

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

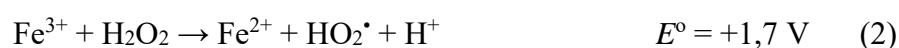
2.1. Teknologi Elektro-Fenton

Teknologi pengolahan elektro-Fenton merupakan bagian dari proses elektrokimia *advance oxidation processes* (EAOPs) yang paling terkenal. Proses EAOPs sendiri merupakan proses terbaru dari *advance oxidation processes* (AOPs) yang banyak dikembangkan dekade ini. Proses EAOPs menjadi teknologi baru yang memiliki hasil pengolahan yang bersih, efisien dan ekonomis dalam menyisihkan polutan pada air (Oturan dan Oturan, 2018)

Proses elektro-Fenton menggunakan OH radikal sebagai oksidator yang berasal dari reaksi antara H₂O₂ dan Fe²⁺ dengan reaksi kimia seperti persamaan berikut (Babuponnusami dan Muthukumar, 2014) :



Menurut Brillas *et al.*, (2009) proses ini diperlukan katalis Fe²⁺ dalam jumlah yang kecil karena mampu diregenerasi oleh proses Fenton-like yakni reaksi Fe³⁺ dan H₂O₂ yang terjadi seperti reaksi 2.



Terbentuknya HO₂[•] dari reaksi 2 memiliki daya oksidasi yang lebih rendah dari OH[•] yang cukup reaktif terhadap senyawa organik. Reaksi Fenton-like berjalan lebih lambat bila dibandingkan dengan reaksi Fenton (reaksi 1), beruntungnya regenerasi Fe²⁺ dapat berjalan lebih cepat dengan mereduksi Fe³⁺ dengan HO₂[•] seperti reaksi berikut ini:

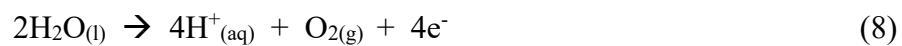


Reaksi radikal atau hydrogen peroxide-radical pada Fenton dapat terjadi pada proses berikut (Babuponnusami dan Muthukumar, 2014) :

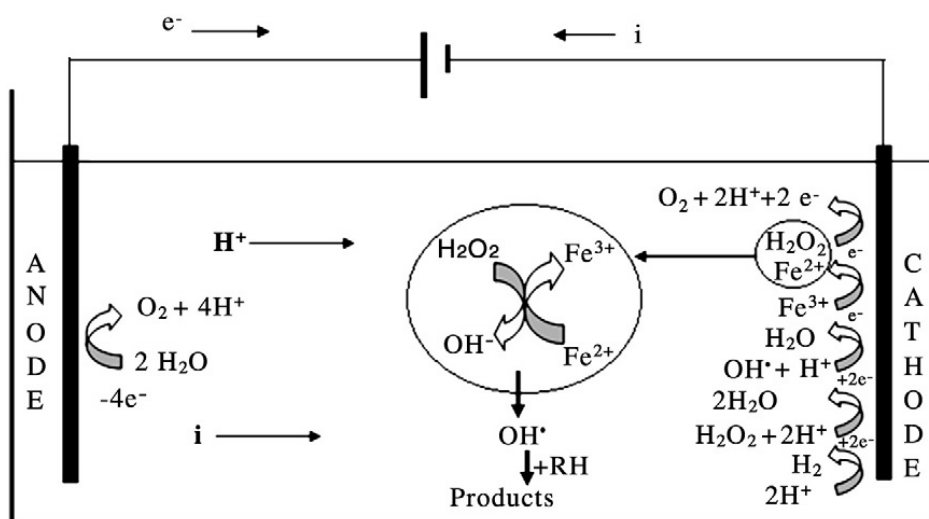


Menurut Liu *et al.*, (2010) sebuah reaktor elektrokimia sederhana memiliki sepasang katoda dan anoda yang mana pada saat diberi daya eksternal akan terjadi oksidasi pada anoda sedangkan katoda mengalami reduksi atau deposisi unsur logam, dengan skema proses yang terjadi pada anoda dan katoda M adalah sebagai berikut :

Pada anoda :



Pada katoda :



Gambar 2.1. Reaksi pada reaktor elektro-Fenton

Sumber: Nidheesh & Gandhimathi, (2012)

Menurut Lin, (2015) secara umum proses pada elektro-Fenton mempunyai tiga kategori yang berbeda yakni:

- a. Elektro-Fenton proses yang mana H_2O_2 pada proses berasal dari reduksi oksigen terlarut pada permukaan katode pada sel elektrolitik. H_2O_2 ini dapat bereaksi dengan katalis yang ditambahkan dari luar proses (Fe^{2+} atau Fe^{3+}) untuk memproduksi $\bullet\text{OH}$.
- b. Fered-Fenton atau proses Elektro Fenton-Fere. Pada elektro-Fenton jenis ini kedua komponen Fenton reagen (H_2O_2 dan Fe^{2+}) ditambahkan dari luar proses.
- c. Kategori ketiga dari jenis elektro-Fenton adalah proses *electrochemical peroxidation*. Anoda besi digunakan untuk elektroregenerasi Fe^{2+} dan H_2O_2 ditambahkan dari luar proses untuk mendegradasi polutan organik dengan $\bullet\text{OH}$ dari reaksi Fenton. Pada proses ini dihasilkan endapan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ yang bergantung pada penggunaan pH dan arus, endapan ini dapat menjadi alternatif dalam penyisihan polutan organik (Brillas *et al.*, 2009).

Reaksi oksidasi pada anoda



2.2. Faktor-Faktor yang Berpengaruh

2.2.1. Jenis Elektroda

Pemilihan bahan anoda dan katoda adalah salah satu langkah penting dalam proses elektro-Fenton. Sebagai contoh, pemilihan anoda yang tidak stabil akan menyebabkan ketidak efisienan elektroda dalam sel-sel elektrolit. Anoda overvoltage oksigen tinggi dapat menghasilkan radikal hidroksil dalam proses elektro-Fenton (Nidheesh dan Gandhimathi, 2012).

Pt telah digunakan untuk waktu yang lama sebagai bahan elektroda karena konduktivitas yang baik dan stabilitas kimianya bahkan pada potensi tinggi dan dalam media yang sangat korosif (Panizza dan Cerisola, 2009). Anoda Pt digunakan dalam jumlah lebih banyak untuk degradasi polutan dalam sistem elektro-Fenton

dibandingkan dengan jenis anoda lainnya, namun selain Pt jenis anoda boron-doped diamond (BDD) banyak digunakan untuk proses elektro-Fenton (Nidheesh dan Gandhimathi, 2012). Kelayakan batang Titanium (Ti) yang dilapisi dengan IrO₂ / RuO₂ dalam proses elektro-Fenton telah dipelajari oleh (Zhang *et al.*, 2019a). TiO₂/Ti dipelajari oleh (Baiju *et al.*, 2018). Ti/RuO₂-IrO₂-SnO₂-TiO₂ jaring Ti oleh (Zhang *et al.*, 2012).

