

BIOREAKTOR MEMBRAN UNTUK PENGOLAHAN ZAT WARNA AZO DALAM AIR LIMBAH INDUSTRI PANGAN

P.S.Komala¹⁾, I.G. Wenten²⁾, Wisjnuprpto¹⁾

¹⁾Jurusan Teknik Lingkungan, Institut Teknologi Bandung

²⁾Jurusan Teknik Kimia, Institut Teknologi Bandung

Jalan Ganesha 10 Bandung 40132

Telp.: 62-22-253 4105/250 2647, Fax.: 62-22-253 0704, email: putisrikomala@telkom.net

Abstrak : Zat warna azo merupakan grup zat warna sintesis organik yang paling banyak digunakan di industri-industri tekstil, pembuatan kertas, kosmetik serta pangan. Sebagai pewarna makanan, zat warna azo lebih stabil terhadap pH, panas dan tidak mudah pudar dibandingkan pewarna makanan alami. Pengolahan zat warna azo dengan metoda biologi dianggap ramah lingkungan karena dapat memineralisasi senyawa organik secara sempurna. Akan tetapi zat warna azo sulit untuk dibiodegradasi karena sifat xenobiotik yang dimilikinya. Namun mikroorganisme dapat mengembangkan sistem enzim untuk biodegradasi dan mineralisasi zat warna azo pada kondisi lingkungan tertentu. Pada pemutusan ikatan azo dihasilkan amina aromatik yang bersifat toksik dan mutagenik, yang dapat didegradasi pada kondisi aerob. Pengolahan zat warna azo secara konvensional umumnya dilakukan dengan kombinasi proses anaerob-aerob, namun proses ini memerlukan volume hidrolis yang lebih besar dan penanganan khusus, sebaliknya pengolahan dengan sistem aerob-anaerob/anoksik lebih mudah dilakukan, karena bakteri aerob lebih mudah dibiakkan dan pengolahan anoksik dapat dilakukan pada kondisi operasi yang sama dengan pengolahan aerob. Dalam makalah ini akan dibahas tentang biodegradasi dan mekanisme pemutusan zat warna azo, kemudian akan diusulkan suatu teknologi pengolahan air buangan yang mengandung zat warna azo, khususnya pengolahan biologi. Dari hasil telaahan, diperoleh sistem bioreaktor membran (BRM)konsekutif aerob-anaerob sebagai alternatif teknologi pengolahan limbah industri pangan yang mengandung zat warna azo serta senyawa organik, sehingga dihasilkan kualitas efluen yang jauh lebih baik dibandingkan proses pengolahan limbah konvensional.

Kata kunci: amina aromatik; biodegradasi; bioreaktor membran; pengolahan aerob-anaerob; zat warna azo

1. Pendahuluan

Zat warna azo merupakan grup zat warna sintetis organik yang paling banyak digunakan di industri-industri tekstil, pembuatan kertas kosmetik serta pangan untuk mewarnai makanan dan minuman. Sekitar 60-70% pemakaian zat warna azo digunakan pada industri makanan dan tekstil di dunia. Zat warna azo mempunyai karakteristik utama yaitu terdapatnya gugus nitrogen yang berikatan ganda dengan nitrogen, dikenal sebagai rantai azo ($-N=N-$). Di dalam satu jenis zat warna bisa terdiri dari satu atau lebih rantai ini. Sebagai pewarna makanan zat warna azo lebih stabil dibandingkan dengan kebanyakan zat warna makanan alami. Beberapa zat warna azo telah dilarang untuk penggunaan makanan karena pengaruh toksiknya.

Masuknya komponen ini ke dalam lingkungan tidak diinginkan, tidak hanya karena warna yang ditimbulkan tetapi juga karena beberapa zat warna azo dan produk penguraiannya bersifat toksik dan/atau mutagenik bagi kehidupan. Ollgaard et al. (1999) menyatakan bahwa 4% produksi zat warna azo hilang ke dalam air buangan domestik dan industri. Penyisihan warna dari efluen yang mengandung warna telah banyak dilakukan dengan menggunakan metode fisika, kimia dan biologi. Masing-masing metode mempunyai keterbatasan teknis dan ekonomis. Kebanyakan metoda penyisihan warna fisika kimia memiliki kelemahan karena biayanya mahal dan menghasilkan produk limbah yang harus ditangani. Sebaliknya metode biologi umumnya dianggap ramah lingkungan, karena dapat memineralisasi senyawa organik secara sempurna dengan biaya rendah. Namun, pengolahan biologi konvensional memiliki kelemahan-kelemahan seperti rendahnya kualitas efluen, rendahnya konsentrasi biomassa di dalam bioreaktor, dan kemungkinan tersapunya (*wash-out*) mikroba dari bioreaktor.

Kendala ini dapat diatasi dengan teknologi bioreaktor membran (BRM) yaitu teknologi pengolahan limbah yang menggabungkan proses membran ke dalam sistem pengolahan biologis lumpur aktif. BRM menawarkan keuntungan lebih dibandingkan teknologi konvensional khususnya proses biologi lumpur aktif, dimana BRM dapat beroperasi pada beban organik yang tinggi namun lahan yang dibutuhkan lebih sedikit. Konfigurasi BRM terdiri dari dua jenis yaitu eksternal, dimana membran terletak diluar bioreaktor dan terendam (membran terendam dalam bioreaktor).

Aplikasi BRM untuk zat warna azo umumnya masih terbatas pada limbah tekstil. Hai (2005) menggunakan BRM aerob terendam dengan *fungi* yang dapat menyisihkan warna sangat tinggi. Penelitian lain menggunakan BRM aerob eksternal dengan sistem ultrafiltrasi oleh Badani *dkk.* (2005) menghasilkan penyisihan COD tinggi, namun penyisihan warna belum memenuhi persyaratan reuse, sehingga diperlukan pengolahan lebih lanjut.

Dalam makalah ini akan dibahas tentang biodegradasi azo dan mineralisasi amina aromatik, serta aplikasi proses-proses ini pada pemutusan warna. Selain itu juga dijelaskan mengenai aplikasi BRM pada pengolahan air buangan industri dan kemungkinan penerapannya dalam pengolahan air buangan yang mengandung zat warna azo.

