

TESIS

**DEGRADASI ELEKTROKIMIA ZAT WARNA
NAPHTHOL BLUE BLACK MENGGUNAKAN
ELEKTRODA PASTA KARBON NANOPORI**



**RIZKY DWI FITRIANI
NIM. 081324253003**

**PROGRAM STUDI MAGISTER KIMIA
FAKULTAS SAINS DAN TEKNOLOGI
UNIVERSITAS AIRLANGGA
2016**

TESIS

**DEGRADASI ELEKTROKIMIA ZAT WARNA
NAPHTHOL BLUE BLACK MENGGUNAKAN
ELEKTRODA PASTA KARBON NANOPORI**



**RIZKY DWI FITRIANI
NIM. 081324253003**

**PROGRAM STUDI MAGISTER KIMIA
FAKULTAS SAINS DAN TEKNOLOGI
UNIVERSITAS AIRLANGGA
2016**

**DEGRADASI ELEKTROKIMIA ZAT WARNA *NAPHTHOL BLUE BLACK*
MENGUNAKAN ELEKTRODA PASTA KARBON NANOPORI**

TESIS

Untuk memperoleh Gelar Magister
dalam Program Studi Magister Kimia
pada Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Airlangga

Oleh :
Rizky Dwi Fitriani
NIM. 081324253003

**PROGRAM STUDI MAGISTER KIMIA
FAKULTAS SAINS DAN TEKNOLOGI
UNIVERSITAS AIRLANGGA**

Tanggal 5 Agustus 2016

HALAMAN PENGESAHAN

TESIS

**DEGRADASI ELEKTROKIMIA ZAT WARNA NAPHTHOL BLUE BLACK
MENGUNAKAN ELEKTRODA PASTA KARBON NANOPORI**

Dibuat Oleh:
Rizky Dwi Fitriani
NIM. 081324257003

Telah dipertahankan di depan Tim Penguji
dan diterima sebagai salah satu persyaratan untuk memperoleh gelar Magister Kimia
pada tanggal 7 Agustus 2017

Pembimbing II



Dr. Pratiwi Pujiastuti M.Si.
NIP. 19630205 198001 2 001

Pembimbing I



Dr. Muzi Hamini, M.Si.
19640502 198903 2 002

Mengatakan,
Kamus Program Studi Magister Kimia
Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Airlangga



Mochamad Zaki Fahmi, S.Si., M.Si., Ph. D
NIP. 19830202 200912 1 005

UCAPAN TERIMA KASIH

Puji syukur kehadirat Allah SWT atas berkat rahmat dan hidayah-Nya penulis mampu menyelesaikan skripsi yang berjudul “**Degradasi Elektrokimia Naphthol Blue Blck Menggunakan Elektroda Pasta Karbon Nanopori**”. Tesis ini dibuat untuk memenuhi persyaratan akademis pendidikan magister sains dalam bidang Kimia Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Airlangga.

Penulis tidak lupa menyampaikan terima kasih dan penghargaan kepada semua pihak yang telah membantu dan memberikan bimbingan serta motivasi kepada penulis, khususnya kepada:

1. Ibu Dr. Muji Harsini, M.Si selaku dosen pembimbing I yang telah memberikan saran dan bimbingan sampai terselesaikannya tesis ini.
2. Ibu Dr. Pratiwi Pudjiastuti, M.Si selaku pembimbing II yang telah memberikan saran dan bimbingan sampai terselesaikannya tesis ini.
3. Ibu Dr. Sri Sumarsih, M.Si selaku dosen pembimbing akademik S2 Kimia Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Airlangga.
4. Bapak Dr. Suyanto, M.Si, Bapak Dr. Mulyadi Tanjung, M.S., Bapak Mochamad Zaki Fahmi, S.Si., M.Si., Ph. D sebagai dosen penguji sidang tesis yang memberikan masukan dan saran sehingga penyusunan naskah ini menjadi lebih baik.
5. Bapak dan Ibu dosen di Departemen Kimia yang telah memberikan bekal ilmu pengetahuan.
6. Kedua orang tua dan kakak yang telah memberikan doa, dukungan, dan cinta sehingga penulis dapat menyelesaikan tesis ini
7. Adik-adik satu bimbingan, Lilik, Aini, dan Dian yang selalu menemani dan memberikan semangat selama proses penelitian berlangsung.
8. Teman-teman S2 Kimia unair yang telah memberikan semangat dan banyak berbagi informasi mulai dari awal hingga akhir penulisan tesis ini.
9. Para pegawai dan laboran di Departemen Kimia yang telah membantu dalam penggunaan laboratorium dan bahan yang digunakan selama penelitian hingga penelitian ini dapat terselesaikan dengan baik.

Penulis menyadari bahwa tulisan ini masih jauh dari kesempurnaan. Sehingga kritik dan saran diharapkan demi sempurnanya penulisan. Semoga naskah tesis ini bermanfaat bagi perkembangan ilmu pengetahuan dan teknologi.

Surabaya, Julii 2016

Penulis

ABSTRAK**Degradasi Elektrokimia Zat Warna *Naphthol Blue Black* Menggunakan Elektroda Pasta Karbon Nano Pori**

Penelitian ini bertujuan untuk mendegradasi zat warna *naphthol blue black* dengan metode elektrokimia menggunakan elektroda pasta karbon nanopori sebagai anoda dan elektroda perak sebagai katoda. Optimasi degradasi meliputi optimasi potensial, pH, dan waktu, dilakukan pada larutan *naphthol blue black* yang mengandung elektrolit pendukung NaCl 0,1 M. Hasil degradasi yang dianalisis menggunakan spektrofotometer UV-Vis menunjukkan kondisi optimum pada potensial 10 volt, pH 3, dan waktu degradasi 60 menit. Hasil voltametri menunjukkan bahwa semakin lama waktu degradasi, voltamogram yang dihasilkan semakin landai, hal ini dikarenakan H₂O yang terbentuk juga semakin banyak. Analisis MS menunjukkan bahwa penguraian warna dikarenakan adanya reduksi ikatan azo —N=N—. Metode ini dapat menurunkan nilai COD sampai 83,96% dan mendegradasi 86,63% larutan *naphthol blue black* 25 ppm selama 60 menit. Metode ini juga diaplikasikan pada limbah cair batik dan dapat menurunkan COD dan BOD. Kesimpulannya metode degradasi elektrokimia menggunakan elektroda pasta karbon, efektif digunakan untuk mendegradasi zat warna *naphthol blue black*.

Kata Kunci : *naphthol blue black*, degradasi zat warna, elektroda karbon nanopori

ABSTRACT**Electrochemical Degradation of Naphthol Blue Black Using Paste Carbon Electrodes**

The research purposes to degrade naphthol blue black based on the electrochemical method uses nano pore paste carbon electrode as anode dan silver as cathode. Optimization of degradation involved potential optimization, pH, and time conduct to naphthol blue black solutions which contains supporting electrolyte of NaCl 0.1 M. Degradation result is analyzed based on the spectrophotometer UV-Vis point an optimum condition at 10 volt potential, pH 3 and degradation time of 60 minutes. Voltammetry results showed that the degradation time is getting longer produces sloping voltamogram because H_2O is excessively formed. This method can be able to decrease value of COD untill 83,96% and degrade 86,63% 25 ppm naphthol blue black solutions for 60 minutes. Beside of that, the method is also applied to liquid waste of batik and decrease value of COD and BOD. MS analyses indicated that degradation colour was due to the reduction of the azo bonds. Finally, it can be conclude that electrochemical degradation uses paste carbon electrode is quite effective to degrade naphthol blue black.

Keywords: naphthol blue black, dye degradation, nano pore paste carbon electrode

DAFTAR ISI

Sampul Luar	i
Sampul Dalam	ii
HALAMAN PERSYARATAN GELAR	iii
HALAMAN PENGESAHAN	iv
UCAPAN TERIMA KASIH	v
ABSTRAK	vii
ABSTRACK	viii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR TABEL	xii
DAFTAR GAMBAR	xiii
DAFTAR LAMPIRAN	xv
DAFTAR SINGKATAN	xvi
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1. Latar Belakang Permasalahan	1
1.2. Rumusan Masalah	5
1.3. Tujuan Penelitian	5
1.3.1. Tujuan umum	5
1.3.2. Tujuan khusus	5
1.4. Manfaat Penelitian	6
BAB II TINJUAN PUSTAKA	7
2.1. <i>Naphthol Blue Black</i> dan Degradasinya	7
2.2. Karbon Nanopori	10
2.3. Proses Degradasi Limbah Zat Pewarna Batik Secara Elektrokimia	11
BAB III KERANGKA KONSEPTUAL DAN HIPOTESIS PENELITIAN	15
3.1. Kerangka Konseptual	15
3.2. Hipotesis Penelitian	18
BAB IV METODE PENELITIAN	17
4.1. Lokasi dan Waktu Penelitian	19

4.2. Bahan dan Peralatan	19
4.2.1 Bahan penelitian	19
4.2.2 Peralatan penelitian	19
4.3. Cara Kerja	20
4.3.1 Diagram alir penelitian	20
4.3.2 Pembuatan elektroda pasta karbon	21
4.3.3 Sel degradasi elektrokimia	21
4.3.4 Pembuatan larutan induk 1000 ppm <i>naphthol blue black</i>	22
4.3.5 Pembuatan larutan kerja 50 ppm <i>naphthol blue black</i>	22
4.3.6 Penentuan panjang gelombang maksimum dan pembuatan kurva standart larutan <i>Naphthol Blue Black</i>	23
4.4. Prosedur Penelitian	23
4.4.1 Optimasi potensial degradasi	24
4.4.2 Optimasi pH larutan	24
4.4.3 Waktu degradasi optimum	25
4.4.4 Kinetika Kimia	25
4.4.5 Analisis senyawa menggunakan voltametri siklik	25
4.4.6 Analisis senyawa hasil degradasi menggunakan MS	26
4.4.7 Analisis dan penentuan nilai COD <i>naphthol blue black</i>	26
4.4.8 Analisis uji gas CO ₂ dengan Ba(OH) ₂	27
4.4.9 Kebutuhan energi listrik	27
4.4.9 Analisis dan penentuan COD sampel limbah zat warna batik	28
4.4.10 Analisis dan penentuan BOD sampel limbah zat warna batik	28
BAB V HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN	
5.1 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum dan Kurva Kalibrasi <i>Naphthol Blue Balck</i>	29
5.2 Optimasi Potensial Degradasi	31
5.3 Optimasi pH Larutan	32
5.4 Optimasi Waktu Degradasi	33
5.5 Kinetika Reaksi Kimia <i>Degradasi Naphthol Blue Black</i>	36
5.6 Analisis <i>Naphthol Blue Black</i> dengan Voltammetri Siklik	37

5.7 Analisis <i>Naphthol Blue Black</i> dengan MS	40
5.8 Analisis COD Senyawa <i>Naphthol Blue Black</i>	43
5.9 Uji Senyawa CO ₂	44
5.10 Kebutuhan Energi Listrik	44
5.11 Aplikasi Degradasi Elektrokimia pada Limbah Zat Warna Batik	46
BAB VI KESIMPULAN DAN SARAN	
6.1 Kesimpulan	48
6.2 Saran	49
DAFTAR PUSTAKA	50
LAMPIRAN	

DAFTAR TABEL

No.	Judul Tabel	Halaman
Tabel 4.1.	Komposisi volume untuk membuat standart <i>naphthol blue black</i> pada variasi konsentrasi	23
Tabel 5.1	Hasil pengukuran arus puncak katodik dan anodik larutan <i>naphthol blue black</i>	38
Tabel 5.2	Data COD larutan <i>naphthol blue black</i> setelah degradasi.....	43
Tabel 5.3	Data kebutuhan energi listrik degradasi elektrokimia larutan <i>naphthol blue black</i> pada pH 3 dan potensial 10 volt.....	45
Tabel 5.4	Analisis COD dan BOD sampel limbah cair batik sebelum dan setelah degradasi	

DAFTAR GAMBAR

No.	Judul Gambar	Halaman
Gambar 2.1.	Struktur molekul <i>naphthol blue black</i>	7
Gambar 2.2.	Struktur pembentukan garam natrium naftolat.....	8
Gambar 2.3.	Reaksi pembentukan pewarna <i>naphthol</i>	8
Gambar 2.4	Skema kemungkinan degradasi <i>naphthol blue black</i> menggunakan LC-MS.....	9
Gambar 3.1.	Kerangka konseptual penelitian	15
Gambar 4.1.	Diagram alir penelitian.....	20
Gambar 4.2.	Elektroda pasta karbon nanopori.....	21
Gambar 4.3.	Skema diagram pengaturan perangkat degradasi elektrokimia.....	22
Gambar 5.1	Spektrum UV-Vis larutan <i>naphthol blue black</i> 10 ppm.....	29
Gambar 5.2.	Kurva baku larutan <i>naphthol blue black</i>	30
Gambar 5.3	Kurva hubungan antara potensial dengan persen degradasi larutan <i>naphthol blue black</i> 10 ppm	31
Gambar 5.4	Kurva hubungan antara pH larutan dan persentase degradasi <i>naphthol blue black</i> 10 ppm pada potensial 10 volt selama 10 menit	32
Gambar 5.5.	Reaksi kesetimbangan asam basa <i>naphthol blue black</i>	33
Gambar 5.6	Kurva hubungan antara waktu dan persentase degradasi <i>naphthol blue black</i> 25 ppm pada pH 3 dan potensial 10 volt	34
Gambar 5.7	Spektra UV-Vis optimasi waktu 5 menit hingga 120 menit pada proses degradasi elektrokimia larutan <i>naphthol blue black</i> 25 ppm dalam pH 3 dan potensial 10 volt. Spektra <i>naphthol blue black</i> <i>naphthol blue black</i> setelah degradasi 5 menit dan 120 menit (<i>insert</i>)	35
Gambar 5.8.	Kurva kinetika reaksi orde dua <i>naphthol blue black</i>	36
Gambar 5.9.	Voltamogram <i>naphthol blue black</i> dengan elektrolit pendukung NaCl 0,1 M pada berbagai variasi laju pindai	37
Gambar 5.10.	Voltamogram <i>naphthol blue black</i> dengan elektrolit pendukung NaCl 0,1 M pada berbagai variasi waktu degradasi. Voltamogram	

<i>naphthol blue black</i> setelah degradasi 5 menit dan 120 menit (insert)	39
Gambar 5.11. Spektrum MS <i>naphthol blue black</i> sebelum degradasi	40
Gambar 5.12. Spektrum MS <i>naphthol blue black</i> setelah 60 menit degradasi	41
Gambar 5.12. Spektrum MS <i>naphthol blue black</i> setelah 120 menit degradasi	41
Gambar 5.14. Skema kemungkinan degradasi <i>naphthol blue black</i>	42
Gambar 5.15 Kurva hubungan antara konsentrasi <i>naphthol blue black</i> dengan energi listrik (E) (watt.detik)	45
Gambar 5.16 Kurva hubungan antara konsentrasi <i>naphthol blue black</i> terhadap tarif energy listrik (Rp)	46

DAFTAR LAMPIRAN

No.	Judul Lampiran	Halaman
Lampiran 1.	Data Absorbansi Larutan <i>Naphthol Blue Black</i> pada Berbagai Konsentrasi	
Lampiran 2.	Data Optimasi Potensial Degradasi 50 mL Larutan <i>Naphthol Blue Black</i> 10 ppm selama 10 menit	
Lampiran 3.	Data Optimasi pH 50mL Larutan <i>Naphthol Blue Black</i> 10 ppm pada potensial 10 volt selama 10 menit	
Lampiran 4.	Data Optimasi Waktu 50mL Larutan <i>Naphthol Blue Black</i> 25 ppm pada pH 3 dan potensial 10 volt	
Lampiran 5.	Data Kinetika Kimia Penentuan Orde Reaksi	
Lampiran 6.	Voltammogram Hasil Analisis pada Masing-Masing Laju Pindai	
Lampiran 7.	Voltammogram Hasil Analisis Pada Berbagai Variasi Waktu Degradasi	
Lampiran 8.	Nilai COD Larutan <i>Naphthol Blue Black</i> 25 ppm Sebelum dan Setelah Degradasi	
Lampiran 9.	Nilai COD dan BOD Limbah Cair Batik Sebelum dan Setelah Degradasi	
Lampiran 10.	Kebutuhan Energi Listrik Degradasi Elektrokimia Larutan <i>Naphthol Blue Black</i>	
Lampiran 11.	Tarif Energi Listrik Degradasi Elektrokimia Larutan <i>Naphthol Blue Black</i>	
Lampiran 12.	Pembutan Larutan	
Lampiran 13.	Perhitungan	
Lampiran 14.	Foto-Foto	
Lampiran 15.	Nilai COD dan BOD	

DAFTAR SINGKATAN

BOD	=	<i>Biological Oxygen Demand</i>
COD	=	<i>Chemical Oxygen Demand</i>
MS	=	<i>Mass Spectrometry</i>

BAB I PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang Permasalahan

Seiring dengan perkembangan zaman, proses industri menjadi semakin maju. Penggunaan teknologi yang canggih serta bahan-bahan sintesis pada pabrik maupun industri rumahan telah menggantikan bahan baku alami. Misalnya saja proses produksi tekstil, banyak menggunakan pewarna sintetis dengan alasan murah, tahan lama, mudah diperoleh, mudah penggunaannya, dan proses pencelupan kain dapat dilakukan secara cepat bila dibandingkan dengan pewarna alami (Agustina, 2012). Saat ini limbah zat warna dari industri tekstil telah menjadi perhatian utama dalam beberapa waktu ini. Zat warna tekstil sintetis menimbulkan beberapa masalah pencemaran lingkungan karena senyawa ini tidak dapat terdegradasi (Luo, 2001)

Pada proses pencelupan, kebanyakan industri tekstil memanfaatkan senyawa azo. Zat warna ini merupakan kelompok pewarna sintetis terbesar (Ferkous, 2015). *Naphthol blue black* merupakan salah satu contoh dari senyawa azo. Senyawa ini secara luas telah digunakan pada industri tekstil untuk pencelupan kain wool, nilon, sutra, dan batik (Ferkous, 2015).

