

BAB I

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Sungai ialah salah satu bagian lingkungan yang memiliki fungsi penting bagi keberlanjutan hidup manusia dan makhluk hidup lainnya. Dengan berjalannya waktu meningkatnya pembangunan diberbagai bidang turut memberikan dampak bagi lingkungan termasuk adanya pencemaran terhadap sungai yang bersumber dari meningkatnya kegiatan domestik maupun non domestik seperti kegiatan industri, pertanian, peternakan dan lainnya. Kegiatan industri memegang peran dalam penurunan kualitas air di sungai dengan tingkat pencemaran rendah hingga tinggi yang menyebabkan penggunaan air sungai menjadi terbatas (Rahmawati, 2011).

Besarnya sebuah industri mempengaruhi besarnya pencemaran lingkungan dikarenakan semakin besar sebuah industri maka limbah dan polusi yang dihasilkan semakin besar, produksi pulp dan kertas menjadi salah satu jenis industri terbesar di dunia yang secara bersamaan menjadi industri paling terkait dengan air dan salah satu jenis industri yang banyak menggunakan energi (Toczyłowska-Mamińska, 2017). Meski telah memasuki era digital, permintaan kertas di dunia masih terus mengalami peningkatan yang dibuktikan dengan produksi pulp dan kertas pada tahun 2017 mencapai 813 juta ton di seluruh dunia yang mana pada tahun sebelumnya hanya mencapai 803 juta ton saja (FAOSTAT, 2019).

Berbagai penelitian telah dilakukan dengan berbagai jenis metode untuk mengurangi bahkan menghilangkan berbagai senyawa yang tidak dikehendaki berada pada air akibat pencemaran oleh limbah kertas seperti dengan cara koagulasi, adsorpsi, oksidasi, pengolahan biologis dan dengan cara elektrokimia.

Metode koagulasi merupakan metode klasik dalam pembersihan air limbah industri yang telah banyak diaplikasikan (Ahmad *et al.*, 2008). Proses koagulasi sangat efektif untuk mengolah limbah yang mengandung banyak padatan,

berwarna dan kandungan polutan organik pada tahap awal pengolahan untuk dilanjutkan dengan proses selanjutnya. Pada proses koagulasi partikel padat dan beberapa senyawa organik diaglomerasi oleh koagulan dan kemudian diflokulasi dan akhirnya diendapkan (Yazdanbakhsh *et al.*, 2015). Dikarenakan air limbah dari industri pulp dan kertas memiliki kandungan suspended solid (SS) serta intensitas warna yang tinggi, proses koagulasi dianggap kurang tepat jika dijadikan sebagai metode pengolahan tunggal pembersihan air limbah karena tidak dapat membersihkan polutan secara menyeluruh maka proses koagulasi perlu dikombinasikan dengan proses pengolahan lainnya (Jaafarzadeh *et al.*, 2017b).

Metode pengolahan limbah dengan proses biologi seperti dilaporkan oleh Chen *et al.*, (2018) mampu mereduksi COD pada air limbah industri kertas dari 5627 mg/L menjadi 361 mg/L dengan metode lumpur aktif. Selain pengolahan dengan metode lumpur aktif, terdapat pengolahan biologi lainnya yang sedang banyak diteliti yakni pengolahan aerobik granular yang mana pengolahan ini dianggap sebagai metode pengolahan yang mampu menggantikan pengolahan biologis konvensional karena memiliki kemampuan pengendapan yang baik, retensi biomassa yang tinggi, tahan terhadap toksisitas, tahan terhadap *shock loading* serta mampu bertahan dalam kondisi nutrisi yang rendah sehingga dianggap cocok untuk mengolah air limbah industri kertas (Vashi *et al.*, 2018).

Teknologi pengolahan membran juga pernah digunakan untuk mengolah limbah industri kertas. Hasil pengolahan limbah industri kertas dengan menambahkan H₂O₂ (0,8 ml/L) dan katalis CuO₂ (2 gr/L) pada membran keramik mampu meningkatkan efisiensi pembersihan COD pada limbah hingga 77% selama 60 menit (Zhou *et al.*, 2018).