2. Zat warna Azo

Zat warna azo merupakan zat warna sintetis yang mengandung ikatan $-N=N-$ dalam struktur molekulnya. Kebanyakan zat warna azo terdiri dari satu ikatan azo, beberapa mengandung dua

(diaz), tiga (trisazo) atau lebih ikatan azo. Penggunaan zat warna azo mencakup 60-70% dari seluruh zat warna yang digunakan di industri pangan dan tekstil. Zat warna azo dapat menyediakan beraneka warna, tetapi warna-warna kuning/merah serta biru/coklat lebih umum digunakan. Zat warna terdiri dari grup-grup atom yang berperan terhadap warna zat warna yang disebut khromofor serta substituen penarik atau pendonasi elektron yang menyebabkan atau memperkuat warna khromofor yang disebut auxokhrom. Sebagai pewarna makanan zat warna azo jauh lebih stabil dibandingkan kebanyakan zat warna alami. Zat warna azo stabil pada seluruh rentang pH makanan dan tidak pudar jika terpapar cahaya atau oksigen. Hal ini membuat zat warna azo dapat diplikasikan pada hampir semua makanan. Satu-satunya kelemahan zat warna azo adalah tidak larut dalam minyak atau lemak.

Toksikitas zat warna azo, meskipun tergolong senyawa berbahaya termasuk rendah. Kadar toksik zat warna akan sulit tercapai dengan mengkonsumsi makanan yang mengandung zat warna azo. Mayoritas zat warna azo (makanan dan tekstil) mempunyai nilai LD50 antara 250-2.000 mg/kg berat badan, yang menunjukkan bahwa untuk dosis yang mematikan memerlukan beberapa gram zat warna azo untuk dikonsumsi. Meskipun demikian, beberapa zat warna azo telah dilarang untuk penggunaan makanan karena pengaruh toksiknya. Bukan karena zat warna itu sendiri, melainkan karena produk degradasi zat warna tersebut (<http://www.food-info.net/uk/colour/azo.htm>).

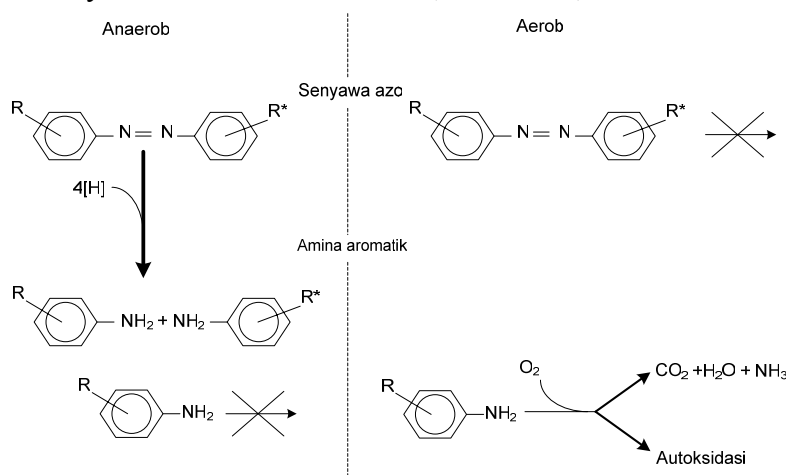
3. Biodegradasi Zat Warna Azo

Biodegradasi zat warna azo dapat terjadi pada kondisi anaerob (methanogenik), anoksik dan aerobik oleh grup-grup bakteri trofik yang berbeda. Biodegradasi zat warna dalam kondisi ini membutuhkan sumber karbon/energi. Substrat-substrat sederhana seperti glukosa, pati, asetat, etanol dan yang lebih kompleks seperti air dadih dan tapioka digunakan untuk biodegradasi warna pada kondisi metanogenik. (Soewondo, 1999; Chinwetkitvanich dkk., 2000; Wiletts dkk., 2000; Talarsposhti dkk., 2001; Yoo dkk., 2001; Georgiou, 2004; Isik dan Sponza, 2005; Van der Zee and Villaverde, 2005). Biodegradasi anoksik berbagai zat warna azo dapat dilakukan oleh konsorsium mikroba aerobik tercampur dan fakultatif anaerob (Chen, 1999; Khehra dkk., 2005; Kumar, 2006; Dafale, 2007; Barragán, 2007; Kalme, 2007). Meskipun beberapa kultur ini mampu tumbuh secara aerob, pemutusan warna dilakukan hanya pada kondisi anaerob. Pemutusan warna melalui kultur campuran ataupun murni umumnya memerlukan sumber organik kompleks, seperti *yeast extract*, pepton atau kombinasi sumber organik kompleks dan karbohidrat (Chen, dkk., 2003; Khehra dkk., 2005). Penambahan ko substrat seperti glukosa dapat memberikan pengaruh yang bervariasi pada pemutusan warna tergantung kultur bakteri.

Beberapa strain bakteri yang dapat memutuskan warna secara aerob. Beberapa strain ini membutuhkan sumber karbon organik, karena mereka tidak dapat mempergunakan zat warna sebagai substrat pertumbuhan (Stolz, 2001). Hanya ada sedikit bakteri yang mampu tumbuh dengan senyawa azo sebagai satu-satunya sumber karbon. Bakteri-bakteri ini memutuskan ikatan –N=N– secara reduktif dan menggunakan amina sebagai sumber karbon dan energi untuk pertumbuhannya. Organisme tersebut spesifik terhadap substratnya.

Umumnya mekanisme biodegradasi bakteri pada zat warna terdiri dari dua tahap. Tahap pertama meliputi pemutusan reduktif ikatan zat warna azo yang menghasilkan pembentukan amina

aromatik yang tidak berwarna tetapi bersifat toksik. Tahap kedua meliputi degradasi amina aromatik. Reduksi zat warna azo biasanya memerlukan kondisi anaerob, sedangkan biodegradasi amina aromatik umumnya dilakukan secara aerob (**Gambar 1**).