Pewarna tekstil *naphthol blue black* merupakan kompleks diazo yang memiliki stabilitas yang tinggi (Luo, 2001). Oleh karena itu senyawa ini tidak mudah terdegradasi, walaupun memungkinkan dibutuhkan waktu yang lama. Bila terlalu lama berada di lingkungan akan menjadi sumber pencemaran karena sifatnya yang karsinogen dan mutagenik (Ferkous, 2015). Degradasi senyawa *naphthol blue black* di dalam perairan berlangsung sangat lambat bila dibandingkan akumulasinya, sehingga jumlah senyawa yang terakumulasi lebih besar bila dibandingkan dengan yang terdegradasi. Terlebih lagi zat pewarna azo terlarut yang masuk ke dalam tubuh manusia tidak dapat berkoordinasi dan terpecah menjadi amina-amina aromatik oleh enzim-enzim di usus dan di hati

sehingga dapat menyebabkan kanker (Mikhari, 2009). Oleh karena, itu pengolahan limbah zat warna ini menjadi sangat penting untuk dilakukan.

Proses pengolahan limbah zat warna telah banyak dilakukan, baik secara kimia, fisika, biologi, maupun kombinasi antara ketiga proses pengolahan limbah tersebut. Misalnya, proses pengolahan secara kimia menggunakan koagulan akan menghasilkan lumpur (*sludge*) dalam jumlah yang relatif besar. Lumpur yang dihasilkan ini akhirnya akan menimbulkan masalah baru, sehingga membutuhkan pengolahan limbah lebih lanjut terhadap lumpur yang terbentuk. Proses pengolahan secara fisika dilakukan dengan sedimentasi, metode ini memiliki kelemahan karena hanya mengendapkan limbah saja sehingga masih diperlukan pengolahan lebih lanjut. Sedangkan proses pengolahan limbah secara biologi dilakukan dengan memanfaatkan mikroorganisme namun proses mikrobiologi hanya menguraikan senyawa *biodegradable*, sedangkan senyawa *non-biodegradable* tetap berada dalam *sludge* yang akan kembali ke lingkungan (Christina, 2007).

Metode lainnya yang telah dikembangkan untuk mendegradasi senyawa senyawa zat warna azo adalah metode degradasi fotokatalistik dengan katalis semikonduktor TiO_2 . Namun demikian metode tersebut memiliki kelemahan, salah satunya adalah harga TiO_2 yang akan digunakan untuk mendegradasi senyawa zat warna azo cukup mahal sehingga perlu mensintesis TiO_2 di laboratorium melalui proses sol-gel (Arief, 2007).

Berdasarkan permasalahan-permasalahan di atas maka diperlukan metode alternatif yang lebih efektif, sederhana, mudah, murah, cepat, dan tidak menghasilkan limbah baru seperti koagulan untuk mendegradasi senyawa *naphthol blue black*.

Degradasi elektrokimia merupakan suatu metode untuk menguraikan senyawa organik menjadi senyawa-senyawa penyusunnya atau menjadi senyawa lain yang lebih sederhana. Penguraian limbah dengan teknik ini lebih efisien dan hemat energi. Hasil akhir dari penguraian limbah organik adalah air (H_2O) dan gas CO_2 , sedangkan limbah anorganik seperti logam-logam akan terendapkan di katoda. Logam yang sudah terendapkan di katoda dapat dipisahkan dengan

melarutkan logam tersebut dalam asam kuat, kemudian dipisahkan menjadi logam murni melalui pengendapan (Riyanto, 2013). Proses degradasi memerlukan arus listrik searah melalui peristiwa elektrolisis. Penggunaan listrik ke dalam air limbah akan mempercepat pergesekan partikel di dalam air sehingga akan memudahkan proses degradasi. Degradasi elektrokimia memiliki karakteristik dalam mendegradasi limbah yakni tidak menghasilkan limbah sampingan berupa *sludge* (Nugroho, 2013).

Menurut Brillas, 2003 pemakaian teknik elektrokimia dalam pengolahan air limbah memiliki keuntungan diantaranya adalah ramah lingkungan karena pereaksi utama adalah elektron yang berasal dari elektroda merupakan suatu pereaksi yang bersih, serta fleksibel dimana elektron dapat bereaksi dengan polutan baik yang berbentuk padat, cair, maupun gas. Keuntungan lainnya adalah waktu proses yang relatif singkat, mampu mengatasi limbah zat warna dengan hasil yang memuaskan, dan tidak membutuhkan proses analisis yang banyak dan rumit (Noorikhlas, 2009).

Dalam beberapa tahun terakhir, berbagai teknik degradasi elektrokimia untuk mendegradasi polutan pada limbah tekstil telah banyak diteliti dan dikembangkan. Nugroho (2013) telah melakukan degradasi elektrokimia pada limbah cair hasil pewarnaan batik menggunakan elektroda grafit (C) dari baterai bekas, hasil penelitian menunjukkan bahwa metode degradasi elektrokimia mampu menurunkan konsentrasi limbah batik dengan konsentrasi awal 917,5 ppm menjadi 86 ppm atau turun sebesar 90%. Keberhasilan degradasi elektrokimia ini tentunya dipengaruhi oleh beberapa faktor, antara lain bahan elektroda, jenis elektrolit pendukung, waktu elektrolisis, dan pH larutan (Lee, 2008)

Elektroda merupakan alat yang berperan penting dalam proses degradasi secara elektrokimia. Salah satu bahan yang dapat digunakan untuk membuat elektroda adalah karbon nanopori. Karbon nanopori merupakan sebuah material yang unik dan telah banyak digunakan bidang teknologi seperti proses pemisahan, katalis, penyimpan energi, penyimpan gas dan konversi energi dikarenakan luas permukaan spesifik yang tinggi dan porositas yang mudah diatur (Prasetyo, 2013). Elektroda dengan bahan karbon nanopori digunakan dalam bentuk pasta dengan

permukaan yang dapat diperbarui, berpori dan berukuran kecil dengan sifat penyerapan yang kuat dan stabil terhadap pemanasan tinggi (Yamada, 2009).

Larutan elektrolit pendukung juga mempengaruhi degradasi elektrokimia. Larutan yang sering digunakan adalah larutan NaCl dan Na₂SO₄ (Lee, 2008). Kedua larutan elektrolit ini paling efektif dalam meningkatkan konduktivitas listrik dalam limbah zat warna dan dapat mengurangi waktu elektrolisis (Kariyajjanavar, 2011). Weng (2013) juga menambahkan bahwa larutan elektrolit Na₂SO₄ merupakan larutan elektrolit pendukung yang mempunyai karakteristik relatif stabil.

Nilai pH merupakan faktor yang berperan penting dalam proses degradasi secara elektrokimia senyawa *naphthol blue black*. Menurut penelitian yang telah dilakukan oleh Luo (2011) mengenai degradasi senyawa *naphthol blue black* secara fotoelektrokimia menggunakan elektroda semikonduktor WO₃, didapatkan bahwa laju degradasi tertinggi ditemukan pada media asam sehingga semakin rendah pH, degradasi semakin meningkat. Pernyataan ini juga didukung oleh Ferkous, dkk. (2015) dengan metode sonokimia juga menegaskan bahwa laju degradasi senyawa *naphthol blue black* lebih efisien dalam kondisi asam. Oleh karena itu perlu ditentukan pH optimum untuk mendegradasi senyawa *naphthol blue black*.

Berdasarkan uraian yang telah dijabarkan, maka perlu dilakukan penelitian degradasi *naphthol blue black* secara elektrokimia dengan menggunakan elektroda pasta karbon nanopori. Dalam penelitian ini dilakukan optimasi terhadap potensial degradasi, pH larutan, dan waktu degradasi. Studi degradasi dan hasilnya dipelajari menggunakan UV-Vis dan voltametri siklis. Hasil degradasi secara elektrokimia dianalisis kadar COD (*Chemical Oxygen Demand*), BOD (*biochemical oxygen demand*), dan dianalisis dengan spektrometri massa (MS) untuk mengkarakterisasi senyawa sisa degradasi yang dihasilkan.

1.2. Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang di atas dapat dirumuskan permasalahan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut.

1. Bagaimana kondisi optimum degradasi *naphthol blue black* menggunakan elektroda pasta karbon nanopori yang meliputi nilai potensial, pH larutan, dan waktu yang dibutuhkan untuk degradasi?
2. Bagaimana karakteristik pola spektrum UV-Vis senyawa *naphthol blue black* selama terjadi proses degradasi?
3. Bagaimana karakteristik pola voltamogram siklis senyawa *naphthol blue black* sebelum dan sesudah degradasi?
4. Bagaimana penurunan nilai COD terhadap proses degradasi senyawa *naphthol blue black* secara elektrokimia menggunakan elektroda pasta karbon nanopori?
5. Bagaimana hasil akhir senyawa yang dihasilkan dari degradasi zat warna *naphthol blue black* secara elektrokimia menggunakan elektroda pasta karbon nanopori?
6. Bagaimana kinerja elektroda pasta karbon nanopori dalam mendegradasi zat warna di dalam limbah zat warna batik terhadap nilai COD dan BODnya?

1.3. Tujuan Penelitian

1.3.1. Tujuan Umum

Tujuan umum dari penelitian ini adalah mengetahui dan mempelajari metode degradasi elektrokimia *naphthol blue black* dalam sampel limbah zat warna dari industri batik menggunakan elektroda pasta karbon nanopori.

1.3.2. Tujuan Khusus

Berdasarkan rumusan masalah di atas, maka tujuan khusus dari penelitian ini adalah sebagai berikut.

1. Menentukan kondisi optimum degradasi *naphthol blue black* menggunakan elektroda pasta karbon nanopori yang meliputi nilai potensial, pH larutan, dan waktu yang dibutuhkan untuk degradasi.

2. Mempelajari spektrum UV-Vis senyawa *naphthol blue black* selama terjadi proses degradasi.
3. Mempelajari voltamogram siklis senyawa *naphthol blue black* sebelum dan sesudah degradasi.
4. Menentukan besar penurunan nilai COD terhadap proses degradasi senyawa *naphthol blue black* secara elektrokimia menggunakan elektroda pasta karbon nanopori
5. Menganalisis hasil akhir senyawa yang dihasilkan dari degradasi zat warna *naphthol blue black* secara elektrokimia menggunakan elektroda pasta karbon nanopori.
6. Aplikasi elektroda pasta karbon nanopori dalam mendegradasi zat warna di dalam limbah zat warna batik terhadap nilai COD dan BODnya.

1.4. Manfaat Penelitian

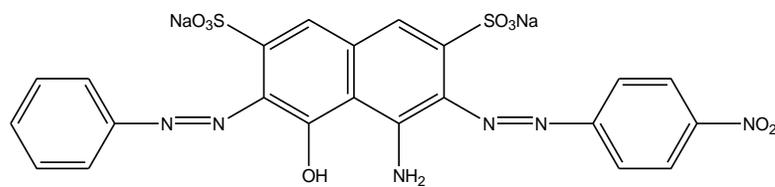
Penelitian ini diharapkan dapat digunakan untuk degradasi senyawa zat warna *naphthol blue black* dalam sampel limbah zat warna industri batik dengan hasil akhir degradasi yang tidak berbahaya, sehingga limbah dapat dibuang ke lingkungan.

BAB II

TIJAUAN PUSTAKA

2.1 *Naphthol Blue Black* dan Degradasinya

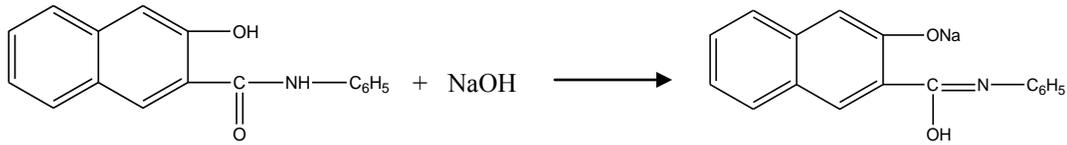
Naphthol blue black merupakan salah satu zat warna golongan azo dengan rumus molekul $C_{22}H_{14}N_6Na_2O_9S_2$ dan berat molekul sebesar $616,49 \text{ g mol}^{-1}$ (Ferkous, 2015), struktur molekulnya tertera pada Gambar 2.1. Senyawa ini berbentuk serbuk berwarna hitam, bersifat strabil pada suhu dan temperatur yang normal, dan tidak dapat bersenyawa dengan oksidator kuat dan zat pereduksi.



Gambar 2.1 Struktur molekul *naphthol blue black*

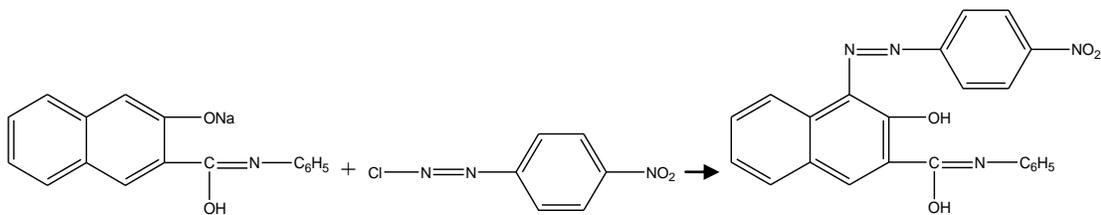
Naphthol sendiri memiliki beberapa sifat utama yakni tidak larut dalam air, larut dalam piridin pekat mendidih, bersifat poligenetik dan monogenetik, serta tidak tahan terhadap reduktor karena mengandung gugus azo. *Naphthol* tidak bisa larut dalam air sehingga harus dirubah menjadi *naphtolat* dengan menambahkan NaOH.

Perwarna *naphthol* mempunyai dua komponen dasar yaitu asam anilat dan pembangkit warna yaitu garam diazonium. Kedua komponen tersebut bila bergabung akan membentuk senyawa berwarna (Riyanto, 1995). Agar dapat bersenyawa dengan garam, *naphthol* yang tidak larut dalam air harus diubah terlebih dahulu menjadi bentuk natrium naftolat yang larut dalam air menggunakan larutan natrium hidroksida seperti reaksi pada Gambar 2.2 dan Gambar 2.3 (Laksono, 2009).

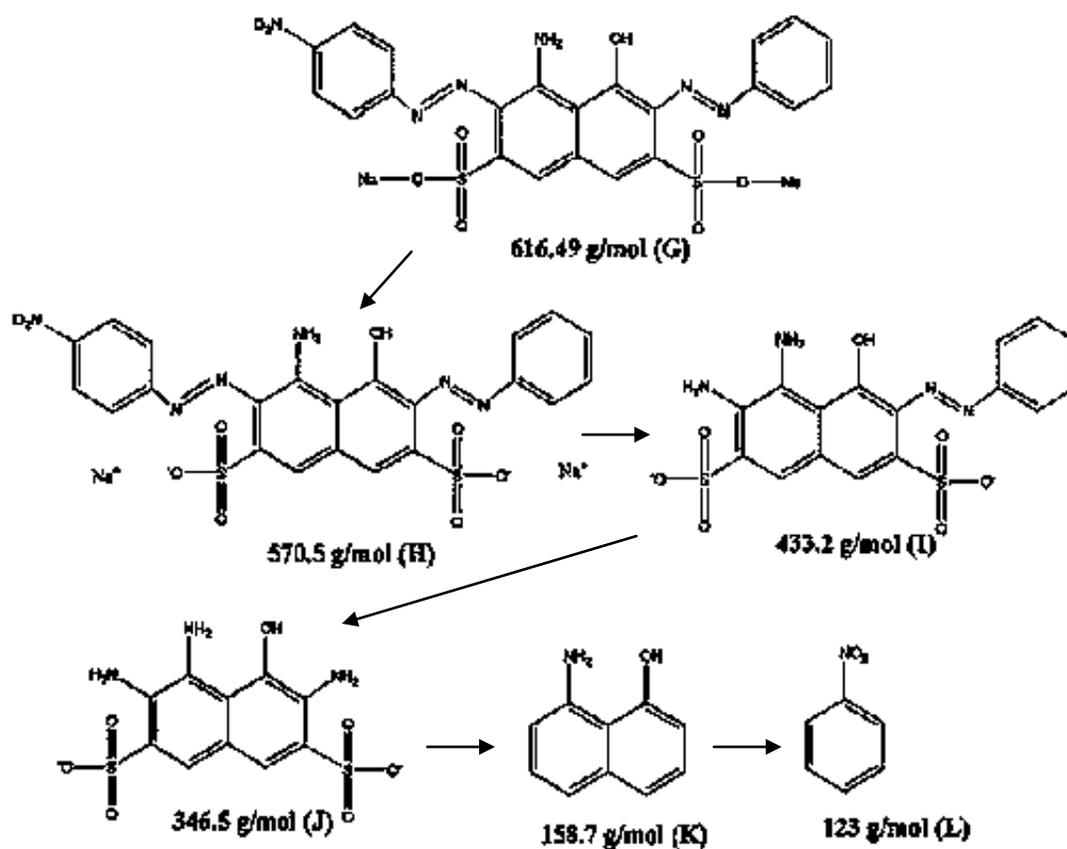


Gambar 2.2. Reaksi pembentukan garam natrium naftolat

Setelah itu barulah warnanya dibangkitkan dengan garam diazonium sehingga terjadi proses kopleng antara *naphthol* dan garam diazonium di dalam serat.

Gambar 2.3 Reaksi pembentukan pewarna *naphthol*

Naphthol blue black yang terdegradasi akan memiliki struktur kimia yang lebih sederhana dan berat molekul yang lebih rendah. Degradasi zat warna *naphthol blue black* dapat terjadi melalui langkah-langkah berikut, (i) pemutusan cincin aril, (ii) ionisasi molekul dalam larutan *aqueous*, (iii) pemutusan ikatan C-S (iv) pemutusan berbagai ikatan C—O, C—N dan C—C oleh serangan dari OH[•] dan (iv) pemutusan ikatan rangkap —N=N— (Debnath, 2014). Skema kemungkinan degradasi *naphthol blue black* dapat dilihat pada Gambar 2.4.



Gambar 2.4 Skema kemungkinan degradasi *naphthol blue black* menggunakan LC-MS (Debnath, 2014)

Degradasi zat warna *naphthol blue black* telah dikembangkan oleh Ferkous, dkk (2015) dengan menggunakan metode sonokimia. Beberapa parameter seperti konsentrasi awal *naphthol blue black*, intensitas, frekuensi ultrasonik, sifat gas, dan pH pada degradasi dilakukan. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa ultrasonik dapat mendegradasi *naphthol blue black* secara sempurna setelah 45 menit sonikasi dan COD hilang setelah 90 menit perlakuan. Laju degradasi yang terjadi lebih efisien dalam kondisi asam dibandingkan dalam kondisi netral atau kondisi basa.