Pengolahan limbah industri kertas lainnya pernah dilakukan oleh Brink *et al.*, (2018) dengan mengkombinasikan proses biologis *moving bed biofilm reactor* (MBBR) dengan proses kimia yakni *advance oxidation processes* (AOPs), proses biologi mampu menyisihkan 55% COD dengan waktu 24 jam yang selanjutnya dilakukan pengolahan kimia yang mampu menyisihkan COD 53 % pada pH 3.33, Fe (III) 1.000 mg/L dan dosis H₂O₂ 14.55 mM dengan waktu proses 60 menit.

Pengolahan dengan metode AOPs dianggap sangat efektif dalam menyisihkan molekul organik dan polutan mikro pada limbah karena pada proses ini dihasilkan radikal hidroksil yang sangat reaktif sehingga sangat cocok untuk dikombinasikan dengan metode pengolahan lainnya (Brink *et al.*, 2018).

Metode pembersihan limbah lain yang berkombinasi dengan AOPs adalah elektrokimia yang selanjutnya dikenal dengan EAOPs. Terdapat berbagai jenis metode dari EAOPs diantaranya adalah *anodic oxidation* (AO), *anodic oxidation* dengan regenerasi elektro H₂O₂ (AO-H₂O₂), elektro-Fenton (EF), fotoelektro-Fenton (PEF) dan solar fotoelektro-Fenton (SPEF) metode tersebut dapat digunakan sendiri maupun dikombinasikan dengan metode pengolahan lainnya seperti proses biologi, elektrokoagulasi, koagulasi dan filter membran (Moreira *et al.*, 2017).

Dari berbagai jenis EAOPs yang sedang banyak diperbincangkan adalah EAOPs yang menggunakan reagen Fenton. Teknologi EAOPs digunakan untuk menghilangkan polutan organik persisten. Terdapat dua jenis pengolahan yang sangat terkenal yakni elektro-Fenton dan fotoelektro-Fenton (Ganiyu *et al.*, 2018).

Teknologi elektro-Fenton telah banyak digunakan untuk membersihkan air limbah industri kertas, efisiensi pembersihan total organik hingga 91% pada volume limbah 50 mL, katoda yang digunakan adalah karbon yang dimodifikasi dan anoda Ti/IrO₂-Ta₂O₅, ditambahkan NaCl 1 gr/L, pH 3, kecepatan pengadukan 600 rpm, penambahan [Fe³⁺] 0,5 mM, serta pada tekanan 1 bar (Klidi *et al.*, 2019).

Pengolahan lain yang pernah dilakukan adalah pembersihan warna oleh Panizza & Oturan (2011), Alizarin Red 200 mg/L mampu disisihkan secara sempurna serta total organik mencapai 95% setelah 210 menit pengolahan dengan menambahkan katalis Fe²⁺ sebanyak 0,2 mM, arus 300 mA, pH 3, menggunakan elektroda grafit yang ditempatkan 1,6 cm antar satu sama lain. Senyawa fenol sebanyak 250 mg/L juga dapat dihilangkan secara optimal oleh elektro-Fenton yang menggunakan elektroda besi pada pH 3, 500 mg/L H₂O₂ dengan efisiensi degradasi fenol mencapai 93,3% dan COD hingga 87,5% (Gümüş dan Akbal, 2016).

Surfaktan anionik mampu terdegradasi menggunakan katoda karbon dan anoda batang silinder pada jarak antar elektroda adalah 1,6 cm yang mana H₂O₂ dihasilkan dari reduksi O₂ melalui injeksi udara dari luar dengan laju 1L/menit selama 10 menit sebelum elektrolisis dimulai, dan dilakukan pengadukan dengan kecepatan 700 rpm, hasil percobaan ini menghasilkan surfaktan LAS tersisihkan akibat adanya OH radikal, pada kondisi tegangan 200 mA, katalis Fe²⁺ 0,3 mM dan pH 3 selama 180 menit 50 mg/L, LAS mampu tersisihkan dengan sempurna (Panizza *et al.*, 2013).