Gambar 1. Pemutusan zat warna azo dan amina aromatik pada pengolahan anaerob-aerob

Sumber : Van der Zee, 2002

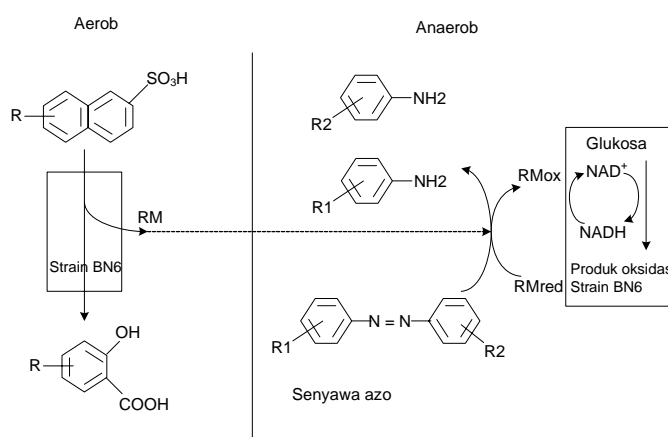
Reduksi ikatan $-N=N-$ dapat terjadi melalui kondisi anaerob maupun aerob melalui beberapa mekanisme yang berbeda, dapat direduksi melalui reaksi kimia langsung dengan senyawa pereduksi biogenik (seperti sulfida), atau direduksi melalui reaksi biologi, baik langsung melalui reaksi yang dikatalisis oleh enzim atau tidak langsung melalui kofaktor yang direduksi enzim. Kofaktor enzim seperti NADH, NAD(P)H, FMN₂, FADH₂ (Dos Santos, 2005) diketahui sebagai mediator redoks yang efektif untuk reduksi zat warna azo. Quinone buatan juga dapat berfungsi sebagai mediator redoks yang mempercepat reduksi zat warna azo secara kimia maupun elektrokimia.

Meskipun proses anaerob merupakan proses yang efektif untuk penghilangan warna, namun Keck dkk (Pandey, 2007) melaporkan contoh pertama pemutusan zat warna azo oleh mikroorganisme aerob pada kondisi anaerob (**Gambar 2**). Suspensi sel *Sphingomonas sp.* strain BN6 yang tumbuh secara aerob, dengan terbentuknya 2-naphtyl sulfonat (NS) sebagai produk degradasi aerob, meningkatkan laju pemutusan zat warna azo *amaranth* sampai 10-20 kali pada kondisi anaerob. Bahkan penambahan filtrat kultur dari sel-sel ini dapat meningkatkan pemutusan oleh suspensi sel yang ditumbuhkan tanpa adanya NS.

3.1. Degradasi amina aromatik

Amina aromatik yang terbentuk pada pemutusan warna pada kondisi anaerob, umumnya tidak dapat didegradasi lebih lanjut pada kondisi ini (Stolz, 2001). Namun mineralisasi beberapa amina aromatik sederhana dapat dilakukan pada kondisi metanogenik. Sebaliknya biodegradasi amina aromatik biasanya lebih mudah diuraikan pada kondisi aerob (Brown dan Laboureur, 1983; Haug

dkk., 1991; Ekici dkk., 2001). Pinheiro dkk (2004) melaporkan bahwa beberapa komponen substitusi aminobenzena, aminonaphthalene dan aminonenzidina dapat didegradasi secara aerob. Konversi komponen-komponen tersebut umumnya membutuhkan mikroorganisme aerob tertentu. Kecuali amina aromatik sulfonasi, yang mencakup beberapa amina aromatik dari zat warna azo yang mudah larut dalam air, sulit untuk didegradasi.



Ket.: RM = redox mediator

Gambar 2. Mekanisme pemutusan azo melalui mediator redoks oleh Strain BN6 berdasarkan Keck

Sumber: (Pandey, 2007).

Transformasi amina aromatik lainnya adalah jika terpapar oleh oksigen terjadi autoksidasi. Khususnya amina aromatik dengan grup-grup hidroksi substitusi ortho, yang mencakup sebagian besar amina aromatik dari zat warna azo, mudah diautoksidasi (Kudlich dkk., 1999). Oksigen bereaksi dengan produk aromatik melalui reaksi radikal bebas dan mengakibatkan pembentukan warna oligomer dan polimer yang tidak diinginkan, yang dapat bersifat toksik dan mutagenik (Field dkk., 1995). Meskipun proses autoksidasi menghilangkan amina aromatik, produk yang terbentuk lebih resisten untuk biodegradasi biologi. Oleh karena itu, untuk degradasi biologi komponen ini, laju degradasi harus lebih cepat dibandingkan dengan laju autoksidasi.

3.2. Pengolahan biologi zat warna Azo

Dalam air buangan industri tekstil terdapat beberapa campuran substansi penyebab polusi yang kompleks dan sangat bervariasi mulai dari komponen dan elemen anorganik sampai polimer serta produk organik. Berdasarkan hal tersebut, pengolahan air buangan tekstil dan zat warna umumnya dilakukan dengan proses koagulasi/flokulasi kimia yang diikuti dengan proses lumpur aktif (Rai, 2005). Pengolahan biologi sendiri, baik aerob maupun anaerob dianggap sebagai pengolahan yang paling efektif untuk menyisihkan polutan-polutan dari air buangan yang kompleks dan mempunyai konsentrasi organik yang tinggi. Selain itu, mikroorganisme juga diketahui berperan penting

dalam mineralisasi senyawa-senyawa biopolimer dan xenobiotik. Penyisihan warna dari industri tekstil dan penghasil warna secara biologi umumnya merupakan kombinasi anaerob-aerob. Meskipun demikian, proses biologi saja untuk pengolahan limbah zat warna dan air buangan tekstil adakalanya masih belum memenuhi syarat baku mutu yang ditentukan. Diperlukan proses-proses lain seperti proses fisika, kimia dan operasi fisika-kimia untuk menyempurnakannya.

3.2.1. *Pengolahan biologi anaerob-aerob zat warna azo*

Pemutusan dan degradasi zat warna azo dalam proses biologi berdasarkan aktivitas biologi umumnya memerlukan kombinasi proses anaerob-aerob untuk mineralisasi sempurna. Pengolahan ini dapat dilakukan secara sekuensial atau simultan. Pada pengolahan sekuensial, lingkungan anaerob dan aerob dapat dilakukan dalam reaktor tunggal dengan perioda yang berbeda atau dalam dua reaktor yang terpisah. Dalam sistem pengolahan simultan, pemutusan warna terjadi dalam zona anaerob pada biofilm atau mikroba yang terperangkap dan diimobilisasi dalam matriks gel (Field dkk., 1995; Kudlich dkk., 1996).

Beberapa konfigurasi reaktor yang digunakan pada tahap anaerob/aerob menunjukkan hasil efisiensi penyisihan yang sangat baik seperti yang diungkapkan oleh Van der Zee dan Villaverde (2005). Pengolahan ini menggunakan reaktor-reaktor anaerob laju tinggi seperti *upflow anaerobic sludge blanket*, *fixed film*, *rotating biological contactor* dan *anaerobic baffled reactor* untuk proses anaerob serta lumpur aktif dan *rotating biological contactor* untuk pengolahan aerob (Isik dan Sponga, 2004). Pengolahan zat warna azo juga dilakukan menggunakan reaktor *sequencing batch reactor* dengan penambahan karbon aktif (Ong, 2006) atau melalui dua reaktor SBR anaerob dan aerob secara paralel, dimana influen SBR anaerob dialirkan ke SBR aerob (Ong, 2005).