Lou, dkk. (2001) mengembangkan metode fotoelektrokimia dengan menggunakan elektroda semikonduktor yang berbeda yakni elektroda WO_3 dan

elektroda nanopartikel TiO_2 . Elektroda WO_3 disintesis secara elektrodposisi. Aktivitas degradasi fotoelektrokimia menggunakan elektroda WO_3 lebih tinggi dibandingkan elektroda nanopartikel TiO_2 . Penelitian ini juga mengamati efek dari elektrolit pendukung dengan menggunakan larutan NaCl , NaClO_4 , KNO_3 , dan Na_2SO_4 . Laju degradasi *naphthol blue black* tertinggi ditemukan pada media asam Cl^- dengan semakin meningkatnya pH aktivitas degradasi semakin menurun.

2.2 Karbon Nanopori

Karbon nanopori adalah karbon aktif yang memiliki ukuran pori di bawah 100 nm. Karbon nanopori secara fisik terdiri dari bahan padat berisi karbon (matriks) dan rongga kosong (pori). Peningkatan jumlah dan ukuran pori dilakukan melalui proses aktivasi dengan beberapa cara yaitu fisika, kimia, dan cetakan (*template*) (Yamada, 2004). Karbon nanopori dapat dibuat melalui dua tahap proses yaitu proses karbonisasi material organik dan proses aktivasi yang menggunakan *activation agent*. *Activation agent* berfungsi untuk mengoksidasi molekul-molekul permukaan sehingga karbon mengalami perubahan sifat fisika dan kimia yaitu bertambahnya luas permukaan dan kemampuan penyerapan yang lebih baik. Selama proses karbonisasi, material non-organik seperti oksigen, hidrogen, dan nitrogen hilang sebagai gas yang *volatile*. Sementara itu, struktur karbon menyusun ulang bentuknya secara random dan menyisakan celak-celah kecil yang selanjutnya berevolusi menjadi pori-pori berukuran nano. Pori yang terbentuk mengakomodasi luas permukaan yang besar sehingga karbon aktif sangat disukai penggunaannya dalam proses purifikasi, adsorpsi, dan filtrasi.

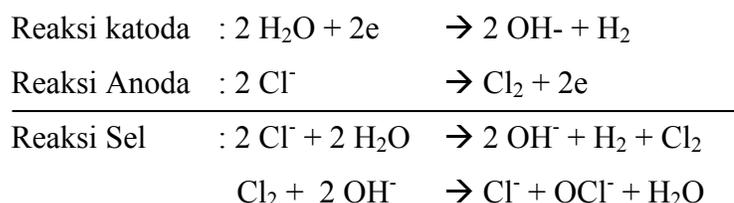
Karbon nanopori dapat diterapkan dalam berbagai bidang industri sebagai bahan penyerap, penyaring air, pemisahan gas, serat sintetik, dan elektroda penyimpan energi. Keunggulan sifat dan aplikasi yang luas ini menyebabkan penelitian karbon nanopori terus berkembang. Karbon nanopori sangat menarik untuk dikembangkan sebagai elektroda superkapasitor karena memiliki sifat penyerapan yang kuat, stabil terhadap pemanasan tinggi dan luas permukaan yang besar untuk

menyimpan muatan listrik pada superkapasitor sehingga diperoleh kapasitansi yang besar (Liu, 2008)

2.3 Proses Degradasi Limbah Zat Pewarna Batik Secara Elektrokimia

Degradasi elektrokimia adalah suatu metode untuk memecah senyawa organik atau mengubahnya menjadi senyawa lain karena proses oksidasi langsung dan tidak langsung menggunakan energi potensial. Degradasi elektrokimia merupakan proses yang dilakukan dengan efisiensi yang sangat tinggi dan terutama dioperasikan pada kondisi yang sama untuk berbagai macam limbah (Lee, 2008). Metode degradasi elektrokimia sudah dilakukan oleh beberapa negara maju dalam upaya pengolahan limbah.

Prinsip kerja elektrodegradasi dalam menurunkan konsentrasi warna yaitu dengan memanfaatkan reaksi redoks pada kedua elektroda. Mekanisme reaksi pembentukan yang terjadi pada batangan anoda dan katoda dapat ditunjukkan pada reaksi sebagai berikut:



Pada katoda terbentuk gas H_2 dan OH^- sebagai hasil dari reduksi H_2O . Ion Na^+ tidak mengalami reduksi karena E^0 reduksi air lebih besar dibandingkan dengan E^0 ion Na^+ , sehingga air lebih mudah mengalami reduksi membentuk gas hidrogen dan ion hidroksida. Pada anoda yang terbentuk Cl_2 , sehingga pada elektrolisis larutan mengandung ion Cl^- , maka ion Cl^- yang lebih mudah dioksidasi dibandingkan dengan air sehingga yang teroksidasi membentuk Cl_2 . Dalam proses ini akan terjadi proses reaksi reduksi air menjadi gas hidrogen dan ion hidroksida pada katoda, sedangkan pada anoda terjadi reaksi oksidasi ion Cl^- menjadi gas Cl_2 . Ion OH^- akan bereaksi dengan Cl_2 menghasilkan HClO yang akan mengion menjadi H^+ dan ClO^- . Ion ClO^- akan bereaksi dengan zat warna sehingga dihasilkan senyawa antara (*intermediate*)

yang akan mengalami oksidasi lebih lanjut menjadi CO_2 , H_2O , dan ion Cl^- . Klor (Cl_2), asam hipoklorit (HOCl), dan ion hipoklorit (OCl^-) merupakan agen pengoksidasi yang kuat dan sering digolongkan ke dalam klor aktif (Deborde, 2008).

Proses degradasi zat warna dalam limbah dimulai ketika terbentuk klor aktif dari hasil reaksi pada katoda dan pada anoda dalam larutan. Klor aktif memiliki kemampuan untuk mendegradasi zat warna di dalam limbah karena merupakan oksidator yang sangat kuat. Reaksi elektrodegradasi oleh klor aktif menurut Pepio (2011) senyawa zat warna mengalami degradasi menjadi senyawa-senyawa penyusunnya melalui proses oksidasi sehingga sudah tidak membahayakan ketika dibuang ke lingkungan.

Reaksi kimia yang terjadi pada proses elektrodegradasi yaitu reaksi reduksi oksidasi, yaitu sebagai akibat adanya arus listrik searah (DC). Pada reaksi ini terjadi pergerakan dari ion-ion yaitu ion positif (disebut kation) yang bergerak pada katoda yang bermuatan negatif, sedangkan ion-ion negatif bergerak menuju anoda yang bermuatan positif yang kemudian ion-ion tersebut dinamakan sebagai anion (bermuatan negatif).

Degradasi elektrokimia dipengaruhi oleh beberapa hal yaitu bahan elektroda, luas permukaan, ukuran elektroda, pH, dan jenis larutan elektrolit pendukung (Lee, 2008). Elektroda pada proses ini memiliki peranan yang penting, yaitu sebagai tempat yang dilewati oleh arus listrik sehingga menghasilkan sinyal yang dapat dibaca. Elektroda yang sering digunakan pada penelitian sebelumnya adalah logam titanium, plat *satinless steel*, *boron doped diamond* (BDD), berlian (Lee, 2008), dan elektroda pasta karbon (Thomas, 2001).

Elektroda dengan bahan karbon nanopori ini digunakan dalam bentuk pasta yang permukaannya dapat diperbarui, berpori dan berukuran kecil (Rohmaniyah, 2014). Sebuah elektroda pasta karbon terbuat dari campuran bubuk grafit dan cairan pasta seperti paraffin (Monica *dkk*, 2012). Elektroda pasta karbon merupakan campuran bubuk grafit kualitas spektroskopi yang tidak larut air, kemudian direkatkan dengan senyawa organik yang kental dengan kemurnian yang tinggi

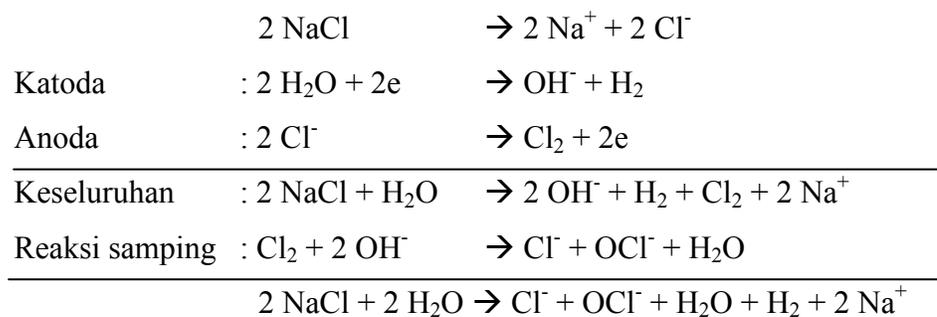
seperti nujol, 1-bromo-naftalen, etilennaftalen, trimetilbenzena, dan minyak silikon. Komposisi pasta ini mempengaruhi densitas arus dan rentang potensial dari alat yang digunakan (Thomas, 2001).

Larutan elektrolit pendukung untuk degradasi elektrokimia biasanya berupa garam. Pada umumnya garam ini ditambahkan dalam media pereaksi untuk meningkatkan konduktivitas listrik, sehingga dapat mengurangi tegangan yang dibutuhkan dan menghasilkan arus tertentu. Beberapa larutan elektrolit yang digunakan untuk degradasi elektrokimia adalah NaCl, CaCl₂, KCl, Na₂CO₃, NaF, Na₂SO₄ (Ghalwa, 2012), tetapi menurut Lee (2008) bahwa larutan elektrolit yang sering digunakan adalah larutan NaCl dan Na₂SO₄. Adanya larutan elektrolit pendukung ini dapat mempercepat proses degradasi polutan. Beberapa larutan elektrolit yang sering digunakan untuk degradasi elektrokimia adalah NaCl, Na₂SO₄, NaNO₃, LiCl, NaOH, dan H₂SO₄ (Pepprah, 2007).

Garam Na₂SO₄ juga merupakan salah satu larutan elektrolit pendukung yang sering digunakan untuk degradasi elektrokimia. Selain itu, Na₂SO₄ dapat membentuk radikal SO₄^{•-} yang dapat berinteraksi dengan zat warna, sehingga zat warna dapat terdegradasi. Elektrolit ini banyak digunakan sebagai larutan elektrolit untuk degradasi elektrokimia zat warna dan limbah cair batik. Namun, umumnya waktu yang dibutuhkan dengan penggunaan larutan elektrolit Na₂SO₄ cukup lama sehingga relatif tidak efisien dalam pemakaian sumber listrik dalam mendegradasi.

Garam NaCl juga sering digunakan pada beberapa penelitian sebagai larutan elektrolit pendukung. Kelebihan yang dapat diberikan oleh garam ini adalah mampu menurunkan pemakaian energi karena dapat meningkatkan konduktivitas. Selain itu, klorin dihasilkan secara elektrokimia dan diketahui efektif pada desinfektan air (Khattab dkk, 2014). Penelitian ini menggunakan elektrolit NaCl karena menurut Chatzisyneon *et.al* (2006) elektrolit NaCl lebih baik dari pada elektrolit lainnya seperti Na₂SO₄, NaOH atau H₂SO₄ ketika digunakan untuk pengolahan limbah pewarna. Selain itu keberadaan ion Cl⁻ sangat penting sebagai sumber dari klor aktif.

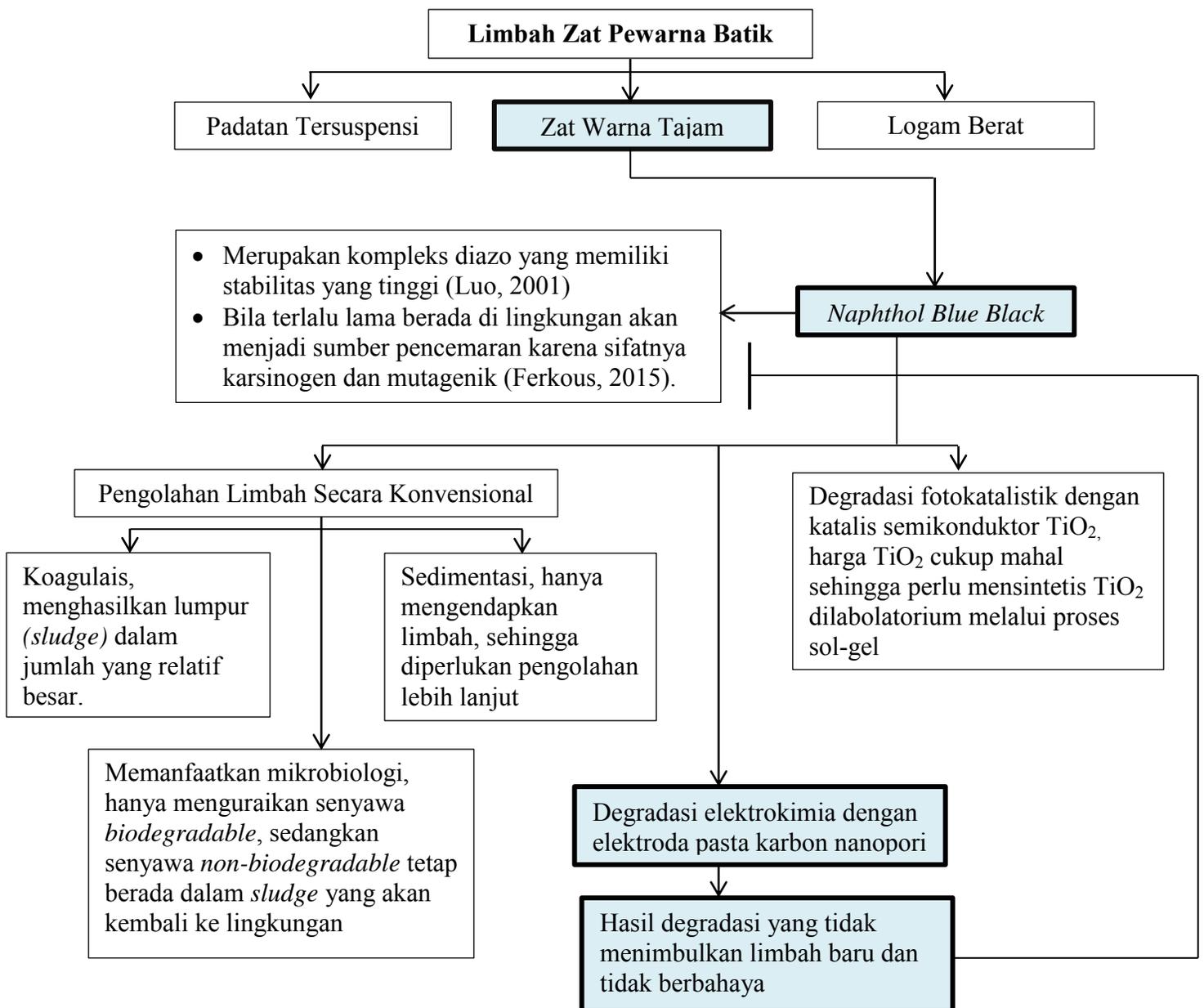
Proses yang dialami oleh elektrolit NaCl pada proses elektrolisis adalah sebagai berikut:



BAB III

KERANGKA KONSEPTUAL DAN HIPOTESIS PENELITIAN

3.1 Kerangka Konseptual



Gambar 3.1 Kerangka Konseptual Penelitian

Keterangan: = Diteliti = Tidak diteliti

Naphthol blue black memiliki komponen dasar asam anilat dan garam diazonium. Gugus benzena pada senyawa ini menyebabkan *naphthol blue black* sulit untuk didegradasi, walaupun memungkinkan dibutuhkan waktu yang lama (Widjajanti, 2011). Senyawa ini termasuk dalam golongan senyawa azo karena memiliki gugus azo. Senyawa azo bila terlalu lama berada di lingkungan akan menjadi sumber penyakit karena sifatnya karsinogen dan mutagenik.

Naphthol blue black merupakan salah satu contoh dari senyawa azo. Senyawa ini secara luas telah digunakan pada industri tekstil untuk pencelupan kain wool, nilon, sutra, dan batik (Ferkous, 2015).

Pewarna tekstil *naphthol blue black* merupakan kompleks diazo yang memiliki stabilitas yang tinggi (Luo, 2001). Oleh karena itu senyawa ini tidak mudah terdegradasi, walaupun memungkinkan dibutuhkan waktu yang lama. Bila terlalu lama berada di lingkungan akan menjadi sumber pencemaran karena sifatnya karsinogen dan mutagenik (Ferkous, 2015). Degradasi senyawa *naphthol blue black* di dalam perairan berlangsung sangat lambat bila dibandingkan akumulasinya, sehingga jumlah senyawa yang terakumulasi lebih besar bila dibandingkan dengan yang terdegradasi. Terlebih lagi zat pewarna azo terlarut yang masuk ke dalam tubuh manusia tidak dapat berkoordinasi dan terpecah menjadi amina-amina aromatik oleh enzim-enzim di usus dan di hati sehingga dapat menyebabkan kanker (Mikhari, 2009). Oleh karena itu pengolahan limbah zat warna ini menjadi sangat penting untuk dilakukan.

Proses pengolahan limbah zat warna telah banyak dilakukan, baik secara kimia, fisika, biologi, maupun kombinasi antara ketiga proses pengolahan limbah tersebut. Misalnya, proses pengolahan secara kimia menggunakan koagulan akan

menghasilkan lumpur (*sludge*) dalam jumlah yang relatif besar. Lumpur yang dihasilkan ini akhirnya akan menimbulkan masalah baru, sehingga membutuhkan pengolahan limbah lebih lanjut terhadap lumpur yang terbentuk. Proses pengolahan secara fisika dilakukan dengan sedimentasi, metode ini memiliki kelemahan karena hanya mengendapkan limbah saja sehingga masih diperlukan pengolahan lebih lanjut. Sedangkan proses pengolahan limbah secara biologi dilakukan dengan memanfaatkan mikroorganisme namun proses mikrobiologi hanya menguraikan senyawa *biodegradable*, sedangkan senyawa *non-biodegradable* tetap berada dalam *sludge* yang akan kembali ke lingkungan (Christina, 2007). Sehingga pengolahan limbah secara konvensional masih memiliki kesulitan dalam mendegradasi total zat warna (Nugroho, 2013)

Metode lainnya yang telah dikembangkan untuk mendegradasi senyawa senyawa zat warna azo adalah metode degradasi fotokatalistik dengan katalis semikonduktor TiO_2 . Namun demikian metode tersebut memiliki kelemahan, salah satunya adalah harga TiO_2 yang akan digunakan untuk mendegradasi senyawa zat warna azo cukup mahal sehingga perlu mensintetis TiO_2 di laboratorium melalui proses sol-gel (Arief, 2007).

