

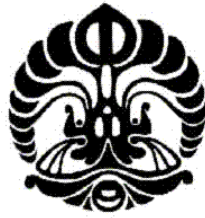
UNIVERSITAS INDONESIA

**PENYISIHAN FENOL DENGAN MENGGUNAKAN PROSES
OKSIDASI LANJUT BERBASIS OZON : PENGARUH
KAVITASI DAN KONSENTRASI AWAL FENOL**

SKRIPSI

**SONNY CITRA PERMADI
0806368162**

**FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
DEPOK
JANUARI 2011**



UNIVERSITAS INDONESIA

**PENYISIHAN FENOL DENGAN MENGGUNAKAN PROSES
OKSIDASI LANJUT BERBASIS OZON : PENGARUH
KAVITASI DAN KONSENTRASI AWAL FENOL**

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana

**SONNY CITRA PERMADI
0806368162**

**FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
DEPOK
JANUARI 2011**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri, dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk telah saya nyatakan dengan benar.

Nama : Sonny Citra Permadi

NPM : 0806368162

Tanda Tangan :

Tanggal : 7 Januari 2011

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :
Nama : Sonny Citra Permadi
NPM : 0806368162
Program Studi : Teknik Kimia
Judul Skripsi : Penyisihan Fenol dengan Menggunakan Proses
Oksidasi Lanjut Berbasis Ozon : Pengaruh Kavitasasi
dan Konsentrasi Awal Fenol

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana pada Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia.

DEWAN PENGUJI

Pembimbing I : Prof.Dr. Ir. Setijo Bismo, DEA



()

Pembimbing II : Ir. Eva F. Karamah, M.T.



()

Penguji : Dr. Ir. Nelson Saksono, MT



()

Penguji : Drs. Sunardi, M.Si



()

Penguji : Ir. Tilani Hamid, M.Si



()

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 7 Januari 2011

KATA PENGANTAR

Segala puji dan syukur saya panjatkan kepada Tuhan Yang Maha Esa atas berkat, rahmat, penyertaan, dan bimbingan-Nya sehingga saya dapat menyelesaikan skripsi ini tepat pada waktunya. Skripsi dengan judul **“Penyisihan Fenol dengan Menggunakan Proses Oksidasi Lanjut Berbasis Ozon : Pengaruh Kavitasasi dan Konsentrasi Awal Fenol”** ini disusun sebagai salah satu persyaratan akademis untuk meraih gelar Sarjana Teknik di Departemen Teknik Kimia FTUI.

Penulis sepenuhnya menyadari bahwa, tanpa adanya bantuan, bimbingan dan doa dari berbagai pihak sangat sulit bagi penulis untuk dapat menyelesaikan skripsi ini. Karena itu, pada kesempatan ini penulis ingin menyampaikan ungkapan terima kasih kepada:

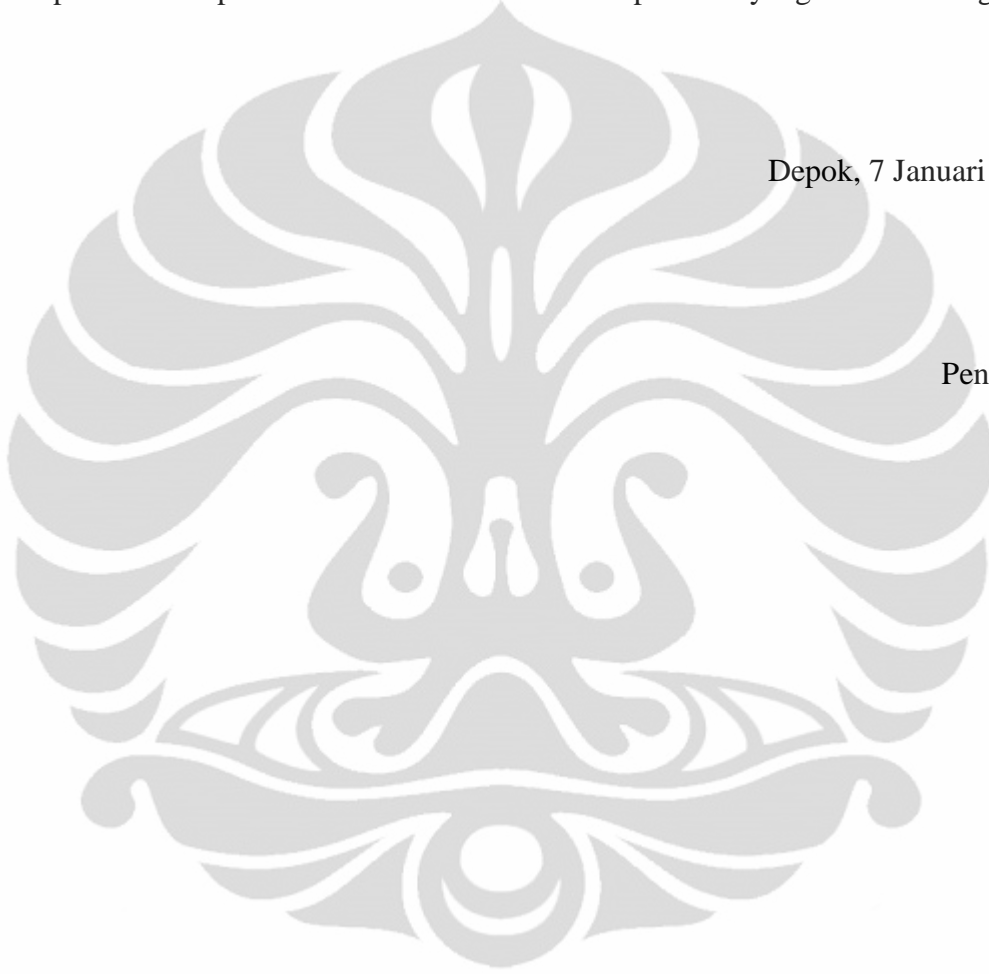
1. Bapak Dr. Ir Setijo Bismo, DEA dan Ibu Ir. Eva Fathul Karamah, M.T. selaku dosen pembimbing yang telah menyediakan waktu, tenaga, dan pikiran untuk mengarahkan penulis dalam penyusunan skripsi ini;
2. Bapak Prof. Dr. Ir. Widodo W. Purwanto, DEA selaku Ketua Departemen Teknik Kimia FTUI;
3. Bapak Ir. Yuliusman, M.Eng. selaku kordinator skripsi Teknik Kimia FTUI;
4. Orang tua, Adik tercinta, dan Anggi Fardianti yang selalu memberikan semangat, doa, dukungan moral, dan material sehingga skripsi ini dapat selesai;
5. Ana dan ardi, teman satu tema penelitian yang telah bersama-sama menjalani suka duka melakukan penelitian dan saling menghibur dalam menyusun skripsi;
6. Diana, Ian, Babas dan rekan-rekan riset grup Teknologi Intensifikasi Proses lainnya yang telah banyak memberi semangat dan hiburan terutama pada saat melakukan penelitian;
7. Mang Ijal, Kang Jajat, Mas Heri, Mas Eko, Mas Opik dan Mbak Tiwi yang telah banyak membantu penelitian dari awal hingga akhir;

8. Gondang, Andri, mas Puji, laboran afiliasi FMIPA UI dan teman-teman ekstensi 2008 dan 2009 yang telah banyak membantu dalam penelitian ini.

Penulis berharap tulisan ini dapat bermanfaat bagi setiap orang yang membacanya. Disadari masih banyak terdapat kekurangan dalam penulisan skripsi ini. Oleh karena itu, saran dan kritik sangat penulis harapkan agar perbaikan dapat terus dilakukan untuk mencapai hasil yang lebih baik lagi.

Depok, 7 Januari 2011

Penulis



**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Sonny Citra Permadi
NPM : 0806368162
Program Studi : Teknik Kimia
Departemen : Teknik Kimia
Fakultas : Teknik
Jenis karya : Skripsi

demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty-Free Right*)** atas karya ilmiah saya yang berjudul :

Penyisihan Fenol dengan Menggunakan Proses Oksidasi Lanjut Berbasis Ozon : Pengaruh Kavitasi dan Konsentrasi Awal Fenol

beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan memublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok

Pada tanggal : 7 Januari 2011

Yang menyatakan

(Sonny Citra Permadi)

ABSTRAK

Nama : Sonny Citra Permadi
Program Studi : Teknik Kimia
Judul Skripsi : Penyisihan Fenol dengan Proses Oksidasi Lanjut Berbasis Ozon : Peran Kavitasi dan Konsentrasi Awal Fenol

Senyawa fenolik merupakan salah satu kontaminan utama dan berbahaya dalam limbah cair karena sifatnya yang beracun bahkan pada konsentrasi yang rendah. Untuk mengatasi masalah ini beberapa proses yang dapat mengurangi kandungan fenol telah dilakukan. Salah satunya adalah proses ozonasi. Namun rendahnya kelarutan ozon dalam air serta kurang reaktifnya ozon dengan fenol menjadi kendala utama. Kavitasi (proses terbentuk, berkembang dan hancurnya gelembung mikro) dapat menjawab kendala tersebut. Dalam penelitian ini dilakukan menganalisis tentang signifikansi kavitasi hidrodinamik dan/atau ultrasonik pada proses penyisihan fenol berbasis ozon pada kondisi asam dan mengevaluasi pengaruh konsentrasi awal fenol pada proses penyisihan diberbagai konfigurasi proses oksidasi lanjut berbasis ozon. Dari penelitian yang dilakukan ditemukan bahwa proses gabungan ozonasi/hidrodinamik/ultrasonik menghasilkan persentase penyisihan fenol yang paling besar.

Kata kunci:

fenol, ozonasi, kavitasi, hidrodinamik, ultrasonik

ABSTRACT

Name : Sonny Citra Permadi
Study Program : Chemical Engineering
Title : Provision Phenol with Advanced Oxidation Processes Ozone Based : The Role of Cavitation and Initial Phenol Concentration

Phenolic compound is one of the main and dangerous contaminants in waste water because of its hazardous properties even at low concentration. To solve this problem some processes that could reduce phenol concentration had been done. One of these processes is ozonation. But this process has main problems which are the small solubility of ozone in water and small reactivity of ozone and phenol. This research analyzed the significance of hydrodynamic cavitation and / or ultrasound on the process of phenol-based ozone in acidic conditions and evaluate the effect of initial concentration of phenol in the process of provision in different configurations of ozone-based advanced oxidation process. The result from this research showed that the combination processes of ozonation/hydrodynamic/ultrasound gave the biggest phenol degradation percentage.

Key words:

Phenol, ozonation, cavitation, hydrodynamic, ultrasound

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	iii
HALAMAN PENGESAHAN	iv
KATA PENGANTAR	v
LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH	vii
ABSTRAK	viii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR GAMBAR	xiii
DAFTAR TABEL	xv
1. PENDAHULUAN	1
1.1. Latar Belakang	1
1.2. Rumusan Masalah	4
1.3. Tujuan Penelitian	5
1.4. Batasan Penelitian	5
1.5. Model Operasional Penelitian	5
2. TINJAUAN PUSTAKA	6
2.1. Fenol	7
2.1.1. Pengaruh Senyawa Fenol	7
2.2. Proses Oksidasi Lanjut Berbasis Ozon	8
2.2.1. Ozon	9
2.2.2. Ozonasi dalam Air	12
2.2.3. Reaktivitas Ozon dalam Air	15
2.2.4. Injeksi Ozon dalam Air	16

2.3. Kavitasi.....	18
2.3.1. Kavitasi Ultrasonik	18
2.3.1.1. Pembentukan Gelembung pada Kavitasi Ultrasonik.....	19
2.3.2. Kavitasi Hidrodinamik.....	23
2.4. Ozonasi dan Kavitasi.....	24
2.5. Mekanisme Reaksi Fenol	28
2.6. Karbonat Sebagai <i>Radical Scavenger</i>	30
2.7. Kelebihan dan Kekurangan Teknologi Ozonasi Lanjut Berbasis Ozon..	31
3. METODE PENELITIAN.....	33
3.1. Diagram Alir Penelitian.....	34
3.2. Deskripsi Skema Alat.....	34
3.2.1. Ozonator.....	34
3.2.2. Injektor	34
3.2.3. Sonikator UP-800 Ultrasonic Processor	34
3.2.4. Pendingin dan Koil Pendingin	35
3.2.5. Reaktor Kaca dan Pompa.....	35
3.3. Penelitian yang Dilakukan.....	38
3.4. Alat dan Bahan	38
3.5. Prosedur Penelitian.....	39
3.5.1. Penyisihan fenol dengan proses ozonasi.....	39
3.5.2. Penyisihan fenol dengan proses ozonasi/hidrodinamik	40
3.5.3. Penyisihan fenol dengan proses ozonasi/sonikasi.....	41
3.5.4. Penyisihan fenol dengan proses ozonasi/hidrodinamik/sonikasi	42
3.6. Prosedur Analisis Sampel.....	43

3.6.1. Penentuan Konsentrasi Fenol.....	44
3.6.1.1. Peralatan	44
3.6.1.2. Bahan.....	44
3.6.1.3. Prosedur.....	44
3.6.2. Penentuan Konsentrasi H ₂ O ₂	45
3.6.2.1. Peralatan	45
3.6.2.2. Bahan.....	45
3.6.2.3. Prosedur.....	46
3.6.3. Penentuan Konsentrasi Keluaran Ozon Fasa Gas.....	46
3.6.3.1. Peralatan	46
3.6.3.2. Bahan.....	46
3.6.2.3. Prosedur.....	47
3.6.4. Penentuan Konsentrasi Ion Karbonat.....	47
3.6.4.1. Peralatan	47
3.6.4.2. Bahan.....	47
3.6.4.3. Prosedur.....	47
3.7. Pengolahan Data Penelitian.....	48
3.7.1. Persen Penyisihan Fenol	48
3.7.2. Penentuan Konsentrasi H ₂ O ₂	48
3.7.3. Konsentrasi Ozon Terlarut Terhadap Waktu	48
3.7.4. Konsentrasi Ozon dalam Fasa Gas Terhadap Waktu.....	49
3.7.5. pH Terhadap Waktu	49
3.7.6. Konsentrasi Oksigen Terlarut Terhadap Waktu	49
3.7.7. Peningkatan Suhu Terhadap Waktu.....	49
3.7.8. Penyisihan Ion Karbonat.....	49

4. HASIL DAN PEMBAHASAN	50
4.1. Peran Kavitasi.....	50
4.1.1. Persentase Penyisihan Fenol.....	50
4.1.2. Konsentrasi Ozon Terlarut (Ozon Residual)	55
4.1.3. Konsentrasi Gas Keluaran Ozon	57
4.1.4. Konsentrasi Hidrogen Peroksida	58
4.1.5. pH Larutan.....	60
4.1.6. Konsentrasi Oksigen Terlarut.....	62
4.1.7. Peningkatan Suhu	65
4.1.8. Konsentrasi Ion Karbonat.....	65
4.1. Peran Konsentrasi Awal Fenol	68
4.1.1. Persentase Penyisihan Fenol.....	68
4.1.2. Konsentrasi Ozon Terlarut (Ozon Residual)	72
4.1.3. Konsentrasi Gas Keluaran Ozon	74
4.1.4. Konsentrasi Hidrogen Peroksida	75
4.1.5. pH Larutan.....	78
4.1.6. Konsentrasi Oksigen Terlarut.....	79
4.1.7. Peningkatan Suhu	80
5. KESIMPULAN DAN SARAN	82
5.1. Kesimpulan.....	82
5.2. Saran	82
DAFTAR PUSTAKA	83
LAMPIRAN A	
LAMPIRAN B	
LAMPIRAN C	

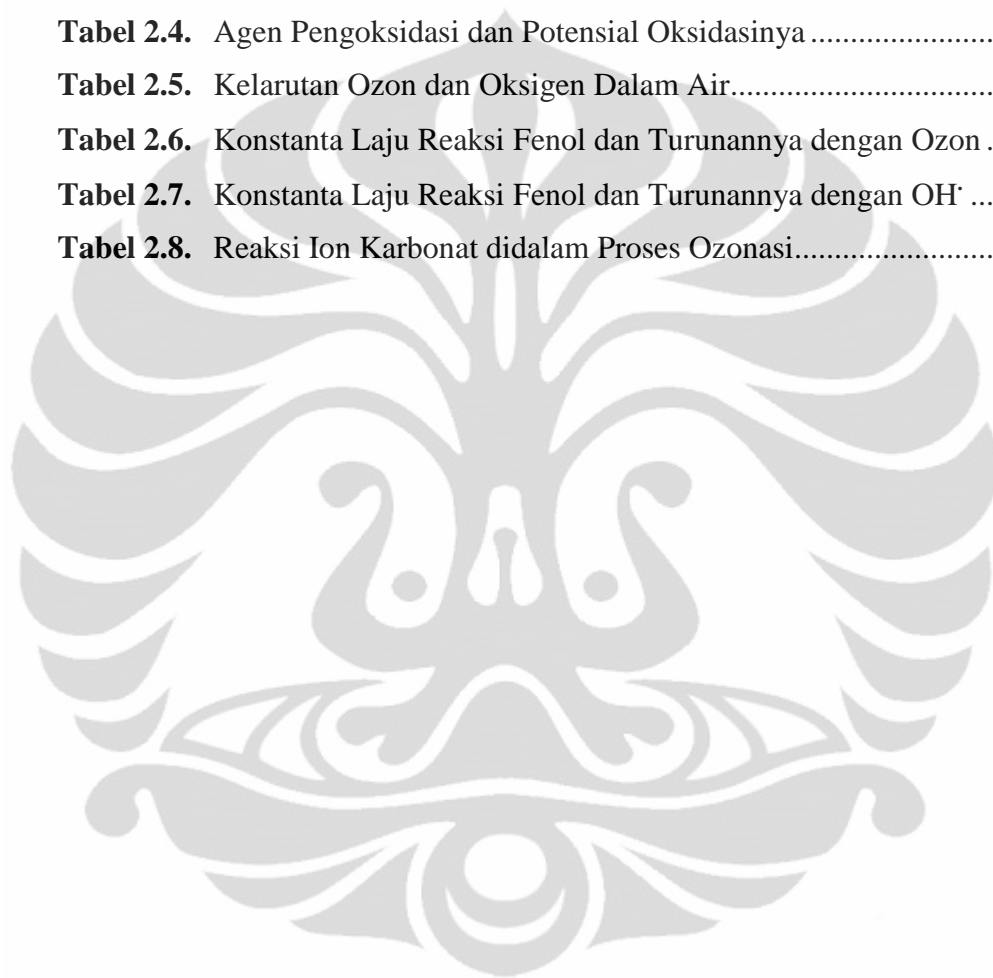
DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1.	Struktur Resonansi Molekular Ozon.....	11
Gambar 2.2.	Skema Reaksi Adisi Siklo.....	16
Gambar 2.3.	Skema Reaksi Elektrofilik	16
Gambar 2.4.	Injektor Venturi.....	17
Gambar 2.5.	<i>Bubble Diffuser</i>	18
Gambar 2.6.	Pembentukan Gelembung pada Kavitasi Ultrasonik	22
Gambar 2.7.	Daerah Terjadinya Reaksi Kimia pada Kavitasi Ultrasonik	23
Gambar 2.8.	Mekanisme Reaksi Fenol pada Proses Ozonasi/Kavitasi	32
Gambar 3.1.	Diagram Alir Penelitian	33
Gambar 3.2.	Skema Penelitian Ozonasi.....	35
Gambar 3.3.	Skema Penelitian Ozonasi/Hidrodinamik.....	36
Gambar 3.4.	Skema Penelitian Ozonasi/Sonikasi.....	37
Gambar 3.5.	Skema Penelitian Ozonasi/Hidrodinamik/Sonikasi	37
Gambar 4.1.	Persentase Penyisihan Fenol pada Masing-Masing Konfigurasi Penelitian pada 50 ppm.....	51
Gambar 4.2.	Gradien Konsentrasi diantara Interfasa Cairan dan Gas	52
Gambar 4.3.	Konsentrasi Ozon Terlarut pada Masing-Masing Konfigurasi Penelitian.....	55
Gambar 4.4.	Konsentrasi Gas Keluaran Ozon pada Masing-Masing Konfigurasi	57
Gambar 4.5.	Konsentrasi Hidrogen Peroksida pada Masing-Masing Konfigurasi	60
Gambar 4.6.	pH pada Masing-Masing Konfigurasi.....	60
Gambar 4.7.	Mekanisme Reaksi Fenol dengan Ozon.....	62
Gambar 4.8.	Konsentrasi Oksigen Terlarut pada Masing-Masing Konfigurasi	63
Gambar 4.9.	Peningkatan Suhu pada Masing-Masing Konfigurasi.....	65
Gambar 4.10.	Persentase Penyisihan Fenol pada Oz/Kav/Son Dengan dan Tanpa Karbonat.....	66
Gambar 4.11.	Persentase Penyisihan Fenol pada Masing-Masing Konfigurasi Penelitian pada 10, 50 serta 100 ppm	68