Jenis anod lain yang sering digunakan pada proses elektro-Fenton ialah anoda dengan bahan dasar ion besi, karena pada prosesnya jenis anoda ini diharapkan menjadi sumber ion Fe dari dalam proses, seperti yang dilakukan oleh Moussavi dan Aghanejad, (2014) yang menggunakan elektroda besi untuk proses penyisihan COD pada industri kertas. Selain itu Malakootian dan Moridi, (2017) juga melakukan penyisihan pewarna Acid Red 18 dengan elektroda besi, Khatri *et al.*, (2018) melakukan reduksi fenol, serta percobaan penyisihan COD dengan menggunakan plat besi oleh Jaafarzadeh *et al.*,(2017a).

Selain jenis elektroda yang disebutkan di atas, terdapat jenis elektroda modifikasi yang memiliki kemampuan penyisihan seperti elektroda konvensional lainnya, seperti yang dilakukan oleh Zhang *et al.*, (2019b) yang menggunakan busa melamin yang dimodifikasi dengan Fe₃O₄ dilapisi multi-walled carbon nanotube (MWCNT)- polytetrafluoroethylene (PTFE) sebagai sumber regenerasi H₂O₂ pada proses elektro-Fenton.

2.2.2. pH

Proses elektro-Fenton sangat dipengaruhi oleh nilai pH larutan karena secara umum proses elektro-Fenton dilakukan pada kondisi asam, banyak penelitian yang telah menyebutkan bahwa proses elektro-Fenton optimal pada pH asam ((Baiju *et al.*, 2018), (Zhang *et al.*, 2012), (Wang *et al.*, 2010), (Malakootian dan Moridi, 2017), (El-Ghenymy *et al.*, 2013)). Pada proses Fenton terdahulu, besi akan mulai mengendap sebagai hidroksida besi pada pH yang lebih tinggi, namun besi mampu membentuk ikatan yang stabil dengan H₂O₂ pada nilai pH yang lebih rendah yang menyebabkan deaktivasi katalis (Nidheesh dan Gandhimathi, 2012).

Penyisihan pewarna Acid Red 18 dengan menggunakan elektroda besi optimal pada pH 3 (Malakootian dan Moridi, 2017). Pengolahan lain yang menggunakan elektroda besi ialah penyisihan COD dari limbah pabrik kertas yang mana optimal pada kondisi asam (Jaafarzadeh *et al.*, 2017a). Sruthi *et al.*, (2018) melaporkan bahwa penyisihan lindi optimal pada pH 3 dengan melakukan percobaan pada rentang pH 7 – 8 menggunakan elektroda grafit. Baiju *et al.*, (2018) juga mendapatkan nilai pH yang sama yakni 3 dalam mengolah limbah lindi dengan menggunakan katoda Ti. Pada proses pengolahan limbah pewarna dari industri dengan anoda Pt dan katoda karbon aktif yang dilapisi oleh polyacrylonitrile (PAN) diperoleh kondisi optimal pH adalah 3 dari proses percobaan dengan pH 2,3,4,5 (Wang *et al.*, 2010). El-Ghenymy *et al.*, (2013) juga melakukan percobaan untuk menyisihkan antimicrobial sulfamethazine, dilakukan percobaan pada kondisi pH asam menuju netral (2 – 6) dan diperoleh pH optimal 3. Penelitian lain yang memperkuat bahwa proses elektro-Fenton optimal pada kondisi asam ditunjukkan oleh Gümüş & Akbal, (2016) yang menyisihkan fenol dengan membandingkan proses Fenton dan elektro-Fenton.

2.2.3. Kerapatan arus

Kerapatan arus merupakan faktor pemicu dalam reduksi oksigen untuk menghasilkan regenerasi hidrogen peroksida pada katoda (Nidheesh dan Gandhimathi, 2012). Penggunaan arus yang tinggi menyebabkan kenaikan produksi kuantum hidrogen peroksida yang menyebabkan meningkatnya jumlah OH• sehingga proses degradasi semakin reaktif dan responsif. Selain meningkatnya jumlah OH• pada larutan, penggunaan arus yang tinggi juga menyebabkan meningkatnya regenerasi dari ion besi yang mana tingkat efisiensi proses Fenton juga mengalami peningkatan. Penggunaan arus yang tinggi akan mengakibatkan meningkatnya tegangan pada proses elektrokimia.

Untuk mengetahui penggunaan arus yang optimal dapat dilihat pada tabel di bawah ini:

Tabel 2.1. Kondisi Optimum Arus Pada Proses Elektro-Fenton Berbagai Percobaan

No	Polutan	Kondisi percobaan	Arus	Efisiensi
1	Methyl orange ¹	Elektroda grafit modifikasi karbon aktif dan polytetrafluoroethylene (PTFE), MO=50mg/L, pH=3, waktu=35 menit	50 A/m ²	<i>Complete</i>
2	Anionik surfaktan (LAS) ²	Anoda Ti/RuO ₂ , katoda grafit, LAS=50mg/L, [Fe ²⁺]=0,3 mM, pH=3, waktu=180 menit	200 mA	<i>Complete</i>
3	Ibuprofen ³	Anoda=Pt, katoda= 3D grafit, ibu=0,2 mM, [Fe ³⁺]=0,2, waktu=50 menit	50 mA	<i>Complete</i>
4	Tartrazine ⁴	Anoda=Ti/IrO ₂ -RuO ₂ , sistem kontinu, katoda=gas diffusion elektroda, pH=3	200 mA	80%
5	E. coli ⁵	Anoda=Pt, katoda=stainless steel, jarak=4 cm,	0,5 A	<i>Inactive</i>
6	COD ⁶	Elektroda tinplate, jarak 2 cm, pH 4, H ₂ O ₂ 15 mM, selama 30 menit	5 mA/cm ²	95,7%

Sumber: 1.Yu *et al.*, (2015),

2. Panizza *et al.*, (2013),
3. Loaiza-Ambuludi *et al.*, (2013),
4. Zhang *et al.*, (2019)
5. Kourdali *et al.*, (2018)
6. Moussavi dan Aghanejad, (2014)

2.2.4. Konsentrasi Fe²⁺

Kesesuaian jumlah konsentrasi ion besi pada proses elektro-Fenton menjadi salah satu syarat penting. Pada umumnya efisiensi proses elektro-Fenton meningkat dengan adanya konsentrasi Fe²⁺ karena dengan meningkatnya konsentrasi Fe²⁺ menyebabkan meningkatnya jumlah konsentrasi radikal hidroksil. Selain itu kekuatan oksidasi dari hidrogen peroksida tidak cukup untuk menghancurkan molekul besar seperti zat warna pada air limbah pencelupan tanpa adanya ion besi di dalam proses. Efisiensi mineralisasi antimicrobial

sulfamethazine mencapai 94% dengan menambahkan 0,5 mM Fe^{2+} selama 420 menit (El-Ghenymy *et al.*, 2013). Yang *et al.*, (2018) melaporkan penghilangan aspirin dan total organik meningkat saat konsentrasi Fe^{2+} melebihi 0,1 mM hingga mencapai 100% dengan waktu 30 menit.