Degradasi elektrokimia merupakan suatu metode untuk menguraikan senyawa organik menjadi senyawa-senyawa penyusunnya atau menjadi senyawa lain yang lebih sederhana. Penguraian limbah dengan teknik ini lebih efisien dan hemat energi. Hasil akhir dari penguraian limbah organik adalah air (H_2O) dan gas CO_2 , sedangkan limbah anorganik seperti logam-logam akan terendapkan di katoda. Logam yang sudah terendapkan di katoda dapat dipisahkan dengan melarutkan logam tersebut dalam asam kuat, kemudian dipisahkan menjadi logam murni melalui pengendapan (Riyanto, 2013).

Dalam beberapa tahun terakhir, berbagai teknik degradasi elektrokimia untuk mendegradasi polutan pada limbah tekstil telah banyak diteliti dan dikembangkan. Salah satunya adalah penelitian Nugroho, 2013 mengenai degradasi elektrokimia limbah cair hasil pewarnaan batik yang menunjukkan bahwa metode degradasi

elektrokimia mampu menurunkan konsentrasi limbah batik dengan konsentrasi awal 917,5 ppm menjadi 86 ppm atau turun sebesar 90%.

3.2 Hipotesis Penelitian

Senyawa zat warna *naphthol blue black* dapat didegradasi dengan metode elektrokimia menggunakan elektroda pasta karbon nanopori yang kondisinya dipengaruhi oleh potensial, pH, dan elektrolit pendukung serta dapat menurunkan nilai COD dan BOD pada limbah zat warna batik dan menghasilkan produk akhir CO_2 dan H_2O .

BAB IV

METODE PENELITIAN

4.1 Tempat dan Waktu Pelaksanaan

Penelitian dilaksanakan di Laboratorium Kimia Analitik Departemen Kimia Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Airlangga. Waktu pelaksanaan dimulai bulan Februari sampai dengan Juni 2016.

4.2 Bahan dan Peralatan

4.2.1 Bahan penelitian

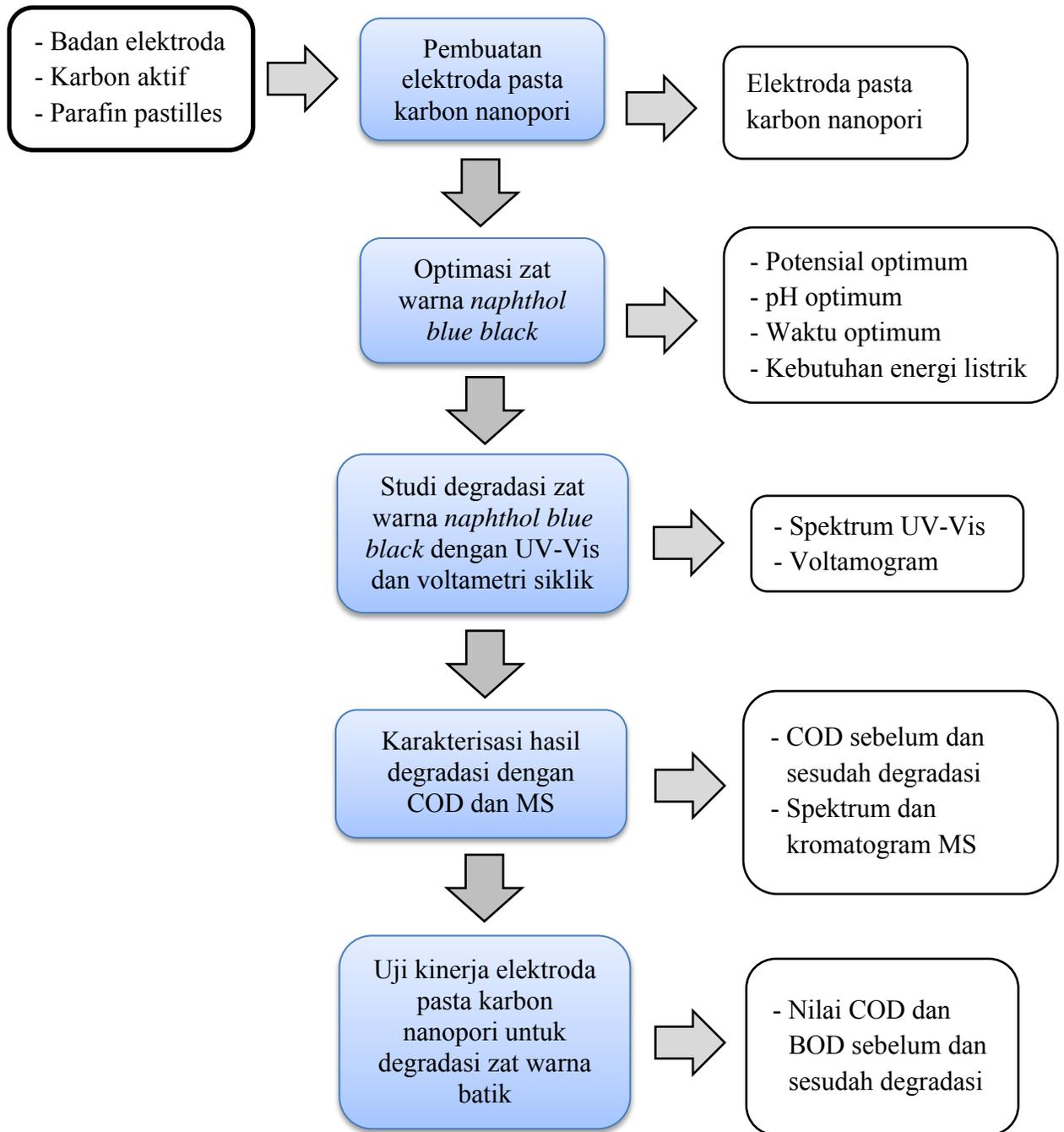
Bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi karbon nano pori yang diperoleh dari Puslitbang Hasil Hutan Bogor dengan spesifikasi tertentu, zat warna *naphthol blue black*, kawat perak (Ag), *paraffin pastilles*, parafin blok, mikropipet tip, NaCl pa, NaOH pa, HCl pa, dan akuades.

4.2.2 Peralatan penelitian

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah sumber arus DC Singlet, spektrofotometer UV-Vis Shimadzu-1800, voltameter computrace Metrohm, neraca analitik Sartorius, pemanas (*hotplate*) stirrer Cimarec, pH meter digital Spark PS-2008A, dan alat-alat gelas yang biasa digunakan di laboratorium.

4.3 Cara Kerja

4.3.1 Diagram alir penelitian



Gambar 4.1. Diagram alir penelitian

Keterangan:

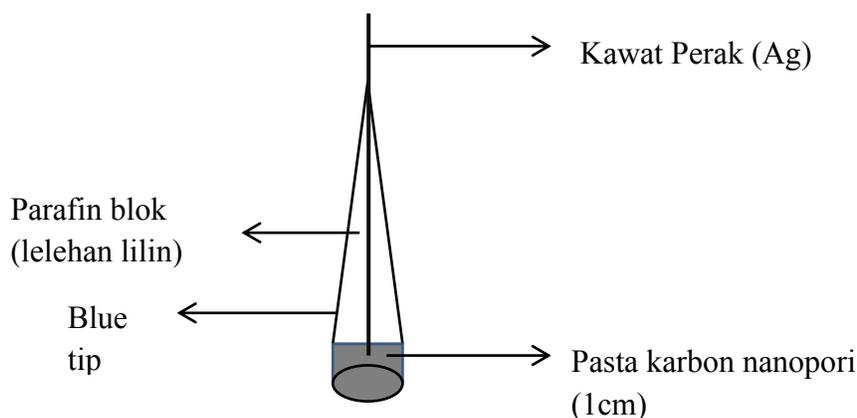
MS : *Mass Spectrometry*

COD : *Chemical Oxygen Demand*

BOD : *Biological Oxygen Demand*

4.3.2 Pembuatan elektroda pasta karbon

Pasta karbon yang digunakan dalam penelitian ini dibuat dengan mencampurkan 0,42 gram bubuk karbon nanopori dengan 0,18 gram parafin batang yang telah dicairkan dengan perbandingan karbon : parafin 7 : 3. Campuran dipanaskan dengan *hotplate* pada temperatur 40°C. Badan elektroda dibuat dari *blue tip* yang di dalamnya ditempelkan kawat perak diameter 1 mm. Pasta karbon dimasukkan dalam lubang dari badan elektroda pada bagian ujung (1 cm) seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.2 dan permukaannya dihaluskan dengan kertas HVS hingga terlihat sedikit bersinar.

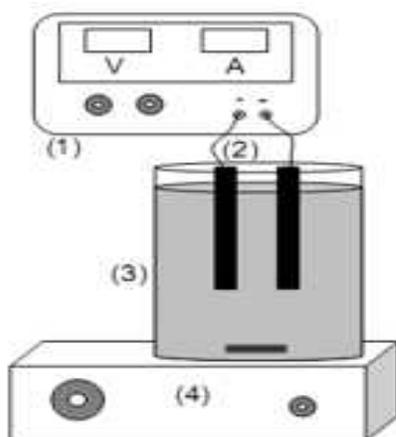


Gambar 4.2 Elektroda pasta karbon nanopori

4.3.3 Sel degradasi secara elektrokimia

Rangkaian alat degradasi secara elektrokimia disusun seperti yang terlihat Gambar 4.3. Satu buah elektroda pasta karbon nanopori (Gambar 4.2) digunakan sebagai anoda dan kawat perak sebagai katoda yang dihubungkan dengan sumber arus DC. Luas permukaan elektroda adalah 0,502 cm³. Sejumlah 50,0 mL larutan

sampel dengan konsentrasi tertentu yang mengandung larutan elektrolit pendukung dimasukkan ke dalam sel elektrolisis. Potensial tertentu dialirkan melalui elektroda ke dalam larutan yang akan menghasilkan arus tertentu. Selama proses degradasi dilakukan pengadukan larutan menggunakan pengaduk magnet.



Gambar 4.3. Skema diagram pengaturan perangkat degradasi elektrokimia ((1) sumber tegangan atau sumber arus DC, (2) sepasang elektroda, (3) sel elektrolitik, (4) pengaduk magnetik) (Kariyajjanavar dkk, 2011)

4.3.4 Pembuatan larutan induk 1000 ppm *naphthol blue black*

Larutan induk 1000 ppm *naphthol blue black* yang digunakan dalam penelitian ini dibuat dengan cara menimbang *naphthol blue black* sebanyak 1,000 gram kemudian dipindahkan dan dilarutkan secara kuantitatif dalam gelas beker 500 mL. Setelah itu larutan dipindahkan secara kuantitatif ke dalam labu takar 1000 mL dan diencerkan dengan akuades sampai tanda batas dan dikocok hingga homogen.

4.3.5 Pembuatan larutan kerja 50 ppm *naphthol blue black*

Larutan kerja 50 ppm yang digunakan dalam penelitian ini dibuat dengan cara memasukkan 50 mL larutan 1000 ppm *naphthol blue black* ke dalam labu takar 1000 mL menggunakan pipet volume 50 mL. Selanjutnya dimasukkan larutan elektrolit pendukung NaCl 0,2 M sebanyak 500 ml, diencerkan dengan aquades sampai tanda batas dan dikocok hingga homogen.

4.3.6 Pembuatan larutan kerja 25 ppm *naphthol blue black*

Larutan kerja 25 ppm yang digunakan dalam penelitian ini dibuat dengan cara memasukkan 25 mL larutan 1000 ppm *naphthol blue black* ke dalam labu takar 1000 mL. Selanjutnya dimasukkan larutan elektrolit pendukung NaCl 0,2 M sebanyak 500 ml, diencerkan dengan aquades sampai tanda batas dan dikocok hingga homogen.

4.3.6. Penentuan panjang gelombang maksimum dan pembuatan kurva standart larutan *naphthol blue black*

Delapan buah labu takar 10 mL masing-masing diisi dengan 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; dan 2 mL larutan *naphthol blue black* 50 ppm menggunakan buret 25 mL. Kemudian diencerkan dengan aquades sampai tanda batas dan dikocok hingga homogen. Larutan ini mempunyai konsentrasi berturut-turut 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; dan 10 ppm. Panjang gelombang maksimum ditentukan dengan mengukur larutan standar 10 ppm pada panjang gelombang 200-800 nm menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Panjang gelombang yang memberikan nilai absorbansi paling tinggi adalah panjang gelombang maksimum. Kurva standar dibuat dengan cara mengukur absorbansi masing-masing konsentrasi pada panjang gelombang maksimum larutan *naphthol blue black*. Kemudian dibuat kurva hubungan antara konsentrasi terhadap absorbansi yang terukur serta ditentukan persamaan regresinya.

Tabel 4.1 Komposisi volume untuk membuat larutan standart *naphthol blue black* pada variasi konsentrasi

Konsentrasi <i>naphthol blue black</i> (ppm)	Larutan induk 50 ppm <i>naphthol blue black</i> yang dipipet (mL)	Volume akhir (mL)
3	0,6	10
4	0,8	10
5	1,0	10
6	1,2	10
7	1,4	10
8	1,6	10
9	1,8	10
10	2,0	10

4.4 Prosedur Penelitian

4.4.1 Optimasi potensial degradasi

Optimasi potensial degradasi dalam penelitian ini dilakukan dengan cara memasukkan 50,0 mL larutan *naphthol blue black* 10 ppm yang mengandung elektrolit pendukung NaCl 0,1 M ke dalam sel degradasi yang telah dilengkapi dengan sumber arus DC. Peralatan dijalankan dengan pemberian potensial yang bervariasi 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 V dengan interval perubahan sebesar 2 V selama masing-masing 10 menit dan dicatat arus (A) yang dihasilkan untuk masing-masing potensial (V). Intensitas warna larutan hasil degradasi diukur dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum larutan zat warna *naphthol blue black*. Dibuat kurva hubungan antara potensial dengan persen degradasi zat warna *naphthol blue black*. Potensial yang memberikan nilai persen degradasi cenderung mulai mengarah pada keadaan yang stasioner digunakan sebagai potensial optimum.

4.4.2 Optimasi pH larutan

Penentuan pH optimum degradasi pada penelitian ini dilakukan dengan cara memasukkan 50,0 mL larutan *naphthol blue black* 10 ppm yang mengandung elektrolit pendukung NaCl 0,1 M ke dalam sel degradasi yang telah dilengkapi dengan sumber arus DC. Larutan *naphthol blue black* dikondisikan pada pH 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, dan 11 dengan cara penambahan larutan HCl 0,1 M atau NaOH 0,1 M hingga diperoleh nilai pH yang diinginkan. pH larutan diukur dengan pH meter digital. Peralatan dijalankan dengan pemberian potensial optimum selama masing-masing 10 menit dan dicatat arus (A) yang dihasilkan pada masing-masing kondisi pH. Intensitas warna larutan hasil degradasi diukur dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum larutan zat warna *naphthol blue black*. Dibuat kurva hubungan antara pH larutan dengan persen degradasi zat warna *naphthol blue black*. Nilai pH yang memberikan persen degradasi tertinggi digunakan sebagai pH larutan optimum.

4.4.3 Waktu degradasi optimum

Penentuan waktu degradasi optimum pada penelitian ini dilakukan dengan cara memasukkann 50,0 mL larutan *naphthol blue black* 25 ppm yang mengandung elektrolit pendukung NaCl 0,1 M pada pH optimum ke dalam sel degradasi yang telah dilengkapi dengan sumber arus DC. Peralatan dijalankan dengan pemberian potensial optimum dengan variasi waktu 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 60, 90, dan 120 menit. Intensitas warna larutan hasil degradasi diukur dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum larutan *naphthol blue black*. Waktu yang memberikan degradasi sempurna yang ditandai dengan hilangnya warna larutana *naphthol blue black*. Waktu yang memberikan nilai persen degradasi cenderung mulai mengarah pada keadaan yang stasioner digunakan sebagai waktu optimum.

4.4.4 Penentuan kinetika kimia

Penentuan kinetika kimia dilakukan dengan cara mendegradasi 50 mL larutan *naphthol blue black* 25 ppm pada pH optimum. Peralatan dijalankan dengan pemberian potensial optimum dengan variasi waktu. Data absorbansi yang didapat dari spektrofotometer dilakukan perhitungan konsentrasi menggunakan persamaan pada kurva standart. Selanjutnya data konsentrasi ditabulasi dan dibuat kurva orde nol, orde setengah, orde satu, orde satu setengah, dan orde dua

4.4.5 Analisis senyawa menggunakan voltametri siklik

Analisis menggunakan voltametri siklik mampu memberikan informasi mengenai termodinamika proses reduksi-oksidasi dan kinetika transfer elektron yang terjadi di permukaan elektroda. Dalam penelitian ini analisis menggunakan voltametri siklik adalah untuk mengetahui mekanisme reaksi dari proses reduksi-oksidasi dari senyawa *naphthol blue black*.

Analisis dilakukan pada larutan *naphthol blue black* 10 ppm dalam elektrolit pendukung NaCl 0,1 M pada variasi laju pindai 10 mV/s – 50 mV/s. Kemudian laju

pindai terbaik dipilih dan digunakan untuk menentukan voltamogram dari larutan hasil degradasi pada optimasi waktu. Elektoda kerja yang digunakan adalah elektroda *glasy carbon*, elektroda pembanding Ag/AgCl, dan elektroda pembantu Pt/Ti.

4.4.6 Analisis senyawa hasil degradasi menggunakan MS

Analisis menggunakan *mass spectra* (MS) merupakan analisis yang dapat menentukan jenis senyawa yang terdapat dalam larutan. Dalam penelitian ini analisis menggunakan MS bertujuan untuk mengetahui senyawa hasil atau produk akhir yang dihasilkan dari proses degradasi *naphthol blue black* menggunakan elektroda pasta karbon nanopori. Analisis dilakukan pada larutan *naphthol blue black* 25 ppm sebelum degradasi, setelah degradasi 60 menit, dan setelah degradasi 120 menit.

4.4.7 Analisis dan penentuan nilai COD *naphthol blue black*

Penentuan nilai COD larutan *naphthol blue black* dilakukan secara spektrofotometri sesuai dengan SNI 06-6989-2-2004. Dibuat larutan standart dengan melarutkan 425 mg KHP ke dalam air suling, diencerkan sampai 1000 mL. secara teori KHP mempunyai nilai COD 500 $\mu\text{g O}_2/\text{mL}$.