Gambar 4.12.	Cawal-Cakhir fenol pada konsentrasi 10, 50 serta 100 ppm.....	69
Gambar 4.13.	Daya dorong (driving force) gas ke dalam cairan.....	69
Gambar 4.14.	Persentase Penyisihan Fenol pada 10 ppm	71
Gambar 4.15.	Persentase Penyisihan Fenol pada 50 ppm	71
Gambar 4.16.	Persentase Penyisihan Fenol pada 100 ppm	71
Gambar 4.17.	Konsentrasi Ozon Terlarut pada Berbagai Konsentrasi Awal Fenol	73
Gambar 4.18.	Konsentrasi <i>Off Gas</i> pada Berbagai Konsentrasi Awal Fenol	74
Gambar 4.19.	Konsentrasi H ₂ O ₂ pada Berbagai Konsentrasi Awal Fenol.....	76
Gambar 4.20.	pH pada Berbagai Konsentrasi Awal Fenol.....	78
Gambar 4.21.	Konsentrasi Oksigen Terlarut pada Berbagai Konsentrasi Awal Fenol	79
Gambar 4.22.	Profil Kenaikan Temperatur pada Berbagai Konsentrasi Awal Fenol	80

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1. Sifat Fisika dan Kimia Fenol.....	7
Tabel 2.2. Potensial Oksidasi-Reduksi di dalam Air.....	9
Tabel 2.3. Sifat Fisika Ozon	10
Tabel 2.4. Agen Pengoksidasi dan Potensial Oksidasinya	10
Tabel 2.5. Kelarutan Ozon dan Oksigen Dalam Air.....	12
Tabel 2.6. Konstanta Laju Reaksi Fenol dan Turunannya dengan Ozon	29
Tabel 2.7. Konstanta Laju Reaksi Fenol dan Turunannya dengan OH ⁻	30
Tabel 2.8. Reaksi Ion Karbonat didalam Proses Ozonasi.....	31



BAB 1

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Keberadaan air bersih mempunyai peranan yang sangat penting dalam kehidupan manusia. Untuk dapat memenuhi kebutuhan sehari-hari, manusia sangat bergantung pada keberadaan air bersih. Namun, belakangan ini sangat sulit untuk mendapatkan air bersih. Perkembangan teknologi dan industri dewasa ini menyebabkan pencemaran lingkungan, termasuk pencemaran air. Berdasarkan Surat Keputusan Menteri Negara Kependudukan dan Lingkungan Hidup Nomor: KEP-02/MENKLH/I/1988 Tentang Penetapan Baku Mutu Lingkungan, polusi air merupakan peristiwa masuknya atau dimasukkannya makhluk hidup, zat energi, unsur atau komponen lainnya ke dalam air sehingga kualitas air turun sampai tingkat tertentu yang menyebabkan air tidak dapat dimanfaatkan lagi sesuai dengan peruntukannya.

Salah satu limbah yang berbahaya bagi makhluk hidup dan lingkungannya adalah limbah organik seperti fenol. Senyawa fenolik merupakan salah satu kontaminan yang banyak ditemukan pada limbah cair dan merupakan senyawa yang digolongkan dalam golongan limbah B3 (Bahan Beracun dan Berbahaya) karena sifat toksisitasnya. Dewasa ini banyak industri yang menggunakan fenol sebagai bahan utama dalam proses manufaktur, antara lain adalah industri farmasi, pestisida organik, sintetik resin, peleburan logam, industri plastik dan polimer, industri cat, dan industri pulp dan kertas.

Fenol merupakan senyawa yang sangat beracun, sulit didegradasi, dan menyebabkan bau dan rasa pada air meskipun dalam konsentrasi yang sangat kecil (0,002 mg/L) (Linsebigler Amy L., *et all*, 1995). Selain itu, fenol dapat menghambat aktivitas mikroorganisme dan memberi dampak negatif bagi kesehatan manusia, terutama berupa kerusakan hati dan ginjal, gangguan tekanan darah pelemahan detak jantung, hingga berujung pada kematian (Nasru.A.A., 2006). Karena sifat toksisitasnya itu, Kantor Menteri Negara Lingkungan Hidup di dalam peraturan KEP-51/MENLH/10/1995 tentang Baku Mutu Limbah Cair Bagi Kegiatan Industri menetapkan konsentrasi senyawa fenolik yang

diperbolehkan dalam air limbah kegiatan industri sebelum dibuang ke lingkungan tidak boleh melebihi 0,5 mg/L untuk industri golongan I dan 1 mg/L untuk industri golongan II. Peraturan Menteri Kesehatan RI No. 416/Menkes/Per/IX/1990 tentang Syarat-Syarat dan Pengawasan Kualitas Air menetapkan bahwa konsentrasi fenol maksimum di dalam air sungai untuk air baku air minum adalah 0,002 mg/L.

Salah satu metode yang efektif untuk mengolah limbah fenol adalah dengan menggunakan teknik ozonasi, yang merupakan teknik oksidasi kimiawi yang menggunakan ozon sebagai oksidator kuat untuk mendegradasi fenol. Ozon merupakan oksidator yang paling kuat setelah radikal hidroksil ($\cdot\text{OH}$). Ozon akan dengan cepat mengoksidasi senyawa-senyawa fenolik karena sifatnya yang sangat reaktif dan dapat menghilangkan warna, bau, serta rasa. Kelebihan lain dari teknik ozonasi ini adalah teknologi ini merupakan teknologi yang ramah lingkungan, tidak memerlukan pemakaian bahan kimia lain, dan proses pengolahan yang relatif cepat.

Kemampuan ozon untuk mendegradasi senyawa organik sangat bergantung pada kondisi pH. Ozon dapat mengoksidasi senyawa organik melalui dua cara, yaitu dengan reaksi langsung (*direct selective reaction*) pada kondisi asam dan reaksi tidak langsung pada kondisi basa. Pada kondisi asam ozon bereaksi sebagai molekul O_3 dengan reaksi yang lambat dan hanya dapat mengoksidasi senyawa-senyawa tertentu dalam air (reaksi langsung oleh ozon). Sedangkan pada kondisi basa secara cepat ozon akan terdekomposisi menjadi radikal bebas hidroksil ($\cdot\text{OH}$) yang dapat bereaksi dengan mikropolutan organik maupun anorganik (reaksi tidak langsung oleh radikal hidroksil).

Kekurangan dari penggunaan ozon adalah sifat ozon yang sukar larut dalam air dan hanya dapat bereaksi dengan senyawa tertentu dalam air, seperti amonia, pestisida, senyawa-senyawa aromatik, dan pelarut terklorinasi (Von Gunten, 2003a). Akibat sifat kelarutan dan selektivitasnya (hanya dapat bereaksi dengan senyawa tertentu dalam air), dalam beberapa kasus, terjadi mineralisasi yang tidak sempurna sehingga menghasilkan produk-produk oksidasi parsial (Li-Bing Chu, et.al., 2007). Untuk mengimbangi kelarutan ozon yang rendah dalam air, biasanya digunakan dosis ozon yang berlebih. Hal ini menyebabkan borosnya

penggunaan ozon yang menjadi salah satu faktor penyebab tingginya biaya proses ozonasi. Selain itu, penggunaan dosis ozon berlebih juga memicu terbentuknya *bromat* yang merupakan produk samping berbahaya karena sifatnya yang karsinogenik dan sulit terdegradasi.

Untuk mengatasi kekurangan yang dimiliki oleh ozon tersebut, maka dikembangkan suatu metode alternatif yang dapat digunakan untuk mendegradasi limbah fenolik, yaitu dengan menggunakan Proses Oksidasi Lanjut (*Advanced Oxidation Processes/AOPs*). Proses Oksidasi Lanjut (AOPs) diartikan sebagai suatu metode oksidasi fasa larutan yang berdasarkan pada prinsip pembentukan dan pemanfaatan radikal hidroksil ($\cdot\text{OH}$) sebagai oksidator utama untuk menghancurkan senyawa pencemar, dan dapat diterapkan secara terpisah atau dikombinasikan antara metode yang satu dan lainnya. AOPs sendiri dapat terdiri dari proses berbasis H_2O_2 ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$, *Fenton*, *photo-Fenton* dan proses *Fenton* lainnya), fotolisis, fotokatalisis, proses berbasis ozon (O_3 , $\text{O}_3 + \text{UV}$ dan $\text{O}_3 + \text{katalis}$) (Pera, 2003). Untuk penelitian ini dilakukan proses berbasis ozon yang akan menggabungkan ozonasi dengan kavitasi (hidrodinamik dan ultrasonik).

Kavitasi merupakan fenomena pembentukan, pertumbuhan, dan hancurnya gelembung mikro dalam cairan. Gelembung mikro merupakan gelembung dengan diameter kurang dari puluhan mikron, sedang gelembung konvensional memiliki diameter beberapa milimeter. Kondisi kavitasi yang ekstrem dapat dimanfaatkan untuk menghancurkan molekul-molekul. Jika fenomena ini terjadi karena adanya gelombang suara dengan frekuensi tinggi pada suatu aliran disebut kavitasi akustik (kavitasi ultrasonik atau sonikasi), dan jika terjadi akibat variasi tekanan pada cairan yang mengalir akibat perubahan geometri pada sistem yang mengalir, maka disebut sebagai kavitasi hidrodinamik (Jyoti dan Pandit, 2003).

Salah satu tujuan penggabungan proses ozonasi dan kavitasi adalah untuk meningkatkan laju perpindahan massa ozon. Laju perpindahan massa ozon dapat ditingkatkan dengan memperbesar luas permukaan kontak melalui penggunaan gelembung yang memiliki diameter kecil (gelembung mikro). Selain itu, kavitasi juga dapat mempercepat laju dekomposisi ozon menjadi radikal hidroksil ($\cdot\text{OH}$). Dengan semakin banyaknya radikal hidroksil yang dihasilkan dari reaksi

dekomposisi ozon, maka persentase penyisihan senyawa pengotor pada air akan semakin besar karena kinerja ozon lebih maksimal.

Selain itu, panas yang dihasilkan dari ledakan gelembung mikro akan mendekomposisi air menjadi atom hidrogen dan radikal hidroksil yang sangat reaktif. Jika pada ozonasi radikal hidroksil yang terbentuk berasal dari dekomposisi ozon, maka pada proses kavitasi radikal hidroksil yang terbentuk berasal dari molekul air yang terdekomposisi secara termal. Sehingga dapat dikatakan bahwa pembentukan radikal hidroksil dari ozon dan kavitasi akan memiliki tiga sumber, yaitu:

- (1) Dekomposisi ozon didalam air.
- (2) Dekomposisi termal air dari dalam gelembung mikro oleh kavitasi.
- (3) Dekomposisi termal ozon dari dalam gelembung mikro oleh kavitasi.

Dalam penelitian ini akan dilakukan uji kinerja penyisihan fenol melalui proses ozonasi dan kavitasi (hidrodinamik dan/atau ultrasonik) pada konsentrasi awal fenol yang berbeda dalam kondisi asam karena pada kondisi asam dapat menekan pembentukan radikal hidroksil sehingga dapat dianalisis besarnya peran kavitasi pada penelitian ini. Penelitian ini dilakukan pada beberapa konfigurasi penelitian, yaitu: ozonasi, ozonasi/kavitasi hidrodinamik, ozonasi/ultrasonik dan ozonasi/kavitasi hidrodinamik/ultrasonik. Peran radikal OH ditinjau dengan membandingkan proses dengan dan tanpa karbonat. Dengan demikian diharapkan penelitian ini mampu memberikan analisa tentang peran kavitasi dan konsentrasi awal fenol terhadap proses penyisihan fenol dengan proses oksidasi lanjut berbasis ozon.

1.2. Rumusan Masalah

Rumusan masalah dalam penelitian ini adalah bagaimana signifikansi kavitasi hidrodinamik dan/atau ultrasonik pada proses penyisihan fenol berbasis ozon pada kondisi asam dan bagaimana pengaruh konsentrasi awal fenol terhadap kinerja proses penyisihan limbah sintetik fenol pada berbagai konfigurasi proses.

1.3. Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian ini adalah untuk mempelajari dan menganalisis tentang signifikansi kavitasi hidrodinamik dan/atau ultrasonik pada proses penyisihan fenol berbasis ozon pada kondisi asam dan mengevaluasi pengaruh konsentrasi awal fenol pada proses penyisihan diberbagai konfigurasi proses oksidasi lanjut berbasis ozon.

1.4. Batasan Masalah

Pada penelitian ini, penulis membatasi masalah sebagai berikut:

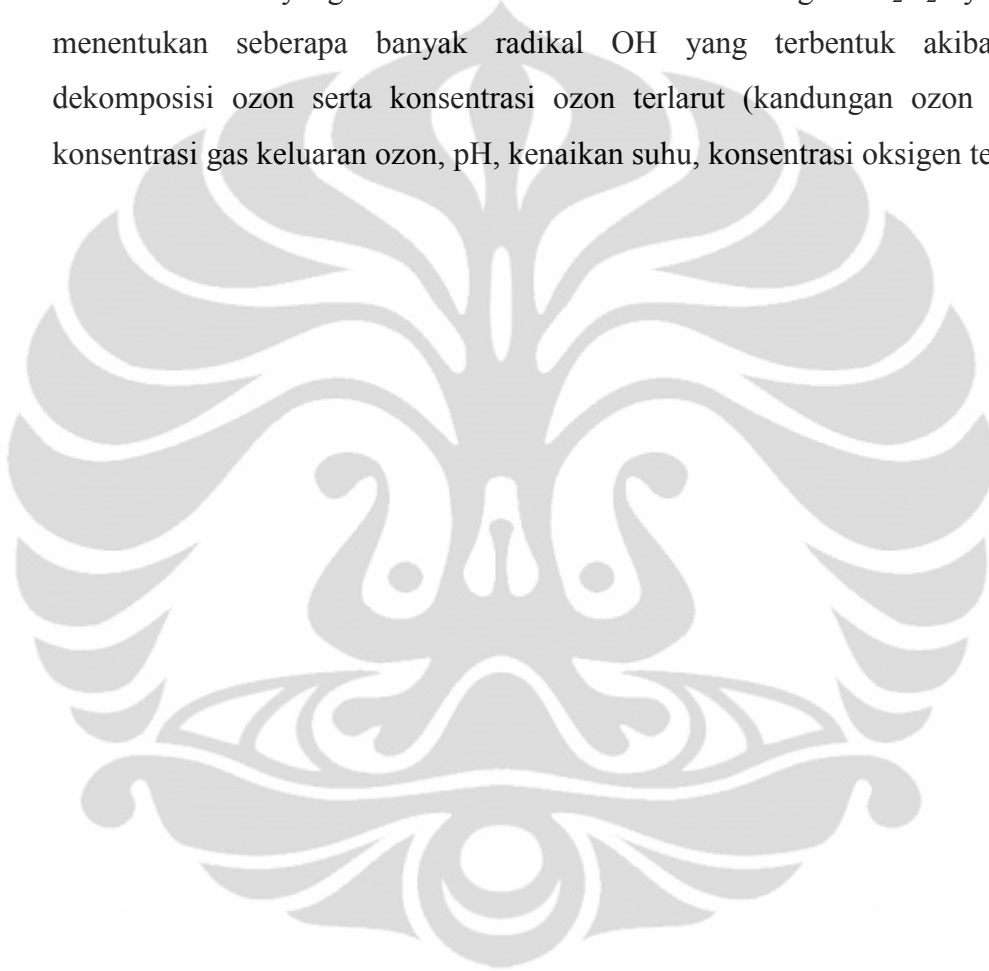
- (1) Proses ini berlangsung secara *semi-batch* dengan sirkulasi liquid.
- (2) Air limbah yang digunakan sebagai sampel merupakan limbah fenol sintetik.
- (3) Ozonator yang digunakan merupakan ozonator rancangan Prof. Dr. Setijo Bismo dengan produktivitas sebesar 22 gram/jam.
- (4) Air yang digunakan adalah aquadest.
- (5) Gas yang diinjeksikan ke dalam ozonator adalah udara (oksigen 21%).
- (6) Injektor yang digunakan adalah *injektor mazzei*.
- (7) Alat sonikasi yang digunakan adalah Ultrasonic Processor (UP-800).
- (8) Aliran fluida fasa gas dan cair pada reaktor adalah aliran searah (*co-current*) dari bawah ke atas.
- (9) Laju alir aquadest sebesar 2 LPM.
- (10) Konsentrasi awal fenol yang divariasikan sebesar 10 ppm, 50 ppm, dan 100 ppm.

1.5. Metode Operasional Penelitian

Pembangkitan ozon dilakukan dengan mengalirkan udara yang sebelumnya dilewatkan melalui *silica gel* untuk menghilangkan kandungan air menuju generator ozon. Proses ozonasi dilakukan dengan mengkontakkan antara ozon dengan larutan. Larutan kemudian melewati *injektor mazzei* sehingga dihasilkan gelembung mikro yang selanjutnya masuk ke dalam reaktor kaca. *Ultrasonic Processor* ditempatkan di bagian paling atas dari reaktor kaca dan

berfungsi untuk memperbanyak pembentukan gelembung mikro dalam reaktor gelas.

Nilai penyisihan fenol pada proses ozonasi akan dibandingkan dengan penyisihan fenol pada proses ozonasi/ultrasonik, ozonasi/hidrodinamik serta ozonasi/hidrodinamik/ultrasonik pada konsentrasi awal fenol yang berbeda. Parameter lain yang akan dianalisa adalah kandungan H_2O_2 yang akan menentukan seberapa banyak radikal OH yang terbentuk akibat proses dekomposisi ozon serta konsentrasi ozon terlarut (kandungan ozon residual), konsentrasi gas keluaran ozon, pH, kenaikan suhu, konsentrasi oksigen terlarut.



BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Fenol

Senyawa fenol (C_6H_5OH) pada limbah buangan industri tidak pernah dijumpai dalam keadaan murni, tetapi pada umumnya bergabung dengan senyawa-senyawa turunannya seperti pentaklorofenol (PCP), 2,4,6-triklorofenol (TCP), nitrofenol, dinitrofenol (DNP), dan lain-lain. Sifat fisika dan kimia dari fenol disarikan pada Tabel 2.1 :

Tabel 2.1. Sifat fisika dan kimia fenol

Sifat	Nilai
Berat molekul, gr/mol	194,44
Titik beku, °C	40,91
Titik didih, °C	181,84
Densitas, kg/cm ³	
D 25 (padat)	1,132
D 41 (cair)	1,0576
D 60 (cair)	1,0413
Temperatur kritis, °C	419
Tekanan kritis, Mpa	6,11
Kalor jenis, J/gK	
Pada 4 °C	1,24
Pada 22,7 °C	1,41
Pada 70-74 °C	2,22
Viskositas, Pa.s	
Pada 60 °C	2,47
Pada 80 °C	1,56
Pada 100 °C	1,09
Kalor pembentukan, J/g	122,1
Kalor pembakaran, J/g	-32,428
Kalor penguapan, J/g	487,9
Flash point, °C	79-85
Autoignition point, °C	715
Tekanan uap jenuh, mmHg	0,36

(Sumber: Encyclopedia of Chemical Technology)

2.1.1. Pengaruh Senyawa Fenol

Limbah fenol biasanya berasal dari industri polimer, plastik, kertas, organik pestisida, *pulp*, dan industri kimia lainnya. Limbah fenol pada konsentrasi 0,002 mg/L dapat menimbulkan rasa dan bau pada air. Pemerintah Indonesia melalui SK Menteri Lingkungan Hidup No : KEP 51/MENLH/10/1995 telah

menetapkan ambang batas senyawa fenol dalam lingkungan air limbah di Indonesia adalah 0,5 sampai 1 mg/L dan Peraturan Pemerintah No 20 tanggal 5 Juni 1990 menetapkan ambang batas senyawa fenol dalam air bahan baku air minum adalah 0,002 mg/L.

