polutan organik dalam air limbah industri. (Pujiastuti, 2018).

Dimungkinkan terdapat gangguan-gangguan selama proses analisis, yang dapat menghambat proses degradasi polutan organik. Agar proses analisis berjalan lancar dan hasil analisis tidak menjadi bias, maka zat-zat pengganggu harus anda hilangkan. Gangguan tersebut antara lain (Pujiastuti, 2018):

- a) Keberadaan ion klorida (Cl^-). Apabila dalam sampel air limbah mengandung klorida sampai sebesar 2000 mg/L, maka akan mengganggu proses

bekerjanya katalisator Ag_2SO_4 . Dalam keadaan tertentu dapat teroksidasi oleh $K_2Cr_2O_7$, dengan reaksi sebagai berikut:



gangguan ion Klorida ini dapat dihilangkan dengan menambah $HgSO_4$ ke dalam sampel air sebelum penambahan reagen yang lainnya. Setelah penambahan merkuri sulfat, maka ion Hg^{2+} mengikat Cl^- membentuk $HgCl_2$, sehingga dapat mengurangi konsentrasi ion klorida dalam sampel air. Konsentrasi ion klorida yang sangat kecil tidak mengganggu proses oksidasi polutan organik oleh kalium dikromat.

- b) Keberadaan ion nitrit (NO_2^-). Nitrit (NO_2^-) dalam air dapat segera teroksidasi membentuk nitrat (NO_3^-). Konsentrasi 1 mg N- $NO_2 \approx 1,1$ mg COD. Apabila konsentrasi N- NO_2 dalam air lebih besar dari 2 mg/L, maka harus ditambahkan asam sulfamat sebesar 10 mg per mg N- NO_2 . Penambahan asam sulfamat dilakukan pada sampel air dan blanko.

2. METODE PENELITIAN

2.1 Alat dan Bahan

Alat yang digunakan untuk analisis meliputi : *digestion vessel* (ampul borosilikat), pemanas dengan lubang - lubang penyangga tabung /COD reaktor (Lovibond RD 125), makroburet, alat - alat

gelas (Labu ukur 50,0 mL; Pipet volum 5,0 mL; Pipet ukur 5,0 mL; Erlenmeyer 100,0 mL; Gelas piala 50,0 mL dan 100,0 mL), timbangan analitis dengan ketelitian 0,1 mg (Ohaus® Pioneer PA214).

Bahan yang digunakan meliputi : Sampel limbah cair tinta yang diambil dari bak penampungan sementara, air bebas organik, H_2SO_4 pekat (Merck), serbuk Ag_2SO_4 (Merck), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck), Kalium Hidrogen Ftalat ($\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$, KHP) (Merck), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Merck), dan HgSO_4 (Merck).

2.2 Prosedur

Penentuan Titik Sampling

Lokasi pengambilan sampel pada bak penampungan sementara limbah cair di Industri Percetakan x

Prosedur Pengambilan Sampel (SNI 6989.59:2008)

Wadah untuk pengujian COD beserta tutup dibilas dengan air bersih. Botol kemudian dicuci dengan asam klorida (HCl) 1:1 dan dibilas lagi dengan akuades sebanyak 3 kali dan dibiarkan mengering, setelah kering botol ditutup dengan rapat. Pengambilan sampel dilakukan dengan cara meletakkan botol ke dalam aliran air limbah dengan posisi sebagian mulut botol berada dibawah aliran air, sehingga air masuk ke dalam botol dengan tenang.

Botol diisi sampai penuh dan dihindarkan terjadinya gelembung udara selama pengisian, kemudian botol ditutup. Contoh uji siap untuk dianalisis.

Pembuatan Larutan

Dijelaskan berdasarkan referensi (SNI 6989.73:2009).