Proses elektro-Fenton menggunakan katalis *iron-manganese binary oxide loaded zeolite* (IMZ) pada 1000 mL glass beaker dengan 400 mL lindi dilakukan oleh Sruthi *et al.*, (2018), limbah diaduk pada suhu ruang menggunakan grafit sebagai elektroda pada pH 3, 700 mg/L katalis IMZ, 0,033M H₂O₂ mampu menyisihkan COD 88,6%.

Teknologi elektro-Fenton juga digunakan oleh Yatmaz & Uzman, (2009) untuk menyisihkan senyawa insektisida dan akarisida organofosfat, monocrotophos (MCP), dari percobaan tersebut 65% MCP tersisihkan secara signifikan kurang dari 5 menit waktu pengolahan dengan konsentrasi awal adalah 300 mg/L. Waktu degradasi yang singkat dapat dikaitkan dengan adanya OH radikal yang membantu proses oksidasi menjadi lebih cepat sehingga senyawa kontaminan dapat disisihkan secara singkat.

Guna mengatasi permasalahan lingkungan akibat air limbah industri kertas maka perlu dilakukan pengelolaan air limbah salah satunya dengan mengolah air limbah agar memenuhi kualitas yang dipersyaratkan. Teknologi elektro-Fenton dianggap mampu untuk membersihkan air limbah industri kertas hingga memenuhi kualitas yang dipersyaratkan sehingga tidak merusak lingkungan disekitar industri kertas.

1.2. Perumusan Masalah

Kegiatan industri memegang peran dalam penurunan kualitas air di sungai dengan tingkat pencemaran rendah hingga tinggi yang menyebabkan penggunaan

air sungai menjadi terbatas (Rahmawati, 2011). Produksi pulp dan kertas menjadi salah satu jenis industri terbesar di dunia yang secara bersamaan menjadi industri paling terkait dengan air dan salah satu jenis industri yang banyak menggunakan energi (Toczyłowska-Mamińska, 2017). Meski telah memasuki era digital, permintaan kertas di dunia masih terus mengalami peningkatan yang dibuktikan dengan produksi pulp dan kertas pada tahun 2017 mencapai 813 juta ton di seluruh dunia yang mana pada tahun sebelumnya hanya mencapai 803 juta ton saja (FAOSTAT, 2019).

Pengolahan limbah dengan metode AOPs dianggap sangat efektif dalam menyisihkan molekul organik dan polutan mikro pada limbah karena pada proses ini dihasilkan radikal hidroksil yang sangat reaktif sehingga sangat cocok untuk dikombinasikan dengan metode pengolahan lainnya (Brink *et al.*, 2018). Metode pembersihan limbah lain yang berkombinasi dengan AOPs adalah elektrokimia yang selanjutnya dikenal dengan EAOPs yang mana terdapat teknologi yang sedang banyak diperbincangkan adalah EAOPs yang menggunakan reagen Fenton atau sering disebut elektro-Fenton, teknologi ini digunakan untuk menghilangkan polutan organik persisten (Ganiyu *et al.*, 2018). Teknologi elektro-Fenton telah digunakan untuk membersihkan berbagai jenis air limbah industri dengan efisiensi pembersihan total organik hingga 91% (Klidi *et al.*, 2019), warna tersisihkan 100% (Panizza dan Oturan, 2011), senyawa fenol mampu disisihkan hingga 93,3% dan COD mampu disisihkan hingga 87,5% (Gümüş dan Akbal, 2016), Surfaktan anionik mampu terdegradasi sempurna dengan metode elektro-Fenton (Panizza *et al.*, 2013), senyawa insektisida dan akarisida organofosfat, monocrotophos (MCP) tersisihkan hingga 65% kurang dari 5 menit (Yatmaz dan Uzman, 2009). Maka dari itu penyusun mengangkat masalah pada penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Bagaimana pengaruh pH larutan pada proses elektro-Fenton (*electrochemical peroxidation* dan fered-Fenton).
2. Bagaimana pengaruh arus terhadap hasil pengolahan dengan proses elektro-Fenton (*electrochemical peroxidation* dan fered-Fenton).