Toksisitas fenol sangat dipengaruhi oleh faktor fisika dan kimia air yang dicemarinya. Pada temperatur tinggi dan kelarutan oksigen dalam air rendah, toksisitasnya terhadap biota akuatik akan bertambah tinggi. Jika pH air tinggi maka laju degradasi fenol akan menjadi rendah pula. Hal ini terjadi karena pada pH yang rendah, aktivitas mikroorganisme akan terhambat, selain itu pengaruh oksigen yang tidak dapat larut pada pH air rendah mengakibatkan kurangnya persediaan oksigen yang diperlukan mikroorganisme untuk menguraikan senyawa fenol dalam perairan.

Fenol pada konsentrasi tinggi dapat mengakibatkan kematian jika tertelan, terhisap, atau terserap oleh kulit. Senyawa ini dapat mempengaruhi sistem saraf pusat dan menyebabkan kerusakan pada hati dan ginjal. Fenol juga mengakibatkan iritasi pada kulit tetapi mempunyai efek bius (anestetik) lokal, sehingga rasa sakit tak terasa pada saat awal bersentuhan. Area kontak biasanya menjadi putih dan dapat menjadi luka bakar.

Selain itu, fenol juga dapat mengakibatkan gangguan-gangguan seperti: kulit terkelupas, gangguan pada kornea mata, gangguan sistem pencernaan, rasa mual, gangguan pernapasan, kerusakan ginjal dan liver, sakit kepala, nafsu makan berkurang, sulit tidur (insomnia), penurunan berat badan, iritasi pada mata, hidung, dan tenggorokan.

2.2. Proses Oksidasi Lanjut Berbasis Ozon

Proses Oksidasi Lanjut (AOPs) diartikan sebagai suatu metode oksidasi fasa larutan yang berdasarkan pada prinsip pembentukan dan pemanfaatan radikal hidroksil (OH[•]) sebagai oksidator utama untuk menghancurkan senyawa pencemar, dan dapat diterapkan secara terpisah atau dikombinasikan antara metode yang satu dan lainnya. Radikal hidroksil merupakan salah satu agen pengoksidasi yang paling reaktif (Tabel 2.2) dalam air dengan laju reaksi antara $10^{10} - 10^{13} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Radikal hidroksil sangat reaktif dalam air, maka waktu tinggal

dari radikal hidroksil hanya berkisar beberapa mikrosekon, sehingga konsentrasi dari radikal hidroksil dalam air tidak akan pernah mencapai di atas 10^{-12} M selama proses ozonasi berlangsung (Urs Von Gunten, 2002).

Tabel 2.2. Potensial oksidasi-reduksi di dalam air

Spesi Oksidan	E° , Volts
Fluorin	3,0
Radikal OH	2,8
Oksigen	2,1
H_2O_2	1,8
Potassium Permanganat	1,7
Asam Hipoklorit	1,5
Chlorine dioksida	1,5
Klorin	1,4
Oksigen	1,2

(Sumber: Hunsberger, 1977)

2.2.1. Ozon

Ozon yang berada pada bagian atas dan bawah dari lapisan stratosfer melindungi bumi dari radiasi berlebihan sinar ultraviolet, namun pada lapisan troposfer ozon merupakan polutan dan sangat berbahaya bagi makhluk hidup. Karena toksisitasnya, *Occupational Safety and Health Administration* (OSHA) telah menetapkan paparan batasan maksimum untuk manusia terhadap ozon, yaitu sebanyak 0,06 ppm dalam periode delapan jam, lima hari seminggu, dan untuk dosis maksimum 0,30 ppm dalam 15 menit (Suslow, 2004).

Ozon pertama kali ditemukan oleh peneliti Eropa C. F. Schonbein pada tahun 1839. Ozon pertama kali digunakan secara komersial pada tahun 1907 pada pengolahan air kota di Nice dan pada tahun 1910 di St. Petersburg (Kogelschatz, 1988). Sifat fisis ozon murni diberikan pada Tabel 2.3. Ozon merupakan agen pengoksidasi umum kedua yang paling kuat seperti ditunjukkan pada Tabel 2.4

Tabel 2.3. Sifat fisika ozon

Karakteristik	Nilai
Berat molekul	48 gr/mol
Tekanan kritis	5460 kPa
Temperature kritis	-12,10 °C
Densitas (0°C dan 1 atm)	2,143 kg/m ³
Densitas relative (di udara)	1,667 kg/m ³
Energi	142,3 kJ/mol (34,15 kcal/kmol)
Potensial oksidasi	2,07 volt
Waktu paruh dalam larutan cair (20°C)	20 – 30 menit
Waktu paruh (pada udara kering)	12 jam

(Sumber: <http://www.wikipedia.com>)

Tabel 2.4. Agen pengoksidasi dan potensial oksidasinya

Agen Pengoksidasi	Potensial Oksidasi (mV)
Fluorin	3,06
Ozon	2,07
Permanganat	1,67
Klorin dioksida	1,50
Asam hipokloro	1,49
Gas klorin	1,36

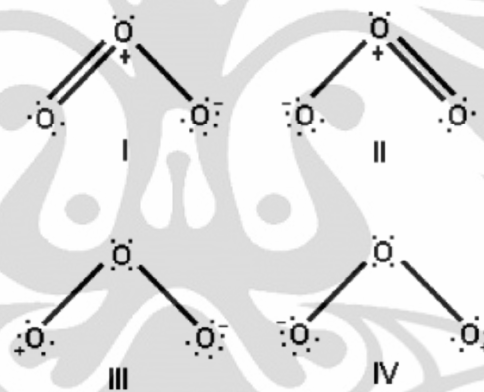
(Sumber : Manley dan Niegowski, 1967)

Ozon (O₃) adalah bentuk alotropik dari oksigen (O₂) yang tidak berwarna (pada suhu kamar) yang dapat mengembun membentuk suatu cairan biru pada suhu -112°C dan akan membeku pada suhu -251,4°C. Pada suhu di atas 100°C akan dengan cepat mengalami dekomposisi. Ozon merupakan gas yang mempunyai bau seperti pedas (*pungent*), tajam (*acrid*), tidak enak, seperti bahan pemutih klor. Bau ini biasanya terdeteksi oleh hidung manusia pada konsentrasi antara 0,01 dan 0,04 ppm (Suslow, 2004).

Ozon terbentuk dalam stratosfer, smog fotokimia dan pada lampu sterilisasi UV, pancaran listrik tegangan tinggi, dan radiasi gamma (Mustafa, 1990). Pada temperatur ruang, ozon terdekomposisi dengan cepat sehingga tidak

berakumulasi tanpa pembuatan ozon yang berkesinambungan (Peleg, 1976). Ozon ditemukan dalam konsentrasi rendah di alam. Ozon mempunyai waktu paruh yang lebih lama ketika berupa gas dibandingkan dalam larutan yang mengandung air (Rice, 1986). Ozon dalam air murni cukup cepat terurai menjadi oksigen, dan bahkan lebih cepat dalam larutan tidak murni. Kelarutan ozon dalam air 13 kali daripada oksigen pada 0 – 30 °C dan semakin lebih cepat larut dalam air dingin (Rice, 1986). Dekomposisi ozon lebih cepat dalam temperatur air lebih tinggi (Rice, 1986).

Tiga atom oksigen pada molekul ozon tersusun pada suatu sudut tumpul di mana atom oksigen pusat terikat dengan dua atom oksigen dengan jarak yang ekuivalen; sudutnya berkisar $116^{\circ} 49'$ dan panjang ikatannya adalah $1,278 \text{ \AA}$. Empat struktur ozon ditunjukkan pada Gambar 2.1:



Gambar 2.1. Struktur resonansi molekul ozon
(Sumber : Oehlschlaeger, 1978)

Ozon berbentuk gas pada suhu dan tekanan normal. Seperti halnya oksigen, kelarutan ozon dalam air juga bergantung pada temperatur dan tekanan parsial ozon pada fasa gas disamping adanya pengaruh pH cairan. Kelarutan ozon dan oksigen pada air disajikan pada Tabel 2.5:

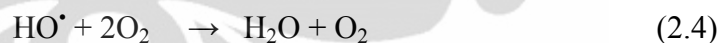
Tabel 2.5. Kelarutan ozon dan oksigen dalam air

Temperatur (°C)	Kelarutan ozon (mg/L)	Kelarutan oksigen (mg/L)
0	20	6,9
2	10	6,6
20	8,92	4,3
28	1,5	3,7

(Sumber: Rice dan Browning, 1981)

Sebagai senyawa yang tidak stabil, ozon mudah terdekomposisi kembali menjadi oksigen, dan laju dekomposisinya akan bertambah besar sesuai dengan kenaikan suhu dan pH. Selain itu, kelarutan ozon pada air juga sebanding dengan waktu kontak yang diperlakukan.

Secara kimiawi, ozon merupakan senyawa yang tidak stabil, sangat reaktif dan mudah sekali terdekomposisi kembali menjadi oksigen setelah terbentuk pada ozonator. Oleh karena itu, ozon harus dibuat dalam ozonator yang jaraknya dekat dengan instalasi pengolahan air minum (*on-site*) (Rice dan Browning, 1981). Fenomena terurainya ozon dalam air digambarkan melalui reaksi sebagai berikut (Metcalf & Eddy, 1991):



Untuk dapat menghasilkan ozon, satu molekul oksigen diatomik harus dipisah. Oksigen radikal bebas tadi bebas untuk bereaksi dengan oksigen diatomik yang lain untuk membentuk molekul ozon triatomik. Bagaimanapun, supaya dapat mematahkan ikatan O–O memerlukan banyak energi.

2.2.2. Ozonasi dalam Air

Ozon merupakan salah satu jenis oksidator terkuat. Penggunaan ozon telah banyak dimanfaatkan untuk penghilangan rasa dan bau dari air minum, selain itu ozon juga dimanfaatkan untuk penghilangan polutan organik dan anorganik dalam air minum dan pengolahan air limbah (Kasprzyk-Hordern *et al.*, 2003). Ozonasi merupakan suatu proses absorpsi gas yang melibatkan reaksi kimia, dimana laju

reaksi total dipengaruhi oleh dua faktor utama, yaitu kinetika reaksi dan perpindahan massa (Zhou dan Smith, 2000).

Aplikasi dari pemanfaatan ozon untuk proses pengolahan air telah dikenal hampir diseluruh penjuru dunia. Alasan utama dari penggunaan ozon untuk pengolahan air minum karena sifat ozon sebagai disinfektan dan sebagai oksidan (dapat mengontrol rasa dan bau, penghilang warna, dan penghilang mikropolutan) atau kombinasi dari keduanya. Sama halnya seperti jenis disinfektan lainnya pada air, seperti *chlorine* atau *chlorine dioxide*, ozone tidak stabil dalam air dan dapat membentuk reaksi lain dengan komponen-komponen lain dalam air. Namun, disamping sifat tidak stabil dalam air yang dimilikinya, ozon juga memiliki kelebihan lain, yaitu ozon dapat terdekomposisi membentuk radikal hidroksil ($\cdot\text{OH}$), yang merupakan oksidator kuat dalam air.

Oleh karena itu, penekanan dari proses ozonasi di dalam air selalu melibatkan dua spesies, yakni ozon dan radikal hidroksil. Namun, pemilihan kedua spesies tersebut juga bergantung dari tujuan yang ingin dicapai dengan menggunakan proses ozonasi. Jika ingin memanfaatkan ozon sebagai disinfektan, maka proses ozonasi akan melibatkan kedua oksidan, yaitu ozon dan radikal hidroksil. Ozon merupakan oksidan yang sangat selektif (hanya dapat bereaksi dengan senyawa tertentu dalam air). Sedangkan radikal hidroksil dapat bereaksi dengan mikropolutan organik maupun anorganik dalam air.

Saat ozon larut dalam air, ozon akan mengalami tiga reaksi secara bersamaan, yaitu (Bollyky, 2002) :

- Disinfeksi

Proses disinfeksi pada air dapat menghilangkan bakteri, virus, dan parasit. Ozon merupakan disinfektan yang paling efektif dalam penghilangan bakteri, virus, dan parasit dalam air.

- Oksidasi

Ozon merupakan pengoksidasi yang kuat dan efektif, terutama untuk penghilangan rasa dan bau akibat adanya pencemar organik maupun anorganik. Konsentrasi ozon yang dibutuhkan dan lama reaksi oksidasi tergantung pada jenis dan konsentrasi polutan dan kualitas air tersebut.

- Dekomposisi

Ozon merupakan senyawa yang tidak stabil pada suhu kamar atau suhu yang mendekati suhu kamar. Pada suhu kamar, ozon akan terdekomposisi dengan cepat menjadi oksigen. Laju dekomposisi ozon akan dipengaruhi oleh suhu air dan pH.

Kemampuan ozon untuk mengoksidasi senyawa anorganik tergantung dari beberapa faktor, seperti temperatur dan pH. Pada pH rendah (<7), ozon bereaksi sebagai molekul O_3 dengan reaksi yang lambat dan hanya dapat mengoksidasi senyawa-senyawa tertentu dalam air, melalui reaksi elektrofilik, nukleofilik, atau reaksi tambahan dipolar (reaksi langsung oleh ozon), sedangkan pada pH yang tinggi (>8) secara cepat ozon akan terdekomposisi menjadi radikal bebas hidroksil (radikal OH) yang dapat bereaksi dengan mikropolutan organik maupun anorganik (reaksi tidak langsung oleh radikal hidroksil). Umumnya, pada kondisi asam ($pH < 4$) ozonasi langsung lebih mendominasi. Dalam rentang pH 4-9 baik ozonasi langsung maupun tidak langsung terjadi bersamaan, serta pada kondisi basa ($pH > 9$) reaksi tidak langsung oleh radikal hidroksil lebih banyak terjadi.

Sampai saat ini penggunaan ozonasi untuk pemurnian air minum dimaksudkan untuk hal-hal berikut (Langlais, 1991):

1. Desinfeksi dan pengontrolan alga
2. Oksidasi dari polutan anorganik, seperti amonia dan merkuri
3. Oksidasi dari mikropolutan organik, meliputi:
 - Rasa dan bau
 - Polutan fenol
 - Senyawa-senyawa organik terhalogenasi dan pestisida
4. Oksidasi dari makropolutan organik
 - Penghilangan warna
 - Meningkatkan *biodegradabilitas* dari senyawa organik
 - Penghancuran *trihalomethane formation potential* (THMFP), *total organic halide formation potential* (TOXFP), dan klor
5. Sebagai *coagulant aid*

Penggunaan ozon dalam pengolahan air juga akan meningkatkan biodegradabilitas dari senyawa-senyawa organik (van der Aa, Achari, Rietveld,

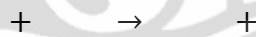
Siegers, van Dick, 2004). Selain itu ozon juga relatif tidak berbahaya jika dibandingkan dengan desinfektan lain seperti klor. Ozon tidak akan membentuk akumulasi pada produk air minum yang akan dihasilkan sehingga mengurangi jumlah aditif kimia yang berbahaya bagi kesehatan manusia.

2.2.3. Reaktivitas Ozon dalam Air

Karena konfigurasi elektroniknya, ozon memiliki reaksi yang berbeda dalam air. Reaksi-reaksi ini dapat dibagi menjadi tiga kategori :

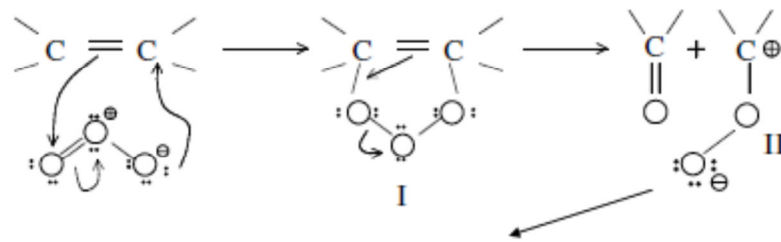
1. Reaksi oksidasi – reduksi

Reaksi redoks identik dengan transfer electron dari satu spesies (reduktor) kepada spesies lainnya (oksidator). Spesies Oksidator ataupun reduktor dari setiap spesi kimia dapat ditentukan melalui standar potensial reaksi redoks. Ozon merupakan spesi dengan potensial redoks yang tinggi, lebih rendah dari atom flour, atom oksigen dan radikal hidroksil. Karena hal tersebut, molekul ozon berpotensi untuk melangsungkan reaksi redoks. Dalam beberapa kasus reaksi redoks dengan ozon tidak mengisyaratkan terjadinya transfer elektron, tetapi terjadi transfer oksigen dari molekul ozon ke molekul lainnya. Contoh reaksi redoks dengan ozon :



2. Reaksi adisi siklo

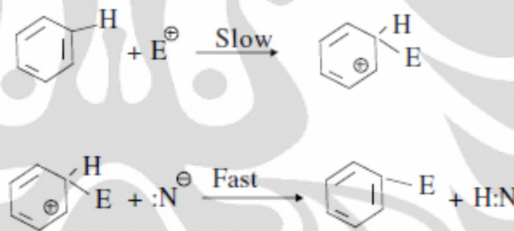
Reaksi adisi adalah reaksi yang menghasilkan spesi kombinasi dari dua molekul untuk menghasilkan satu molekul baru. Satu dari molekul biasanya memiliki atom pembagi lebih dari dua elektron (yaitu senyawa tak jenuh senyawa olefin dengan ikatan karbon ganda) dan molekul lain memiliki karakter elektrofilik. Hasilnya adalah struktur dipolar, molekul ozon masuk mengadisi siklo dipolar di 1-3 pada ikatan rangkap.



Gambar 2.2. Skema reaksi adisi siklo

3. Reaksi elektrofilik

Pada reaksi ini, elektrofilik agen (salah satunya ozon) menyerang salah satu posisi nukleofilik pada molekul organik (senyawa aromatic), hasilnya adanya substitusi kedalam salah satu bagian pada molekul tersebut. Umumnya, reaksi substitusi melalui dua tahap, contohnya benzene dengan agen elektrofilik YZ. Langkah pertama, terbentuknya karbokasi (C_6H_5+HY) dan kedua, senyawa tersebut mengambil proton dari posisi nukleofiliknya.



Gambar 2.3. Skema reaksi elektrofilik

2.2.4. Injeksi Ozon dalam Air

Kontak antara ozon dan air ditandai dengan adanya gelembung pada larutan tersebut. Ada beberapa faktor yang mempengaruhi perpindahan massa ozon ke dalam larutan, yaitu:

- Daya kelarutan ozon pada cairan tertentu
- Konsentrasi ozon dalam gas
- Jenis masukan umpan : Udara atau oksigen
- Metode kontak yang digunakan
- Waktu kontak
- Ukuran gelembung gas
- Tekanan dan temperatur operasi

Injeksi ozon ke dalam cairan dapat dilakukan dengan menggunakan injektor. Injektor yang paling umum digunakan ialah injektor jenis venturi dan *diffuser*. Kedua injektor ini bekerja berdasarkan perbedaan tekanan.

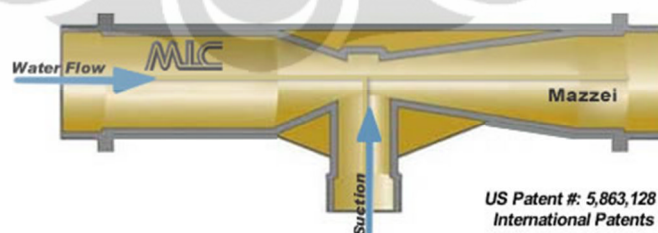
Penjelasan mengenai keduanya adalah sebagai berikut :

1. Injektor venturi

Perbedaan tekanan antara masukan dan keluaran injektor jenis ini akan menciptakan kondisi vakum pada badan injektor yang akan menginisiasi penghisapan pada *suction port*.

Keuntungan dari injektor jenis ini adalah diperolehnya laju perpindahan massa ozon yang tinggi (hingga 90%), efisiensi cenderung tetap, konstruksinya yang sederhana dan tidak membutuhkan aliran listrik.

Cara kerja injektor adalah sebagai berikut : ketika cairan operasi bertekanan masuk ke dalam injektor, aliran ini ditarik menuju arah ruang injeksi dan berubah menjadi aliran dengan kecepatan yang sangat tinggi. Peningkatan kecepatan yang melalui ruang injeksi akan menurunkan tekanan, yang demikian akan memungkinkan ozon dimasukkan ke dalam *suction port* dan ikut ke dalam aliran. Dan saat aliran dengan kecepatan tinggi ini menuju keluaran injektor, kecepatannya berkurang namun tekanannya akan meningkat kembali, namun tekanan keluaran ini masih lebih rendah dibandingkan tekanan masukan injektor. Gambaran mengenai injektor venturi dapat dilihat pada Gambar 2.2:



Gambar 2.4. Injektor venturi

(Sumber: <http://www.ozoneapplications.com>)

2. *Bubble difusser*

Alat ini bekerja dengan cara melepaskan ozon melalui suatu kolom gelembung yang terdiri dari ratusan gelembung dibawah permukaan air.