Metode Uji

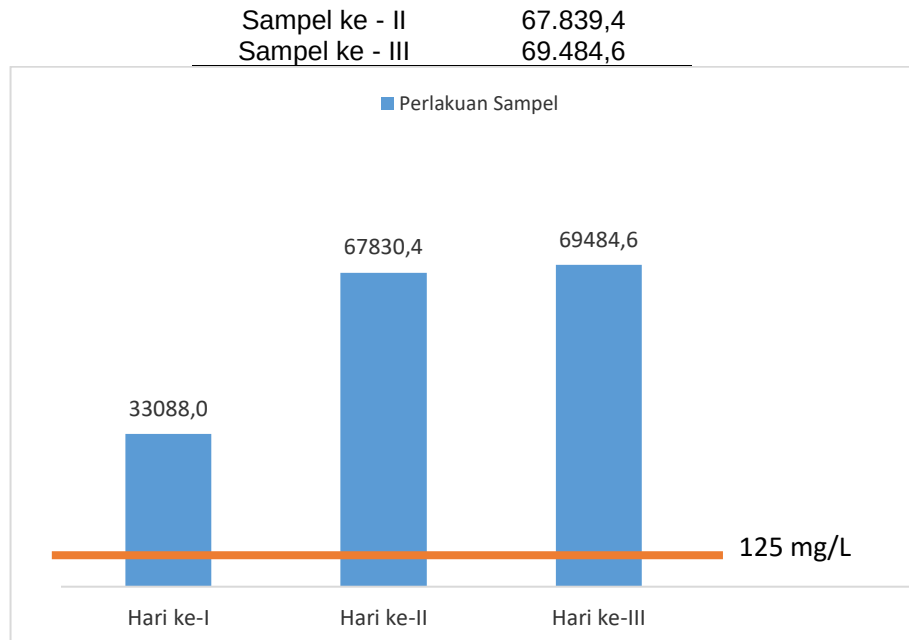
Mengambil sampel 2,5 mL masukkan kedalam tube, menambahkan 1,5 mL *digestion solution* dan menambahkan 3,5 mL larutan pereaksi asam sulfat. Masukkan kedalam *digestion* selama 2 jam dengan suhu 150°C . Memindahkan larutan hasil *digestion* ke dalam erlenmeyer, menambahkan 2 tetes indikator ferroin. Kemudian dilakukan titrasi dengan menggunakan FAS hingga di peroleh warna yang jelas dari hijau - biru menjadi coklat - kemerahan, mencatat volume (SNI 6989.73:2009).

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil penelitian untuk uji angka COD yang dilakukan pada sampel limbah cair percetakan menunjukan hasil yang ditunjukkan pada Tabel 1. Hasil analisis uji angka COD pada sampel limbah cair percetakan tersebut, kemudian dibandingkan dengan Peraturan Daerah Daerah Istimewa Yogyakarta No. 7 Tahun 2016 yang hasilnya ditunjukkan pada Gambar 1.

Tabel 1. Hasil Analisis COD pada Sampel Limbah Percetakan

Sampel Limbah Percetakan	Angka COD (mg/L)
Sampel ke - I	33.088,0



Gambar 1. Grafik angka COD pada limbah cair percetakan dibandingkan dengan Peraturan Daerah Daerah Istimewa Yogyakarta No. 7 Tahun 2016

Hasil analisis ini memiliki selisih yang tinggi yaitu 34.742,4 mg/L antara hari pertama dan kedua hal ini menunjukkan pada hari pertama dengan produksi 1000 pcs mengandung pigmen dari produksi hari itu juga. Hari kedua dengan produksi 1500 pcs menghasilkan angka COD yang tinggi karena pada limbah tinta hari kedua sudah bercampur dengan limbah hari pertama sehingga menghasilkan limbah tinta yang mengandung pigmen lebih banyak. Hari kedua dan hari ketiga memiliki selisih 1.654,2 mg/L hal ini menunjukkan bahwa hari kedua dan hari ketiga limbah tinta sudah tercampur dengan homogen selain itu pada hari ketigaa memiliki produksi 1200 pcs sehingga menyebabkan selisih kurang dari 2000 mg/L.