2.2.5. Konsentrasi hidrogen peroksida

Konsentrasi awal H_2O_2 memainkan peran penting dalam proses elektro-Fenton. Penghapusan polutan mengalami peningkatan dengan meningkatnya konsentrasi H_2O_2 . Peningkatan efisiensi disebabkan oleh peningkatan konsentrasi radikal hidroksil sebagai hasil dari penambahan H_2O_2 (Akyol *et al.*, 2013).

Konsentrasi H_2O_2 yang optimum akan menghasilkan pengolahan yang efisien dari segi ekonomi, air limbah dari industri pupuk yang mengandung total organik 435 mg/L mampu disisihkan hingga 84% dengan menaikkan dosis H_2O_2 menjadi 25 mM hanya dalam waktu 10 menit (Akyol *et al.*, 2013). Gümüş & Akbal, (2016) melaporkan bahwa dengan meningkatnya jumlah H_2O_2 menunjukkan penyisihan fenol mengalami peningkatan, hal tersebut juga berlaku dengan penyisihan COD. Konsentrasi H_2O_2 yang digunakan pada proses pembersihan sangat tergantung pada jenis limbah yang akan diolah, untuk membersihkan kandungan fenol diperlukan H_2O_2 sebanyak 37,2 mM dalam kondisi stokiometri yang mana fenol dapat disisihkan secara optimal hanya dalam waktu 5 menit (Khatri *et al.*, 2018).

2.2.6. Laju aliran oksigen

Oksigen adalah salah satu faktor utama yang membatasi kinerja sistem elektro-Fenton, karena meningkatkan laju pengisian oksigen dapat meningkatkan konsentrasi oksigen terlarut dan laju transfer massa oksigen terlarut dan akhirnya meningkatkan produksi hidrogen peroksida (Pimentel *et al.*, 2008). Penelitian yang dilakukan Xia *et al.*, (2019) yang memvariasikan laju penambahan O_2 dari 0 – 0,28 L/menit melaporkan bahwa konsentrasi H_2O_2 yang paling banyak dihasilkan pada konsentrasi 0,21 L/menit karena pada saat laju O_2 melebihi 0,28 L/menit terjadi kelebihan gelembung yang menurunkan regenerasi H_2O_2 dalam proses.

Penambahan O₂ dari luar pun pernah dilakukan oleh Diaw *et al.*, (2017) dengan laju aliran O₂ sebesar 1 L/menit selama 10 menit sebelum proses elektrolisis dimulai.

2.2.7. Jarak antar elektroda

Dalam proses elektro-Fenton jarak antar elektroda merupakan salah satu faktor penting untuk meningkatnya efisiensi penyisihan polutan. Hu *et al.*, (2018) melaporkan bahwa penyisihan COD meningkat dengan semakin dekat jarak antar elektroda, hal ini juga sebanding dengan konsumsi energi, saat jarak antar elektroda semakin jauh maka konsumsi energi semakin meningkat. Jarak optimal untuk menghilangkan total organik pada limbah dengan kandungan reactive blue 19 (RB19) adalah 3 cm dengan efisiensi penyisihan 74,3% dalam kondisi optimal (Zhou *et al.*, 2019). Penyisihan fenol dengan menggunakan elektroda besi memberikan efisiensi pengolahan yang berbeda sejalan dengan berubahnya jarak antar elektroda dari 2 hingga 6 cm, saat pengolahan pada kondisi stokiometri jarak optimal pengolahan adalah 4 cm dengan efisiensi pengolahan mencapai 75% dengan melakukan penambahan karbon aktif.

2.2.8. Suhu

Meskipun suhu memiliki efek positif pada efisiensi perawatan di Fenton dan proses terkait, peningkatan penghilangan senyawa organik karena suhu relatif kecil dibandingkan dengan faktor-faktor lainnya. Suhu yang terlalu rendah dan terlalu tinggi berdampak negatif pada efisiensi proses. Suhu optimal pada penelitian yang dilakukan oleh Lei *et al.*, (2010) adalah 60°C yang mana dekolerasi mengalami peningkatan dengan meningkatnya suhu hingga mencapai efisiensi 93,46% hal ini dikarenakan penyisihan warna akan mengalami peningkatan saat suhu pengolahan mengalami peningkatan.

2.2.9. Elektrolit

Elektrolit membantu meningkatkan konduktivitas pada larutan dan meningkatkan akselerasi pada proses transfer elektron yang memberikan keuntungan pada proses elektro-Fenton untuk itu penambahan elektrolit dianggap penting terutama bagi larutan yang kandungan konduktivitas rendah (Nidheesh dan

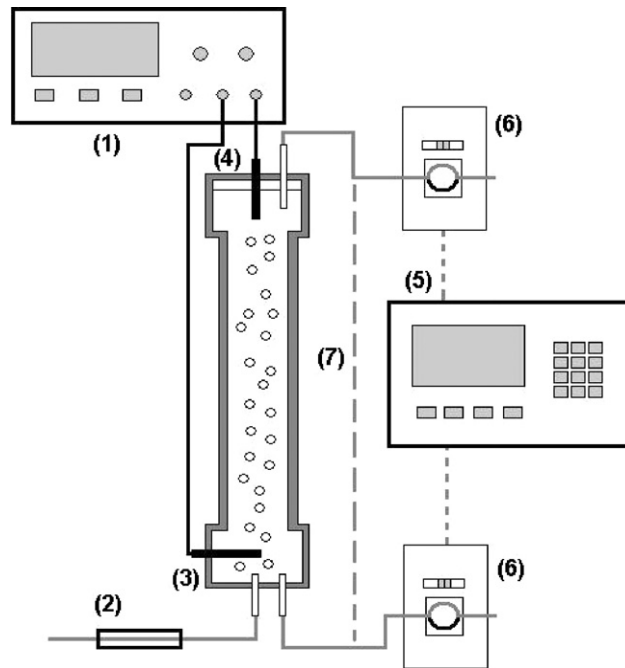
Gandhimathi, 2012). Natrium sulfat merupakan jenis elektrolit yang banyak digunakan untuk meningkatkan konduktivitas larutan, seperti yang dilakukan oleh Moreira *et al.*, (2013) yang menambahkan 0,05 M Na₂SO₄ ke dalam larutan limbah mengandung pewarna, selain itu Pajootan *et al.*, (2014), Zhou *et al.*, (2013) dan Cruz-González *et al.*, (2012) menambahkan jenis dan jumlah elektrolit yang sama pada proses pengolahan dengan elektro-Fenton. Selain Na₂SO₄ terdapat jenis elektrolit lain yang sering digunakan antara lain adalah NaCl, KCl, dan MgSO₄ yang mana ternyata elektrolit NaCl merupakan jenis elektrolit yang paling unggul dalam penghilangan zat warna dibandingkan ketiga jenis elektrolit lainnya dengan efisiensi penyisihan mencapai 80% dalam waktu 15 menit serta kondisi proses yang optimal (Malakootian dan Moridi, 2017).