Substrat tambahan biasanya diperlukan untuk proses pemutusan warna. Tingkat penyisihan warna berkisar antara 70-95% dilaporkan pada reaktor-reaktor anaerob-aerob (Van der Zee dan Villaverde, 2005). Penelitian Dharmayanthie (1999), menggunakan gabungan proses anaerob-aerob kontinu skala lab. dengan limbah tekstil sebenarnya menunjukkan penyisihan COD rata-rata 85% dan penurunan warna rata-rata 47%.

3.2.2. *Pengolahan biologi aerob-anaerob zat warna azo*

Meskipun proses anaerob merupakan proses yang efektif untuk penghilangan warna, namun proses ini memerlukan volume hidrolis yang sangat tinggi khususnya untuk air buangan tekstil yang mengkonsumsi air dalam jumlah yang besar. Sementara itu juga dibutuhkan peralatan khusus untuk menjaga kondisi anaerob. Sebaliknya pengolahan dengan sistem aerob-anaerob/anoksik lebih mudah dilakukan, karena pengolahan anoksik dapat dilakukan pada kondisi operasi yang sama dengan pengolahan aerob, sehingga memungkinkan untuk memodifikasi kolam pengolahan air buangan aerob konvensional menjadi proses pengolahan sekuensial anoksik/aerob atau sebaliknya misalnya melalui strategi penempatan aerator atau pengaduk untuk menghasilkan DO rendah dan tinggi secara bergantian atau dalam suatu reaktor tunggal dimana pada bagian atas bak aerob dan bagian bawah bak anoksik/anaerob.

Penelitian untuk pengolahan zat warna dengan pengolahan aerob-anaerob/anoksik masih sedikit dilakukan, dimana sebagian masih dilakukan pada skala laboratorium (Sandhiya dkk, 2004; Khehra dkk, 2005; Lodato dkk, 2007) serta skala pilot (Wisjnuaprpto, 1999).

Sandhiya dkk. (2004) melakukan percobaan batch dengan menggunakan zat warna reaktif dengan pengolahan aerob-anoksik yang mampu menysisihkan warna dan COD secara simultan. Penelitian yang dilakukan Khehra dkk. (2005) menggunakan bakteri tercampur untuk penyisihan zat warna azo AR88, AR 119, AR 97, AB 113, RR 120 dalam percobaan batch pada kondisi aerasi yang dilanjutkan dengan kondisi anoksik menghasilkan beberapa strain *Bacillus cereus* (BN-7), *Pseudomonas putida* (BN-4), *Pseudomonas fluorescense* (BN-5) dan *Stenotrophomonas acidaminiphila* (BN-3) yang dapat memutuskan warna dengan sempurna setelah 60 jam.

Pengolahan zat warna azo secara batch dengan proses aerob-anoksik juga dilakukan oleh Wisjnuaprpto dkk. (2002) menggunakan dua isolat *Bacillus sp* EK1 dan *Pseudomonas sp* EK5 yang menunjukkan fase eksponensial pada pertumbuhannya setelah diinkubasi pada kondisi aerob selama 24 jam. Pada saat tersebut tidak terdapat penyisihan warna, namun setelah selanjutnya diinkubasi pada kondisi statik dihasilkan penyisihan warna yang sangat meningkat setelah 4 jam. Percobaan ini menunjukkan sensitifitas aktivitas reduksi terhadap oksigenase meskipun mikroorganisme yang berperan dalam penyisihan warna adalah mikroorganisme aerob. Pada percobaan aktivitas azoreduktase dengan mikroorganisme yang sama, menunjukkan pemutusan warna RO16, RR3 dan AB113 pada kondisi anaerob. Percobaan menggunakan *internal loop airlift bioreactor* dengan siklus aerob-anaerob 20 dan 100 jam dengan mikroorganisme *Pseudomonas sp.* OX1, dimana zat warna AO7 hampir terdegradasi seluruhnya setelah 72 jam tahap anaerob dan senyawa organik (glukosa) mengalami penurunan pada fase aerob, namun stabil pada fase anaerob (Lodato, 2007).

4. Bioreaktor membran untuk pengolahan air buangan industri

Bioreaktor membran (BRM) merupakan kombinasi proses lumpur aktif dengan sistem membran, dimana membran dapat menggantikan unit gravitasi sedimentasi tradisional dalam proses lumpur aktif dan dapat beroperasi pada beban organik yang tinggi namun lahan yang dibutuhkan lebih sedikit. Penggunaan membran sebagai unit pemisah antara biomassa dan efluen terbukti mampu menghasilkan efluen berkualitas tinggi. Hal ini dibuktikan dari banyak hasil penelitian maupun hasil kinerja instalasi BRM yang menunjukkan efisiensi penyisihan COD di atas 95%. Efisiensi penyisihan yang tinggi ini dijumpai pada BRM baik yang mengolah limbah cair domestik maupun limbah industri.

Aplikasi BRM untuk pengolahan limbah domestik, perkotaan, maupun limbah industri telah dilakukan dalam bentuk penelitian-penelitian maupun aplikasi komersil. Adapun jenis limbah industri yang dilaporkan telah diolah dengan BRM diantaranya lindi *landfill*, limbah minyak dari "transformation mill" (Van Dijk dkk., 1997; Stephenson, 2000), limbah dari industri transformasi logam (Zaloum, 1994), residu materi organik dalam limbah berminyak dari plant manufaktur mesin otomobil (Seo, 1997), *fruit juice rinsing water*, limbah yang mengandung surfaktan,

kondensat evaporator pabrik pulp dan kertas (Berube, 1999), limbah susu, limbah industri pangan (Stephenson, 2000) dan limbah pabrik pengalengan ikan (Oyanedel dkk. 2003). Aplikasi BRM lainnya dapat ditujukan untuk penyisihan senyawa spesifik seperti misalnya fenantren (Dosoretz dkk., 2004), fenol (Van Dijk dkk., 1997), dan sulfat (Mizuno dkk., 1998). Selain itu adakalanya dalam limbah yang diolah juga terkandung senyawa-senyawa organik kontaminan sehingga pengolahan selain ditujukan untuk penyisihan COD dan BOD juga mempertimbangkan penyisihan senyawa-senyawa tersebut misalnya seperti yang dijumpai oleh Pirbazari, dkk. (1996) dalam mengolah limbah lindi yang mengandung aseton, metiletil keton, tetrahidrofuran, dikloroetana, fenol, asam benzoat, dan asam klorobenzoat.