Hasil tersebut dibandingkan dengan Peraturan Daerah Daerah

Istimewa Yogyakarta No. 7 Tahun 2016 yang mensyaratkan angka COD pada limbah cair percetakan maksimal 125 mg/L, maka angka COD dari ketiga sampel tidak memenuhi persyaratan yang ditetapkan. Terjadinya kenaikan angka COD ditunjukan karena pencemaran organik dan anorganiknya tinggi, sehingga menyebabkan oksigen dalam perairan berkurang yang mengakibatkan mikroorganisme pengurai tidak dapat hidup (Rahmawati 2010).

Penentuan angka COD pada analisis ini dilakukan pengenceran sampel limbah cair percetakan. Pengenceran dilakukan bertujuan agar konsentrasi larutan menjadi berkurang atau semakin kecil. Analisis ini dilakukan pengenceran karena sampel yang dimiliki limbah cair percetakan sangat pekat. Sebelum dilakukan pengenceran sampel limbah

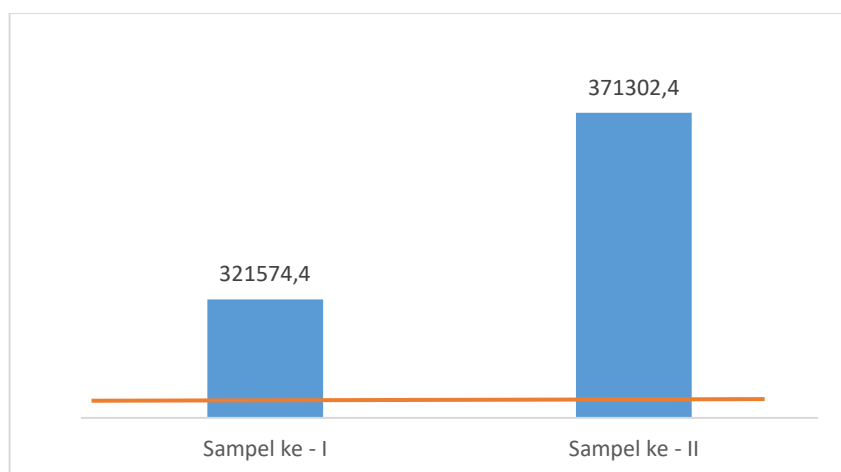
percetakan dilakukan proses analisis, setelah proses refluks hasil yang didapatkan pada sampel tanpa pengenceran ini berwarna hitam gelap dan tidak dapat dilakukan analisis lebih lanjut. Dari hasil proses analisis tanpa pengenceran maka dilakukan pengenceran 100x. Pada pengenceran 100x setelah proses refluks hasil sampel berwarna kuning karena warna yang dimiliki oleh senyawa Kalium Dikromat, kemudian akan dilakukan analisis lebih lanjut dengan proses titrimetri yaitu titrasi dengan FAS menggunakan indikator Ferroin. Kalium Dikromat dalam analisis ini berfungsi sebagai pengoksidasi zat organik dalam sampel. Selain itu dalam analisis ini menggunakan alat refluks yang berfungsi seluruh bahan - bahan organik dalam sampel dapat dioksidasi oleh kalium dikromat. Pada pengenceran 100x ini setelah ditetes dengan ferroin warna dari kuning berubah menjadi coklat, hal ini menunjukkan bahwa pengenceran 100x tidak dapat dilakukan analisis. Oleh karena itu analisis dilakukan pengenceran pada 1000x, sehingga pengenceran ini dapat diketahui volume FAS.

Berdasarkan literatur yang diperoleh dari jurnal pengolahan limbah cair industri percetakan secara elektrolisis dan elektroda angka COD 4.407 mg/L (Rum Hastuti dkk, 2013). Jadi analisis yang telah dilakukan hasilnya tidak jauh berbeda dengan literatur yaitu memberikan hasil yang melebihi baku mutu yang telah diatur berdasarkan Peraturan Daerah Daerah Istimewa Yogyakarta No. 7 Tahun 2016. Perlu dilakukan pengolahan limbah sampai dibawah 125 mg/L, sehingga aman untuk di buang ke badan air penerima.