Konstruksi alat bubble diffuser ini sederhana dan cocok untuk aliran dengan kecepatan tinggi. Seiring dengan meningkatnya kedalaman air, efisiensinya akan meningkat. Namun, laju perpindahan massa ozon yang diperoleh lebih rendah bila dibandingkan dengan injektor venturi, yaitu hanya sekitar 10-15 % dan bubble diffuser ini membutuhkan wadah yang tinggi untuk meningkatkan efisiensinya. Selain itu, lubang-lubang difusi dapat tersumbat dan akan menurunkan efisiensi perpindahan. Contoh dari *bubble diffuser* dapat dilihat pada Gambar 2.3:



Gambar 2.5. *Bubble diffuser*

(Sumber: www.pumpengroup.com, 2010)

2.3. Kavitasasi

Kavitasasi merupakan fenomena terjadinya pembentukan, pertumbuhan dan hancurnya gelembung mikro dalam cairan. Kondisi kavitasasi yang ekstrem dapat dimanfaatkan untuk menghancurkan molekul-molekul polutan dan senyawa organik. Jika fenomena ini terjadi karena adanya gelombang suara dengan frekuensi tinggi disebut kavitasasi akustik (ultrasonikasi), dan jika terjadi akibat variasi tekanan pada cairan yang mengalir akibat perubahan geometri pada sistem yang mengalir, maka disebut sebagai kavitasasi hidrodinamik.

Seperti yang telah dijelaskan sebelumnya, kavitasasi dapat menghasilkan gelembung mikro yang akan meningkatkan efektivitas dari proses ozonasi. Gelembung mikro ini memiliki luas permukaan yang besar, densitas gelembung yang sangat besar, kecepatan naik di fasa liquid yang kecil, dan tekanan dalam (*inner pressure*) yang tinggi (Li-Bing Chu *et.al.*, 2008).

2.3.1. Kavitasasi Ultrasonik

Aplikasi dari ultrasonikasi telah digunakan dalam berbagai bidang dan tujuan. Selain itu, saat ini ultrasonik merupakan salah satu bidang ilmu yang

paling pesat perkembangannya. Ultrasonikasi telah digunakan dalam bidang komunikasi dengan binatang (siulan untuk anjing), proses pengobatan, dan mendeteksi kerusakan pada bangunan beton. Walaupun telah banyak diaplikasikan untuk berbagai bidang dan tujuan, ternyata studi mengenai ultrasonik masih tergolong baru.

Ultrasonik pertama kali dikenal pada awal abad ke-20. Perkembangan ultrasonik selanjutnya dimulai pada tahun 1930 hingga Perang Dunia ke-2. Saat itu, ultrasonik dimanfaatkan untuk emulsifikasi dan pembersih permukaan. Barulah pada tahun 1960 ultrasonik dikembangkan secara komersil. Pada tahun 1960 industri menggunakan ultrasonik dalam proses pembersihan dan pembentukan plastik. Akhir-akhir ini ultrasonik telah dikembangkan untuk dapat diterapkan dalam teknologi makanan, pembentukan senyawa kimia, ekstraksi material, teknologi nano, pemisahan fasa, terapi, dan pengolahan air bersih (Timothy Mason, 2003).

Ultrasonik didefinisikan sebagai berbagai jenis suara yang memiliki frekuensi diatas frekuensi rata-rata yang dapat direspon oleh telinga manusia (diatas 16 kHz). Terdapat tiga rentang frekuensi ultrasonik yang berbeda, yaitu: (i) frekuensi tinggi, atau ultrasonik diagnostik (2-10 MHz), (ii) frekuensi rendah atau tenaga konvensional ultrasonik (20-100 kHz), dan (iii) frekuensi medium atau ultrasonik "efek-sonokimia" (300-1000kHz). Pada rentang frekuensi medium atau ultrasonik "efek-sonokimia" inilah terjadi proses reaksi kimia terkatalis pada tekanan dan temperatur yang ekstrem yang mengakibatkan pembentukan, pertumbuhan, dan hancurnya gelembung-gelembung mikro (N.H. Ince *et al.*, 2000). Energi ultrasonik merupakan jenis energi mekanikal yang tidak dapat diabsorb oleh molekul.

2.3.1.1. Pembentukan Gelembung pada Kavitas Ultrasonik

Ultrasonik akan ditransmisikan melewati medium dengan menginduksikan gelombang suara ke dalam medium sehingga molekul akan bergetar. Akibat adanya getaran itu, struktur dari molekul akan meregang dan terkompresi. Selain itu, jarak antar molekul juga akan berubah akibat adanya getaran molekul pada posisi awal. Jika intensitas gelombang ultrasonik di dalam air terus ditingkatkan,

maka akan dicapai suatu kondisi maksimum dimana gaya intramolekul tidak dapat lagi menahan struktur molekul seperti keadaan awalnya. Akibatnya molekul itu akan pecah dan terbentuklah lubang (*cavity*). Lubang (*cavity*) ini disebut gelembung kavitasi.

Irradiasi ultrasonik dalam air akan mengakibatkan pertumbuhan dan hancurnya gelembung mikro sehingga akan menghasilkan temperatur dan tekanan yang tinggi, yang akan memicu terbentuknya radikal bebas (radikal OH) melalui disosiasi termal dari air dan oksigen. Radikal bebas ini akan masuk ke dalam air dan mengoksidasi senyawa-senyawa kontaminan yang terkandung dalam air. Radikal bebas ini akan bergabung dengan atom hidrogen dalam air sehingga akan menghasilkan senyawa hidrogen peroksida (H_2O_2) (Langenhore, 1998; Jang *et al.*, 2002; Visscher *et al.*, 2004). Komponen yang mudah menguap lebih mudah untuk berdifusi membentuk gelembung kavitasi dan akan terdegradasi lebih cepat melalui reaksi pirolisis. Sementara itu, komponen yang kurang volatil akan membutuhkan waktu yang lebih lama untuk membentuk gelembung kavitasi (Lifka *et al.*, 2003).

Kavitasi ultrasonik terdiri dari tiga tahap utama, yaitu nukleasi atau pembentukan gelembung, pertumbuhan gelembung, dan pecahnya gelembung (*implosive collapse*). Tahap pertama dari proses kavitasi ultrasonik ini adalah nukleasi atau pembentukan gelembung, yaitu tahapan dimana inti (*nuklei*) kavitasi akan dihasilkan dari partikel gelembung mikro yang terperangkap dalam celah-celah mikro dari partikel yang tersuspensi di dalam air.

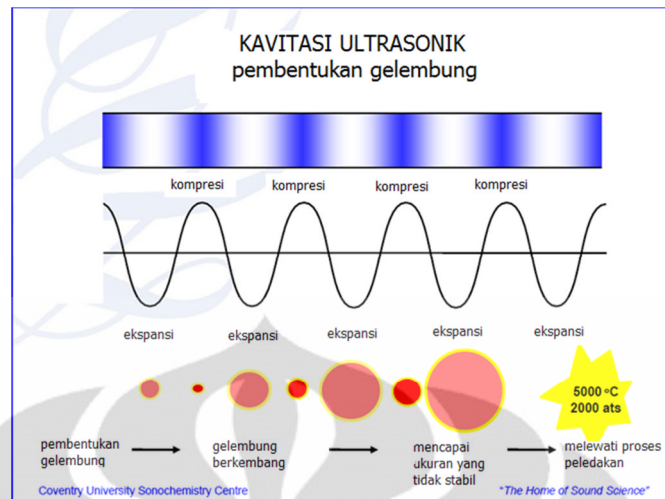
Pada tahap kedua, gelembung-gelembung mikro akan tumbuh dan membesar akibat adanya intensitas gelombang ultrasonik yang tinggi. Dengan ultrasonikasi pada intensitas tinggi, gelembung mikro akan tumbuh dengan sangat cepat. Sedangkan pada intensitas rendah, laju pertumbuhan dari gelembung lebih lambat. Hal ini dikarenakan gelembung akan melewati beberapa siklus akustik terlebih dahulu sebelum akhirnya bisa membesar.

Tahap ketiga dari kavitasi terjadi apabila intensitas dari gelombang ultrasonik melebihi batas ambang dari kavitasi ultrasonik (20 kHz untuk liquid pada umumnya). Pada tahap ini, gelembung mikro akan terus tumbuh hingga mencapai saat dimana gelembung mikro tidak dapat lagi mengabsorb energi yang

dihasilkan oleh gelombang suara secara efisien dan akhirnya akan pecah. Tahap inilah yang disebut sebagai *catastrophic collapse*. Berdasarkan beberapa penelitian yang telah dilakukan, diketahui bahwa beberapa saat sebelum terjadinya *catastrophic collapse*, gelembung mikro menghasilkan kilatan cahaya yang disebut sonoluminescence, yang memiliki panjang gelombang 310 nm.

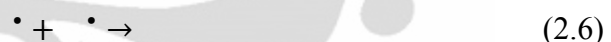
Ada tiga teori berbeda mengenai kavitasasi, yaitu teori hot-spot, teori elektrik, dan teori plasma. Dari ketiga teori tersebut, teori hot-spot merupakan teori yang paling populer. Teori hot-spot menyatakan bahwa pecahnya gelembung mikro berlangsung dalam waktu yang sangat singkat sehingga kompresi dari gas dan uap di dalam gelembung terjadi secara adiabatik. Akibatnya, pada saat gelembung mikro pecah temperatur dan tekanan sangatlah tinggi, yaitu mencapai 4200-5000 K dan 200-500 atm. Kondisi hot spot lokal dihasilkan karena pecahnya gelembung dalam waktu yang sangat cepat ($<10\mu\text{s}$) (N.H. Ince *et al.*, 2000).

Gelombang ultrasonik melewati air secara berseri dari siklus kompresi dan ekspansi yang saling bergantian pada Gambar 2.5. Gelembung-gelembung mikro akan terbentuk pada saat amplitudo akustik cukup besar untuk dapat meregangkan molekul selama berlangsungnya siklus peregangan hingga sampai pada jarak yang lebih besar daripada jarak kritis molekul. Gelembung-gelembung mikro yang terbentuk selama siklus peregangan akan hancur akibat adanya siklus kompresi. Karena hancurnya gelembung mikro tersebut dalam waktu yang singkat, maka terjadi peningkatan temperatur dan tekanan yang ekstrem. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, diketahui bahwa saat kehancuran gelembung mikro tersebut temperatur dan tekanan lokalnya bisa mencapai lebih dari 5000 °C dan 1000 atm (Pandit dan Moholkar, 1996). Gambar 2.4 menunjukkan bagaimana gelombang ultrasonik dapat memperbesar ukuran gelembung dari waktu ke waktu hingga akhirnya gelembung tersebut hancur.



Gambar 2.6. Pembentukan gelembung pada kavitasi ultrasonik
(Sumber: Pandit dan Moholkar, 1996)

Selama proses hancurnya gelembung mikro dalam air, molekul gas dari air yang terjebak di dalam gelembung akan mengalami reaksi pirolisis yang menghasilkan radikal yang sangat reaktif seperti radikal hidroksil. Radikal hidroksil yang dihasilkan dari peristiwa kavitasi ini dapat bereaksi dalam (i) fasa gas, (ii) dikombinasikan pada daerah yang lebih dingin seperti permukaan interfasa gas-cairan, (iii) dan/atau fasa ruah larutan untuk menghasilkan hidrogen peroksida atau air. Reaksinya adalah sebagai berikut (N.H. Ince *et al.*, 2000) :

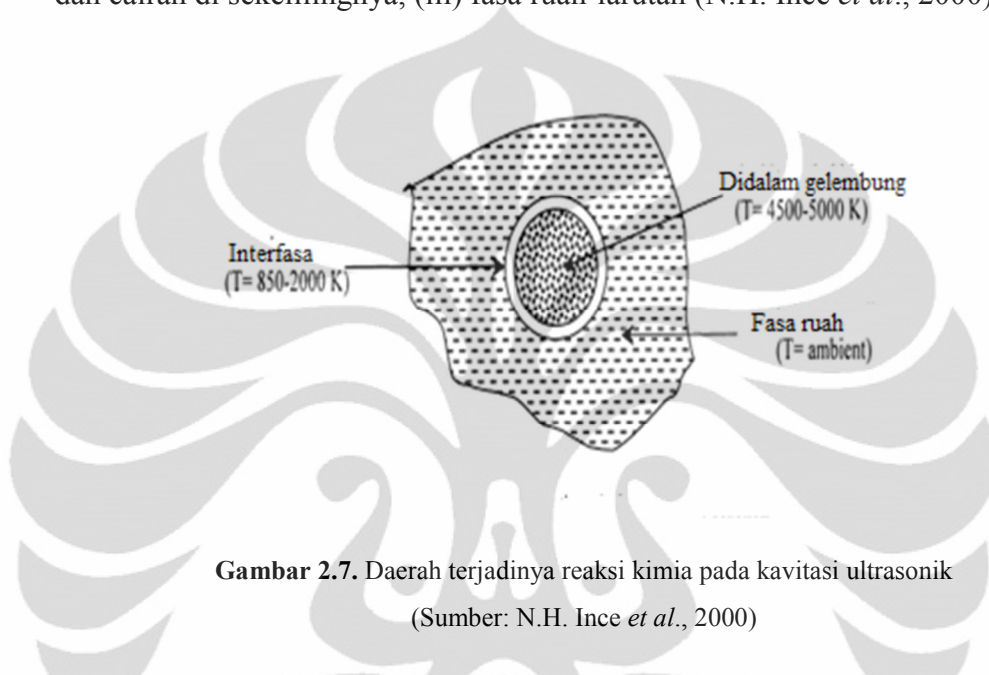


Jika air telah jenuh oleh oksigen dan peroksil, maka akan lebih banyak radikal hidroksil terbentuk di dalam fasa gas karena adanya dekomposisi molekul oksigen, dan radikal hidroksil yang telah terbentuk terlebih dahulu pada bagian interfasa gas-cair dan fasa ruah larutan akan mengalami rekombinasi satu sama lainnya sehingga membentuk hidrogen peroksida. Reaksinya adalah sebagai berikut (N.H. Ince *et al.*, 2000) :





Ada tiga daerah yang sangat potensial untuk tempat terjadinya reaksi kimia pada air yang diiradisikan ultrasonik seperti terlihat pada Gambar 2.6, yaitu : (i) gelembung kavitasasi itu sendiri, (ii) selubung interfasa antara gelembung gas dan cairan di sekelilingnya, (iii) fasa ruah-larutan (N.H. Ince *et al.*, 2000) :



Gambar 2.7. Daerah terjadinya reaksi kimia pada kavitasasi ultrasonik
(Sumber: N.H. Ince *et al.*, 2000)

Pada proses pengolahan air, polutan organik dapat dihancurkan pada daerah di dalam gelembung kavitasasi itu sendiri ataupun pada selubung interfasa dengan mengkombinasikan antara efek dekomposisi pirolitik dan hidroksilasi. Polutan organik juga dapat dihancurkan pada daerah fasa ruah-larutan dengan menggunakan degradasi oksidatif oleh radikal hidroksil dan hidrogen peroksida. Proses oksidasi pada fasa ruah-larutan ini dibatasi oleh jumlah radikal hidroksil (tidak berkombinasi dengan senyawa reaktif lainnya) yang ada dalam larutan, yang dipengaruhi oleh waktu hidup dan lamanya waktu yang diperlukan sampai gelembung kavitasasi hancur.

2.3.2. Kavitasasi Hidrodinamik

Proses oksidasi yang terjadi pada kavitasasi hidrodinamik serupa dengan kavitasasi ultrasonik. Hanya saja kavitasasi hidrodinamik ini terjadi karena adanya perubahan bentuk geometri dari aliran, sementara itu kavitasasi ultrasonik terjadi

karena adanya frekuensi ultrasonik yang diberikan pada aliran. Proses penghancuran polutan dalam kavitas hidrodinamik mirip seperti kavitas ultrasonik, yang melibatkan proses pirolisis pada temperatur tinggi karena hancurnya gelembung mikro, ataupun melalui dekomposisi uap air menjadi radikal hidroksil yang diikuti oleh mekanisme kimia.

Kavitas hidrodinamik ini memiliki tiga kelebihan utama bila dibandingkan dengan kavitas ultrasonik, yaitu :

- Peralatan yang digunakan dalam kavitas hidrodinamik cenderung lebih sederhana dibandingkan dengan kavitas ultrasonik.
- Biaya yang dibutuhkan untuk kavitas hidrodinamik lebih murah.
- Volume reaksi efektif lebih besar dan peralatannya mudah ditingkatkan.
- Tidak memerlukan penggunaan energi listrik dalam pengoperasiannya.

Namun, kavitas hidrodinamik juga memiliki kekurangan bila dibandingkan dengan kavitas ultrasonik, yaitu waktu yang diperlukan oleh tekanan untuk dapat menghasilkan getaran dalam kavitas hidrodinamik lebih lama bila dibandingkan dengan kavitas ultrasonik. Akibatnya, proses pertumbuhan dan hancurnya gelembung mikro yang terjadi membutuhkan waktu yang lebih lama.

Proses pembentukan radikal hidroksil untuk proses oksidasi senyawa polutan dalam metode kavitas hidrodinamik sama dengan proses pembentukan pada kavitas ultrasonik. Yang membedakan kedua proses ini adalah bagaimanakah kondisi kavitas itu dapat terbentuk. Pada kavitas ultrasonik, kondisi kavitas terjadi karena adanya frekuensi tinggi pada aliran. Sementara itu, pada kavitas hidrodinamik, kondisi kavitas tercapai karena adanya perubahan bentuk geometri aliran.

2.4. Ozonasi dan Kavitas

Ozon dapat bereaksi secara langsung dan tidak langsung dalam air. Namun, ozon hanya dapat bereaksi dengan senyawa tertentu dalam air. Reaksi tidak langsung oleh ozon akan menghasilkan radikal hidroksil yang dapat bereaksi dengan mikropolutan organik maupun anorganik. Kekurangan yang dimiliki oleh ozon ini dapat diatasi oleh kavitas, yang merupakan fenomena terjadinya

pembentukan, pertumbuhan kemudian hancurnya gelembung mikro dalam cairan. Kondisi proses kavitas yang ekstrem dapat dimanfaatkan untuk menghancurkan mikropolutan anorganik maupun organik dalam air.

Disamping itu, telah dilakukan penelitian lain yang menunjukkan bahwa sinergi antara proses ozonasi dan kavitas (hidrodinamik dan ultrasonik) mampu mengurangi konsentrasi ozon yang digunakan hingga menjadi setengah atau sepertiga dari yang dibutuhkan untuk proses disinfeksi tanpa kavitas (Jyoti dan Pandit, 2004). Maka dalam penelitian ini, penggabungan antara kavitas (hidrodinamik dan ultrasonik) yang memanfaatkan gelembung mikro dan proses ozonasi memungkinkan tercapainya proses yang lebih efektif dan ekonomis.

Penggabungan ozonasi dan kavitas selain untuk mempercepat laju dekomposisi ozon juga untuk meningkatkan laju perpindahan massa dari ozon ke dalam air. Proses ozonasi merupakan proses absorpsi gas yang terjadi melalui suatu mekanisme reaksi kimia, dimana laju reaksi total akan dipengaruhi oleh kinetika reaksi dan transfer massa. Perpindahan massa ozon-air berkaitan dengan besarnya kelarutan ozon dalam air. Perpindahan massa ozon-air sendiri secara umum dipengaruhi oleh konsentrasi ozon dalam air, metode kontak yang digunakan, waktu kontak, kinetika dekomposisi ozon dalam air, tekanan dan temperatur operasi, dan jumlah serta ukuran gelembung ozon yang terbentuk. Efektivitas dari proses ozonasi ini dapat ditingkatkan dengan memperluas area permukaan kontak antara ozon dengan air dengan penggunaan gelembung yang lebih kecil (Shin *et al.*, 1999).