3. Bagaimana pengaruh penambahan H_2O_2 pada proses elektro-Fenton (*electrochemical peroxidation* dan fered-Fenton).
4. Seberapa banyak senyawa Fe^{2+} yang harus ditambahkan pada proses fered-Fenton.
5. Apakah waktu berpengaruh signifikan terhadap hasil membersihkan air limbah industri kertas dengan elektro-Fenton.
6. Bagaimana kinetika penyisihan warna dan COD pada proses elektro-Fenton (*electrochemical peroxidation* dan fered-Fenton).
7. Seberapa banyak energi yang diperlukan pada proses elektro-Fenton (*electrochemical peroxidation* dan fered-Fenton).

1.3. Tujuan Penelitian

Adapun tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Menganalisis kecenderungan pengaruh nilai pH, arus, konsentrasi reagen Fenton (H_2O_2 dan Fe^{2+}), dan waktu pada proses *electrochemical peroxidation* dan fered-Fenton terhadap penurunan warna dan COD.
2. Menghitung kinetik reaksi penyisihan warna dan COD pada *electrochemical peroxidation* dan fered-Fenton.
3. Menghitung kebutuhan energi proses *electrochemical peroxidation* dan fered-Fenton.

1.4. Manfaat Penelitian

1. Memberikan informasi mengenai kondisi optimal elektro-Fenton untuk membersihkan air limbah industri kertas.
2. Memberikan alternatif pengolahan air limbah industri kertas.
3. Dengan melakukan pengolahan air limbah industri kertas akan mereduksi volume cemaran pada air yang dapat menyebabkan menurunnya kualitas air.

1.5. Penelitian Terkait dan Keaslian Penelitian

Tabel 1.1. Penelitian Terkait

Penulis	Judul	Metode	Hasil Penelitian
Panizza dan Oturan, (2011)	Degradation of Alizarin Red by electro-Fenton process using a graphite-felt cathode	Penyisihan warna Alizarin Red (AR), menggunakan atoda grafit-felt untuk menghasilkan OH radikal dari proses, menambahkan katalis Fe, memvariasikan arus, konsentrasi katalis, konsentrasi awal warna pada limbah sintetik, melakukan injeksi O ₂ selama 10 menit sebelum proses, pH larutan 3, waktu pengolahan 210 menit	Kondisi optimal operasional penelitian Arus 300 mA(maksimal), konsentrasi Fe ²⁺ 0,2 mM, konsentrasi AR 200 mg/L. Dari kondisi optimal tersebut warna mampu disisihkan secara sempurna namun bukan berarti semua senyawa organik dihilangkan, dilakukan penujian kandungan TOC dan didapat hasil 95% TOC hilang dalam waktu pengolahan 210 menit yang berarti hampir semua bahan organik teroksidasi (senyawa aromatik dan asam karboksil sebagai senyawa organik teroksidasi) yang berhasil dimineralisasi menjadi CO ₂ dan air.