Dipipet 1,5 larutan digesti $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dan HgSO_4 ke dalam tabung COD, kemudian ditambahkan 3,5 mL larutan pereaksi asam sulfat AgSO_4 . Tabung ditutup dan dihomogenkan. Tabung dimasukkan ke dalam COD reaktor dan dipanaskan dalam suhu 148°C selama dua jam. Didiginkan perlahan-lahan larutan sampel yang sudah direfluks sampai suhu ruang untuk mencegah terbentuknya endapan. Jika perlu, saat pendinginan sesekali tutup tabung dibuka untuk mencegah adanya tekanan gas. Dibiarkan suspensi mengendap dan dipastikan bagian yang diukur benar-benar jernih. Diukur larutan sampel dan larutan standart pada panjang gelombang yang telah ditentukan (420 nm atau 600 nm). Pada panjang gelombang 600 nm gunakan blangko yang tidak direfluks sebagai referensi. Jika konsentrasi COD lebih kecil atau sama dengan 90 mg/L dilakukan pengukuran pada panjang gelombang 420 nm dan digunakan pereaksi air sebagai referensi. Jika konsentrasi COD 100 mg/L sampai

dengan 900 mg/L dilakukan pengukuran pada panjang gelombang 600 nm. Diukur absorbansi blangko yang tidak direfluks yang mengandung dikromat, dengan pereaksi air sebagai pengganti larutan sampel yang akan memberikan absorbansi dikromat awal.

$$\text{Kadar COD (O}_2 \text{ mg/L)} = C \times f \dots\dots\dots(4.1)$$

Dengan C merupakan konsentrasi COD sampel hasil uji dan f adalah faktor pengenceran.

Untuk menentukan penurunan kadar COD *naphthol blue black* sebelum dan setelah degradasi dapat dilakukan perhitungan sesuai dengan persamaan berikut.

$$\% \text{ COD} = \frac{\text{COD sebelum} - \text{COD sesudah}}{\text{COD sebelum}} \times 100 \% \dots\dots\dots(4.2)$$

Dimana nilai COD *naphthol blue black* sebelum dan sesudah degradasi harus dikurangkan terlebih dahulu dengan nilai COD NaCl sebelum dan sesudah degradasi yang berperan sebagai blangko.

4.4.8 Analisis Uji gas CO₂ dengan Ba(OH)₂

Analisis ada tidaknya gas CO₂ yang terbentuk selama proses degradasi dilakukan dengan cara mengalirkan gas hasil proses degradasi ke dalam wadah yang telah bersisi larutan Ba(OH)₂. Keadaan harus dibuat vakum agar CO₂ yang dihasilkan tidak hilang. Hasil positif ditunjukkan dengan adanya endapat putih yang menandai terbentuknya gas CO₂ sebagai salah satu hasil degradasi.

4.4.9 Kebutuhan Energi Listrik

Penentuan kebutuhan energi listrik dilakukan dengan mendegradasi larutan *naphthol blue black* dengan variasi konsentrasi 5, 10, 15, 20, dan 25 ppm pada potensial, dan pH optimum sampai larutan menjadi jernih tidak berwarna. Selanjutnya konsumsi untuk setiap konsentrasidapat dihitung dengan persamaan berikut (Kariyajjanavar, 2010)

$$E = V \times I \times t \dots\dots\dots(4.3)$$

Dimana V adalah potensial (V), I adalah arus (A), dan t adalah waktu (menit)

4.4.10 Analisis dan penentuan nilai COD sampel limbah zat warna batik

Penentuan nilai COD limbah zat warna batik dilakukan sesuai dengan prosedur 4.4.7 dengan sampel larutan *naphthol blue black* diganti dengan sampel limbah cair batik

4.4.11 Analisis dan penentuan nilai BOD sampel limbah zat warna batik

Penentuan nilai BOD sampel limbah zat warna batik dilakukan secara titrimetri sesuai dengan langkah sebagai berikut. Dipipet sebanyak 100,0 mL sampel ke dalam botol winkler, ditambah 1 mL $MnSO_4$ dan 1 mL larutan alkali iodide azida. Botol ditutup dan dikocok dengan membolak-balikkannya beberapa kali. Biarkan hingga terbentuk endapan setengah bagian. Botol sampel dibuka dan ditambahkan 2 mL H_2SO_4 pekat melalui dinding botol. Kemudian botol ditutup dan dikocok kembali sampai endapan melarut. Larutan dititrasi dengan natrium tiosulfat 0,1 N sampai berwarna kuning muda, ditambahkan 1-2 mL indikator amilum sampai berwarna biru dan dilanjutkan titrasi sampai warna biru hilang

$$D(O)mg/L = \frac{(V \times N) Na_2S_2O_3 \times 1000 \times BE O_2 \times P}{V \text{ sampel}} \dots \dots \dots (4.4)$$

$$BOD = DO_0 - DO_5 \dots \dots \dots (4.5)$$

Dengan ketentuan DO_0 adalah oksigen terlarut 0 hari, DO_5 adalah oksigen terlarut 5 hari, $BE O_2$ adalah 8 dan P adalah pengenceran.

Untuk menentukan penurunan kadar BOD *naphthol blue black* sebelum dan setelah degradasi dapat dilakukan perhitungan sesuai dengan persamaan berikut.

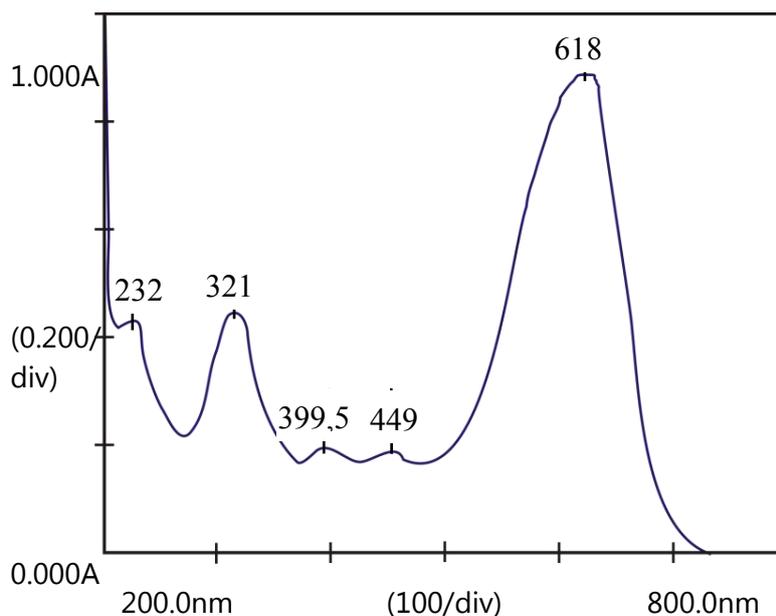
$$\% BOD = \frac{BOD \text{ sebelum} - BOD \text{ sesudah}}{BOD \text{ sebelum}} \times 100 \% \dots \dots \dots (4.6)$$

BAB V

HASIL DAN PEMBAHASAN

5.1 Penentuan Panjang Gelombang Maksimum dan Kurva Kalibrasi *Naphthol Blue Black*

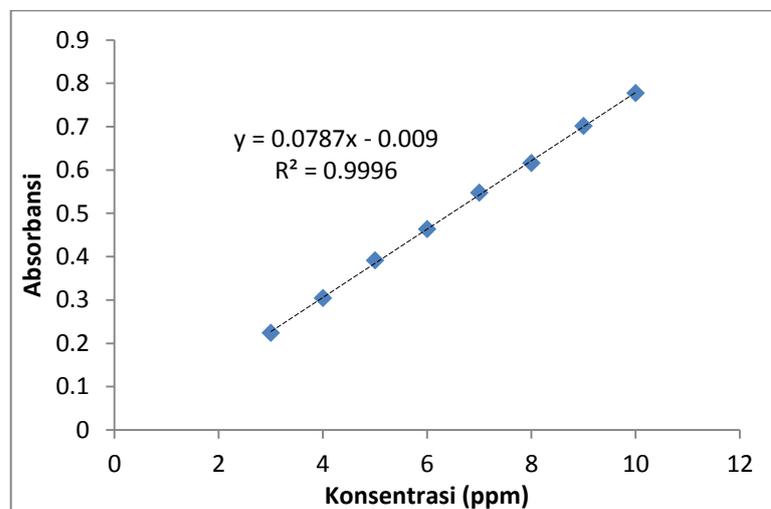
Penentuan panjang gelombang maksimum bertujuan untuk mendapatkan panjang gelombang yang memberikan sensitivitas pengukuran tertinggi karena terjadi perubahan absorbansi yang paling besar dan dapat membentuk kurva absorbansi yang memenuhi Hukum Lambert-Beer. Panjang gelombang maksimum larutan *naphthol blue black* ditentukan dengan mengukur absorbansi larutan standar *naphthol blue black* 10 ppm menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada rentang panjang gelombang 200 – 800 nm. Gambar 5.1 menunjukkan bahwa spektrum UV-Vis larutan *naphthol blue black* memberikan absorbansi maksimum pada panjang gelombang 618 nm. Nilai panjang gelombang tersebut hampir sama nilai panjang gelombang maksimum *naphthol blue black* pada penelitian Debnath, dkk., 2014 yang sebesar 620 nm. Selanjutnya panjang gelombang ini digunakan untuk mengukur absorbansi larutan sampel sebelum dan sesudah proses degradasi elektrokimia pada tahap selanjutnya.



Gambar 5.1 Spektrum UV-Vis larutan *naphthol blue black* 10 ppm

Dari spektrum UV-Vis *naphthol blue black* diatas terlihat adanya puncak serapan pada panjang gelombang 232 nm yang merupakan karakteristik dari benzene dan pada puncak serapan 321 nm menunjukkan adanya gugus nitrobenzen. Pada daerah panjang gelombang 400 nm terdapat dua puncak yang menunjukkan adanya gugus azo N = N yang merupakan ciri khas dari zat warna. Hal ini sesuai dengan struktrur dari senyawa *naphthol blue black* yang memiliki dua gugus azo.

Kurva kalibrasi atau kurva baku ditentukan dengan mengukur absorbansi larutan standar *naphthol blue black* pada panjang gelombang 618 nm dengan konsentrasi 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ppm. Data pengukuran absorbansi pada berbagai konsentrasi dapat dilihat pada Lampiran 1, selanjutnya dari data tersebut dibuat kurva hubungan antara konsentrasi dengan absorbansi (Gambar 5.2), sehingga dapat diketahui persamaan regresi untuk larutan standar *naphthol blue black* yaitu $y = 0,0787x - 0,009$ dengan linieritas $R^2 = 0,9996$.

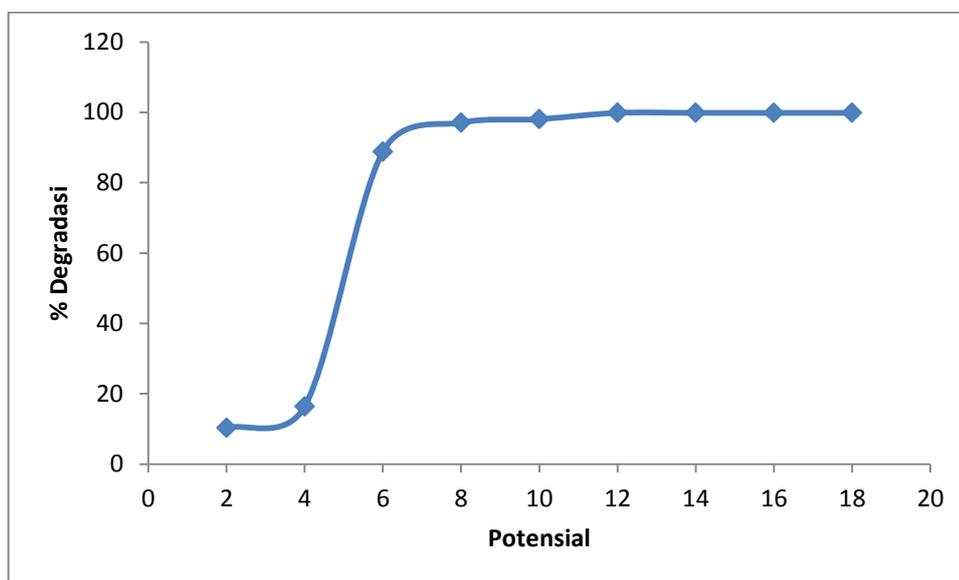


Gambar 5.2. Kurva baku larutan *naphthol blue black*

Persamaan regresi yang dihasilkan dapat digunakan untuk menentukan konsentrasi larutan sampel sebelum dan sesudah degradasi dengan memasukkan data absorbansi larutan sampel, dengan ketentuan sumbu y adalah absorbansi larutan sedangkan sumbu x adalah absorbansi larutan yang selanjutnya diubah menjadi persen degradasi.

5.2 Optimasi Potensial Degradasi

Optimasi potensial degradasi bertujuan untuk mengetahui potensial optimum yang dapat mendegradasi larutan *naphthol blue black*. Optimasi potensial degradasi dilakukan pada 50 mL larutan *naphthol blue black* 10 ppm dengan variasi potensial 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, dan 18 volt yang dijalankan pada rangkaian alat degradasi elektrokimia selama 10 menit. Data hasil optimasi potensial degradasi dibuat kurva hubungan antara beda potensial dan persen degradasi. Data hasil optimasi potensial degradasi dapat dilihat pada Lampiran 2, selanjutnya dari data tersebut dibuat kurva hubungan potensial dan persen degradasi yang dapat dilihat pada Gambar 5.3.



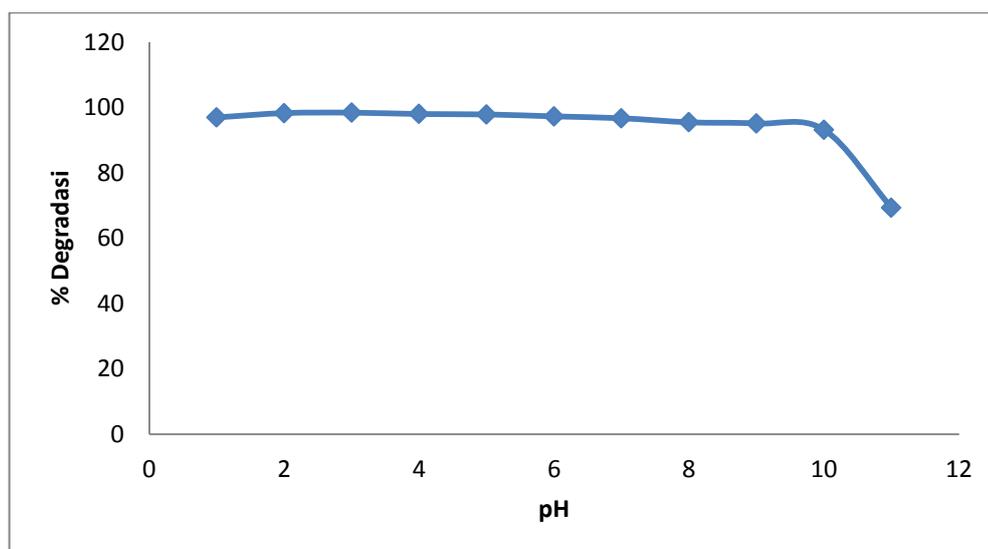
Gambar 5.3 Kurva hubungan antara potensial dengan persen degradasi larutan *naphthol blue black* 10 ppm

Pada kurva tersebut menunjukkan bahwa semakin besar potensial yang digunakan maka persentase degradasi *naphthol blue black* juga semakin besar. Pada potensial 10 volt terlihat persentase degradasi *naphthol blue black* mulai menunjukkan titik optimum meskipun keadaan stasioner terlihat pada potensial 12 volt. Sehingga potensial 10 volt ditetapkan sebagai potensial optimum. Penggunaan potensial ≥ 12 volt menyebabkan elektroda yang digunakan lebih mudah mengalami kerusakan sehingga tidak memberikan kinerja yang maksimal. Beda potensial optimum 10 volt dipilih juga berdasarkan alasan efisiensi

kebutuhan energi listrik yang digunakan. Potensial yang terlalu tinggi akan meningkatkan kebutuhan energi listrik sehingga biaya yang dibutuhkan juga lebih besar.

5.3 Optimasi pH Larutan

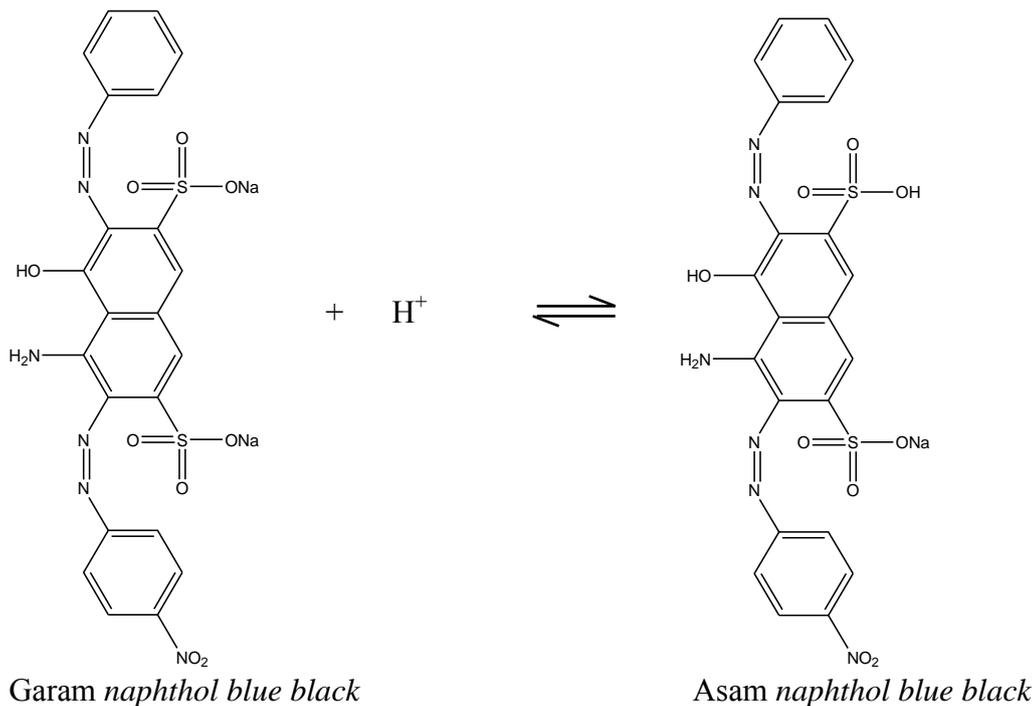
Nilai pH merupakan salah satu faktor yang berpengaruh terhadap proses degradasi *naphthol blue black*, sebab besarnya pH berpengaruh terhadap kecepatan reaksi degradasi *naphthol blue black*. Optimasi pH larutan dilakukan dengan mendegradasi 50 ml larutan *naphthol blue black* 10 ppm pada potensial 10 volt selama 10 menit dengan variasi pH 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11. Data hasil optimasi pH larutan *naphthol blue black* dapat dilihat pada Lampiran 3 dan selanjutnya dari data tersebut dibuat kurva hubungan antara pH dan persentase degradasi larutan *naphthol blue black* yang dapat dilihat pada Gambar 5.4.