Penggabungan teknologi oksidasi lanjut berbasis ozonasi dan kavitas akan membuat ozon terdekomposisi dalam gelembung mikro sesuai dengan reaksi sebagai berikut :



Atom oksigen yang terbentuk akan bereaksi dengan uap air dan akhirnya membentuk radikal hidroksil, sesuai dengan reaksi sebagai berikut :



Reaksi diatas terjadi di dalam gelembung mikro. Radikal hidroksil yang terbentuk kemudian akan bermigrasi ke daerah interfasa dari gelembung mikro dan nantinya juga akan ditransfer menuju fasa ruah larutan. Kombinasi antara

ozon dengan kavitasi merupakan sistem oksidasi yang sangat efektif. Hal ini terlihat dari radikal hidroksil yang dihasilkan berjumlah dua molekul per satu molekul oksigen yang digunakan.

Sehingga dapat dikatakan bahwa pembentukan radikal hidroksil dari proses ozonasi dan kavitasi akan berasal dari tiga sumber, yaitu :

- Dekomposisi normal oleh ozon.
- Dekomposisi uap air dari dalam gelembung mikro oleh kavitasi.
- Dekomposisi termal ozon dari dalam gelembung mikro oleh kavitasi.

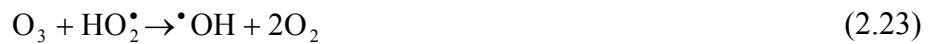
Selama kavitasi akustik (sonikasi), air terdekomposisi secara pirolitik menghasilkan radikal OH dan hidroperoksil sebagai berikut (Wun-Kang dan Hoffmann, 1998; Wun-Kang, et.al., 1999; Destailats, et.al., 2000a; Chand, et.al., 2009)



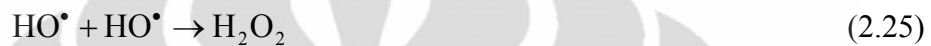
Pada fasa ruah liquid, ozon dapat terdekomposisi oleh ion hidroksida OH⁻ atau konjugasi basa dari H₂O₂ (HO₂⁻) menghasilkan HO₂[•] dan [•]OH sebagai berikut:



Karena hydrogen peroksida terbentuk selama sonolisis air, sepasang reaksi ozon dan hydrogen peroksida juga berkontribusi terhadap reaktivitas total dengan senyawa-senyawa organik:



Sederetan reaksi elementer di atas merupakan reaksi rantai radikal bebas yang menyebabkan degradasi ozon dan pembentukan radikal OH dan hidroperoksil sebagai intermediate radikal. Langkah terminasi rantai adalah sebagai berikut:



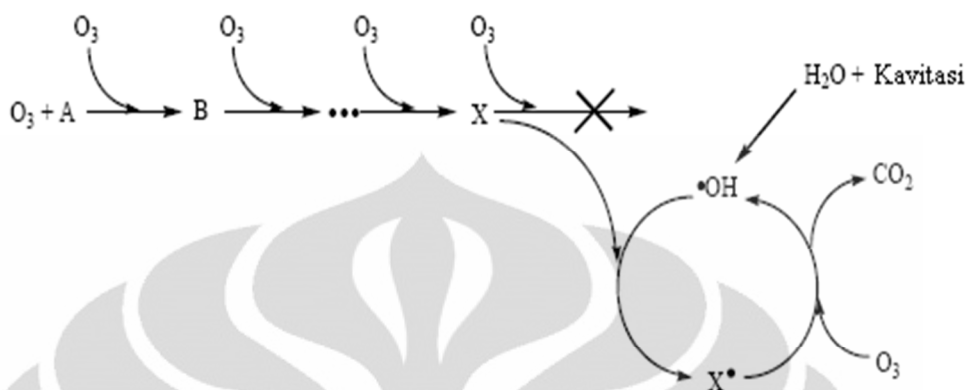
Pembentukan hydrogen peroksida terjadi karena reaksi terminasi ini dan reaksi dari dua radikal hidroperoksil.

Ozon dapat bereaksi dalam fasa ruah liquid baik secara langsung dengan substrat target maupun melalui reaksi tak langsung dengan produk-produk radikal dekomposisinya. Namun, pada proses ozonasi/sonikasi, ozon sebagian besar terdekomposisi dalam fasa gas dari gelembung kavitasi oleh proses termal yang menghasilkan oksigen dan atom oksigen:



Reaksi di atas merupakan mekanisme utama untuk meningkatkan penyisihan polutan kimia. Reaksi-reaksi kimia ozon pada kondisi iradiasi ultrasonik dijelaskan pada Gambar 2.6.

senyawa oksidator kuat seperti radikal hidroksil yang mampu meningkatkan penyisihan produk samping tersebut.



Gambar 2.9. Mekanisme Reaksi Fenol dengan Ozon dan Radikal OH
(Lesko, 2004)

Gambar 2.9 di atas menjelaskan skema penyisihan fenol dengan menggunakan proses ozonasi dan kavitasi. Penyisihan fenol terjadi melalui reaksi langsung antara fenol dengan ozon dan reaksi antara fenol dengan radikal hidroksil. Proses oksidasi dari fenol (A) dan produk samping fenol akan terjadi secara cepat di dalam larutan melalui reaksi langsung oleh ozon. Serangan langsung dari molekul ozon menghasilkan senyawa jenuh (X) yang tidak dapat dioksidasi lebih lanjut oleh ozon (Tabel 2.6), tapi dapat dioksidasi melalui serangan radikal hidroksil (Tabel 2.7) dan membentuk radikal bebas hasil oksidasi (X[•]). Radikal bebas hasil oksidasi inilah yang kemudian bisa teroksidasi lagi dengan ozon. Reaksi antara radikal bebas hasil oksidasi (X[•]) dengan ozon akan membentuk radikal hidroksil yang akan meningkatkan proses penyisihan fenol dengan penggabungan ozonasi/kavitasi.

Tabel 2.6. Konstanta laju reaksi fenol dan turunannya dengan ozon

Senyawa	Konstanta Laju Reaksi (M ⁻¹ s ⁻¹)
Fenol	1,3 × 10 ³
<i>Catechol</i>	3,1 × 10 ⁵
Hidroquinon	1,5 × 10 ⁶
Asam Maleat	2,4 × 10 ⁴
Format	1,0 × 10 ²

Gliksilat	1,9
Oksalat	$\leq 0,04$

(Sumber: Lesko, 2004)

Tabel 2.7. Konstanta laju reaksi fenol dan turunannya dengan OH[·]

Senyawa	Konstanta Laju Reaksi (M ⁻¹ s ⁻¹)
Fenol	$6,3 \times 10^9$
<i>Catechol</i>	$6,1 \times 10^{10}$
Hidroquinon	$5,2 \times 10^9$
Benzoquinon	$1,2 \times 10^9$
Asam Maleat	$1,2 \times 10^9$
Format	$4,3,0 \times 10^9$
Gliksilat	$6,6 \times 10^7$
Oksalat	$4,7 \times 10^7$

(Sumber: Lesko, 2004)

2.6. Karbonat Sebagai *Radical Scavenger*

Inhibitor pada reaksi dekomposisi ozon merupakan spesi yang dapat bereaksi dengan radikal hidroksil sehingga memutus rantai reaksi degradasi ozon. Inhibitor biasa disebut *radical scavenger* karena kemampuannya menghambat radikal hidroksil pada target kontaminan sehingga polutan hanya bereaksi langsung dengan ozon dan tidak bereaksi dengan senyawa dekomposisinya (hidroksil).

Inhibitor atau *radical scavenger* adalah senyawa yang memiliki kapabilitas untuk mengonsumsi radikal hidroksil tanpa menghasilkan anion superoksida yang menjadi prekursor pembentukan radikal hidroksil pada rantai reaksi degradasi ozon (Hoigne dan Bader, 1985). Salah satu contoh *radical scavenger* adalah ion karbonat dan bikarbonat, ion ini mampu memutus rantai pembentukan radikal hidroksil pada reaksi dekomposisi ozon. Pada Tabel dapat dilihat reaksi ion karbonat sebagai *radical scavenger*.

Tabel 2.8. Reaksi ion karbonat didalam proses ozonasi

Reaksi	Laju Reaksi
$HCO_3^- + HO\bullet \xrightarrow{k_{c1}} HCO_3\bullet + OH^-$	$8.5 \times 10^6 M^{-1}sec^{-1}$
$CO_3^{2-} + HO\bullet \xrightarrow{k_{c2}} CO_3^{\bullet-} + OH^-$	$4.2 \times 10^8 M^{-1}sec^{-1}$
$HCO_3^- \xrightarrow{k_{c3}} CO_3^{\bullet-} + H^+$	$2.2 sec^{-1} *$
$HCO_3^- + H^+ \xrightarrow{k_{c3}} CO_3^{\bullet-}$	$5 \times 10^{10} *$
$H_2CO_3 \xrightarrow{k_{c4}} HCO_3^- + H^+$	$2.25 \times 10^4 *$
$HCO_3^- + H^+ \xrightarrow{k_{c4}} H_2CO_3$	$5 \times 10^{10} *$
$HCO_3\bullet \xrightarrow{k_{c5}} CO_3^{\bullet-} + H^+$	$500 sec^{-1} *$
$CO_3^{\bullet-} + H^+ \xrightarrow{k_{c5}} HCO_3\bullet$	$5 \times 10^{10} M^{-1}sec^{-1} *$
$CO_3^{\bullet-} + H_2O_2 \xrightarrow{k_{c6}} HCO_3^- + HO_2\bullet$	$4.3 \times 10^5 M^{-1}sec^{-1}$
$CO_3^{\bullet-} + HO_2\bullet \xrightarrow{k_{c7}} CO_3^- + HO_2\bullet$	$5.6 \times 10^7 M^{-1}sec^{-1}$
$CO_3^{\bullet-} + O_2\bullet \xrightarrow{k_{c8}} CO_3^{\bullet-} + O_2$	$7.5 \times 10^8 M^{-1}sec^{-1}$
$CO_3^{\bullet-} + O_3\bullet \xrightarrow{k_{c9}} CO_3^{\bullet-} + O_3$	$6 \times 10^7 M^{-1}sec^{-1}$

2.7. Kelebihan dan Kekurangan Teknologi Oksidasi Lanjut Berbasis Ozonasi

Teknologi oksidasi lanjut berbasis ozon mempunyai kelebihan dan kekurangannya sendiri. Berikut adalah kelebihan dari teknologi oksidasi lanjut (<http://www.wilkes.edu>):

1. Sangat efektif pada rentang pH yang luas dan dapat bereaksi sangat cepat dengan bakteri, virus, protozoa, dan mempunyai anti-bakteri yang lebih kuat dari klorinasi.
2. Mempunyai kekuatan oksidasi yang kuat dengan waktu reaksi yang singkat.
3. Proses ini tidak memerlukan bantuan bahan kimia lain.
4. Tingginya nilai efektivitas dan efisiensi dalam proses penguraian berbagai senyawa organik dan sedikitnya limbah lumpur (sludge) yang dihasilkan
5. Mengurangi bau tak sedap
6. Mengurangi masalah kekurangan oksigen, turbiditas, dan surfaktan.
7. Menghilangkan hampir seluruh warna, fenolik, dan sianida.

8. Meningkatkan oksigen terlarut.
9. Kemungkinan tidak terbentuk produk samping yang beracun.
10. Meningkatkan reduksi padatan.
11. Area instalasi pengolahan yang tidak membutuhkan tempat yang luas.

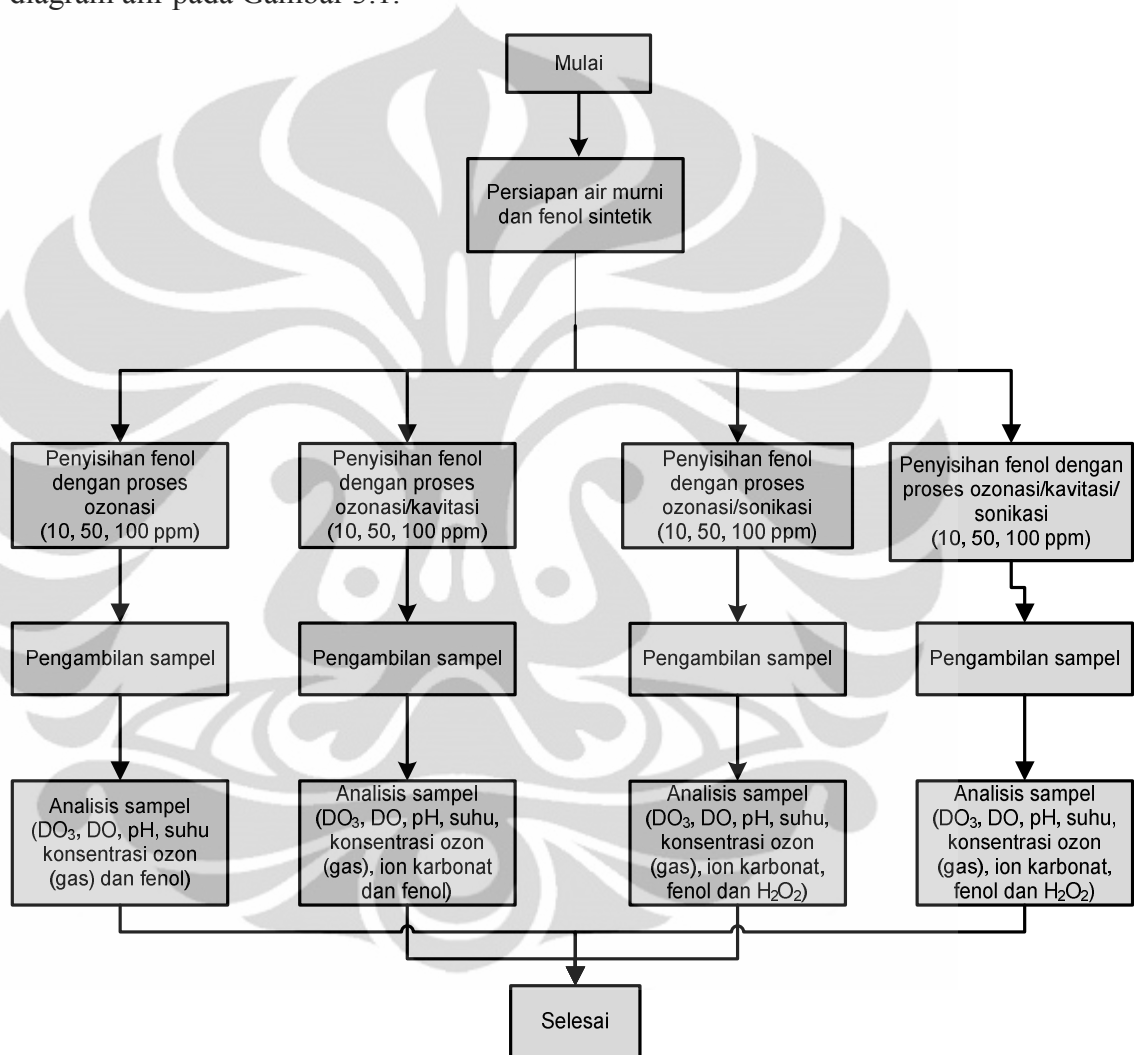
Sedangkan, kekurangan dari teknologi oksidasi lanjut adalah:

1. Tingginya biaya operasi dan peralatan dan sulitnya menemukan tenaga profesional di bidang pengolahan ozon dan pemeliharaan sistem.
2. Ozonasi tidak menyertakan disinfektan untuk sisa-sisa bakteri yang dapat menyebabkan bakteri bertumbuh lagi.
3. Hasil dari ozonasi diperkirakan mengandung produk yang bersifat karsinogenik, terbrominasi, mengandung aldehid, keton, dan asam karbosilat.
4. Sistem ini memungkinkan dibutuhkannya reduksi kekerasan setelah proses oksidasi lanjut, atau penambahan polifospat untuk mencegah terbentuknya karbonasi.
5. Sifat ozon adalah lebih sedikit larut pada air dibandingkan dengan klorin, maka dari itu, diperlukan teknik khusus untuk mengatasinya.

BAB 3 METODE PENELITIAN

3.1 Diagram Alir Penelitian

Urutan proses kerja yang dilakukan dalam penelitian ini dapat dilihat pada diagram alir pada Gambar 3.1.



Gambar 3.1. Diagram Alir Penelitian

3.2 Deskripsi Skema Alat

Sistem peralatan ini terdiri dari empat peralatan utama: ozonator, injektor, reaktor kaca dan sonikator (dapat dilihat di Gambar 3.2-3.5).

3.2.1. Ozonator

Ozonator yang digunakan dalam penelitian ini merupakan ozonator rancangan Dr. Ir. Setijo Bismo, DEA. Ozonator ini menggunakan prinsip *corona discharge* dalam pembangkitan ozon dimana umpan yang digunakan, baik udara maupun oksigen murni, dilewatkan pada celah di antara dua elektroda yang dipisahkan oleh material dielektrik.

Udara yang mengandung 21% oksigen dialirkan menggunakan *compressor* menuju ozonator melalui gas flowmeter. Sebelum memasuki ozonator, udara terlebih dahulu dialirkan melewati *silica gel* untuk menghilangkan kandungan air. Gas umpan ozonator harus benar-benar kering. Kelembaban sedikit saja dapat memicu ledakan pada ozonator.

Di dalam ozonator, campuran gas (nitrogen, oksigen, dan ozon) akan mengalir dari bagian atas ke bagian bawah ozonator, sedangkan air pendingin akan mengalir dari bawah ke atas agar waktu kontak dalam perpindahan energi panas lebih besar sehingga temperatur ozonator tidak terlalu tinggi dan dijaga agar relatif konstan.

3.2.2. Injektor

Injektor yang digunakan merupakan injektor tipe venturi Merk Mazzei. Injektor ini berfungsi untuk menginjeksikan ozon ke dalam air. Salah satu keuntungan penggunaan injektor mazzei adalah jenis gelembung yang dihasilkan, yaitu gelembung mikro, sehingga dapat menghasilkan perpindahan massa ozon ke air yang lebih tinggi dibandingkan jika menggunakan *diffuser* biasa.

3.2.3. Sonikator UP-800 Ultrasonic Processor

Rangkaian alat ultrasonik ini akan menghasilkan sinyal elektrik dengan frekuensi yang tinggi, yang akan diubah menjadi getaran mekanis. Getaran mekanis diperkuat oleh *horn* atau *probe* dan akan diteruskan ke sekitar larutan.

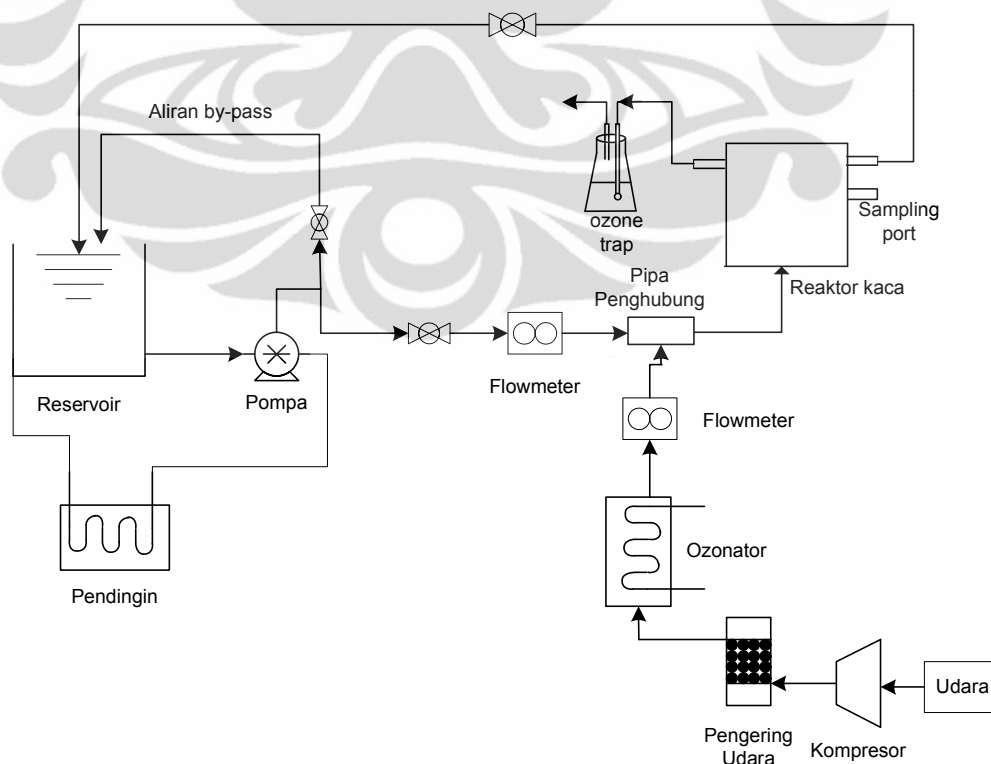
Getaran ini nantinya akan membentuk gelembung mikro, yang akan berkembang dan akhirnya akan pecah dan menghasilkan radikal hidroksil.