2.3. Jenis Reaktor Elektro-Fenton

Reaktor elektrolitik merupakan salah satu bagian penting dari proses elektro-Fenton. Menurut Nidheesh & Gandhimathi, (2012) terdapat banyak jenis sel elektrolitik yang digunakan pada penelitian dengan beberapa jenis reaktor sebagai berikut:

2.3.1. Bubble reactor (BR)

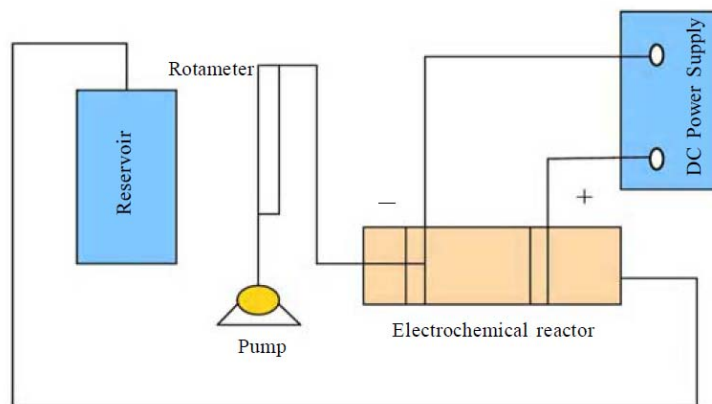
Bubble reakti elektro-Fenton (reaktor silinder kaca) memiliki volume kerja 0,675 L yang dapat dioperasikan dalam mode batch dengan refluks total atau secara kontinu. Katoda dan anoda ditempatkan pada jarak 30 mm dan 270 mm di atas bagian bawah sel. Batang baja memiliki total luas permukaan kontak 3,14 cm² atau batang grafit yang memiliki total luas permukaan kontak 1,27 cm² dengan beda potensial konstan (15 V) (Rosales *et al.*, 2009).



Gambar 2.2. Bubble reaktor
 Sumber: (Rosales *et al.*, 2009)

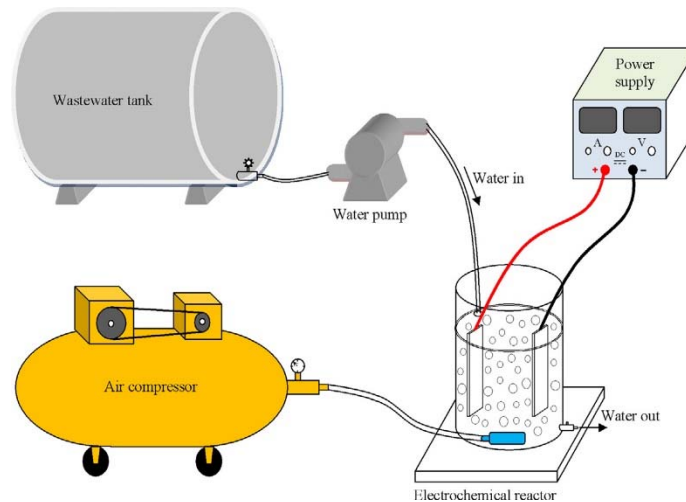
2.3.2. Filter press reactor (FPR)

Reaktor filter press memiliki kapasitas 2 L digunakan oleh Prabhakaran *et al.*, (2009) untuk menghilangkan limbah resin yang mana proses aliran fluida terdiri dari reservoir, pompa sentrifugal *self priming* yang digerakkan secara magnetis, pengukur aliran, dan sel elektrolitik. Aliran listrik bersumber dari DC power supply yang dihubungkan pada elektroda dengan rangkaian paralel.



Gambar 2.3. Reaktor filter press (continuous batch recirculation)
 Sumber: (Prabhakaran *et al.*, 2009)

2.3.3. Reaktor silinder kontinu



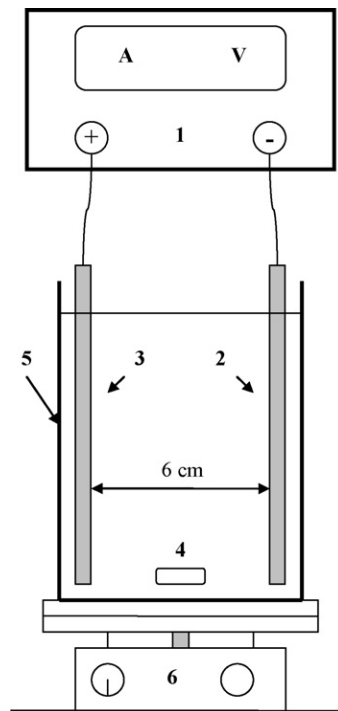
Gambar 2.4. Reaktor silinder kontinu
Sumber: (Pajootan *et al.*, 2014)

Pajootan *et al.*, (2014) melaporkan penggunaan reaktor kontinu pada proses elektro-Fenton untuk menyisihkan Acid Red 14 dengan memodifikasi elektroda yang digunakan. Reaktor yang digunakan terbuat dari plexiglas dengan volume efektif 1 L, dua elektroda grafit disimpan di tengah reaktor dengan jarak 10 mm dari satu sama lain. Dilakukan aerasi dengan menempatkan kepala aerator pada tengah reaktor agar distribusi udara dapat tersebar dengan baik.

2.3.4. Undivided double-electrode electrochemical cell (UDEEC)

Reaktor *undivided double-electrode electrochemical cell* (UDEEC) merupakan jenis reaktor yang paling banyak digunakan untuk proses percobaan di laboratorium karena proses operasional reaktor yang dianggap mudah. Kurt *et al.*, (2007) melakukan percobaan dengan menggunakan gelas beaker berukuran 500 mL yang dilengkapi dengan katoda dan anoda besi yang dipasang secara paralel dengan jarak 6 cm. Elektroda memiliki total luas efektif 45 cm² dimasukkan ke dalam gelas kimia yang berisi air limbah penyamakan kulit dengan volume kerja 0,4 L. DC power supply dihubungkan ke elektroda, ditambahkan 1N H₂SO₄ untuk mengatur pH antara 3 dan 5. Malakootian & Moridi, (2017) juga melaporkan penggunaan

reaktor jenis yang sama untuk menyisihkan Acid Red 18, menggunakan elektroda besi dengan jarak antar elektroda 1 cm.