Penulis	Judul	Metode	Hasil Penelitian
Panizza <i>et al.</i> , (2013)	Electro-Fenton degradation of anionic surfactants	Proses elektro-Fenton untuk menyisihkan surfaktan menggunakan katoda karbon dan anoda batang silinder dengan jarak antar elektroda adalah 1,6 cm. H ₂ O ₂ dihasilkan dari reduksi O ₂ yang dihasilkan dari injeksi dari luar dengan laju 1L/menit selama 10 menit sebelum elektrolisis dimulai, dan dilakukan pengadukan dengan kecepatan 700 rpm. Fe ditambah dari katalis	Hasil dari percobaan ini adalah surfaktan LAS mampu tersisihkan dengan adanya OH radikal, dengan kondisi tegangan 200 mA, katalis Fe ²⁺ 0,3 mM dan pH 3 selama 180 menit 50 mg/L LAS mampu tersisihkan dengan sempurna.
Atmaca, (2009)	Treatment of landfill leachate by using electro-Fenton method	Pengolahan lindi dengan menggunakan cast-iron sebagai anoda dan katoda dengan dimensi 4x5 cm sebanyak 1 pasang. Sampel sebelumnya disaring dulu, lalu 500 mL dimasukkan ke EF reaktor, dilakukan penurunan pH dan pengadukan 200rpm,	Hasil pengolahan dengan EF didapat kondisi optimal dengan pH awal 3, konsentrasi H ₂ O ₂ awal = 2.000mg/L, arus DC konstan = 2A dan waktu perawatan = 20 menit. Pada kondisi ini, sekitar, 72% COD, 90% warna, 87% PO ₄ -P dan 26% NH ₄ -N penyisihan dapat dicapai.

Penulis	Judul	Metode	Hasil Penelitian
		pengambilan sampel per 5 menit selama 45 menit	Perubahan jarak antara elektroda tidak terlalu berdampak signifikan, namun jarak semakin jauh menyebabkan penggunaan energi semakin besari. Karakteristik sedimennya bagus, namun sulit untuk mengurangi jumlah flok sehingga jadi masalah karena harus dilakukan pengelolaan lanjutan.
Khatri <i>et al.</i> , (2018)	Performance of electro-Fenton process for phenol removal using Iron electrodes and activated carbon	Penyisihan senyawa phenol pada limbah sintetik Konsentrasi phenol 250 mg/L, elektroda besi, waktu 30 menit, konsentrasi H ₂ O ₂ 14,9, 29,8, 37,2, 44,6, dan 55,8 mM, elektrolit KCl, Na ₂ SO ₄ , NaCl. Jarak antar elektroda 2 – 6, pengadukan 100 – 800 rpm, konduktivitas 125 – 2000 μ S/cm, CD 0,1 – 2 mA/cm ² , penambahan karbon aktif	Kondisi optimal stokiometri pH 5,2; H ₂ O ₂ 37,2 mM, konduktivitas 125 μ S/cm, 100 rpm, elektrolit NaCl, CD 0,8 mA/cm ² , jarak antar elektroda 4 cm. Phenol mampu didisihkan secara optimal pada waktu 5 menit dengan total penyisihan TOC 52,2% namun setelah ditambahkan karbon aktif penyisihan TOC menjadi 75%

Penulis	Judul	Metode	Hasil Penelitian
Gümüş dan Akbal, (2016)	Comparison of Fenton and electro-Fenton processes for oxidation of phenol	Membandingkan proses Fenton dan elektro Fenton untuk menyisihkan fenol. pH (pH 3.0–7.0), current density (1–5 mA/cm ²), konsentrasi phenol (50–500 mg/L) dan konsentrasi hydrogen peroxide (0–1000 mg/L). 500 mL limbah sintetik phenol 0.05 M Na ₂ SO ₄ elektrolit	Proses dengan elektro-Fenton menghasilkan pengolahan fenol yang lebih baik dengan efisiensi 93,3% namun sangat bergantung pada kondisi pH, arus, kandungan H ₂ O ₂ dan fenol.
Iglesias <i>et al.</i> , (2015)	Heterogeneous electro-Fenton treatment: Preparation, characterization and performance in groundwater pesticide removal	Elektro-Fenton dengan sistem batch dan menggunakan katoda graphite dan Boron-Doped Diamond (BDD) sebagai anoda	Dari hasil penelitian menggunakan katalis Al-Fe-Y dapat digunakan untuk menyisihkan pestisida pada air dengan waktu yang singkat, sehingga elektro-Fenton dianggap cocok untuk proses pengolahan air tanah.
Yatmaz dan	Degradation of pesticide monochrotophos from	Berbagai jenis proses elektrokimia digunakan seperti <i>direct</i> elektro oksidasi,	Penyisihan senyawa pestisida monochrotophos mampu disisihkan secara efisien oleh proses elektro-Fenton dengan