Hasil penelitian limbah cair tinta di bak penampungan sementara selama 1 bulan dilakukan analisis uji angka COD yang dilakukan pada sampel limbah cair percetakan menunjukkan hasil yang lebih besar, disajikan pada Tabel 2. Hasil analisis pada bak penampungan sementara selama 1 bulan uji angka COD pada sampel limbah cair percetakan tersebut, kemudian dibandingkan dengan Peraturan Daerah Istimewa Yogyakarta No. 7 Tahun 2016 yang hasilnya ditunjukkan pada Gambar 2.

Tabel 2. Hasil Analisis COD Limbah Cair di Bak Penampungan Selama

1 bulan	
Sampel Limbah Percetakan	Angka COD (mg/L)
Sampel ke - I	321.574,4
Sampel ke - II	371.302,4



Gambar 2. Grafik angka COD limbah cair percetakan pada bak penampungan sementara selama 1 bulan dibandingkan dengan Peraturan Daerah Daerah Istimewa Yogyakarta No. 7 Tahun 2016

Analisis ini dilakukan untuk mengetahui angka COD limbah cair tinta bila terkumpul pada bak penampung sementara selama 1 bulan. Analisis ini memiliki selisi yaitu 49.728 mg/L. Dari analisis ini dapat dikatakan bahwa semakin hari penambahan limbah cair tinta maka angka COD akan semakin tinggi hal ini terjadi karena semakin banyak terkumpulnya limbah dengan kandungan pigmen yang ditampung selama 1 bulan.

4. KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian sampel yang diteliti disimpulkan bahwa terjadi peningkatan angka COD limbah cair industri percetakan yang dianalisis, karena adanya penambahan limbah cair yang baru di bak penampungan sementara setiap hari. Dihari pertama penampungan memiliki angka COD sebesar 33.088 mg/L; hari kedua sebesar 67.830,4 mg/L; dan hari ketiga sebesar angka COD 69.484,6 mg/L. Limbah cair yang berada

di bakm penampungan selama 1 bulan memiliki angka COD sebesar 321.574,4 sampai 371.302,4 mg/L.

Dibandingkan dengan Peraturan Daerah Daerah Istimewa Yogyakarta No. 7 Tahun 2016, COD limbah cair industri percetakan yang dianalisis melebihi baku mutu sebesar 125 mg/L.

DAFTAR PUSTAKA

- Harjadi, W. (1986). *Ilmu Kimia Analitik Dasar*. Jakarta: Gramedia.
- Pujiastuti, Peni. (2018). *Analisis Air dan Air Limbah*. ISBN 978-602-397-239-5. Cetakan, edisi 1, November 2018, UNS Press.
- Rahmawati. (2010). *Analisis Penurunan Kadar COD dan BOD Limbah Cair*
- Suharno. (2012). *Dasar - dasar Teknologi Pengolahan Air Limbah*. Yogyakarta: Gosyen Publishing
- _____. Laboratorium Biokimia UIN Makassar Menggunakan FLY ASH (abu terbang) Batu Bara." *kimia* 69.
- _____. (2016). Peraturan Daerah Daerah Istimewa Yogyakarta No.7.. *Baku Mutu Air Limbah*. Yogyakarta: Pemerintah Daerah.

———— (2008). Standar Nasional Indonesia 6989.59:.. *Air dan Air Limbah - Bagian 759: Metode pengambilan contoh air limbah*. Jakarta: BSN. Standar Nasional Indonesia, 6989.73. 2009. *Air dan*

Air Limbah - Bagian 73: Cara Uji Kebutuhan Oksigen Kimiawi (Chemical Oxygen Demand/COD) dengan Refluks Tertutup secara Titrimetri. Jakarta: BSN.