4.1. Bioreaktor membran untuk biodegradasi zat warna Azo

Penelitian BRM untuk pengolahan zat warna azo jumlahnya masih terbatas (**Tabel 1**), umumnya menggunakan sistem aerob baik dengan konfigurasi eksternal (Kim, 2004) maupun terendam (Hai, 2005, 2007, Yun, 2006). Sebagian besar beroperasi dengan fungi, sedangkan jenis membran yang digunakan meliputi reverse osmosis dan mikrofiltrasi.

Penyisihan senyawa organik dan warna yang dihasilkan melalui BRM menggunakan fungi sangat baik (Kim, 2004 dan Hai, 2005), namun ternyata mengakibatkan *fouling* yang parah pada membran akibat perlekatan *fungi* yang berlebihan. Dari perbandingan BRM lumpur aktif aerob dan anoksik secara paralel untuk pengolahan zat warna azo reactive black 5, diperoleh tingkat penyisihan COD pada BRM aerob yang jauh lebih tinggi dibanding dengan BRM anoksik, sebaliknya penyisihan warna BRM anoksik lebih tinggi dibanding BRM aerob. Konsentrasi fungi yang digunakan berada pada rentang 7.000 – 8.000 mg/l, sedangkan konsentrasi lumpur aktif yang digunakan pada BRM aerob dan anoksik adalah 4.600 mg/l dan 1.800 mg/l. Laju fluks BRM fungi dalam pengolahan zat warna azo berkisar antara 21-300 l/m²/jam, nilai fluks ini lebih besar jika dibandingkan BRM lumpur aktif dengan proses aerob-anoksik, yaitu sekitar 5 l/m²/jam.

Meskipun BRM fungi (Hai, 2005) menghasilkan tingkat penyisihan yang sangat tinggi baik pada modul hollow fiber maupun flat sheet, namun terjadi *fouling* yang parah akibat perlekatan fungi. Untuk itu dilakukan upaya untuk meminimasi *fouling* melalui penelitian yang intensif oleh Hai (2007) dengan memodifikasi membran hollow fiber menjadi modul hibrid dengan memberikan selubung di luarnya yang berfungsi sebagai *pre filter* pada permukaan modul yang awalnya merupakan *spacer* tipis fleksibel, sehingga meminimasi intrusi lumpur, sekaligus melepaskan lumpur yang terperangkap di dalamnya. Pencucian kimia periodik dengan dosis rendah (500 mg Cl/L, 100mL/m², dua kali/minggu) dan pembersihan permukaan berkala dengan peralatan aerasi khusus (intensitas aerasi 1 L/menit, durasi 1 menit per 30 menit) memungkinkan operasi yang stabil jangka panjang di bawah fluks rata-rata ($7.64 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) dan biomassa (MLSS) (sampai 25 g L⁻¹). Selain itu disain reaktor dengan zona pengendapan dan pembagian influen menjadi dua, bagian atas dan zona pengendapan akan menjaga MLSS optimum yang akan berkontak dengan membran, sehingga *fouling* dapat dicegah.

Pengaruh oksigen terlarut terhadap *fouling* diamati melalui percobaan dua membran, BRM aerob (DO 6,0 mg/L) dan BRM anoksik (DO 0,3 mg/L), yang dioperasikan secara paralel (Yun, 2006). Pengamatan menunjukkan bahwa laju membrane-*fouling* BRM anoksik lima kali lebih cepat

dibandingkan BRM aerob. Meskipun struktur biofilm anoksik lebih tipis, terdistribusi uniform dan lebih padat dibandingkan biofilm aerob, namun hal ini berpotensi terhadap *membrane fouling*. Salah satu penyebab *fouling* adalah EPS, pada biofilm anoksik EPS jumlahnya lebih sedikit dibanding aerob, tersebar merata meskipun jumlahnya lebih sedikit dibanding pada biofilm aerob.

Tabel 1. Penelitian bioreaktor membran dalam pengolahan zat warna Azo

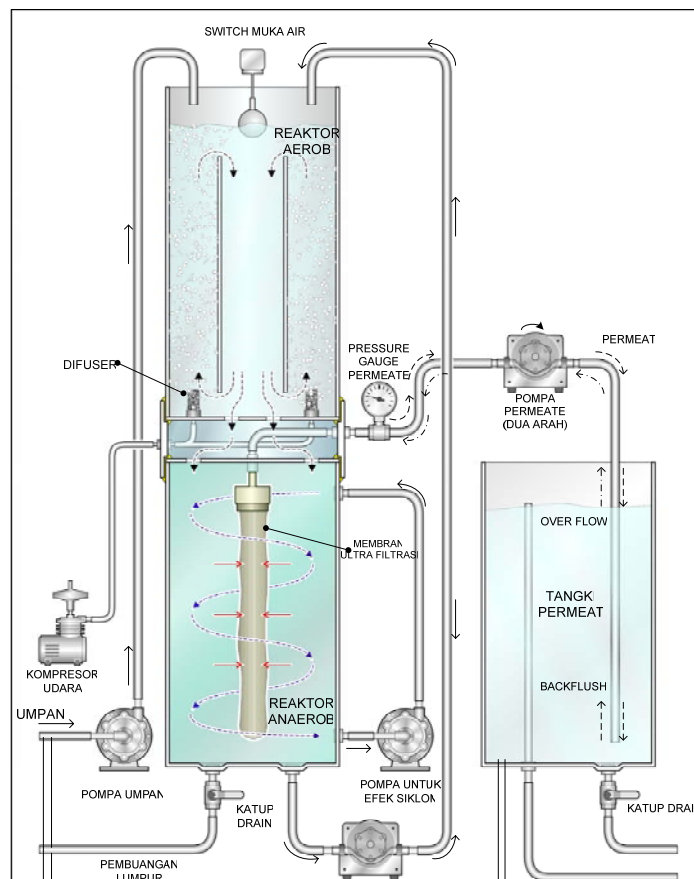
Proses dan jenis membran	Organisme	Zat warna/limbah	Hasil	Referensi
Aerob SS/RO	Fungal	Reactive black 5, Reactive blue 19, Reactive blue 49,	Dekolorisasi RB19 dan RB49 99% dan RB5 95% dalam 8 jam. Bioreaktor berperan dalam pemutusan warna, sedangkan RO dalam penyisihan organik. Aktivitas enzim laccase dan manganese peroxidase terdeteksi selama pemutusan, sedangkan lignin peroxidase tidak terdeteksi	Kim dkk., 2004
Aerob, HF/S/MF	fungal	Poly S119	Perbandingan antara membran <i>hollow fiber</i> dan <i>flat sheet</i> menggunakan limbah sintesis dengan substrat kanji. Membran <i>hollow fiber</i> mudah mengalami <i>fouling</i> pada inter fibril dan permukaan melalui <i>cake layer</i> (fungi dan kanji) sebanding dengan fluks, sedangkan membran <i>flat sheet</i> mengalami <i>pore blocking</i> (warna+kanji+fungi) pada fluks kritis.	Hai dkk., 2005
Aerob, HF/S Anoksik, HF/S	Lumpur aktif	Reactive black 5	Laju membrane-fouling BRM anoksik 5 x lebih cepat daripada BRM aerob. Struktur biofilm anoksik lebih tipis dibandingkan biofilm aerob, tetapi biofilm anoksik terdistribusi pada permukaan membran secara uniform dan lebih padat, sehingga menyebabkan membran fouling.	Yun dkk., 2006
Aerob, HF/S/MF	Fungal	Poly S119	Penggunaan modul hibrid serta pencucian kimia periodik dosis rendah dan pembersihan permukaan berkala dengan alat aerasi khusus membuat operasi stabil untuk jangka panjang pada fluks dan MLSS tertentu. Disain reaktor dengan zona pengendapan dan cara pengaliran influen dibagi dua.	Hai dkk., 2007