Penulis	Judul	Metode	Hasil Penelitian
Uzman, (2009)	aqueous solutions by electrochemical methods	<i>indirect</i> elektro oksidasi, elektrokoagulasi dan elektro-Fenton	waktu kontak 5 menit hampir semua senyawa teroksidasi dan terdetoksifikasi sempurna.
Zhou <i>et al.</i> , (2013)	Electrogeneration of hydrogen peroxide for electro-Fenton system by oxygen reduction using chemically modified graphite felt cathode	Modifikasi katoda grafit dengan hydrazine hydrate sebagai reagen utama, platinum sebagai elektroda counter, dan SCE sebagai elektroda referensi. Menggunakan Na ₂ SO ₄ sebagai elektrolit 0,05 M, konsentrasi hydrazine hydrate 5,10,15,20%, tegangan -0,35;-0,85 V, pH = 3; 4,6; 6,4; 8,1, debit O ₂ = 0 – 0,6 L/menit	Dengan menggunakan reaktor yang terdiri dari 3 elektroda, didapat hasil penyisihan p-nitrophenol dengan kondisi optimal konsentrasi hydrazine hydrate 10%, potensial -0,75 V, pH = 3, debit O ₂ = 0,4 L/menit, Na ₂ SO ₄ 0,05 M hanya dengan waktu 20 menit, sedangkan untuk TOC dibutuhkan waktu 120 menit.
Cruz-González <i>et al.</i> , (2012)	Optimization of electro-Fenton/BDD process for decolorization of a model azo dye wastewater by means of response surface methodology	Optimalisasi penyisihan pewarna tekstil Acid Yellow 36. Elektroda BDD. CD 8 – 23 mA/cm ² . Konsentrasi warna 60-80 mg/L. Konsentrasi Fe ²⁺ 0,1-0,3. Waktu 10-50 menit	Penyisihan dengan kondisi optimal mampu menyisihkan 95,9% warna dengan konsentrasi awal limbah 80 mg/L, CD 15 mA/cm ² , Fe ²⁺ = 0,3 dengan waktu 50 menit.

Penulis	Judul	Metode	Hasil Penelitian
Loaiza-Ambuludi <i>et al.</i> , (2013)	Electro-Fenton degradation of anti-inflammatory drug ibuprofen in hydroorganic medium	<p>Penyisihan kandungan hidroorganik dari ibuprofen dengan EF</p> <p>Menggunakan anoda Pt dan BDD dengan katoda grafit</p> <p>Faktor lain yang divariasikan adalah kerapatan arus 50-500, penambahan elektrolit NaCl dan Na₂SO₄, penambahan katalis Fe 0,05-0,2, pH sudah ditentukan pada nilai 3, H₂O₂ disediakan oleh proses dengan memecah O₂ yang bersumber dari aerasi dengan laju 1L/menit 10 menit sebelum proses</p>	<p>Penelitian ini menghasilkan kondisi optimal proses dengan menambahkan katalis 0,2 mM, anoda yang digunakan adalah Pt</p> <p>Karena penggunaan Pt dianggap lebih baik karena laju oksidasi yang dihasilkan lebih baik dibandingkan BDD karena generasi oksidan sekunder (ion persulfat) yang mengoksidasi besi menjadi ion besi sehingga mampu memecah konsentrasi katalis. Elektrolit NaCl dianggap mampu mendukung proses karena elektrogenesis klorin aktif dari ion – ion klorida mengurangi produksi OH radikal dari reaksi Fenton.</p>