Gambar 2.5. Reaktor *undivided double-electrode electrochemical cell* (DDEC)

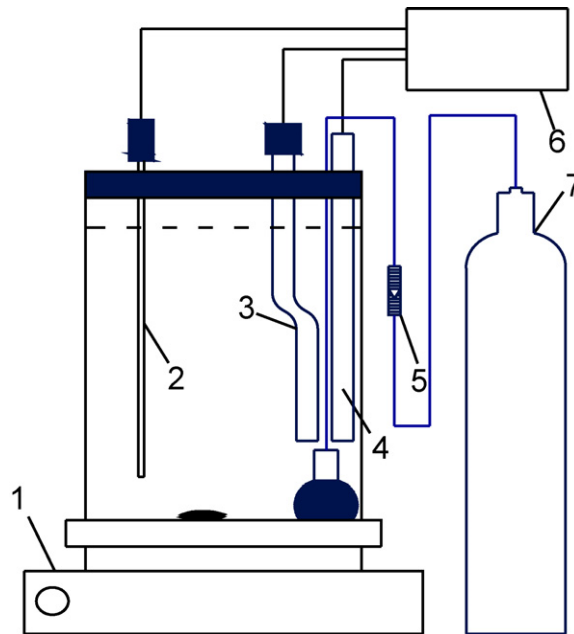
Sumber: (Kurt *et al.*, 2007)

Keterangan: (1) DC power supply, (2) katoda besi, (3) anoda besi, (4) magnetik bar, (5) elektrolitik cell, (6) magnetik stirrer.

2.3.5. Undivided three-electrode electrochemical cell (UTECE)

Reaktor *undivided three-electrode electrochemical cell* (UTECE) digunakan oleh Zhou *et al.*, (2007) untuk menghilangkan metil merah pada air limbah. Reaktor jenis ini memiliki tiga elektroda yang terdiri dari elektroda kerja, elektroda pembanding (*counter electrode*) dan elektroda rujukan (*reference electrode*). Pada penelitian Zhou *et al.*, (2007) digunakan *saturated calomel electrode* (SCE) sebagai elektroda rujukan serta platinum sebagai elektroda pembanding, sedangkan elektroda kerja menggunakan grafit yang telah dimodifikasi dengan polytetrafluoroethylene (PTFE). Penelitian lain yang menggunakan reaktor jenis ini dilakukan oleh Zhou *et al.*, (2013) dengan

menggunakan elektroda rujukan dan pembanding yang sama namun menggunakan elektroda kerja jenis yang berbeda yakni modifikasi grafit dengan hydrazine hydrate untuk menghasilkan hidrogen peroksida dari proses sehingga tersisirkannya p-nitrophenol dengan elektro-Fenton.



Gambar 2.6. Reaktor *undivided three-electrode electrochemical cell* (UTECE)

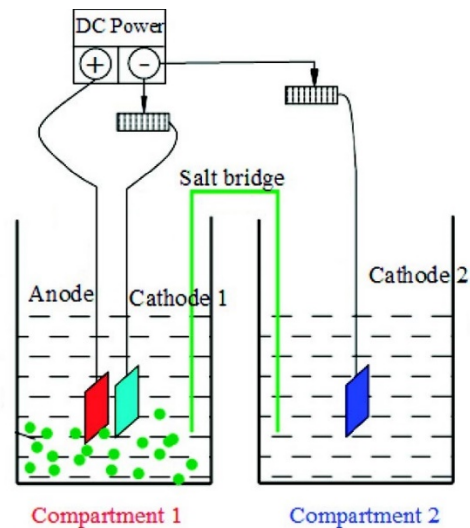
Sumber: (Zhou *et al.*, 2007)

Keterangan: (1) magnetik stirrer, (2) elektroda pembanding, (3) elektroda rujukan
(4) elektroda kerja, (5) gas flowmeter, (6) DC power supply,
(7) tank oxygen.

2.3.6. Double compartment cell (DCC)

Reaktor *double compartment cell* (DCC) memiliki dua kompartemen untuk proses elektrolitik. Yuan *et al.*, (2011) melakukan percobaan dengan reaktor tipe ini untuk mendegradasi Rhodamine B dengan menggunakan sepasang anoda dan katoda Pt yang ditempatkan pada kompartemen 1, sedangkan pada kompartemen 2 hanya dipadang sebuah katoda. Digunakan jembatan garam yang diisi dengan K_2SO_4 jenuh untuk menghubungkan kedua kompartemen. Gelembung mikro H_2 dan O_2 dihasilkan di kompartemen 1 oleh proses elektrolisis air. Kelebihan produksi H^+ dibandingkan dengan OH^- menghasilkan penurunan pH

antara 2 dan 3. Katoda yang berada pada kompartemen 2 digunakan sebagai jalan pintas untuk mengakumulasi OH^- dan untuk menetralkan pH limbah yang rendah dari kompartemen 1.



Gambar 2.7. Reaktor *double compartment cell* (DCC)

Sumber: (Yuan *et al.*, 2011)

2.4. Aplikasi Elektro-Fenton

2.4.1. Warna

Penggunaan bahan pewarna dalam berbagai jenis industri tidak hanya akan menyebabkan perubahan warna pada air tetapi dapat menyebabkan kerusakan lingkungan lain yang lebih serius seperti terhalangnya cahaya matahari masuk ke dalam air sehingga dapat menurunkan kualitas air akibat kurangnya oksigen pada air karena tidak terjadinya proses fotosintesis di dalam air yang menyebabkan matinya organisme air.

Beberapa jenis pewarna tergolong pada senyawa beracun dan karsinogenik jika berada di alam. Adanya kandungan pewarna pada air disebabkan oleh kegiatan industri seperti 60% disebabkan oleh industri tekstil, 10% industri kertas dan plastik (10%) (Guivarch *et al.*, 2003).

Elektro-Fenton dianggap sebagai salah satu teknologi yang dianggap mampu menyisihkan warna yang sangat efektif (Nidheesh dan Gandhimathi, 2012). Cruz-González *et al.*, (2010) melaporkan bahwa penyisihan zat warna Acid Yellow 36 (Ay 36) oleh elektro-Fenton mencapai 97,8% yang dioperasikan dibawah kondisi optimum. Alizarin Red dengan konsentrasi 200 mg/L mampu disisihkan secara sempurna dengan elektro-Fenton yang disampaikan oleh Panizza and Oturan, (2011) serta total organik mampu disisihkan sampai dengan 95% setelah 210 menit pengolahan dengan menambahkan katalis Fe^{2+} sebanyak 0,2 mM. Penyisihan COD pada limbah industri tekstil yang mengandung pewarna pernah dilakukan oleh Wang *et al.*, (2010) yang mana dilaporkan 75,2% COD disisihkan dari limbah dengan menambahkan O_2 pada proses elektro-Fenton sebanyak 150 cm^3 /menit. Malakootian & Moridi, (2017) melaporkan bahwa $99.9\% \pm 0.2\%$ Acid Red 18 pada limbah sintetik dan $90.5\% \pm 1.7\%$ pada limbah asli mampu disisihkan dengan menggunakan elektroda besi pada proses elektro-Fenton.