3.2.4. Pendingin dan Koil Pendingin

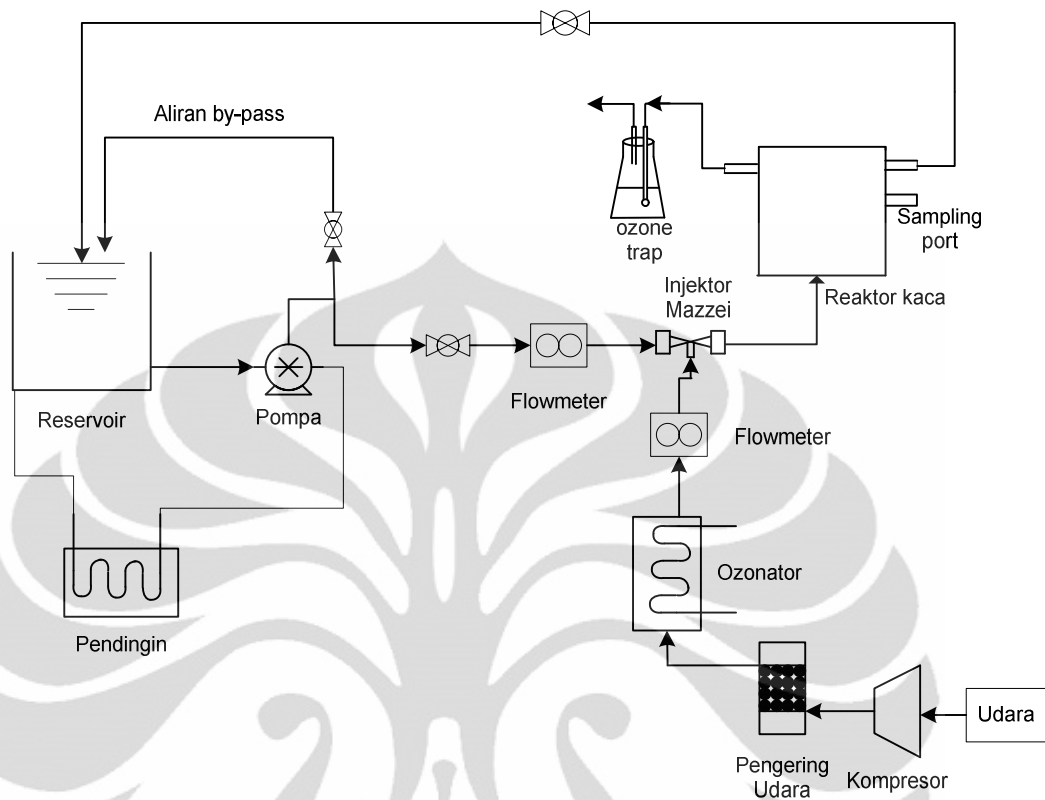
Pendingin digunakan untuk mendinginkan larutan induk dan mensirkulasi panas yang dihasilkan pompa. Fungsi utamanya yaitu menjadi agar larutan induk fenol tidak terlalu panas agar menghindari dekomposisi ozon menjadi oksigen dan juga untuk menghindari penguapan fenol sebagai spesi uji agar didapatkan hasil penyisihan yang lebih representatif.

3.2.5. Reaktor Kaca dan Pompa

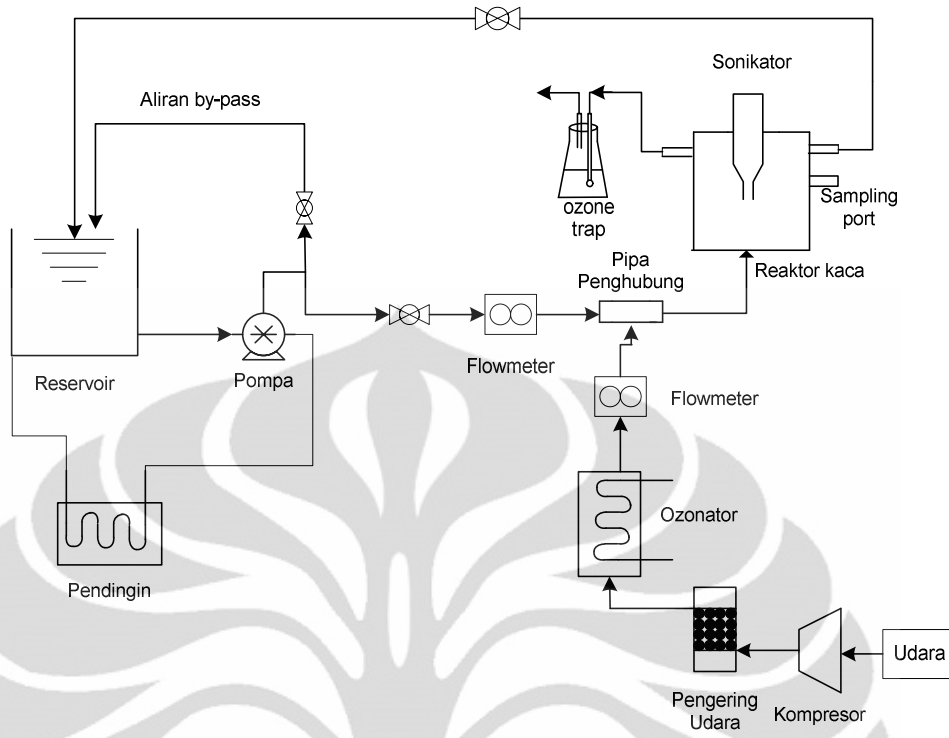
Reaktor kaca dirancang untuk mengamati fenomena fisik yang terjadi. Reaktor ini dibuat dari kaca untuk memudahkan pengamatan. Reaktor kaca memiliki volume total 2,75 liter dan volum efektif sebesar 2,5 liter. Reaktor ini dilengkapi dengan *sampling port* untuk pengambilan sampel. Pompa yang digunakan terbuat dari bahan *stainless steel* karena tahan terhadap ozon.



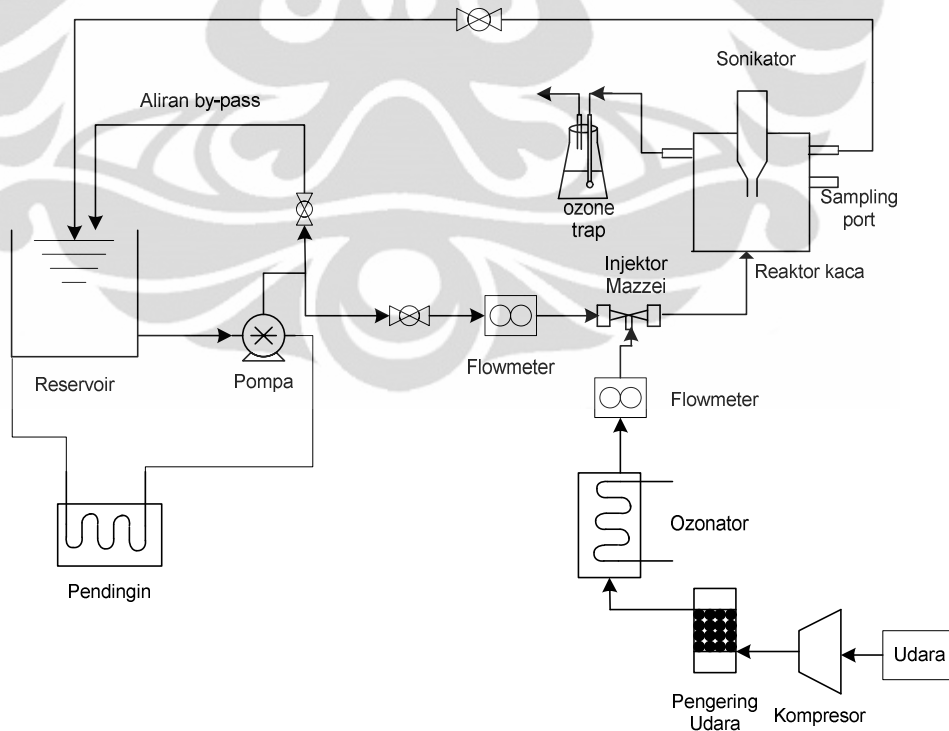
Gambar 3.2. Skema Penelitian Ozonasi



Gambar 3.3. Skema Penelitian Ozonasi/ Kavitasi Hidrodinamik



Gambar 3.4. Skema Penelitian Ozonasi/Sonikasi



Gambar 3.5. Skema Penelitian Ozonasi/Kavitasi Hidrodinamik/Sonikasi

3.3. Penelitian yang Dilakukan

Cakupan dalam penelitian ini antara lain untuk menentukan signifikansi kavitasi (hidrodinamik dan ultrasonik) pada proses ozonasi fenol dengan memvariasikan konfigurasi proses yaitu ozonasi, ozonasi/kavitasi hidrodinamik, ozonasi/sonikasi dan ozonasi/kavitasi hidrodinamik/sonikasi, yang dievaluasi dengan persentase penyisihan fenol untuk semua konfigurasi penelitian (ozonasi, ozonasi/kavitasi hidrodinamik, ozonasi/sonikasi, ozonasi/kavitasi hidrodinamik/sonikasi) dengan dan tanpa penambahan *radical scavenger* (ion karbonat). Tujuan lain dari penelitian ini adalah mengevaluasi pengaruh konsentrasi awal fenol terhadap kinerja berbagai proses oksidasi lanjut berbasis ozon.

3.4. Alat dan Bahan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain:

1. Sistem peralatan pada Gambar 3.2 – Gambar 3.5
2. Stop watch
3. Labu erlenmeyer
4. DO₃ meter
5. DO meter
6. pH meter
7. Spektrofotometer UV-Vis, panjang gelombang 500 nm dan 628 nm.
8. *Bubbler (ozone trap)*

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain:

1. Aquades

Air yang digunakan adalah aquades. Dengan menggunakan aquades diharapkan proses perpindahan massa ozon ke air tidak mendapatkan banyak gangguan dari keberadaan mineral-mineral pengganggu. Aquades yang digunakan memiliki pH 6, TDS nol, dan konduktivitas nol (mS).

2. Fenol

Fenol yang digunakan adalah fenol sintetik dengan konsentrasi pada sistem sebesar 100, 50, 10 ppm.

3. HCl 6 M

HCl 6M berfungsi untuk menjaga pH air pada kisaran 2-3.

4. CaCO₃ 75 ppm

CaCO₃ yang digunakan adalah CaCO₃ sintetik dengan konsentrasi pada sistem sebesar 75 ppm sebagai *radical scavenger*

3.5. Prosedur Penelitian

Prosedur penelitian yang dilakukan dibagi berdasarkan jenis penelitian yang dilakukan.

3.5.1. Penyisihan fenol dengan proses ozonasi.

Berikut adalah prosedur penelitian penyisihan fenol dengan proses ozonasi

1. Menyusun skema peralatan sesuai dengan Gambar 3.2
2. Mengisi reservoir dengan aquades sebanyak 8 liter
3. Menambahkan HCl 6 M ke dalam reservoir hingga pH sistem mencapai 3.
4. Menambahkan fenol dengan konsentrasi 10.000 ppm sebanyak 8, 40, 80 mL ke dalam reservoir.
5. Menyalakan pompa.
6. Mengatur valve menuju sistem, dan valve *by-pass* agar aliran air tersirkulasi dengan baik sesuai laju alir air yaitu sebesar 2 L/m.
7. Menginjeksikan ozon ke dalam air dengan laju alir ozon sebesar 200 L/j.
8. Mengambil sampel air di sample port, yaitu:
 - 1) Setiap tiga menit sampai 15 menit dilanjutkan lima menit sampai 20 menit (dimulai dari menit ke 0) sebanyak 2 mL untuk mengukur kadar fenol.
 - 2) Setiap tiga menit sampai 15 menit dilanjutkan lima menit sampai 20 menit (dimulai dari menit ke 0) sebanyak 100 mL

untuk mengukur pH, suhu dan oksigen terlarut (dengan DO meter), air kemudian dikembalikan ke dalam sistem.

- 3) Setiap tiga menit sampai 15 menit dilanjutkan lima menit sampai 20 menit (dimulai dari menit ke 5) sebanyak 150 mL untuk mengukur kadar ozon terlarut (dengan DO₃ meter), air kemudian dikembalikan ke dalam sistem.
9. Mengambil larutan dalam *bubbler (ozone trap)* dan menggantinya dengan yang baru setiap tiga menit sampai 15 menit dilanjutkan lima menit sampai 20 menit yang telah terozonasi dan mengukur kadar ozon dengan metode iodometri, mengganti dengan larutan KI yang baru.
10. Mematikan pompa dan mencatat level ketinggian akhir air dalam kolom.

3.5.2. Penyisihan fenol dengan proses ozonasi/kavitasi hidrodinamik

Berikut adalah prosedur penelitian penyisihan fenol dengan proses ozonasi/hidrodinamik

1. Menyusun skema peralatan sesuai dengan Gambar 3.3
2. Mengisi reservoir dengan aquades sebanyak 8 liter
3. Menambahkan HCl 6 M ke dalam reservoir hingga pH sistem mencapai 2-3.
4. Menambahkan fenol dengan konsentrasi 10000 ppm sebanyak 8, 40, 80 mL ke dalam reservoir.
5. Menyalakan pompa.
6. Mengatur valve menuju sistem, dan valve *by-pass* agar aliran air tersirkulasi dengan baik sesuai laju alir air yaitu sebesar 2 L/m.
7. Menginjeksikan ozon ke dalam air dengan laju alir ozon sebesar 200 L/j.
8. Mengambil sampel air di sample port, yaitu:
 - 1) Setiap tiga menit sampai 15 menit dilanjutkan lima menit sampai 20 menit (dimulai dari menit ke 0) sebanyak 2 mL untuk mengukur kadar fenol.

- 2) Setiap tiga menit sampai 15 menit dilanjutkan lima menit sampai 20 menit (dimulai dari menit ke 0) sebanyak 100 mL untuk mengukur pH, suhu dan oksigen terlarut (dengan DO meter), air kemudian dikembalikan ke dalam sistem.
- 3) Setiap tiga menit sampai 15 menit dilanjutkan lima menit sampai 20 menit (dimulai dari menit ke 5) sebanyak 200 mL untuk mengukur kadar ozon terlarut (dengan DO_3 meter), air kemudian dikembalikan ke dalam sistem.
9. Mengambil larutan dalam *bubbler (ozone trap)* dan menggantinya dengan yang baru setiap tiga menit sampai 15 menit dilanjutkan lima menit sampai 20 menit yang telah terozonasi dan mengukur kadar ozon dengan metode iodometri, mengganti dengan larutan KI yang baru.
10. Mematikan pompa dan mencatat level ketinggian akhir air dalam kolom.

3.5.3. Penyisihan fenol dengan proses ozonasi/sonikasi

Berikut adalah prosedur percobaan penyisihan fenol dengan proses ozonasi/sonikasi.

1. Menyusun skema peralatan sesuai dengan Gambar 3.4
2. Mengisi reservoir dengan aquades sebanyak 8 liter
3. Menambahkan HCl 6 M ke dalam reservoir hingga pH sistem mencapai 2-3.
4. Menambahkan fenol dengan konsentrasi 10000 ppm sebanyak 8, 40, 80 mL ke dalam reservoir.
5. Menyalakan pompa.
6. Mengatur valve menuju sistem, dan valve *by-pass* agar aliran air tersirkulasi dengan baik sesuai laju alir air yaitu sebesar 3 Lpm.
7. Menyalakan sonikator dengan intensitas 100%.
8. Menginjeksikan ozon ke dalam air dengan laju alir ozon sebesar 400 L/j.
9. Mengambil sampel air di sample port, yaitu:

- 1) Setiap tiga menit sampai 15 menit dilanjutkan lima menit sampai 20 menit (dimulai dari menit ke 0) sebanyak 2 mL untuk mengukur kadar fenol.
 - 2) Setiap tiga menit sampai 15 menit dilanjutkan lima menit sampai 20 menit (dimulai dari menit ke 0) sebanyak 2 mL untuk mengukur kadar H_2O_2 .
 - 3) Setiap tiga menit sampai 15 menit dilanjutkan lima menit sampai 20 menit (dimulai dari menit ke 0) sebanyak 100 mL untuk mengukur pH, suhu dan oksigen terlarut (dengan DO meter), air kemudian dikembalikan ke dalam sistem.
 - 4) Setiap tiga menit sampai 15 menit dilanjutkan lima menit sampai 20 menit (dimulai dari menit ke 5) sebanyak 150 mL untuk mengukur kadar ozon terlarut (dengan DO_3 meter), air kemudian dikembalikan ke dalam sistem.
10. Mengambil larutan dalam *bubbler (ozone trap)* dan menggantinya dengan yang baru setiap tiga menit sampai 15 menit dilanjutkan lima menit sampai 20 menit yang telah terozonasi dan mengukur kadar ozon dengan metode iodometri, mengganti dengan larutan KI yang baru.
 11. Mematikan pompa dan mencatat level ketinggian akhir air dalam kolom.

3.5.4. Penyisihan fenol dengan proses ozonasi/kavitasi hidrodinamik/sonikasi

Berikut adalah prosedur percobaan penyisihan fenol dengan proses ozonasi/hidrodinamik/sonikasi

1. Menyusun skema peralatan sesuai dengan Gambar 3.5
2. Mengisi reservoir dengan aquades sebanyak 8 liter
3. Menambahkan HCl 6 M ke dalam reservoir hingga pH sistem mencapai 2-3.
4. Menambahkan fenol dengan konsentrasi 5000 ppm sebanyak 8, 40, 80 mL ke dalam reservoir.
5. Menyalakan pompa.

6. Mengatur valve menuju sistem, dan valve *by-pass* agar aliran air tersirkulasi dengan baik sesuai laju alir air yaitu sebesar 2 L/m.
7. Menyalakan sonikator dengan intensitas 100% (*full high*).
8. Menginjeksikan ozon ke dalam air dengan laju alir ozon sebesar 200 L/j.
9. Mengambil sampel air di sample port, yaitu:
 - 1) Setiap tiga menit sampai 15 menit dilanjutkan lima menit sampai 20 menit (dimulai dari menit ke 0) sebanyak 2 mL untuk mengukur kadar fenol.
 - 2) Setiap tiga menit sampai 15 menit dilanjutkan lima menit sampai 20 menit (dimulai dari menit ke 0) sebanyak 2 mL untuk mengukur kadar H₂O₂.
 - 3) Setiap tiga menit sampai 15 menit dilanjutkan lima menit sampai 20 menit (dimulai dari menit ke 0) sebanyak 100 mL untuk mengukur pH, suhu dan oksigen terlarut (dengan DO meter), air kemudian dikembalikan ke dalam sistem.
 - 4) Setiap tiga menit sampai 15 menit dilanjutkan lima menit sampai 20 menit (dimulai dari menit ke 5) sebanyak 150 mL untuk mengukur kadar ozon terlarut (dengan DO₃ meter), air kemudian dikembalikan ke dalam sistem.
10. Mengambil larutan dalam *bubbler (ozone trap)* dan menggantinya dengan yang baru setiap tiga menit sampai 15 menit dilanjutkan lima menit sampai 20 menit yang telah terozonasi dan mengukur kadar ozon dengan metode iodometri, mengganti dengan larutan KI yang baru.
11. Mematikan pompa dan mencatat level ketinggian akhir air dalam kolom.

3.6. Prosedur Analisis Sampel

Pada bagian ini akan dijelaskan mengenai prosedur yang dilakukan dalam menganalisis sampel pada penelitian penyisihan fenol pada konfigurasi tertentu.

3.6.1. Penentuan Konsentrasi Fenol

Sampel yang diambil berupa larutan dari bagian atas reaktor kaca. Sampel diambil dari *sampling port*. Sampel diambil dalam selang waktu tiga menit selama 15 menit dilanjutkan lima menit sampai 20 menit untuk setiap konfigurasi sistem yang dilakukan.

Sampel dianalisa dengan metode aminoantipirin dengan menggunakan spektrofotometer. Fenol direaksikan dengan 4-aminoantipirin dengan kehadiran kalium heksasianoferat ($K_3Fe(CN)_6$) pada suasana basa (pH diatur sekitar $7,9 \pm 0,1$ dengan menambahkan larutan penyangga fosfat). Reaksi ini akan menghasilkan antipirin yang berwarna. Absorbansi inilah yang diukur dengan menggunakan spektrofotometer pada panjang gelombang 500 nm.