Ket: HF= hollow fiber, T= tubular, SS = *side stream* (eksternal), S = *submerged* (terbenam)

4.2. Pengolahan zat warna azo menggunakan bioreaktor membran konsekutif aerob-anaerob

Dari uraian tersebut di atas pengolahan aerob-anaerob merupakan alternatif pengolahan zat warna yang menjanjikan karena lebih mudah pengoperasiannya dan lebih mudah dikembangkan dibandingkan dengan proses anaerob-aerob. Meskipun demikian pengolahan limbah konvensional biologi umumnya masih dibatasi oleh karakteristik pengendapan lumpur aktif yang akan menentukan kualitas efluen yang dihasilkan, yang seringkali tidak dapat memenuhi standar baku mutu yang ditetapkan. Oleh karena itu perlu dikembangkan teknik pengolahan limbah yang mampu menangani limbah cair dengan efisiensi penyisihan COD dan zat warna yang tinggi. Bioreaktor membran merupakan teknologi pengolahan limbah yang mampu mengolah limbah dengan kandungan senyawa toksik seperti zat warna azo sekaligus senyawa organik dan menghasilkan kualitas efluen yang jauh lebih baik dibandingkan proses pengolahan limbah konvensional.

Bioreaktor membran (BRM) konsekutif aerob-anaerob untuk biodegradasi zat warna azo dengan konfigurasi membran tertanam diharapkan dapat mengatasi kelemahan-kelemahan tersebut. Proses aerob dan anaerob/anoksik dilakukan dalam suatu reaktor tunggal. Proses aerob-anoksik/anaerob dipilih karena lebih mudah dikembangkan dibandingkan proses anaerob-aerob, dimana mikroorganisme aerob lebih mudah dibiakkan dibandingkan mikroorganisme anaerob. Selain itu kondisi anoksik dapat dilakukan pada kondisi operasi yang sama dengan pengolahan aerob, sehingga dimungkinkan untuk dilakukan dalam sistem terbuka, tidak seperti halnya proses anaerob yang sepenuhnya bebas dari oksigen. Pada zona aerob diharapkan terjadi penyisihan senyawa organik, sedangkan pada zona anaerob/anoksik terjadi pemutusan warna. Skematik BRM konsekutif aerob-anaerob yang diajukan dapat dilihat pada **Gambar 3**.



Gambar 3. Skema Konfigurasi Bioreaktor membran Konsekutif Aerob-Anaerob

Bioreaktor terdiri dari satu kolom, bak bagian atas adalah bak aerob dan bagian bawah adalah bak anaerob/anoksik. Kedua bak dipisahkan oleh sekat berupa plat yang di atasnya diletakkan difuser untuk menghasilkan aerasi pada bak aerob yang berasal dari kompresor eksternal. Di bagian tengah bak aerob dipasang sekat yang diposisikan secara vertikal, dimana dengan konfigurasi ini fluida yang telah diaerasi dan akan melimpah melalui sekat dan masuk melalui lubang pada plat pembatas ke dalam bak anoksik/anaerob di bawahnya.

Adapun modul membran ultrafiltrasi ditempatkan di dalam bak anaerob. Membran yang digunakan jenis *hollow fiber* yang berbahan dasar polisulfon. Modul ini tersusun atas 100 - 1000 batang fiber dan diameter tiap batang membran sekitar 1,5 mm. Pengadukan di dalam bak anaerob dilakukan dengan resirkulasi fluida menggunakan pompa, sehingga dihasilkan efek siklon. Efek siklon yang dihasilkan ini juga turut berperan dalam meminimasi fouling pada permukaan membran. Permeat yang dihasilkan akan dihisap oleh pompa dua arah dan dialirkan ke dalam tangki permeat, yang dilengkapi dengan alat pengukur tekanan untuk mengetahui *transmembrane pressure*. Aliran *backflush* dilakukan setelah fluks turun dan tekanan meningkat, melalui pipa yang sama pada tangki permeat melalui pompa dua arah dialirkan menuju modul membran dalam bioreaktor. Retentat berupa biomassa yang tertahan di reaktor anaerob diresirkulasi kembali ke bak aerob. Permeat yang dihasilkan dimonitor konsentrasi zat warnanya apabila masih tinggi sebagian akan dikembalikan lagi ke bak aerob.

Dengan demikian sistem BRM konsekutif aerob-anaerob diharapkan dapat menggantikan pengolahan limbah konvensional dengan kemampuan penyisihan yang tinggi terhadap zat warna dan senyawa organik secara simultan dalam satu reaktor.

Kesimpulan

Kehadiran zat warna pada air buangan menimbulkan masalah lingkungan serta estetika pada lingkungan. Pengolahan air buangan dengan kandungan zat warna azo secara teknologi masih merupakan suatu tantangan. Karena peraturan yang berlaku semakin ketat maka diperlukan pemilihan metoda yang layak serta ekonomis.