2.4.2. Lindi

Air lindi yang berasal dari kegiatan TPA yang sangat memungkinkan untuk mencemari lingkungan. Produksi lindi dipengaruhi oleh adanya air hujan, presipitasi dan proses degradasi sampah itu sendiri sehingga terbentuklah lindi yang dapat masuk menembus tanah dan mencemari air tanah.

Terdapat kandungan logam berat berbahaya seperti timah (lead), seng (ZINC), tembaga (copper), mangan (manganese), kadmium (cadmium) dll pada air tanah yang diakibatkan oleh pencemaran air lindi (Sruthi *et al.*, 2018).

Pengolahan air lindi dengan menggunakan elektro-Fenton telah dilakukan. 72% COD, 90% warna, 87% PO_4 -P dan 26% NH_4 -N mampu disisihkan dibawah kondisi optimum yang dilaporkan oleh Atmaca, (2009). Sruthi *et al.*, (2018) melaporkan bahwa dengan menambahkan katalis yang telah dimodifikasi pada proses elektro-Fenton mampu menyisihkan 87% COD pada lindi. Hasil pengolahan lindi dengan EF menunjukkan adanya penurunan COD dari 7.184 mg/L menjadi 1.293 mg/L dengan perbandingan BOD_5/COD 0,03 menjadi 0,40 yang

menunjukkan kenaikan tingkat biodegradable dari lindi yang didapat dari oksidasi polutan organik lindi oleh OH radikal (Baiju *et al.*, 2018).

Proses elektro-Fenton tidak terlepas dari lumpur sebagai hasil samping, Atmaca, (2009) melaporkan bahwa karakteristik sedimen yang dihasilkan dari proses EF cukup baik. Karena dengan EF 73 jenis polutan yang terdapat dalam lindi, 52 jenisnya dapat dihilangkan (Zhang *et al.*, 2012).

2.4.3. Obat - obatan

Sejumlah kandungan obat – obatan farmasi telah ditemukan dalam sumber air, seperti klorofena, obat antimikroba dengan konsentrasi 50 mg/L pada proses pengolahan lumpur aktif serta 10 mg/l pada instalasi pengolahan air limbah pabrik dan sungai. Cemaran tersebut bersumber dari industri produsen obat – obatan, pembuangan langsung dari rumah tangga dan dari kegiatan perawatan ternak dan lainnya. Untuk menghindari dampak kesehatan berbahaya dari polutan seperti itu, metode oksidasi kuat diperlukan untuk menghilangkan obat dan metabolitnya dari air limbah. Elektro-Fenton adalah salah satu alat ampuh untuk menghilangkan obat dari air limbah (Nidheesh dan Gandhimathi, 2012).

Loaiza-Ambuludi *et al.*,(2013) melaporkan bahwa kandungan hidroorganik dari ibuprofen mampu disisihkan secara sempurna dengan elektro-Fenton menggunakan anoda Pt dengan katoda grafit pada pH 3, melakukan penambahan katalis Fe^{3+} sebanyak 0,2 mM dan elektrolit Na_2SO_4 H_2O_2 dihasilkan dari pemecahan O_2 yang bersumber dari aerasi luar dengan laju 1L/menit selama 10 menit sebelum proses. Mineralisasi imatinib sebagai obat untuk mengatasi kanker juga pernah dilakukan dengan proses elektro-Fenton, 34,5 mg/L imatinib mampu dimineralisasi secara sempurna selama 8 jam dengan menggunakan katode grafit yang dimodifikasi dengan karbon, serta 75% total organik disisihkan dengan pengolahan ini.

2.4.4. Pupuk dan pestisida

Pencemaran air oleh pestisida sering ditemukan dalam air permukaan dan beberapa terdapat pada air bawah tanah yang mayoritas digunakan untuk memenuhi kebutuhan hidup sehari – hari seperti sumber air untuk air minum, memasak dan lain – lain. Prasetyo *et al.*, (2015) menyebutkan telah terjadi pencemaran oleh pestisida Karbofuran pada perairan di Kelurahan Mlonggo di Kabupaten Jepara dengan konsentrasi 0,005 – 0,137 ppm yang diakibatkan oleh kegiatan pertanian pada wilayah tersebut.

Teknologi elektro-Fenton telah 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• yang membantu proses oksidasi menjadi lebih cepat sehingga senyawa kontaminan dapat disisihkan dengan waktu kontak yang singkat (Yatmaz dan Uzman, 2009). Tiga jenis pestisida yakni karbofuran, klortoluron dan bentazon diproses secara bersamaan untuk membuktikan tingkat efisiensi pengolahan elektro-Fenton, 94% total organik mampu disisihkan selama 480 menit waktu proses dengan arus 300 mA, Fe³⁺ 0,1 mM, elektrolit Na₂SO₄ 50 mM pada pH 3 (Abdessalem *et al.*, 2010). Elektro-Fenton juga mampu mendegradasi dan memineralisasi fenilurea (*phenylurea herbicide fluometuron* (FLM)) pada kondisi 0.1 mM Fe²⁺, pH = 3, arus 500 mA dengan anoda BDD dengan efisiensi mineralisasi hingga >98% (Diaw *et al.*, 2017).

2.4.5. Fenol

Di antara berbagai jenis limbah, senyawa fenoli membentuk polutan yang sangat beracun bagi fauna dan flora akuatik. Senyawa ini dilepaskan di air permukaan oleh sejumlah besar industri, terutama oleh industri farmasi, kilang minyak, industri kokas, pulp, dan industri pengolahan makanan dan beberapa pabrik kimia lainnya (Nidheesh dan Gandhimathi, 2012).

Sebanyak 250 mg/L senyawa fenol pada larutan diolah oleh elektro-Fenton hanya dengan waktu 5 menit, penyisihan total organik mencapai 52,2% namun setelah ditambahkan karbon aktif penyisihan menjadi 75%, elektroda yang digunakan adalah elektroda besi dengan kondisi optimal stokiometri pH 5,2; $\text{H}_2\text{O}_2 = 37,2 \text{ mM}$, konduktivitas $125 \mu\text{S/cm}$, kecepatan pengadukan 100 rpm, elektrolit NaCl, arus $0,8 \text{ mA/cm}^2$, jarak antar elektroda 4 cm (Khatri *et al.*, 2018). Stainless steel dan nikel digunakan sebagai elektroda untuk menyisihkan senyawa fenol dengan elektro-Fenton dengan hasil degradasi 95,2% menggunakan stainless steel selama 90 menit serta 72% menggunakan anoda nikel dengan waktu 120 menit, arus yang digunakan sebesar 900 mA, penambahan Fe^{2+} sebanyak 5 mg/L (Radwan *et al.*, 2018).