3.6.1.1. Peralatan

Peralatan yang digunakan:

1. Kuvet
2. Tabung reaksi 70 mL
3. Beaker glass 250 mL
4. Pipet ukur 0,1 mL, 1 mL dan 5 mL.
5. Kaca arloji
6. Pengaduk besi

3.6.1.2. Bahan

Bahan yang digunakan:

1. 4-aminoantipirin
2. $K_3Fe(CN)_6$
3. NH_4OH 0,5 N
4. Buffer fosfat
5. Aquadest

3.6.1.3. Prosedur

1. Menambahkan sampel sebanyak 1 ml ke dalam tabung reaksi.
2. Menambahkan 9 mL aquades pada masing-masing sampel.

3. Menambahkan 0,26 mL NH_4OH 0.5 N ke dalam masing-masing sampel.
4. Menambahkan 0,24 mL buffer fosfat ke dalam masing-masing sampel.
5. Menambahkan 0,1 mL 4-aminoantipirin ke dalam masing-masing sampel.
6. Menambahkan 0,1 mL $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ke dalam masing-masing sampel.
7. Mengaduk perlahan masing-masing sampel dan mendinginkannya selama 15 menit.
8. Mengukur absorbansi masing-masing sampel pada panjang gelombang 500 nm.

3.6.2. Penentuan Konsentrasi H_2O_2

Sampel yang diambil berupa larutan dari bagian atas reaktor kaca. Sampel diambil dari *sampling port*. Sampel diambil dalam selang waktu tiga menit sampai 15 menit dilanjutkan lima menit sampai 20 menit untuk setiap konfigurasi sistem yang dilakukan.

Sampel dianalisa dengan menggunakan spektrofotometer. Prinsip yang digunakan adalah mereaksikan H_2O_2 dengan KI dalam medium asam yang menghasilkan iodin yang akan melunturkan warna biru dari toluidin yang memiliki absorbansi maksimum pada 628 nm.

3.6.2.1. Peralatan

Peralatan yang digunakan:

1. Kuvet
2. Tabung reaksi 70 mL
3. Beaker glass 250 mL
4. Pipet
5. Pipet ukur 0,1 mL, 1 mL dan 5 mL.

3.6.2.2. Bahan

Bahan yang digunakan:

1. KI 2%
2. Indikator *toluidine blue* 0,01%
3. HCl 2 M

4. CH_3COONa 2M
5. Aquadest

3.6.2.3. Prosedur

1. Menambahkan sampel sebanyak 5 tetes ke dalam tabung reaksi.
2. Menambahkan 1 mL KI 2% ke dalam masing-masing sampel.
3. Menambahkan 1 mL HCl 2 M ke dalam masing-masing sampel.
4. Menambahkan 0,5 mL *toluidine blue* ke dalam masing-masing sampel.
5. Menambahkan 2 mL CH_3COONa 2M ke dalam masing-masing sampel.
6. Mengaduk perlahan masing-masing sampel.
7. Mengukur absorbansi masing-masing sampel pada panjang gelombang 628 nm.

3.6.3. Penentuan Konsentrasi Keluaran Ozon Fasa Gas

Sampel yang diambil berupa larutan KI yang telah teroksidasi oleh ozon di dalam *bubbler (ozone trap)*. Sampel dianalisa dengan metode iodometri.

3.6.3.1. Peralatan

Peralatan yang digunakan:

1. Buret 50 mL
2. Statip
3. Beaker glass 50 mL, 500 mL
4. Labu erlenmeyer 500 mL, 1000 mL
5. Gelas ukur 70 mL, 50 mL
6. Labu ukur 250 mL, 1000 mL

3.6.3.2. Bahan

Bahan yang digunakan:

1. Kalium iodida (KI) 0,12 N
2. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,005 M
3. H_2SO_4 2 N
4. Indikator amylum

3.6.3.3. Prosedur

Prosedur analisis sampel dengan metode iodometri adalah sebagai berikut:

1. Mengambil sampel sebanyak 25 mL ke dalam labu erlenmeyer
2. Menambahkan H_2SO_4 2 N 4 mL ke dalam sampel
3. Menambahkan indikator amilum hingga warna sampel menjadi biru
4. Menitrasi sampel dengan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ hingga warna menjadi bening
5. Mencatat volume $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ yang digunakan untuk menitrasi sampel

3.6.4. Penentuan Konsentrasi Ion Karbonat

Sampel yang diambil berupa larutan dari bagian atas reaktor kaca. Sampel diambil dari *sampling port*. Sampel diambil dalam selang waktu tiga menit sampai 15 menit dilanjutkan lima menit sampai 20 menit untuk setiap konfigurasi sistem yang dilakukan.

3.6.4.1. Peralatan

Peralatan yang digunakan:

1. Buret 50 mL
2. Statip
3. Labu erlenmeyer 500 mL, 1000 mL
4. Gelas ukur 50 mL
5. Pipet

3.6.4.2. Bahan

Bahan yang digunakan:

1. H_2SO_4 0,02 N
2. NaOH 0,1 M
3. PP (*Phenol Ptialin*)
4. Metil Orange

3.6.4.3. Prosedur

Prosedur analisis sampel adalah sebagai berikut:

1. Menambahkan PP ke dalam sampel hingga warna menjadi merah-ungu

2. Menitrasi sampel dengan H_2SO_4 0,02 N hingga warna sampel menjadi bening
3. Mencatat volume H_2SO_4 0,02 N yang digunakan untuk menitrasi sampel
4. Menambahkan Metil Orange ke dalam larutan hingga menjadi warna kuning-oranye
5. Menitrasi larutan dengan H_2SO_4 0,02 N hingga warna sampel menjadi merah muda
6. Mencatat volume H_2SO_4 0,02 N yang digunakan untuk menitrasi sampel

3.7. Pengolahan Data Penelitian

Pada bagian ini akan dijelaskan mengenai prosedur pengolahan data yang dilakukan pada penelitian penyisihan fenol pada masing-masing konfigurasi.

3.7.1. Persentase Penyisihan Fenol

$$\% \text{ Penyisihan Fenol} = \frac{C - C}{C} \times 100\%$$

Dari data pada masing-masing konfigurasi penelitian akan dibuat grafik dengan:

- Sumbu x: waktu
- Sumbu y: persentase penyisihan fenol

3.7.2. Konsentrasi H_2O_2 Terhadap Waktu

Dari data pada masing-masing konfigurasi penelitian akan dibuat grafik dengan:

- Sumbu x: waktu
- Sumbu y: konsentrasi H_2O_2

3.7.3. Konsentrasi Ozon Terlarut Terhadap Waktu

Dari data pada masing-masing konfigurasi penelitian akan dibuat grafik dengan:

- Sumbu x: waktu
- Sumbu y: konsentrasi ozon terlarut

3.7.4. Konsentrasi Ozon dalam Fasa Gas Terhadap Waktu

Dari data pada masing-masing konfigurasi penelitian akan dibuat grafik dengan:

- Sumbu x: waktu
- Sumbu y: konsentrasi ozon dalam fasa gas

3.7.5. pH Terhadap Waktu

Dari data pada masing-masing konfigurasi penelitian akan dibuat grafik dengan:

- Sumbu x: waktu
- Sumbu y: pH

3.7.6. Konsentrasi Oksigen Terlarut Terhadap Waktu

Dari data pada masing-masing konfigurasi penelitian akan dibuat grafik dengan:

- Sumbu x: waktu
- Sumbu y: konsentrasi oksigen terlarut

3.7.7. Peningkatan Suhu Terhadap Waktu

Dari data pada masing-masing konfigurasi penelitian akan dibuat grafik dengan:

- Sumbu x: waktu
- Sumbu y: selisih suhu pada menit t dengan suhu awal

3.7.8. Penyisihan Ion Karbonat

Dari data pada masing-masing konfigurasi penelitian akan dibuat grafik dengan:

- Sumbu x: waktu
- Sumbu y: konsentrasi ion karbonat terhadap konsentrasi awal ion karbonat (C/C_0)

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

Tujuan penelitian ini adalah untuk mempelajari dan menganalisis signifikansi kavitas hidrodinamik dan/atau ultrasonik dan efek konsentrasi awal fenol pada proses penyisihan fenol berbasis ozon pada kondisi asam. Beberapa parameter yang diamati dalam penelitian ini selain persentase penyisihan fenol adalah konsentrasi ozon terlarut, konsentrasi gas keluaran ozon, konsentrasi hidrogen peroksida, kandungan oksigen terlarut, serta pH larutan dan peningkatan suhu larutan.

Parameter-parameter ini akan diukur pada masing-masing konfigurasi penelitian yaitu ozonasi, ozonasi/hidrodinamik, ozonasi/sonikasi serta ozonasi/hidrodinamik/sonikasi pada laju alir gas ozon sebesar 200 L/jam, laju alir air sebesar 2 L/menit pada konsentrasi awal fenol sebesar 100, 50 dan 10 ppm.

4. 1. Peran Kavitas

Peran kavitas dievaluasi berdasarkan selisih persentase penyisihan fenol pada berbagai konfigurasi proses berbasis ozon dan juga dilakukan evaluasi dengan parameter-parameter lain yang teramati :

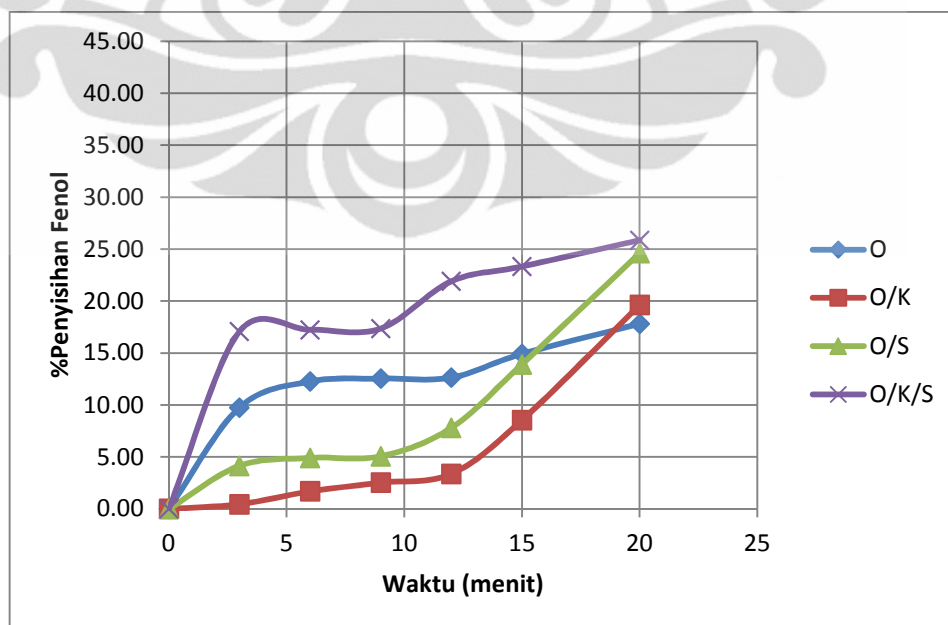
4.1.1. Persentase Penyisihan Fenol

Persentase penyisihan fenol dilihat dari kandungan fenol setelah mengalami proses oksidasi selama 20 menit terhadap kandungan fenol awal. Nilai persentase penyisihan fenol ini akan dibandingkan pada masing-masing konfigurasi proses (ozonasi (O), ozonasi/hidrodinamik (O/K), ozonasi/sonikasi (O/S) serta ozonasi/hidrodinamik/sonikasi (O/K/S)). Penyisihan fenol pada proses ozonasi, kavitas hidrodinamika dan kavitas ultrasonik pada fasa ruah dapat terjadi karena:

1. Reaksi langsung dengan ozon secara selektif dengan $= 1,3 \times 10^3$
 $M^{-1}s^{-1}$ (Lesko, 2004)
2. Reaksi secara non-selektif dengan radikal OH dengan $= 6,6 \times 10^9$
 $M^{-1}s^{-1}$ (Lesko, 2004)
3. Dekomposisi termal fenol (pirolisis) yang terjadi pada daerah antarfasa

Reaksi pertama dan kedua lebih umum terjadi dibanding reaksi ketiga karena reaksi dekomposisi termal fenol umumnya terjadi pada konsentrasi fenol yang tinggi. Hal ini dapat dihubungkan dengan sifat alami fenol yaitu hidrofilik (mudah berikatan dengan air). Fenol merupakan senyawa yang mudah larut dalam air dengan tekanan uap yang rendah (Chowdhury, 2008). Sifat ini mencegah difusi molekul fenol ke dalam gelembung kavitasi, sehingga fenol akan cenderung berada pada fasa ruah cairan. Selain itu, penelitian yang dilakukan oleh Lesko membuktikan bahwa reaksi sonokimia pada fenol pada umumnya terjadi di fasa ruah cairan (dengan ozon maupun radikal OH) yang dibuktikan dengan kurangnya produk pirolisis seperti asetilena dan metana.

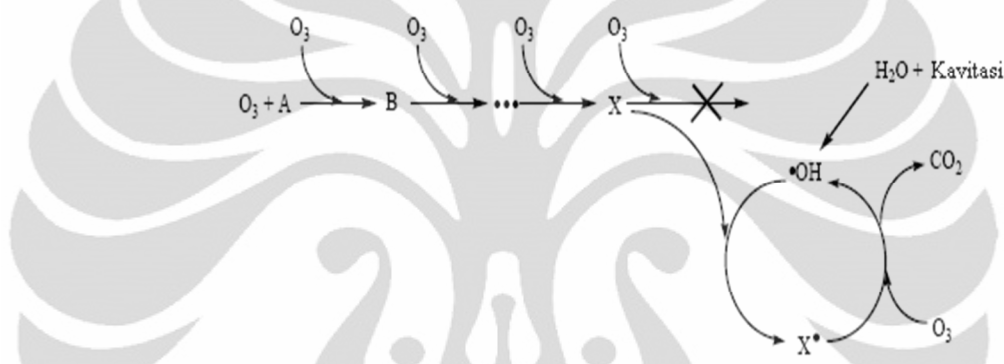
Gambar 4.1 memperlihatkan bahwa persentase penyisihan fenol pada masing-masing konfigurasi pada 50 ppm cenderung naik seiring dengan lamanya proses. Penurunan yang paling drastis diperoleh pada penggabungan proses ozonasi/hidrodinamik/sonikasi (O/K/S) dan penurunan fenol yang paling kecil didapat pada proses ozonasi (O). Ketika ozonasi dilakukan pada kondisi asam (pH 2-3), dekomposisi ozon, yang diinisiasi oleh ion OH^- sangat rendah sehingga pembentukan radikal OH menjadi terbatas. Berdasarkan situasi ini maka reaksi utama antara ozon dan fenol adalah reaksi langsung. Pada reaksi langsung, ozon secara selektif akan menyerang ikatan ganda pada senyawa organik (fenol).



Gambar 4.1. % Penyisihan Fenol pada Masing-Masing Konfigurasi Penelitian Pada 50 ppm

Penambahan proses kavitasi (hidrodinamik dan ultrasonik) akan membentuk gelembung mikro yang akan memperbesar luas permukaan kontak sehingga meningkatkan perpindahan massa ozon ke dalam larutan. Selain itu, penggabungan proses ozonasi/kavitasi (hidrodinamik dan ultrasonik) menghasilkan kondisi ekstrem (hotspot). Keberadaan hotspot ini akan memperbanyak jumlah radikal hidroksil ($\cdot\text{OH}$) yang dihasilkan yang akan meningkatkan proses penyisihan fenol.

Mekanisme reaksi fenol pada proses ozonasi/kavitasi (hidrodinamik dan ultrasonik) adalah sebagai berikut :



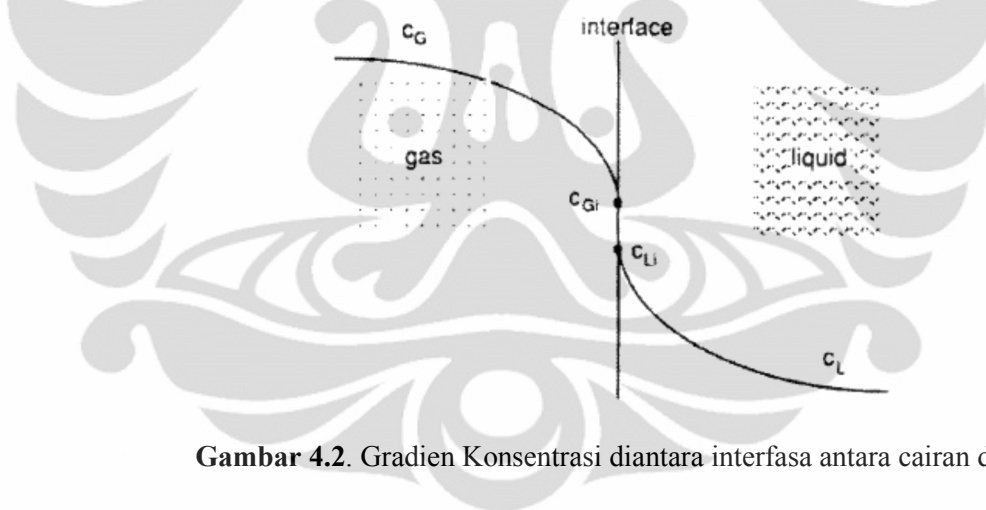
Gambar 2.9. Mekanisme reaksi fenol pada proses ozonasi/kavitasi (hidrodinamik dan ultrasonik)

Penyisihan fenol pada proses ozonasi/kavitasi (hidrodinamik dan ultrasonik) terjadi melalui reaksi langsung antara fenol dengan ozon dan reaksi antara fenol dengan radikal hidroksil. Proses oksidasi dari fenol (A) dan produk samping fenol akan terjadi secara cepat di dalam larutan melalui reaksi langsung oleh ozon. Serangan langsung dari molekul ozon menghasilkan senyawa jenuh (X) yang tidak dapat dioksidasi lebih lanjut oleh ozon, tapi dapat dioksidasi melalui serangan radikal hidroksil dan membentuk radikal bebas hasil oksidasi ($X\cdot$). Radikal bebas hasil oksidasi inilah yang kemudian bisa teroksidasi lagi dengan ozon. Reaksi antara radikal bebas hasil oksidasi ($X\cdot$) dengan ozon akan membentuk radikal hidroksil yang akan meningkatkan proses penyisihan fenol dengan penggabungan ozonasi/kavitasi.

Konstanta laju reaksi fenol dengan ozon adalah $1,3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, sementara konstanta laju reaksi fenol dengan radikal OH adalah $6,6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Dari data

tersebut dapat disimpulkan bahwa fenol lebih reaktif dengan radikal OH dibandingkan dengan ozon. Hal inilah yang menyebabkan proses ozonasi memiliki penyisihan fenol yang paling kecil. Pada proses ozonasi yang telah dikombinasikan dengan kavitasi, walaupun kondisi larutan adalah asam, terjadi pembentukan radikal OH sehingga proses penyisihan fenol pun semakin baik jika dibandingkan dengan proses ozonasi saja.

Proses kavitasi sendiri (tanpa ozon) akan menghasilkan gelembung-gelembung mikro pada air, sehingga molekul gas dari air yang terjebak dalam gelembung yang tereksansi akan pecah hingga menghasilkan senyawa radikal yang sangat reaktif seperti radikal OH sesuai dengan Persamaan 4.1 (N.H. Ince, 2000):



Gambar 4.2. Gradien Konsentrasi diantara interfasa antara cairan dan gas

Radikal OH yang terbentuk akibat dari kavitasi ultrasonik ini dapat bereaksi dalam fasa gas atau dikombinasikan pada daerah yang lebih dingin seperti interfasa gas-cairan dan/atau fasa ruah (*bulk*) larutan untuk menghasilkan hidrogen peroksida dan air.

Penggabungan kavitasi ultrasonik dan ozon akan menghasilkan proses oksidasi lanjut yang berbeda. Ozon akan terdekomposisi di dalam gelembung mikro sesuai dengan persamaan:



Atom oksigen yang terbentuk akan bereaksi dengan uap air dan membentuk radikal OH:



Reaksi (4.3) terjadi di daerah dalam gelembung mikro. Radikal OH yang terbentuk kemudian akan bermigrasi ke daerah antarfasa dari gelembung mikro dan nantinya juga akan ditransfer menuju fasa ruah larutan. Kombinasi ozon dengan kavitasi merupakan sistem oksidasi yang efektif melihat bahwa radikal OH yang dihasilkan berjumlah dua molekul per satu molekul ozon yang digunakan (Mason, 2001).