Gambar 5.4 Kurva hubungan antara pH larutan dan persentase degradasi *naphthol blue black* 10 ppm pada potensial 10 volt selama 10 menit

Pada Gambar 5.4 dapat dilihat bahwa pH memengaruhi proses degradasi larutan *naphthol blue black*. Persentase degradasi larutan *naphthol blue black* meningkat pada pH asam dan cenderung turun pada pH basa. pH optimum terlihat pada pH 3 dengan hasil persentase degradasi sebesar 97,97%. Dengan demikian, untuk optimasi parameter selanjutnya, digunakan larutan *naphthol blue black* dengan nilai pH 3.

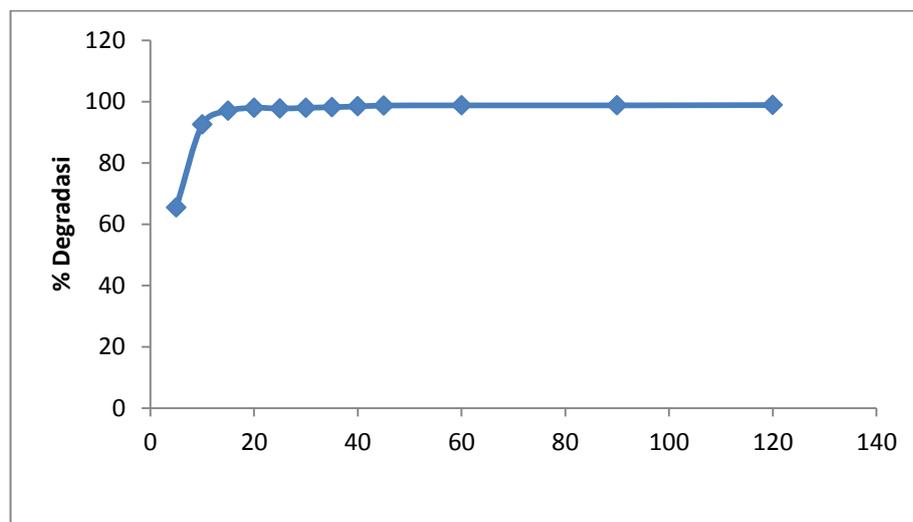
Pada pH asam *naphthol blue black* berada dalam bentuk molekulnya sehingga kelarutannya dalam air menjadi lebih rendah yang menyebabkan strukturnya menjadi kurang stabil sehingga lebih mudah untuk didegradasi (Gambar 5.5)



Gambar 5.5. Reaksi kesetimbangan asam basa *naphthol blue black*

5.4 Optimasi Waktu Degradasi

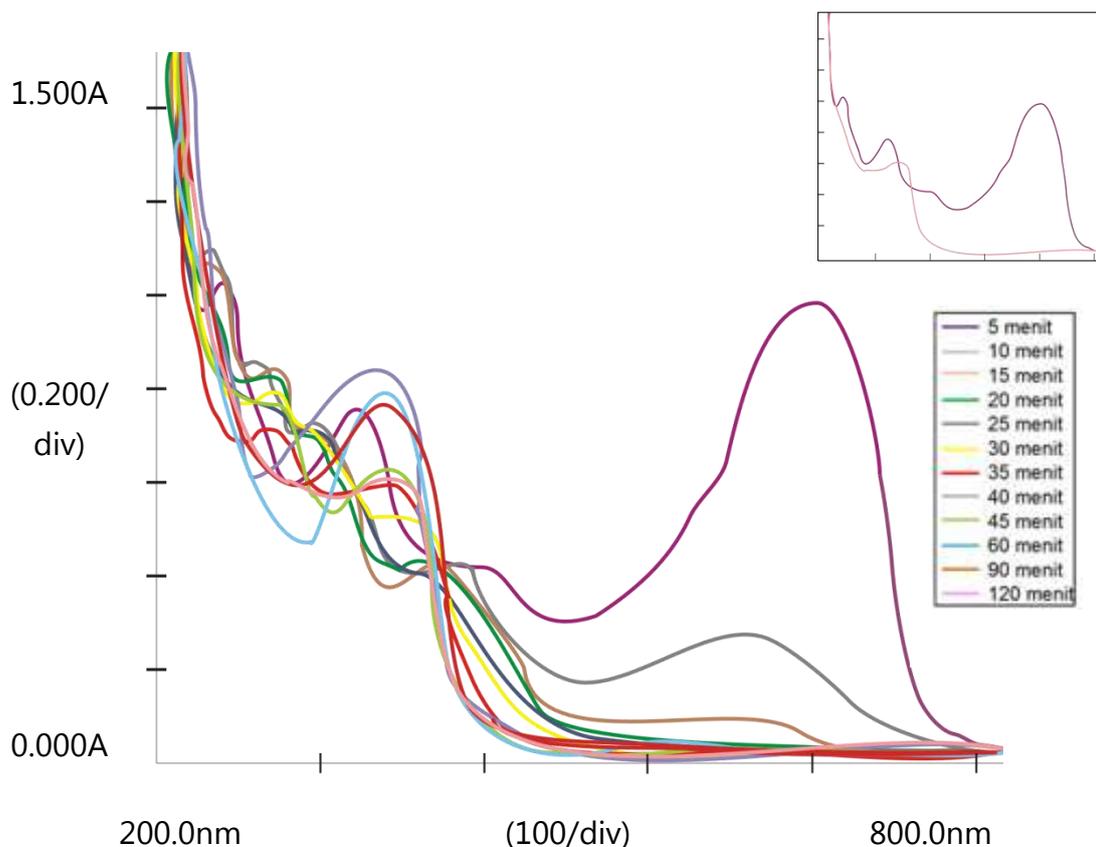
Optimasi waktu degradasi *naphthol blue black* dilakukan untuk mengetahui waktu yang dibutuhkan untuk mendegradasi *naphthol blue black* secara optimal. Optimasi waktu degradasi dilakukan pada larutan 50 ml *naphthol blue black* 25 ppm, kondisi pH 3 dan beda potensial 10 volt dengan variasi waktu 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 60, 90, dan 120 menit. Data hasil optimasi waktu degradasi *naphthol blue black* dapat dilihat pada Lampiran 4 dan selanjutnya dari data tersebut dibuat kurva hubungan antara variasi waktu dan persentase degradasi larutan *naphthol blue black* yang ditunjukkan pada Gambar 5.5.



Gambar 5.6 Kurva hubungan antara waktu dan persentase degradasi *naphthol blue black* 25 ppm pada pH 3 dan potensial 10 volt

Gambar 5.6 menunjukkan bahwa semakin lama waktu degradasi maka semakin besar persentase degradasinya. Hal ini terjadi karena semakin lama waktu degradasi maka ion OCl^- yang terbentuk untuk mendegradasi *naphthol blue black* juga semakin banyak. Persentase degradasi mulai meningkat pada menit ke 10 dan optimum pada menit ke 60. Perpanjangan waktu degradasi hingga 120 menit bertujuan untuk mengamati dan mempelajari struktur *naphthol blue black* setelah degradasi.

Pengaruh waktu degradasi juga dipelajari dari profil spectra UV-Vis pada berbagai variasi waktu degradasi. Spektra UV-Vis pada Gambar 5.7 menunjukkan bahwa semakin lama waktu degradasi *naphthol blue black* maka semakin menurun absorbansinya. Spektra UV-Vis *naphthol blue black* sebelum degradasi menghasilkan pita serapan pada panjang gelombang maksimum pada 618 nm di daerah visible dan panjang gelombang 232 nm dan 321 nm di daerah ultra violet. Intensitas serapan pada panjang gelombang maksimum 618 nm semakin lama semakin menurun dan hilang pada menit ke-20. Pada daerah serapan sekitar 200-400 nm masih terdapat puncak gelombang yang disebabkan masih adanya cincin benzene yang masih ada meskipun waktu degradasi telah mencapai 120 menit.



Gambar 5.7 Spektra UV-Vis optimasi waktu 5 menit hingga 120 menit pada proses degradasi elektrokimia larutan naphthol blue black 25 ppm dalam pH 3 dan potensial 10 volt. Spektra *naphthol blue black* setelah degradasi 5 menit dan 120 menit (*insert*)

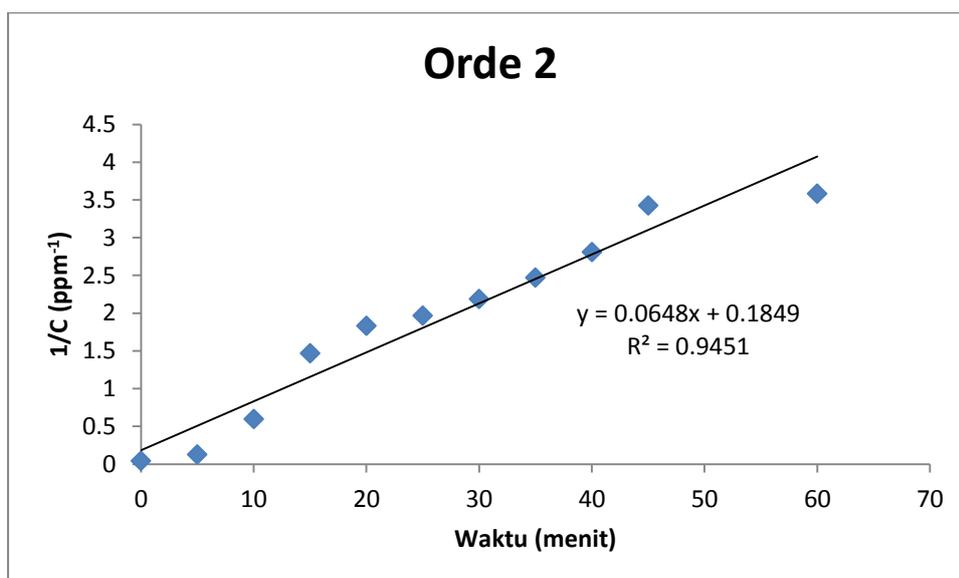
Pada panjang gelombang 400-700 nm terdapat transisi $n \rightarrow \pi^*$ dari bentuk azo dan hidrazon, dimana bentuk azo tersebut digunakan untuk mendeteksi degradasi warna, sehingga pada panjang gelombang ini penurunan puncak serapan paling jelas terjadi. Sedangkan penurunan puncak serapan pada panjang gelombang 200-400 nm disebabkan transisi $n \rightarrow \pi^*$ pada benzene dan cincin naftalen dari pewarna azo (Onder, 2010)

Data pada Gambar 5.7 juga menunjukkan bahwa puncak pada panjang gelombang maksimum telah hilang pada menit ke-20 dengan persentase degradasi sebesar 96,94% dan puncak mulai terlihat stasioner pada menit ke-60 dimana *naphthol blue black* telah terdegradasi sebesar 98,75%. Sehingga dapat disimpulkan bahwa proses degradasi elektrokimia 50 ml larutan *naphthol blue*

black 25 ppm optimum pada menit ke-60 yang ditunjukkan dengan puncak serapan yang stasioner telah menghasilkan produk yang sudah tidak memiliki gugus azo.

5.5 Kinetika Reaksi Kimia Degradasi *Naphthol Blue Black*

Penentuan kinetika reaksi digunakan untuk mengetahui orde laju reaksi degradasi yang berlangsung. Dalam penelitian ini laju reaksi orde dua menunjukkan bahwa penurunan konsentrasi sebanding dengan laju reaksi. Apabila konsentrasi *naphthol blue black* menurun dua kali maka laju reaksi degradasi juga turun dua kali. Kurva laju reaksi orde dua dibuat dengan menghubungkan nilai $1/C$ dengan waktu gedradasi seperti yang terlihat pada Gambar 5.8. Data kinetika kimia penentuan orde laju reaksi dapat dilihat pada Lampiran 5.

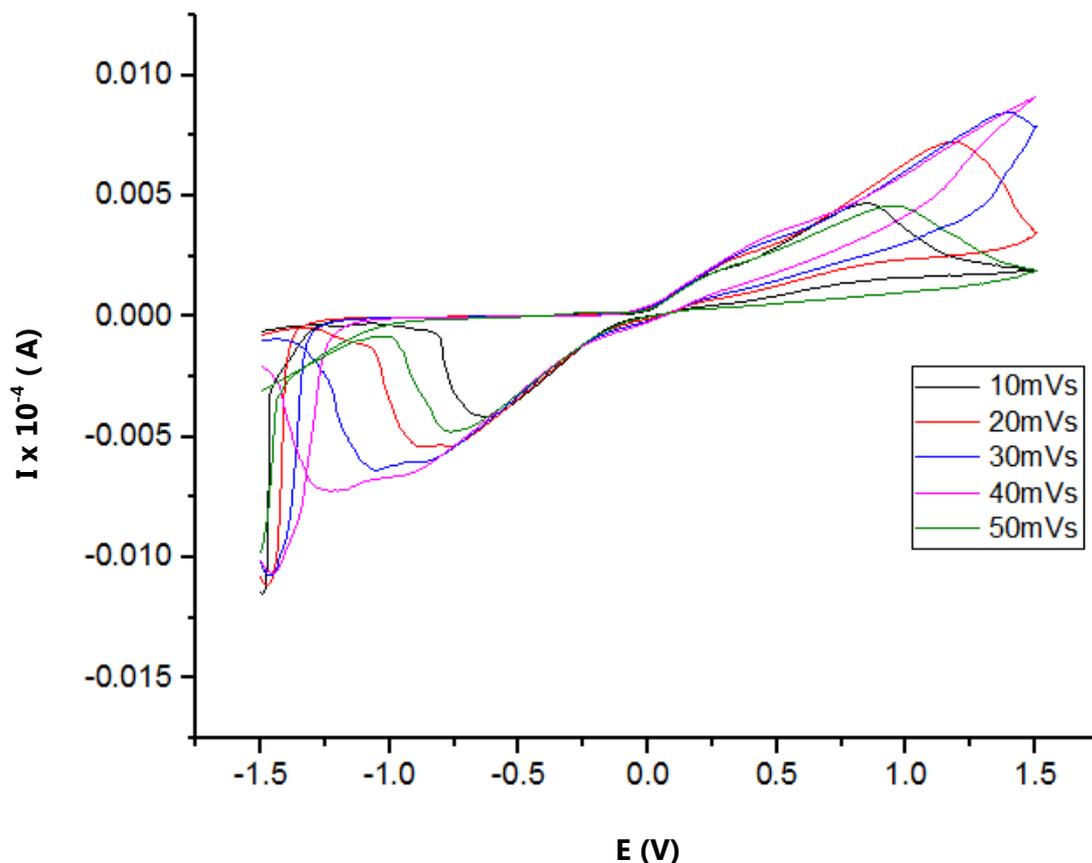


Gambar 5.8. Kurva kinetika reaksi orde dua *naphthol blue black*

Pada Gambar 5.8 dapat dilihat bahwa laju penurunan degradasi *naphthol blue black* sebanding dengan konsentrasi *naphthol blue black* yang tersisa dengan laju reaksi degradasi $0,0648 \text{ menit}^{-1}$. Dari data tersebut dapat diketahui waktu yang dibutuhkan untuk separuh proses degradasi $22,287 \text{ ppm}$ *naphthol blue black* adalah $0,692 \text{ menit}$. Perhitungan dapat dilihat pada Lampiran 9.

5.6 Analisis *Naphthol Blue Black* dengan Voltametri Siklik

Analisis *naphthol blue black* secara voltametri siklik dilakukan untuk mengetahui mekanisme reaksi yang terjadi pada permukaan elektroda. Analisis ini dilakukan secara voltametri siklik dengan variasi laju pindai 10 mV/detik sampai 100 mV/detik pada 25 mL larutan *naphthol blue black* 10 ppm dalam larutan NaCl 1 M. Larutan NaCl merupakan larutan elektrolit pendukung yang berfungsi untuk mengurangi gaya tarik menarik elektrostatis antara muatan elektroda dengan muatan ion-ion analit dan untuk mempertahankan kekuatan ion. Elektroda yang digunakan adalah elektroda karbon sebagai elektroda kerja, elektroda Ag/AgCl sebagai elektroda pembanding dan elektroda Pt sebagai elektroda pembantu. Hasil voltamogram dari pengukuran secara voltametri siklik larutan *naphthol blue black* 10 ppm dalam elektrolit NaCl dapat dilihat pada Gambar 5.9.