2.4.6. Lain – lain

Jenis limbah atau cemaran lain yang pernah dilaporkan disisihkan dengan elektro-Fenton antara lain adalah limbah industri kertad dengan kondisi pengolahan menggunakan elektroda plat besi yang ditambahkan H_2O_2 dari luar dengan konsentrasi 0 – 16 mM, arus $0,25\text{-}1,5 \text{ mA/cm}^2$, dengan pH 2,7, dari hasil percobaan didapat kondisi optimal elektro-Fenton adalah dengan menambahkan 12 mM H_2O_2 , pH 2,7, arus 1 mA/cm^2 dengan waktu pengolahan 80 menit, didapat hasil penyisihan COD sebesar 76,3% (Jaafarzadeh *et al.*, 2017a). bakteri E. Coli mampu dinonaktifkan dengan proses elektro-Fenton, penelitian ini dilakukan oleh Kourdali *et al.*, (2018) dengan menggunakan reaktor batch, arus yang digunakan adalah 0,5 mA dengan menggunakan anoda Pt, katoda stainless steel, dan jarak antar elektroda adalah 4 cm. Proses elektro-Fenton juga digunakan untuk menyisihkan surfaktan dengan menggunakan katoda karbon dan anoda batang silinder dengan jarak antar elektroda adalah 1,6 cm, H_2O_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, hasil dari percobaan ini adalah surfaktan *sodium dodecyl benzene sulfonate* (LAS) mampu tersisihkan dengan adanya OH radikal, dengan kondisi tegangan 200

mA, katalis Fe^{2+} 0,3 mM dan pH 3 selama 180 menit yang mana 50 mg/L LAS mampu tersisihkan dengan sempurna (Panizza *et al.*, 2013).

2.5. Air Limbah Industri Kertas

Kegiatan industri telah lama dikenal sebagai sumber utama polutan untuk lingkungan akuatik yang bersumber dari pembuangan air limbah. Industri pulp dan kertas adalah pencemar terbesar keenam yang mengeluarkan beragam limbah padat, gas, dan menghasilkan air limbah cukup besar ke lingkungan (Klidi *et al.*, 2018) dengan penggunaan air bersih $>60\text{m}^3$ per ton kertas yang diproduksi (Panizza, 2018).

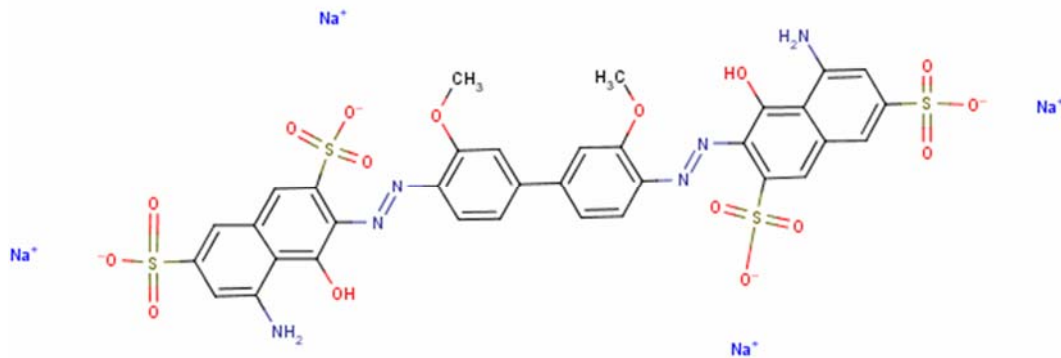
Dari banyaknya jenis polutan yang dihasilkan, salah satu bentuk yang paling melimpah adalah kraft lignin yang diperoleh melalui pengendapan asam cairan hitam yang dihasilkan sebagai produk sampingan dari proses alkali sulfida dari penggunaan lignoselulosa untuk industri pabrik kertas (Asina *et al.*, 2016). Polutan yang dihasilkan dapat menyebabkan efek merusak jangka panjang pada kehidupan hewan, seperti kerusakan pernapasan, stres, genotoksisitas, dan mutagenisitas (Ashrafi *et al.*, 2015).

Limbah industri kertas mengandung total organik karbon (TOC), *chemical oxygen demand* (COD) tinggi, warna kuning kecoklatan, mengandung senyawa yang berpotensi beracun, tanin, asam resin, padatan tersuspensi, logam berat dan senyawa sulfur serta lignin dan turunan dari lignin (Panizza, 2018). Besarnya jumlah polutan yang terdapat pada air limbah industri kertas tersaji pada tabel berikut:

Tabel 2.2. Karakteristik Air Limbah Industri Kertas

Karakteristik air limbah	Referensi
pH 6,27 COD 1450 mg/L TSS 350 mg/L Warna gelap	Jaafarzadeh <i>et al.</i> , (2017a)
pH 7,8 TCOD 3257 mg/L TSS 825 mg/L	(Kim, 2016)
pH 6,9 Warna 151 Pt-Co TOC 118 mg/L	(Yuliani <i>et al.</i> , 2019)
pH 6,8 COD 300 mg _{o2} /L Warna coklat Klorida 285 mg/L	(Klidi <i>et al.</i> , 2018)
COD 1650 mg/L pH 8 TSS 2138 mg/L Warna 1002,7 Pt-Co	(Abedinzadeh <i>et al.</i> , 2018)
COD 1370 mg/L pH 6,85 TSS 790 mg/L Warna gelap	(Jaafarzadeh <i>et al.</i> , 2017b)
COD 2000 - 3000 mg/L pH 7,5 – 8,5 TSS 2500 - 4000 mg/L	(Farooqi dan Basheer, 2017)
TCOD 3087 mg/L Suspended solids 5240 mg/L pH 7,3 – 8,3	(Ahmad <i>et al.</i> , 2008)
COD 1416 mg _{o2} /L Suspended solids 400 mg/L Klorida 1491 mg/L pH 6,8 Warna kuning	(Mansour <i>et al.</i> , 2007)

2.6. Direct Blue 15



Gambar 2.8. Struktur kimia pewarna C.I Direct Blue 15

Sumber: (Sun *et al.*, 2009)

C.I Direct Blue 15 memiliki struktur kimia seperti terlihat pada gambar 2.8 dan memiliki formula kimia $C_{34}H_{27}N_6NaO_{16}S_4$. Penggunaan pewarna C.I Direct Blue 15 didasarkan pada komposisi pewarna penyusun limbah industri kertas yang mana C.I Direct Blue 15 mendominasi. Pewarna jenis ini sering dijumpai pada industri tekstil, penyamakan kulit, serta industri kertas dan percetakan (Sun *et al.*, 2009).