Dari literatur yang tersedia ditunjukkan bahwa metoda biologi yang layak untuk pengolahan air buangan yang mengandung zat warna. Proses aerob-anaerob untuk pengolahan zat warna lebih efektif untuk dikembangkan dibandingkan pengolahan anaerob-aerob. Namun metoda ini memerlukan kapasitas yang besar dan sulit pengoperasiannya. Meskipun demikian penelitian-penelitian ini masih perlu dikembangkan, terutama pengkajian dari sisi amina aromatik yang dihasilkan. Penggabungan sistem bioreaktor membran dengan pengolahan biologi aerob-anaerob merupakan alternatif pengolahan air buangan industri pangan yang mengandung zat warna azo sekaligus senyawa organik, sehingga dihasilkan kualitas efluen yang jauh lebih baik dibandingkan proses pengolahan limbah konvensional. Konfigurasi reaktor proses ini dapat dilakukan dalam suatu reaktor tunggal (simultan) dengan resirkulasi biomassa dari proses anaerob ke proses aerob untuk penyempurnaan proses penyisihan senyawa organik dan pemutusan warna.

DAFTAR PUSTAKA

1. Anonymous. Azo Dyes. Wageningen University, The Netherlands. <http://www.food-info.net/uk/colour/azo.htm>. December 6, 2007.
2. Badani, Z.; Ait-Amara, H.; Si-Salah, A.; Brik, M. and Fuchs, W. Treatment of textile waste water by membrane bioreactor and reuse. *Desalination* 2005, 185, pp. 411–417
3. Barragán, B.E.; Costa, C.; Ma´rquez, M.C. Biodegradation of azo dyes by bacteria inoculated on solid media. *Dyes and Pigments* 2007, 75, pp. 73-81
4. Berube, P.E.; Hall, E.R.. Treatment of Evaporator Condensate Using a High Temperature Membrane Bioreactor: Determination of Maximum Operating Temperature and System Costs. http://sfm-1.biology.ualberta.ca/english/pubs/PDF/PR_1999-31.pdf 1999.
5. Brown, D.; Laboureur, P. The aerobic biodegradability of primary aromatic amines. *Chemosphere* 1983,12, pp. 405–414.
6. Chen, K.C.; Huang, W.T.; Wu, J.Y.; Houg, J.Y. Microbial decolorization of azo dyes by *Proteus mirabilis*. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* 1999, 23, pp. 686–690.
7. Chen, K.C.; Wu, J.Y.; Liou, D.J.; Hwang, S.J. Decolorization of textile dyes by newly isolated bacterial strains. *Journal of Biotechnology* 2003, 101, pp.57–68.
8. Chinwetkitvanich, S.; Tuntoolvest, M.; Panswad, T. Anaerobic decolorization of reactive dyebath effluents by a two stage UASB system with Tapioca as co-substrate. *Water Research* 2000, 34, pp.2223–2232.
9. Dafale, N.; Rao, N. N.; Meshram, S.U.; Wate, S.R. Decolorization of azo dyes and simulated dye bath wastewater using acclimatized microbial consortium – Biostimulation and halo tolerance. *Bioresource Technology*, doi:10.1016/j.biortech.2007.04.044
10. Dos Santos, A.B. Reductive Decolourisation of Dyes by Thermophilic Anaerobic Granular Sludge, *PhD-Thesis*, Wageningen University, Wageningen, The Netherlands 2005.176 p.
11. Dosoretz, C.G.; Boddeker, K.W. Removal of trace organics from water using a pumped-bed membrane bioreactor with powdered activated carbon. *Journal of Membrane Science* 2004, 239, pp. 81-90. Elsevier
12. Ekici, P.; Leupold, G.; Parlar, H. Degradability of selected azo dye metabolites in activated sludge systems. *Chemosphere* 2001, 44, pp. 721–728.
13. Field, J.A.; Stams, A.J.M.; Kato, M.; Schraa, G. Enhanced biodegradation of aromatic pollutant in coculture of anaerobic and aerobic bacterial consortia. *Antonie Van Leeuwenhoek* 1995, 67, pp. 47–77.
14. Georgiou, D; Metallinou, C.; Aivasidis, A.; Voudrias, E.; Gimouhopoulos, K. Decolorization of azo-reactive dyes and cotton textile wastewater using anaerobic digestion and acetate-consuming bacteria. *Biochemical Engineering Journal* 2004, 19, pp. 75-79.
15. Hai, F.I.; Yamamoto, K.; Fukushi, K. Different fouling modes of submerged hollow fiber and flat sheet membranes influenced by high strength wastewater with concurrent biofouling, *Desalination* 2005, 180, pp 89-97, Elsevier ltd.
16. Hai, F.I.; Yamamoto, K.; Fukushi, K.; Nakajima, F. Fouling resistant compact hollow-fiber module with spacer for submerged membrane bioreactor treating high strength industrial wastewater *Journal of Membrane Science* doi:10.1016/j.memsci. 2007.06.026
17. Haug, W.; Schmidt, A.; Nortemann, B.; Hempel, D.C.; Stolz, A., Knackmuss, H.J. Mineralization of the sulfonated azo dye Mordant Yellow 3 by a 6-aminonaphthalene-2-sulfonate-degrading bacterial consortium. *Applied and Environmental Microbiology*, 1991, 57, pp. 3144–3149.
18. Isik, M.; Sponza, D.T. Decolorization of azo dyes under batch anaerobic and sequential anaerobic/aerobic conditions. *Journal of Environment Science and Health. Part A* 2004, 39, 1107–1127.