Gambar 5.9. Voltamogram *naphthol blue black* dengan elektrolit pendukung NaCl 0,1 M pada berbagai variasi laju pindai

Dari hasil voltamogram pada Gambar 5.9 diperoleh data arus puncak tiap waktu deposisi pada berbagai pengukuran yang dapat dilihat pada Tabel 5.1

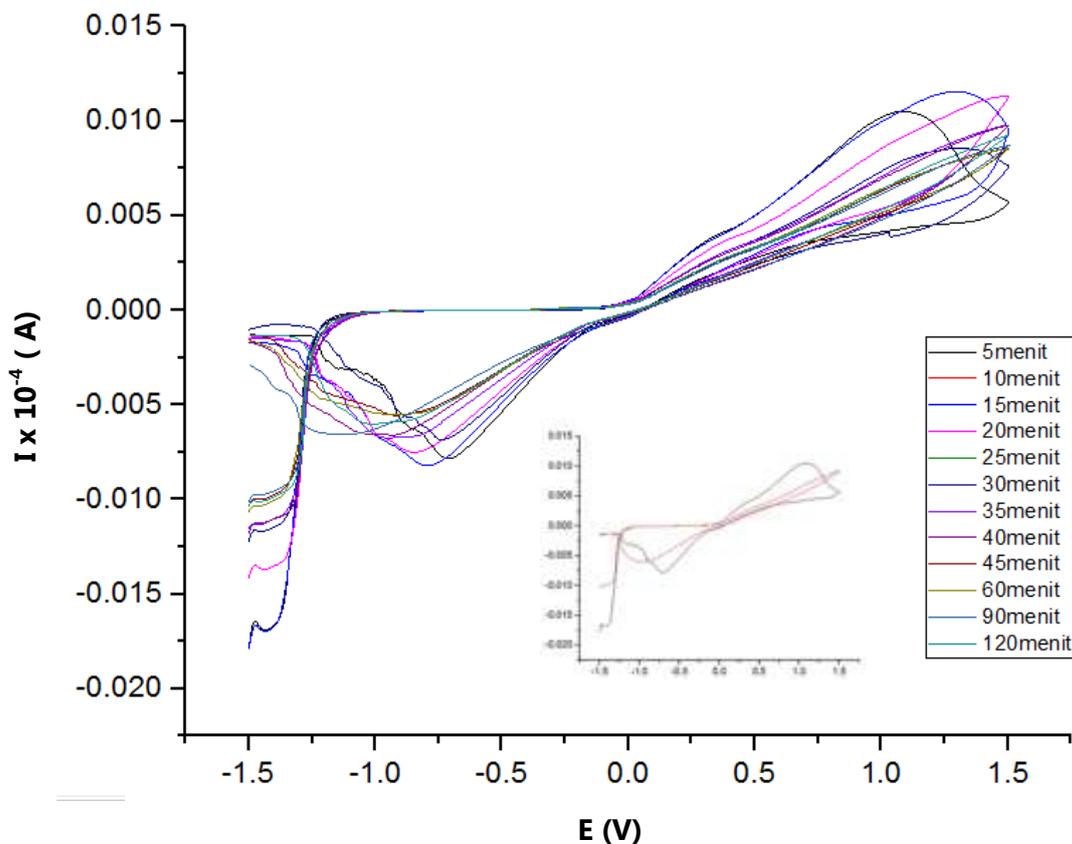
Tabel 5.1. Hasil pengukuran arus puncak katodik dan anodik larutan *naphthol blue black*

V (V/detik)	i_{pa} (A)	i_{pc} (A)
0,01	- 0,0040	0,0032
0,02	- 0,0054	0,0040
0,03	- 0,0063	0,0023
0,04	- 0,0072	0,0016
0,05	- 0,0046	0,0037

Laju pindai yang tinggi akan menyebabkan tipisnya lapisan difusi yang dihasilkan sehingga transfer elektron pada permukaan elektroda menjadi lebih mudah dan arus puncak yang dihasilkan juga semakin besar. Sebaliknya laju pindai yang kecil mengakibatkan tebalnya lapisan difusi yang dihasilkan sehingga menghambat proses transfer elektron di permukaan elektroda dan arus puncak yang dihasilkan kecil (Prasasti, 2007)

Arus puncak pada laju pindai 10-50 mV/detik meningkat dengan peningkatan besarnya laju pindai. Voltamogram pada laju pindai 20 mV/detik memiliki arus puncak lebih tinggi daripada arus puncak pada laju pindai 50 mV/detik tetapi kurva voltamogramnya sedikit melebar. Kurva yang melebar akan mengganggu pengukuran larutan *naphthol blue black* yang dapat mengakibatkan kurva voltamogram akan saling tumpang tindih. Laju pindai 50 mV/detik memiliki respon yang terbaik karena arus puncak yang dihasilkan tinggi, kurva tidak melebar dan tidak mengalami pergeseran potensial puncak arus. Selanjutnya laju pindai ini digunakan untuk analisis voltametri siklik larutan *naphthol blue black* pada berbagai variasi waktu degradasi.

Untuk mempelajari perbedaan voltammogram *naphthol blue black* sebelum dan sesudah degradasi, dilakukan analisis secara voltametri siklik larutan *naphthol blue black* dalam berbagai variasi waktu pada dengan laju pindai 50 mV/s. Hasil analisis perbandingan voltammogram *naphthol blue black* pada berbagai variasi waktu degradasi dapat dilihat pada Gambar 5.10.



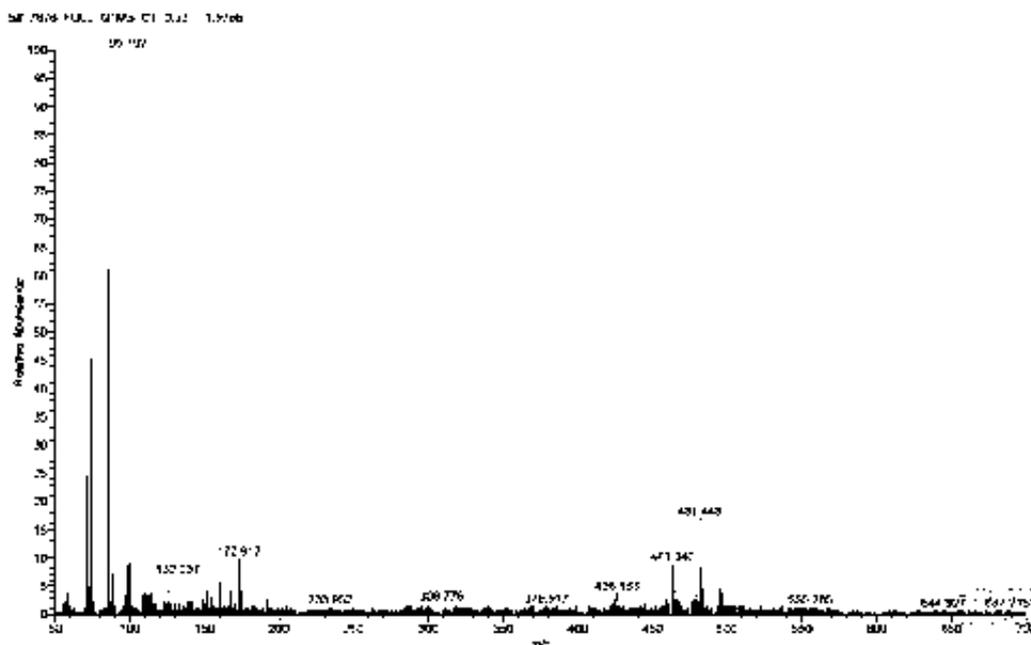
Gambar 5.10. Voltamogram *naphthol blue black* dengan elektrolit pendukung NaCl 0,1 M pada berbagai variasi waktu degradasi. Voltamogram *naphthol blue black* setelah degradasi 5 menit dan 120 menit (*insert*)

Berdasarkan voltammogram pada Gambar 5.10 arus puncak anodik dan katodik mengalami penurunan seiring dengan bertambahnya waktu degradasi larutan *naphthol blue black*. Hal ini menunjukkan bahwa waktu degradasi mempengaruhi jumlah molekul *naphthol blue black* yang terdegradasi. Pada puncak anoda terlihat penurunan arus yang sangat jelas, namun pada puncak katoda penurunan arus tidak terlihat begitu jelas. Hal ini disebabkan karena pada anoda terjadi reaksi pembentukan Cl^- yang akan bereaksi dengan OH^- membentuk OCl^- . Ion OCl^- ini akan bereaksi dengan zat warna *naphthol blue black* dan terpecah menjadi beberapa senyawa sehingga bentuk voltamogramnya berubah. Sedangkan pada katoda terjadi reaksi penguraian H_2O dan selama proses degradasi ion H_2O masih tetap ada sehingga voltamogramnya tetap.

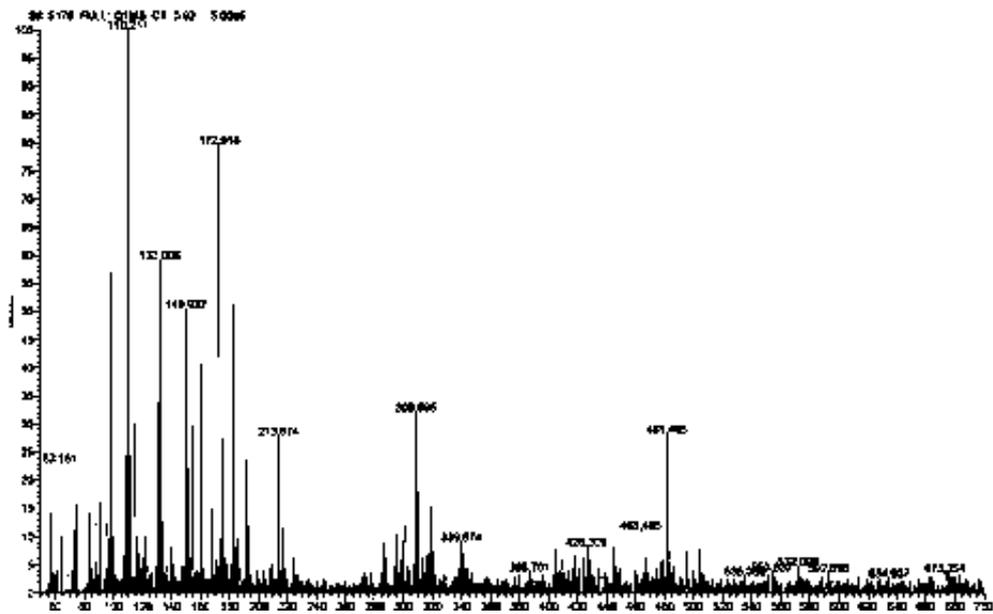
Pada menit ke-45 puncak katodik dan anodik mulai landai sehingga dapat dikatakan bahwa molekul *naphthol blue black* telah terdegradasi dan mulai terbentuk H_2O . Pada menit ke-45, 60, dan 90 voltamogram yang dihasilkan hampir sama dan pada menit ke-120 voltamogram yang dihasilkan semakin landai karena H_2O yang terbentuk juga semakin banyak.

5.7 Analisis *Naphthol Blue Black* dengan MS

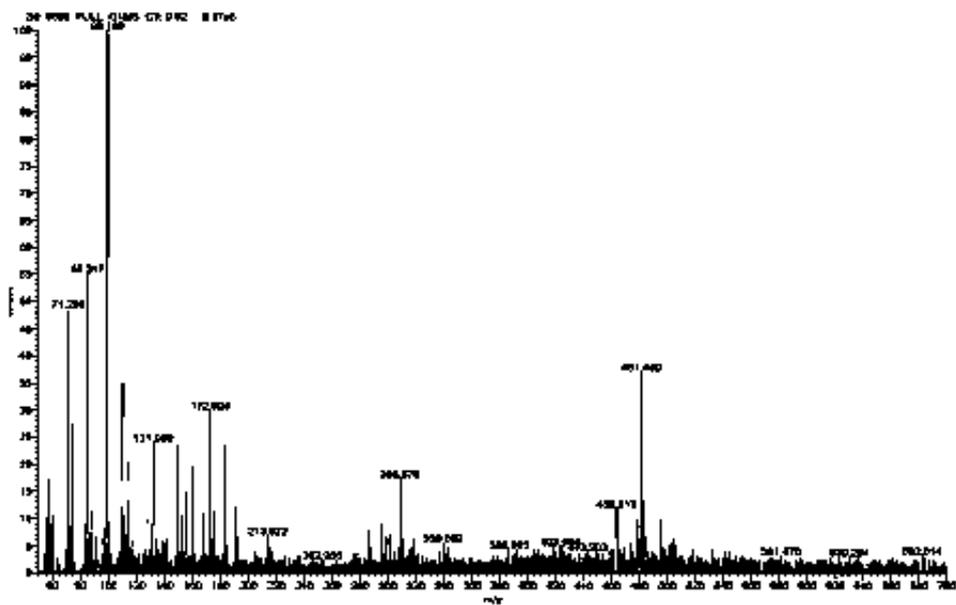
Analisis senyawa dengan MS dilakukan pada tiga sampel larutan *naphthol blue black* yakni sebelum degradasi (Gambar 5.11), setelah 60 menit degradasi (Gambar 5.12) dan setelah 120 menit degradasi (Gambar 5.13). Sampel dilarutkan pada acetonitrit 0,1% *formic acid* dan dianalisis dengan *direct infusion* dengan kecepatan 5 mikroliter per menit.



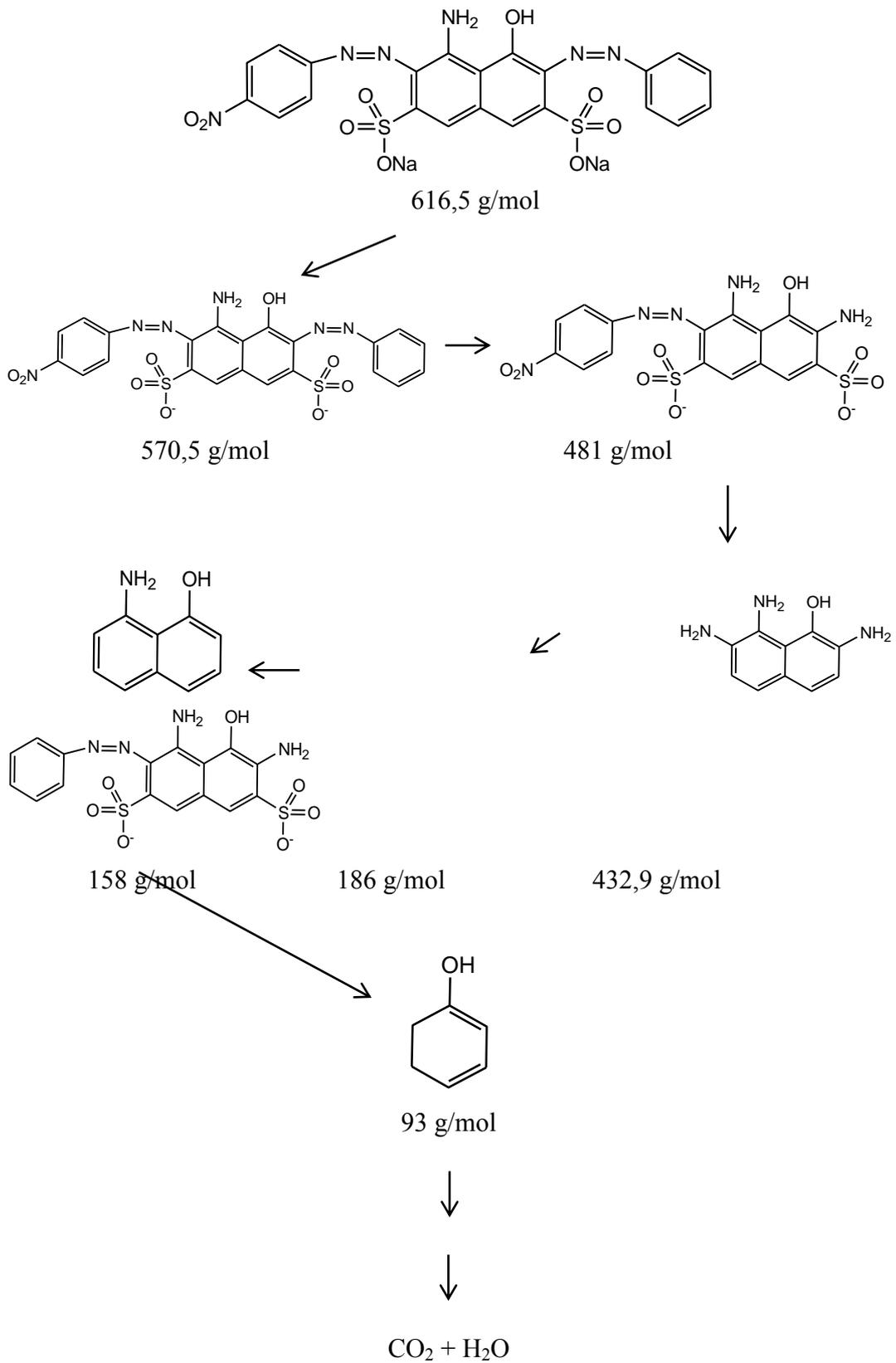
Gambar 5.11. Spektrum MS *naphthol blue black* sebelum degradasi



Gambar 5.12. Spektrum MS *naphthol blue black* setelah 60 menit degradasi



Gambar 5.13. Spektrum MS *naphthol blue black* setelah 120 menit degradasi

Gambar 5.14. Skema kemungkinan degradasi *naphthol blue black*

Gambar 5.14 menunjukkan bahwa reaksi degradasi pertama kali terjadi dengan lepasnya ion Na^+ dengan nilai m/z 570,5. Tahap degradasi berikutnya adalah pemutusan ikatan rangkap $\text{N}=\text{N}$ dari gugus azo. Adanya pemutusan ikatan rangkap $\text{N}=\text{N}$ diperkuat dengan hilangnya puncak serapan pada panjang gelombang 399,5 nm dan 449 nm menit ke-15. Pada nilai m/z 123 g/mol terlihat adanya gugus benzen, hal ini sesuai dengan spektra UV-Vis pada menit ke-120, yakni masih terdapat adanya serapan pada daerah panjang gelombang 200-400 nm yang diperkirakan masih adanya gugus benzen.

5.8 Analisis COD *Naphthol Blue Black*

Analisis COD (*Chemical Oxygen Demand*) dilakukan untuk mengetahui jumlah oksigen yang diperlukan untuk mendegradasi bahan pencemar yang ada dalam air melalui reaksi kimia untuk menguraikan unsur pencemar yang ada. Konsentrasi COD yang tinggi dalam air menunjukkan adanya bahan pencemar organik dalam jumlah banyak. Analisis ini dilakukan pada larutan *naphthol blue black* dan NaCl 0,1 M sebagai blangko pada saat sebelum dan setelah degradasi. Hasil dari analisis COD larutan *naphthol blue black* ditunjukkan pada Tabel 5.2.

Tabel 5.2. Data COD larutan *naphthol blue black* sebelum dan setelah degradasi

Larutan	Hasil Analisis COD (mg/L)		
	Sebelum	Sesudah	
		60 menit	120 menit
<i>Naphthol blue black</i> 25 ppn	194,676	56,342	51,701
NaCl 0,1 M	20,946	28,470	-

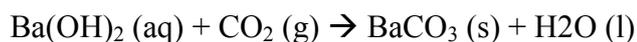
Nilai penurunan COD didapatkan dengan mengurangi nilai COD larutan *naphthol blue black* dengan nilai COD NaCl yang berperan sebagai blangko. Berdasarkan Tabel 5.2 didapatkan bahwa COD *naphthol blue black* mengalami penurunan setelah larutan didegradasi. Setelah degradasi selama 60 menit, nilai COD turun sebesar 83,96% dan meningkat menjadi 86,63% setelah degradasi selama 120 menit.