2.7. Kinetika Penyisihan Warna dengan Elektro-Fenton

Penyisihan warna pada proses elektro-Fenton dipengaruhi oleh berbagai faktor yang mendukung proses elektro-Fenton seperti pH, suhu, jarak antar elektroda, konsentrasi H_2O_2 , konsentrasi Fe^{2+} , arus yang digunakan dan lain sebagainya (Nidheesh dan Gandhimathi, 2012).

Perhitungan kinetika reaksi digunakan untuk memprediksi penyisihan kandungan organik sangat penting dalam proses pengolahan air limbah. Proses ini digunakan untuk melakukan perencanaan dan memodelkan proses pengolahan pada air limbah (Tchobanglous *et al.*, 2003). Proses kinetik pada penyisihan warna dan COD dalam proses elektrolisis perlu dilakukan untuk melakukan estimasi waktu yang diperlukan dalam mereduksi kandungan warna dan COD.

Tren degradasi warna dan COD menggunakan orde 1 sebagai berikut:

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (12)$$

Dimana C adalah konsentrasi kandungan warna (Pt-Co) dan COD (mg/L) serta k adalah konstanta penyisihan. Integrasi persamaan $(dC/dt) = -kC$ dapat diubah menjadi

$$\ln \frac{Ct}{Co} = -kt \quad (13)$$

$$\ln(Ct) = -kt + \ln(Co) \quad (14)$$

Untuk memudahkan penentuan kinetika reaksi dalam proses elektro-Fenton dapat dilakukan dengan memplotkan nilai $\ln(Ct)$ dengan waktu pengolahan yang menghasilkan garis linear.

2.8. Konsumsi Energi

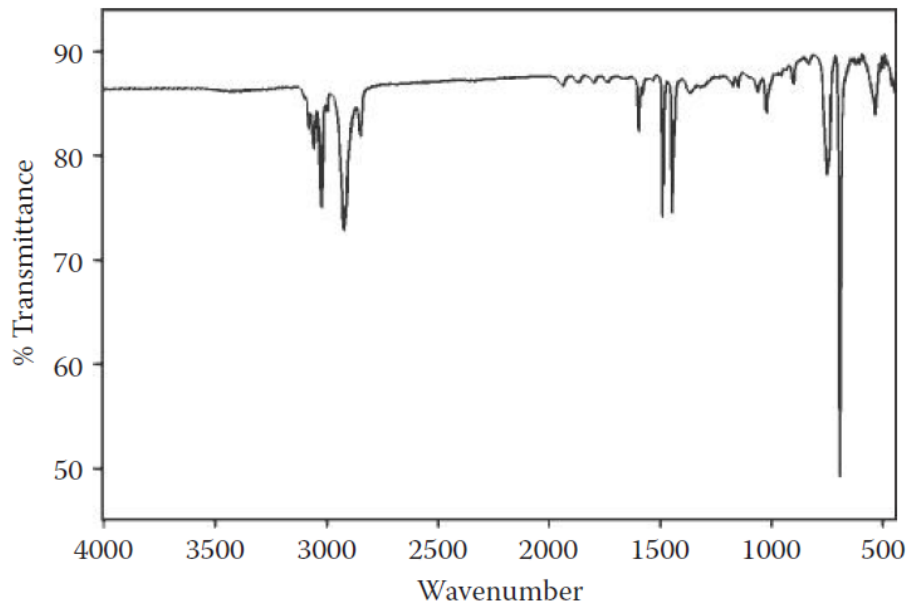
Proses elektro-Fenton menggunakan energi sehingga perhitungan konsumsi energi menjadi salah satu hal yang perlu dilakukan. Perhitungan konsumsi energi dalam dilihat pada persamaan berikut:

$$\text{Konsumsi energi}(EC) \left(\frac{kWh}{m^3} \right) = \frac{I \times U \times t}{V} \quad (15)$$

Keterangan : I = Arus (amper)
U = Tegangan (volt)
t = Waktu
V = Volume (liter)

2.9. *Fourier Transform Infrared* (FTIR)

Suatu materi apabila dilewati oleh sebuah gelombang elektromagnetik maka akan terjadi penyerapan (absorpsi) energi sebagai bentuk respon interaksi dari molekul atau atom – atom yang terdapat pada materi tersebut. Radiasi sinar inframerah dapat menyebabkan eksitasi dalam molekul yang dapat berupa meningkatnya getaran, eksitasi elektronik atau rotasi atom (Kristianingrum, 2012).



Gambar 2.9. Plot spektrum inframerah polistirena pada persen transmittan (%)

Sumber: Smith, (2011)

Plot intensitas cahaya inframerah yang diukur versus properti cahaya disebut spektrum inframerah. Contoh spektrum inframerah ditunjukkan pada gambar 2.9 dengan konvensi sumbu x dari spektrum inframerah diplot dengan bilangan gelombang tinggi di kiri dan bilangan rendah rendah pada bagian kanan. Plot spektrum FTIR Anda harus selalu mengikuti konvensi ini. Perhatikan pada gambar 2.9 bahwa bilangan 4000 cm^{-1} di sebelah kiri dan 500 cm^{-1} di kanan, dan spektrumnya diplotkan dengan persen transmittan yang merupakan jumlah cahaya yang di transmitasikan (tidak diserap) oleh sampel. Ukuran puncak dalam spektrum %T tidak sebanding dengan konsentrasi, sehingga spektrum ini tidak boleh digunakan untuk analisis kuantitatif melainkan untuk analisa kualitatif (Smith, 2011).

Vibrasi yang terjadi pada atom – atom molekul memiliki dua jenis vibrasi yakni ulur (stretching), yakni vibrasi perpanjangan atau pemendekan ikatan serta vibrasi tekuk (bending) yang disebabkan oleh sudut ikatan sehingga terjadi pemendekan atau perbesaran ikatan (Supratman, 2010).

Tabel 2.3. Daerah Serapan Gelombang Beberapa Gugus Fungsi

Gugus Fungsi	Nama Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang (cm⁻¹)
O – H	Alkohol	3580 – 3650
N – H	Amina primer	-3500
	Amina sekunder	3310 – 3500
	Amida	3140 – 3320
C – H	Alkuna	3300
	Alkena	3010 – 3095
	Aromatik	-3030
	Alkana	2853 – 2962
	Aldehida	2700 – 2900
S – H	Sulfur	2500 – 2700
C = C	Alkuna	2190 – 2260
	Alkena	1620 – 1680
-N=N-	Azo	1575 – 1630
-C – NO ₂	Nitro	1550 – 1570
	Nitro aromatik	1300 - 1570
C – O – C	Eter	1230 – 1270

Sumber : Skoog *et al.*, (1998)