19. Isik, M.; Sponza, D.T. Effects of alkalinity and co-substrate on the performance of an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor through decolorization of Congo Red azo dye. *Bioresource Technology* 2005, 96, p. 633–643
20. Kalme, S.D.; Parshetti, G.K.; Jadhav, S.U.; Govindwar, S.P. Biodegradation of benzidine based dye Direct Blue-6 by *Pseudomonas desmolyticum* NCIM 2112. *Bioresource Technology* 2007, 98, pp. 1405–1410
21. Khehra, M.S.; Saini, H.S.; Sharma, D.K.; Chadha, B.S.; Chimni, S.S. Decolorization of various azo dyes by bacterial consortia. *Dyes and Pigments* 2005, 67, pp. 55–61.
22. Kim, T.; Lee, Y.; Yang, J.; Lee, B.; Park, C.; Kim, S. Decolorization of dye solutions by a membrane bioreactor (MBR) using white-rot fungi. *Desalination* 2004, 168, pp. 287–293
23. Kudlich, M.; Bishop, P.; Knackmuss, H.-J.; Stolz, A. Synchronous anaerobic and aerobic degradation of the sulfonated azo dye Mordant Yellow 3 by immobilized cells from a naphthalenesulfonate-degrading mixed culture. *Applied Microbiology and Biotechnology* 1996, 46, pp. 597–603.
24. Kudlich, M.; Hetheridge, M.J.; Knackmuss, H.J.; Stolz, A. Autoxidation reactions of different aromatic aminohydroxynaphthalenes that are formed during the anaerobic reduction of sulfonated azo dyes. *Environ. Sci. Technol.* 1999, 33 (6), 896–901.
25. Kumar, K.; Devi, S. S.; Krishnamurthi, K.; Gampawar, S.; Mishra, N.; Pandya, G.H.; Chakrabarti, T. Decolorisation, biodegradation and detoxification of benzidine based azo dye. *Bioresource Technology* 2006, 97, pp. 407–413
26. Lodato, A.; Alfieri, F.; Olivieri, G.; Di Donato, A. Marzocchella, A., Salatino, P. Azo-dye conversion by means of *Pseudomonas* sp. OX1. *Enzyme and Microbial Technology*, doi:10.1016/j.enzmictec.2007.05.017
27. Mizuno, O.; Takagi, H.; Noike, T. Biological sulfate removal in an acidogenic bioreactor with an ultrafiltration membrane system. Abstrak. *Water Science and Technology* 1998, Vol. 38 No. 4-5 pp. 513-520
28. Ollgaard, H.; Frost, L.; Galster, J.; Hensen, O.C. Survey of Azocolorants on Denmark: Milgoproject 509. *Danish Environmental Protection Agency* 1999).
29. Ong, S.; Toorisaka, E.; Hirata, M.; Hano, T. Treatment of azo dye Orange II in a sequential anaerobic and aerobic-sequencing batch reactor system. *Environ Chem Lett* 2005, 2, pp. 203–207. DOI 10.1007/s10311-004-0098-z
30. Ong, S.; Toorisaka, E.; Hirata, M.; Hano, T. Granular activated carbon-biofilm configured sequencing batch reactor treatment of C.I. Acid Orange 7. *Dyes and Pigments*, doi:10.1016/j.dyepig.2006.08.024
31. Oyanedel, V.; Garrido, J.M.; Lema, J.M.; Mendez, R. A membrane assisted hybrid bioreactor for the post treatment of an anaerobic effluent from a fish canning factory. Abstrak. *Water Science & Technology* 2003, Vol. 48 No. 6 pp. 301-309
32. Pandey, A.; Singh, P.; Iyengar, L. Review Bacterial decolorization and degradation of azo dyes. *International Biodeterioration & Biodegradation* 2007, 59, p. 73–84
33. Pinheiro, H.M.; Tauraud, E.; Thomas, O. Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. *Dyes and Pigments* 2004, 61, 121–139.
34. Pirbazari, M.; Ravindran, V.; Badriyha, B.N.; Kim, S-H. Hybrid membrane filtration process for leachate treatment. *Wat. Res.* 1996, Vol. 30, No. 11, pp. 2691-2706. Pergamon
35. Rai, H.S.; Bhattacharyya, M.S.; Singh, J.; Bansal, T. K. Removal of Dyes from the Effluent of Textile and Dyestuff Manufacturing Industry: A Review of Emerging Techniques With Reference to Biological Treatment; *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 2005, 35, pp. 219–238..

36. Sandhya, S.; Padmavathy, S.; Swaminathan, K.; Subrahmanyam, Y.V.; Kaul, S.N. Microaerophilic–aerobic sequential batch reactor for treatment of azo dyes containing simulated wastewater. *Process Biochemistry* 2005, 40, pp. 885–890
37. Seo, G.T.; Lee, T.S.; Moon, B.H.; Choi, K.S.; Lee, H.D. Membrane separation activated sludge for residual organic removal in oil wastewater. *Water Science and Technology* 1997, Vol. 36 No. 12 pp. 275-282. IWA Publishing
38. Soewondo, P. Penghilangan zat warna reactive secara biologis dalam percobaan batch. *Seminar Teknik Kimia Soehadi Reksowardoyo*. Menuju perwujudan industri proses dengan produksi bersih, Institut Teknologi Bandung, 19-20 Oktober 1999, ISBN 0854-7769. Jurusan Teknik Kimia dan Himpunan Mahasiswa Teknik Kimia Institut Teknologi Bandung.
39. Stephenson, T.; Judd, S.; Jefferson, B.; Brindle, K. *Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment*. 2000. IWA Publishing Company. UK
40. Stolz, A., Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes. *Applied Microbiology and Biotechnology* 2001, 56, pp. 69–80.
41. Talarposhti, A.M.; Donnelly, T.; Anderson, G.K. Colour removal from a simulated dye wastewater using a two phase anaerobic packed bed reactor. *Water Research* 2001, 35, pp. 425–432.
42. Van der Zee, F.P. and Villaverde, S. Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes—a short review of bioreactor studies. *Water Research* 2005, 39, pp. 1425–1440.
43. Van Dijk, L.; Roncken, G.C.G. Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment: The State of The Art and New Development. *Wat. Sci. Tech.* 1997, Vol. 35, No. 10, pp. 35-41
44. Willetts, J.R.M.; Ashbolt, N.J.; Moosbrugger, R.E.; Aslam, M.R. The use of thermophilic anaerobic system for pretreatment of textile dye wastewater. *Water Science and Technology* 2000, 42 (5-6), pp. 309–316.
45. Wisjnuprpto; Kardena, E. dan Artha, W. Penyisihan zat warna azo CIRO-16 dalam modifikasi proses kontak-stabilisasi menggunakan limbah cair industri tempe. *Jurnal Biosains* Juni 1999, Vol. 4 No. 1 pp. 26-30, ISSN 02159333, 7 PAU Biosains.
46. Wisjnuprpto; Kardena, E.; Ali, A.; Suhardi, S. Removal of Textile Azo Dyes using Bacteria and Activated Carbon, *Workshop on Environmental Technology Diffusion in the Asia-Pacific Region*, in Yokkaichi City-Japan, March 7 – 8, 2002.
47. Yoo, E.S.; Libra, J.; Adrian, L. Mechanism of decolorization of azo dyes in an anaerobic mixed culture. *Journal of Environment Engineering (ASCE)* 2001, 127, pp.844–849.