Berbeda halnya dengan nilai COD larutan *naphthol blue black*, nilai COD untuk NaCl terjadi kenaikan setelah larutan didegradasi, hal ini dikarenakan

konsentrasi ion halida terutama ion klorida yang kadarnya lebih dari 2000 ppm dalam sampel air akan mengakibatkan nilai COD lebih besar dari seharusnya (Susiana, 2003). Dari data tersebut dapat disimpulkan bahwa metode degradasi elektrokimia ini dapat mengurangi COD larutan sampai di bawah ambang batas maksimal yang sesuai dengan Peraturan Menteri Lingkungan Hidup No. 3 Tahun 2010 yaitu sebesar 100mg/L.

5.9 Uji Senyawa CO₂

Uji gas CO₂ bertujuan untuk membuktikan bahwa salah satu hasil degradasi *naphthol blue black* adalah gas CO₂. Uji gas CO₂ dilakukan dengan cara mengalirkan gas hasil degradasi ke dalam larutan Ba(OH)₂ menggunakan pipa U. Hasil positif ditunjukkan dengan terbentuknya endapan putih BaCO₃ sesuai dengan reaksi berikut:



Sehingga dapat disimpulkan bahwa salah satu hasil akhir dari degradasi elektrokimia larutan *naphthol blue black* adalah gas CO₂.

5.10 Kebutuhan Energi Listrik

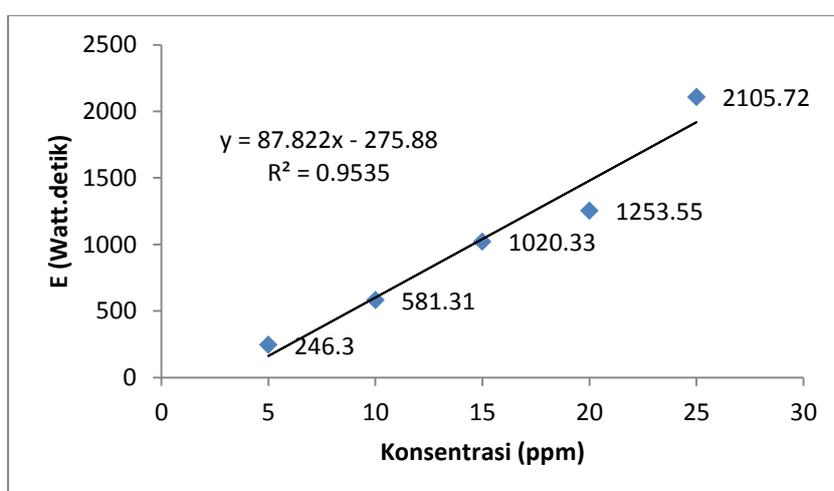
Penentuan kebutuhan energi listrik dilakukan untuk mengetahui tarif energi listrik yang dibutuhkan untuk degradasi larutan *naphthol blue black*. Penentuan kebutuhan energi listrik dilakukan dengan cara mendegradasi 25 ml larutan *naphthol blue black* dengan variasi konsentrasi 5, 10, 15, 20, 25 ppm pada pH 3 dan potensial 10 volt, degradasi dilakukan hingga larutan *naphthol blue black* menjadi tidak berwarna. Data waktu dan arus yang terbaca selama proses degradasi dapat dilihat pada Lampiran 6 sedangkan kebutuhan listrik yang diperlukan untuk mendegradasi larutan *naphthol blue black* dalam berbagai variasi konsentrasi pada potensial 10 volt dan pH 3 dapat dilihat pada Tabel 5.3

Tabel 5.3 Data kebutuhan energi listrik degradasi elektrokimia larutan *naphthol blue black* pada pH 3 dan potensial 10 volt

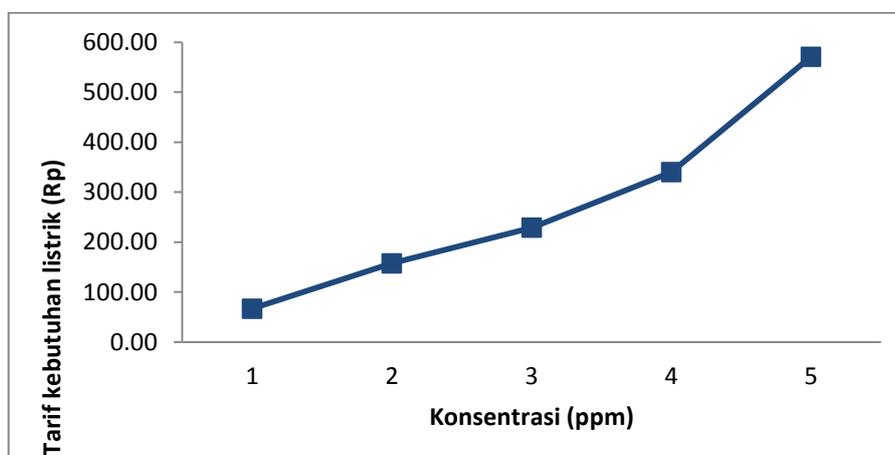
No.	Konsentrasi Naphthol Blue Black (ppm)	Potensial (V)	E (Watt.detik)	E (KWH)	Tarif per KWH (Rp)
1	5	10	246,3	0,0684221	66,745074329
2	10	10	581,31	0,1614879	157,529831571
3	15	10	1.020,33	0,2344767	228,729676083
4	20	10	1.253,55	0,3482361	339,700833189
5	25	10	2.105,72	0,5849690	570,631409810

Data pada Tabel 5.3 menunjukkan bahwa degradasi larutan *naphthol blue black* tidak membutuhkan terlalu banyak biaya untuk energi listrik. Untuk larutan *naphthol blue black* konsentrasi 25 ppm hanya dibutuhkan biaya Rp 570,63 untuk skala tarif industri dengan daya diatas 200/kVa yaitu sebesar Rp. 975,49/ KWH berdasarkan Penetapan Penyesuaian Tarif Tenaga Listrik Bulan Juni 2016. Sehingga untuk mendegradasi 1.000 ppm (1.000 mg dalam 1.000 mL) larutan *naphthol blue black* dibutuhkan biaya sebesar Rp. 456.504,00. Biaya ini cukup murah sehingga metode ini masih dapat diterapkan pada industri tekstil.

Selanjutnya dari data dari Tabel 5.3 tersebut dibuat kurva hubungan konsentrasi dan energi listrik yang dibutuhkan untuk mendegradasi larutan *naphthol blue black* (Gambar 5.15)



Gambar 5.15 Kurva hubungan antara konsentrasi *naphthol blue black* dengan Energi Listrik (E) (watt.detik)



Gambar 5.16 Kurva hubungan antara konsentrasi naphthol blue black terhadap tarif energy listrik (Rp)

Berdasarkan Gambar 5.15 dan Gambar 5.16 dapat dilihat bahwa dengan bertambahnya konsentrasi maka energi yang dibutuhkan untuk mendegradasi juga semakin besar, sehingga tarif listrik juga semakin meningkat. Hal ini disebabkan karena semakin tinggi konsentrasi maka jumlah molekul *naphthol blue black* yang dihasilkan semakin banyak sehingga energi yang dibutuhkan untuk mendegradasi juga semakin besar.

5.11 Aplikasi Degradasi Elektrokimia pada Limbah Zat Warna Batik

Sampel limbah cair batik diambil dari salah satu industri rumah tangga yang ada di daerah Tanjung Bumi, Bangkalan.. Sebanyak 50 ml larutan sampel didegradasi dengan potensial 10 volt dan pH 3 selama 60 menit dan 120 menit. Setelah didegradasi dilakukan pengukuran nilai COD dan BOD sebelum dan setelah degradasi.

Hasil dari analisis COD dan BOD sampel limbah cair batik dapat dilihat pada Tabel 5.4.

Tabel 5.4. Analisis COD dan BOD sampel limbah cair batik sebelum dan setelah degradasi

Sampel	Hasil Analisis COD (mg/L)			Hasil Analisis BOD (mg/L)		
	Sebelum	Sesudah		Sebelum	Sesudah	
		60 menit	120 menit		60 menit	120 menit
Limbah cair batik (pengenceran 10x)	329,553	115,426	92,564	221,560	98,478	87,453

Berdasarkan pada Tabel 5.4, nilai COD dan BOD limbah cair batik mengalami penurunan setelah dilakukan degradasi elektrokimia. Pada menit ke-60 nilai COD turun sebesar 71,82 % dan nilai BOD turun sebesar 55,55%, sedangkan pada menit ke-120 nilai COD turun 79,23 % sedangkan nilai BOD turun sebesar 60,52%. Namun demikian nilai BOD tersebut masih diatas ambang batas maksimal yang telah ditentukan sesuai dengan Peraturan Menteri Lingkungan Hidup No. 3 Tahun 2010 yakni sebesar 50 mg/L. Meskipun nilai COD sampel limbah cair batik setelah degradasi telah di bawah ambang batas yang telah ditentukan, namun nilai BOD-nya masih diatas ambang batas, sehingga sampel limbah cair batik belum dapat dinyatakan aman dan belum dapat dibuang langsung ke lingkungan. Oleh karena itu diperlukan waktu yang lebih lama untuk mendegradasi sampel limbah cair batik agar menjadi limbah yang ramah lingkungan.

BAB VI

KESIMPULAN DAN SARAN

6.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian degradasi elektrokimia zat warna *naphthol blue black* menggunakan elektroda pasta karbon nanopori yang telah dilakukan, dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut:

1. Kondisi optimum degradasi elektrokimia *naphthol blue black* menggunakan elektroda pasta karbon nanopori adalah pada potensial 10 Volt, pH 3, dan waktu degradasi 60 menit untuk degradasi 50,0 mL larutan *naphthol blue black* 25 ppm.
2. Analisis spektra UV-Vis hasil degradasi menunjukkan adanya penurunan puncak serapan baik pada daerah ultraviolet maupun visible yang sebanding dengan waktu degradasi.
3. Analisis voltamogram menunjukkan adanya penurunan arus puncak katodik yang sebanding dengan waktu degradasi. Semakin lama waktu degradasi, voltammogram yang terbentuk semakin landai.
4. Nilai COD larutan *naphthol blue black* turun sebesar 83,96 % setelah 60 menit degradasi dan 86,63 % setelah 120 menit degradasi.
5. Senyawa yang dihasilkan dari proses degradasi elektrokimia *naphthol blue black* menggunakan elektroda pasta karbon adalah CO₂ dan H₂O. Gas CO₂ dapat diketahui dari analisis CO₂ menggunakan larutan Ba(OH)₂ sedangkan H₂O dapat diketahui dari puncak katodik yang landai pada voltammogram.
6. Elektroda pasta karbon nanopori yang digunakan untuk mendegradasi sampel limbah zat warna batik dengan metode elektrokimia dapat dimanfaatkan untuk mendegradasi limbah karena mampu menurunkan nilai COD dan BOD.

6.2 Saran

Metode degradasi elektrokimia menggunakan elektroda pasta karbon nanopori dapat dimanfaatkan untuk mendegradasi limbah zat warna, namun sebaiknya waktu degradasi diperlama sebab dalam limbah terdapat koagulan dalam jumlah besar yang dapat menghambat proses degradasi. Selain itu permukaan elektroda juga sebaiknya diperbesar agar proses degradasi lebih cepat.

DAFTAR PUSTAKA

- Agustina, T. E. dan Amir, M., 2012, Pengaruh Temperatur dan Waktu pada Pengolahan Pewarna Sintetis Procion Menggunakan Reagen Fenton, *Jurnal Teknik Kimia*, No. 3, Vol. 18, Agustus 1012.
- Arief, S., dan Safni, Roza., 2007, Degradasi Senyawa Rodhamin B Secara Sonolisis dengan Penambahan TiO₂ Hasil Sintesa Melalui Proses Sol-Sel, *Jurnal Riset Kimia*, Vol.1, No.1, 64-70.
- Chatzisyneon, E., Xekoukoulotakis, N.P., Kalogerakis, A.C.N., and Mantzavinos, D., 2006, Electrochemical Treatment Of Textile Dyes And ^{Dyehouse} Effluents. *Journal of Hazardous Materials*, B137: 998–1007.
- Chen, K.C., Wu, J.Y., Liou, D.J. and Hwang, S.C.J., 2003, Decolorization of the Textile Dyes by Newly Isolated Bacterial Strains, *J. Biotechnol*, 101, 57-68.
- Christina, M., S, Mu'nisatyn. and Saptaaji, R., 2007, Studi Pendahuluan Mengenai Degradasi Zat Warna Azo (Metil Orange) dalam Pelarut Air Menggunakan Mesin Berkas Elektron 350 keV/10 mA, *JFN*, Vol.1 No.1 Mei 2007.
- Debnath, S., Ballav, N., Nyoni, H., Maity, A. and Pillay, K., 2015, Optimization and Mechanism Elucidation of The Catalytic Photo-Degradation of The Dyes Eosin Yellow (EY) and Naphthol Blue Black (NBB) by a Polyaniline-Coated Titanium Dioxide Nanocomposite, *Applied Catalysis B: Enviromental* 163 (2015) 330-342.
- Deborde, M and Gunten, U.V., 2008, Reaction Of Chlorine With Inorganic And Organic Compounds During Water Treatment-Kinetics And Mechanisms, *A critical review. Water Research*. 42, 13-15.
- Ferkous, H., Merouani, S., Hamdaoui, O., Rezgui, Y. and Guemini, M., 2015, Comprehensive Experimental and Numerical Investigation of The Effect of Frequency and Acoustic Intensity on The Sonolytic Degradation of Naphthol Blue Black in Water, *Ultrasonic Sonochemistry*, 26 (2015) 30-39.
- Ferkous, H., Hamdaoui, O. and Merouani, S., 2015, Sonochemical Degradation of Naphthol Blue Black in Water: Effect of Operating Parameters, *Ultrasonic Sonochemistry*, 26 (2015) 40-47.

- Galwa, N.A., Hazzem, M., Abu-Shawish., Farid R.Z., Salman, M.S., Al-Dalou, A.R. and AbouAssi, A.A., 2012, Electrochemical Degradation of Tramadol Hydrochloride : Novel Use of Potentiometric Carbon Paste Electrodes as A Tracer, *Arabian Journal Chemistry*.
- Hisaindee, S., Meetani, M. A., Rauf, M.A., 2013, Aplication of LC-MS to The Analysis of Advanced Oxidation Process (AOP) Degradation of Dye Product and Reaction Mechanisms, *Trends in Analytical Chemistry* 49, (2013) 31-44.
- Khattab, I.A.,Shaffei, M.F.,Shaaban, N.A., Hussein, H.S., and El-Rehim, S., 2014, Comparison Between Fixed and Fluidized Bed Cathodes and Effect of Supporting Electrolyte in Electrochemical Removal of Copper Ion from Dilute Solutions, *Egyptian Journal of Petroleum*, 1 – 5.
- Kariyajjanavar, P., Narayana, J. and Nayaka Y.A., 2013, Degradation of Textile Dye C.I. Vat Black 27 by Electrochemical Method by Using Carbon Electrodes, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1 (2013) 975-980.
- Kariyajjanavar, P., Narayana, J. and Nayaka Y.A., 2011, Stadies on Degradation of Reactive Textile Dyes Solution by Electrochemical Method, *Journal of Hazardous Materials*, 190 (2011) 952-961.
- Laksono, E.P., 2009, Kajian Penggunaan Absorben Sebagai Alternatif Pengolahan Limbah Zat Warna Tekstil.
<http://staff.uny.ac.id/sites/default/files/penelitian/penggunaan-adsorben2009.pdf>
- Lee, D. and Geun, 2008, Effect of Scale During Electrochemical Degradation of Naphthalene and Salicylic Acid, *Thesis*, Civil Engineering, Machigan State University, USA.
- Luo, J. and Hepel, M., 2001, Photoelectrochemical Degradation of Naphthol Blue Black Diazo Dye on WO₃ Film Electrode, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 2913-2922.
- Monica, S., Nurjannah, S., N.n, 2012, Elektroda Pasta Karbon Non-Modifikasi dan Termodifikasi sebagai Pendeteksi Iodida, *Sensor Kimia*.
- Nugroho, S., 2013, Elektrodegradasi Indigosol Golden Yellow Irk dalam Limbah Batik dengan Elektroda Grafit, *Skripsi*, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Semarang, Semarang.

- Onder, S., Celebi, M., Altikatoglu, M., Hatipoglu, A., and Kuzu, H., 2010, Decolorization of Naphthol Blue Black using Horseradish Peroxidase, *Appl Biochem Biotechnol*, (2011) 163: 433-443.
- Penetapan Penyesuaian Tarif Tenaga Listrik (Tariff Adjustment) Bulan Juni 2016.
- Pepprah, Emmanuel and Samman, 2007, Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Aqueous Media Using Alternating Current, *Dissertation*, Departement of Civil and Environment, Michigan State University, USA.
- Peraturan Menteri Negara Lingkungan Hidup Nomor 3 Tahun 2010 Tentang Baku Mutu Air Limbah Bagi Kawasan Industri.
- Pramasarti, Sisma, 2007, Modifikasi Elektroda Emas Dengan EDTA untuk Mengidentifikasi Hg^{2+} , *Skripsi*, Jakarta : Universitas Indonesia.
- Riyanto, 2012, *Elektrokimia dan Aplikasinya Edisi Pertama*, Graha Ilmu, Yogyakarta.
- Rohmaniyah, A., Setiarso, P., 2014, Bentonite Purpose as Modifier of Carbon Paste Electrode for Analysis Pb^{2+} on White Mussel Flesh with Differential Pulse Voltammetry, *Journal of Chemistry*, Vo.3, No.1.
- V, Mirkhani., S, Tangestaninejad., M, Moghadam., M, H. Habibi. And A, Rostami-Vartooni., Photocatalytic Degradation of Azo Dyes Catalyzed by Ag Doped TiO_2 Photocatalyst,” *Journal of the Iranian Chemical Society*, vol. 6, no. 3 (2009) 578–587.
- Weng, M., Zhou, Z. and Zhang, Q., 2013, Electrochemical Degradation of Typical Dyeing Wastewater in Aqueous Solution: Performance and Mechanism, *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 290-296.
- Yamada, Y. and Ozaki, J., 2004, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, *American Scientific Publisher*, Volume 7.
- Yulianto, Eko., dan Setiarso, Pirim., 2014, Pembuatan Elektroda Pasta Karbon Termodifikasi Kitosan Untuk Analisis Cr(VI) secara Cyclic Stripping Voltammetry, *Prosiding Seminar Kimia Nasional ISBN: 978-602-0951-00-3*.