Sehingga dapat dikatakan bahwa pembentukan radikal OH dari ozon dan kavitasi akan memiliki tiga sumber, yaitu:

1. Dekomposisi ozon dalam air yang dipicu oleh radikal hidroksil
2. Dekomposisi termal air dari dalam gelembung mikro oleh kavitasi
3. Dekomposisi termal ozon dari dalam gelembung mikro oleh kavitasi

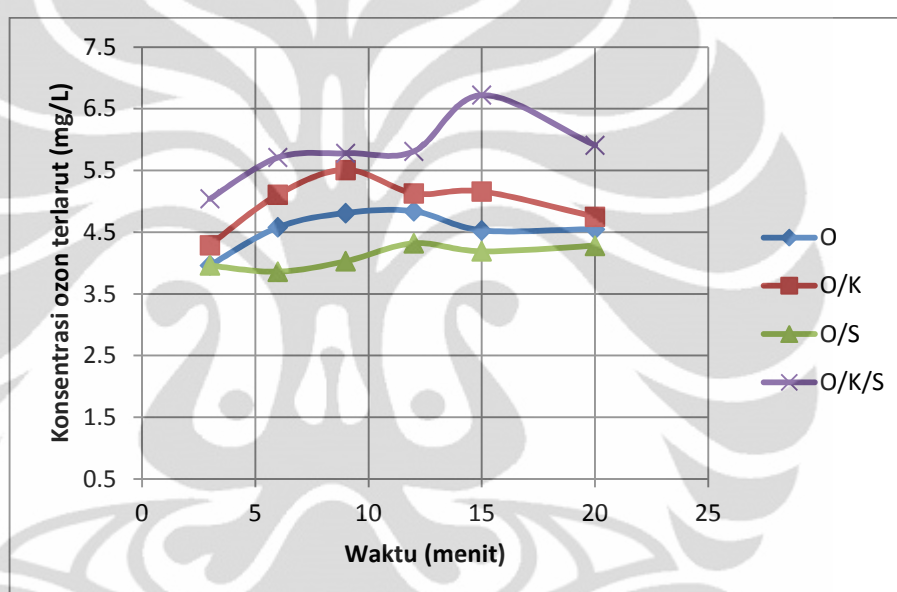
Peningkatan jumlah radikal OH dari proses penggabungan ozon dengan kavitasi (hidrodinamika dan/atau ultrasonik) merupakan efek kimia dari kavitasi. Namun kavitasi juga memberi efek fisika pada proses ozonasi yaitu peningkatan laju transfer massa gas-cair ozon. Laju transfer massa tergantung pada karakteristik campuran kontraktor gas-cair yang digunakan, dan jumlah dan ukuran gelembung mikro yang dihasilkan. Dengan efek kavitasi yang diberikan pada ozon, maka terjadi perpindahan massa ozon ke dalam air yang lebih besar. Perpindahan massa yang semakin besar adalah karena efek mekanis seperti proses pencampuran yang lebih besar dan pemecahan gelembung-gelembung ozon ketika dilewati transduser atau injektor (Mason, 2001). Efektifitas ozonasi dapat ditingkatkan dengan memperluas area permukaan ozon melalui ukuran gelembung yang lebih kecil.

Dari penjelasan di atas dapat disimpulkan bahwa persentase penyisihan fenol dapat ditingkatkan dengan peningkatan jumlah radikal OH. Proses penggabungan ozonasi, kavitasi hidrodinamika dan kavitasi ultrasonik memiliki persentase penyisihan fenol yang paling besar. Hal ini terjadi karena sumber kavitasi untuk membentuk radikal OH tidak hanya berasal dari perbedaan tekanan

(hidrodinamik) atau perubahan gelombang suara (ultrasonik) namun merupakan penggabungan keduanya, selain itu kavitasi hidrodinamik dapat mereduksi efek *degassing* yang timbul akibat dari sonikasi.

4.1.2. Konsentrasi Ozon Terlarut (Ozon Residual)

Ozon residual menyatakan banyaknya ozon yang tidak atau belum bereaksi dengan senyawa pencemar yang ada di dalam larutan. Pada penelitian ini profil konsentrasi ozon terlarut pada berbagai metode dapat dilihat pada Gambar 4.3 :



Gambar 4.3. Konsentrasi Ozon Terlarut pada Masing-Masing Konfigurasi Penelitian

Penggunaan instrumen kavitasi akan meningkatkan ozon terlarut, hal ini disebabkan penggunaan kavitasi akan menghasilkan gelembung mikro. Dapat dilihat pada gambar diatas, konsentrasi ozon terlarut pada proses gabungan ozonasi dengan kavitasi ultasonik dan hidrodinamik dapat mencapai 6,72 ppm. Penggunaan kavitasi ultrasonik akan mengakibatkan terbentuknya gelembung yang tidak seragam karena proses ekspansi dan kompresi gelembung terjadi lebih ekstrim karena amplitudo dari kavitasi ultrasonik cukup tinggi. Efek dari fenomena ini adalah peningkatan suhu yang menyebabkan meningkatnya dekomposisi ozon dan terjadinya *micro streaming*, yaitu pencampuran mikro untuk mempertipis lapisan batas fasa cair-gas yang terjadi akibat gelembung yang

berosilasi. Hal inilah yang memungkinkan kelarutan gas dalam air lebih besar. Sehingga dapat dilihat pada Gambar 4.3 konsentrasi ozon terlarut paling tinggi terjadi pada proses ozonasi dengan peran kavitas, khususnya pada proses gabungan dengan kavitas hidrodinamik dan ultrasonik.

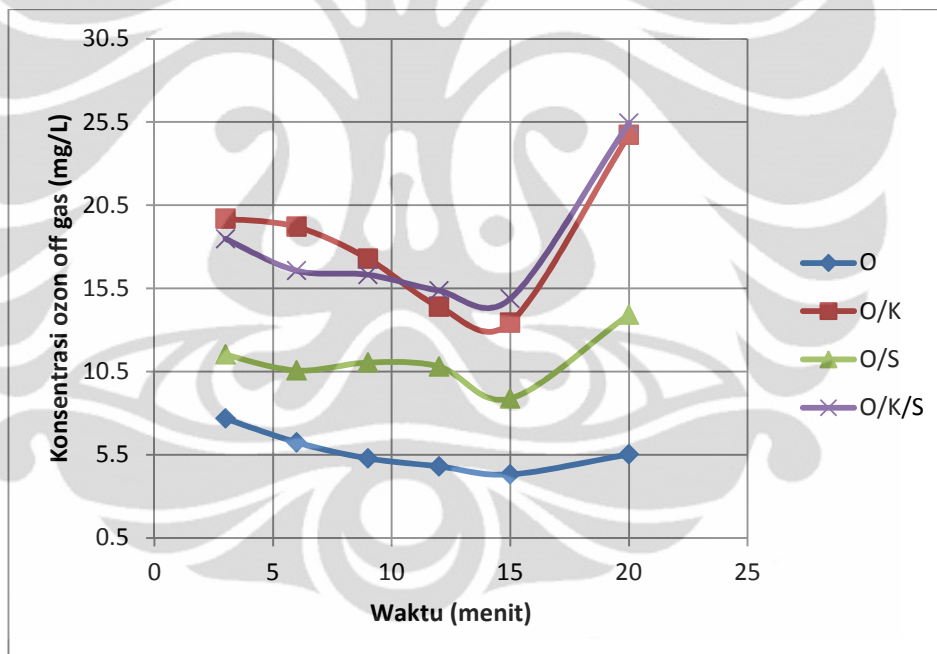
Seperti yang telah dijelaskan sebelumnya, penambahan kavitas selain memberi efek kimia (memperbanyak dekomposisi ozon menjadi radikal OH) juga memberi efek fisika (memperbesar laju perpindahan massa gas-cair) pada proses berbasis ozon. Fenomena ini dapat dilihat dari Gambar 4.4 dimana kandungan ozon residual pada proses ozonasi/sonikasi cukup rendah (nilainya berdekatan dengan proses ozonasi). Hal ini karena adanya efek *degassing* yang timbul akibat proses sonikasi itu sendiri, selain itu dekomposisi ozon akibat dari paparan ultrasonik juga memicu berkurangnya konsentrasi ozon terlarut. Hal ini didapatkan bahwa arah atau posisi gelembung awal yang masuk kedalam reaktor juga berpengaruh pada pembentukan gelembung mikro.

Dari Gambar 4.3, dapat dilihat bahwa kecenderungan ozon terlarut pada masing-masing proses adalah meningkat dahulu kemudian menurun. Fenomena naik turunnya kelarutan ozon yang sangat jelas terlihat pada proses ozonasi/hidrodinamik/sonikasi. Pada proses ini di menit ke-15 hingga 20 ozon terlarut mengalami penurunan dan peningkatan yang cukup drastis. Untuk kurva ini dapat dijelaskan bahwa pada menit-menit awal ozon yang terlarut terdekomposisi menjadi radikal OH akibat adanya gabungan kavitas hidrodinamik dan ultrasonik. Fenol pada menit-menit awal ini akan terdekomposisi oleh ozon dan radikal OH. Kemudian pada menit ke-12 dan 15 terjadi peningkatan kelarutan ozon yang cukup besar. Peningkatan ini dapat terjadi karena dua hal, yaitu karena konsentrasi fenol sudah cukup berkurang dari sistem, dan dengan laju alir gas ozon yang tetap maka kelarutan ozon di dalam sistem pun meningkat (persentase fenol sudah semakin menurun sehingga semakin sedikit ozon terlarut yang bereaksi dengan fenol). Selain itu, karena semakin tingginya suhu, pembentukan radikal OH pun akan semakin meningkat sehingga semakin banyak fenol yang bereaksi dengan radikal OH dan konsentrasi ozon di dalam air akan mengalami peningkatan. Namun hal ini tidak berlangsung lama, setelah menit ke-20 konsentrasi ozon di dalam sistem akan menurun karena

dengan semakin tingginya suhu sistem maka kelarutan ozon juga berkurang karena kelarutan ozon merupakan fungsi suhu selain itu jumlah dekomposisi ozon menjadi radikal OH yang semakin besar sehingga kandungan ozon pun menjadi semakin sedikit. Radikal OH ini selain bereaksi dengan fenol juga akan bereaksi dengan senyawa antara dari reaksi ozon dan fenol.

4.1.3. Konsentrasi Gas Keluaran Ozon

Konsentrasi ozon pada keluaran gas (*off gas*) menyatakan jumlah ozon yang tidak terabsorpsi ke dalam larutan sehingga cenderung untuk keluar pada fasa gas. Profil konsentrasi gas keluaran ozon pada penyisihan fenol 50 ppm dapat dilihat pada Gambar 4.4 :



Gambar 4.4. Konsentrasi Gas Keluaran Ozon pada Masing-Masing Konfigurasi

Pada dasarnya, baik kandungan ozon residual maupun konsentrasi gas keluaran ozon menunjukkan seberapa efisien proses berbasis ozonasi, karena kandungan ozon residual menunjukkan seberapa banyak ozon yang tidak bereaksi dengan fenol, sementara gas keluaran ozon menunjukkan seberapa banyak ozon yang tidak terlarut di dalam sistem. Dapat dilihat pada Gambar 4.4 bahwa gas keluaran ozon memiliki profil yang sama pada setiap variabel proses, yaitu turun

pada 15 menit pertama lalu naik pada 5 menit terakhir, ini disebabkan karena pada waktu awal ozon digunakan untuk menyisihkan fenol sedangkan pada 5 menit terakhir konsentrasi awal fenol semakin berkurang sedangkan ozon yang ditambahkan konstan, sehingga terjadi peningkatan gas keluaran ozon. Selain itu, waktu analisis yang berbeda antara 15 menit awal dengan 5 menit terakhir menyebabkan ozon terabsorb larutan KI semakin banyak pada 5 menit terakhir.

Rendahnya *off gas* pada proses ozonasi karena pada proses tersebut ozon langsung digunakan untuk menyisihkan senyawa fenol karena sedikitnya ozon yang terdekomposisi menjadi radikal hidroksil. Selanjutnya pada proses ozonasi dengan sonikasi, adanya efek degassing yang timbul akibat dari sonikasi menyebabkan ada sebagian ozon terlarut menjadi gas sehingga konsentrasi *off gas* dengan sonikasi lebih besar daripada ozonasi biasa. Peran kavitas hidrodinamik dalam membentuk gelembung kecil yang dapat mendekomposisi senyawa ozon membuat *off gas* berada pada urutan kedua tertinggi, radikal hidroksil yang dihasilkan dari gelebung mikro bereaksi lebih reaktif dengan fenol dibanding ozon, sehingga sebagian ozon dalam gelembung yang tidak terdekomposisi pecah pada permukaan air dan menghasilkan *off gas* yang tinggi, fenomena ini hampir sama dengan yang terjadi pada ozonasi dengan kavitas hidrodinamik dan sonikasi sehingga profil keduanya menunjukkan hasil yang tidak jauh berbeda.

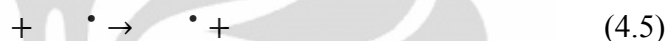
Selain itu, pada saat sirkulasi air, dapat terjadi efek *degassing*. *Degassing* merupakan fenomena berkurangnya kandungan senyawa terlarut (dalam kasus ini adalah ozon) pada proses kavitas karena senyawa tersebut menjadi inti dari gelembung mikro. Untuk membentuk gelembung mikro diperlukan inti yang berasal dari larutan dan juga adanya kemungkinan ozon dalam fasa gas yang terperangkap dalam gelembung dan pecah pada bagian atas cairan, hal ini juga dapat menjadi alasan menurunnya perpindahan massa ozon ke air. Karena semakin rendah konsentrasi fenol akibat dari penyisihannya dengan ozon maupun radikal hidroksil pada akhir proses maka peran *degassing*

4.1.4. Konsentrasi Hidrogen Peroksida

Konsentrasi hidrogen peroksida merupakan faktor penting yang mempengaruhi keberhasilan dari proses degradasi polutan. Hidrogen peroksida merupakan hasil dari reaksi penggabungan radikal OH (Sivasankar, 2009):



Dari hasil penelitian sebelumnya ditemukan bahwa persentase degradasi polutan umumnya meningkat dengan meningkatnya konsentrasi hidrogen peroksida (Kidak, 2007). Namun demikian, berdasarkan kinetika dekomposisi ozon, hidrogen peroksida juga berfungsi sebagai *scavenger* yang akan bereaksi dengan radikal OH dan menghasilkan radikal lain (Beltran, 2004).



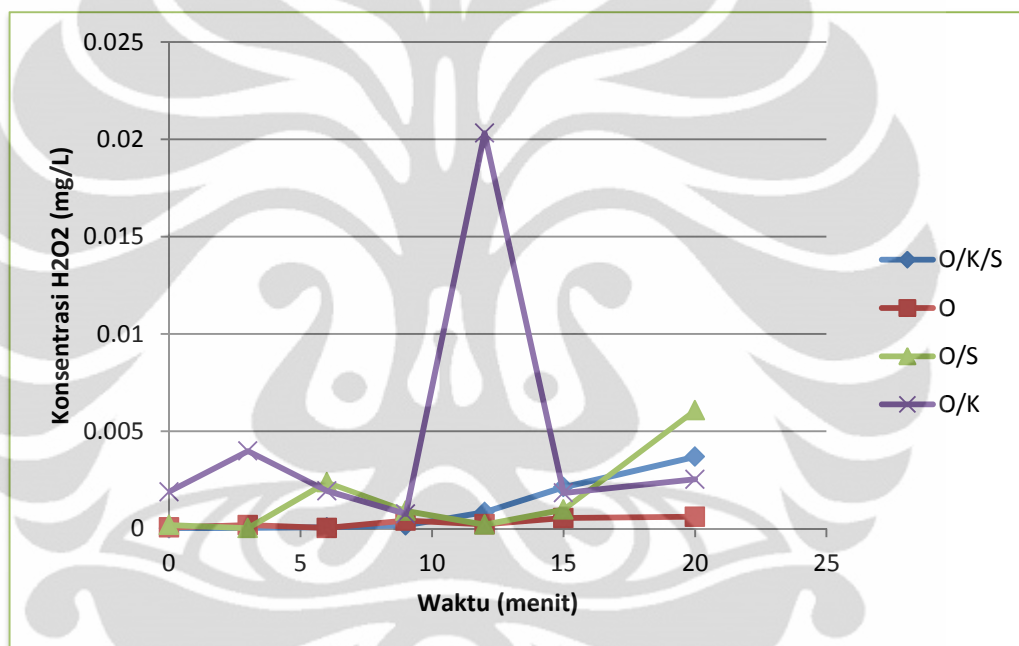
Dapat dikatakan bahwa pada dasarnya kestabilan hidrogen peroksida masih sulit diperkirakan, dan hal ini dapat dilihat dari Gambar 4.7 yang menunjukkan konsentrasi hidrogen peroksida yang cenderung naik turun.

Selain pada proses yang menggunakan kavitasi ultrasonik, konsentrasi hidrogen peroksida juga terdeteksi pada proses ozonasi walaupun konsentrasinya masih jauh lebih kecil dibanding proses yang menggunakan kavitasi ultrasonik karena pada proses ozonasi biasa, jika konsentrasi ozon dalam larutan besar maka ozon akan berfungsi menjadi inhibitor untuk reaksi dekomposisi radikal hidroksil. Dari Gambar 4.5 juga dapat dilihat bahwa walaupun cenderung tidak stabil namun konsentrasi hidrogen peroksida paling tinggi terdapat pada proses gabungan ozonasi/hidrodinamik/sonikasi. Hal ini menunjukkan bahwa radikal OH paling banyak terbentuk pada proses penggabungan ini. Secara keseluruhan nilai hidrogen peroksida ini hanya menunjukkan bahwa memang terbentuk radikal OH pada proses gabungan ozonasi dan kavitasi.

Besarnya jumlah H_2O_2 pada proses dengan kavitasi ultrasonik diantaranya terjadi karena besarnya efek mikrostreaming yang dapat mentransfer radikal hidroksil kedalam larutan. Hal ini dikarenakan beberapa alasan sebagai berikut :

- Pada intensitas tinggi siklus ekspansi dan kompresi dari gelembung mikro akan lebih singkat sehingga waktu hidup gelembung mikro pun lebih singkat. Akibatnya akan meningkatkan pembentukan radikal hidroksil.

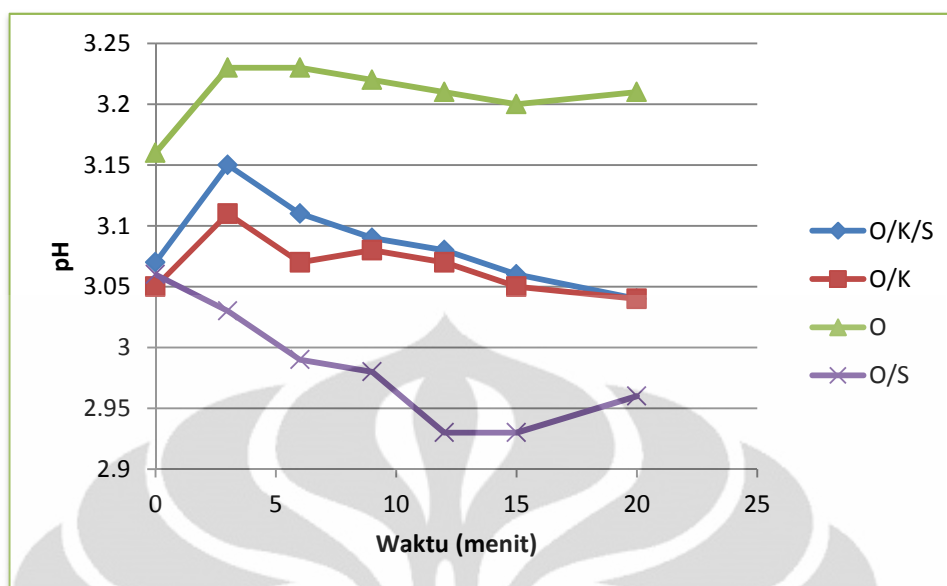
- Pada intensitas tinggi akan meningkatkan laju perpindahan massa ozon ke dalam larutan dikarenakan dengan gelembung yang dihasilkan memiliki ukuran lebih kecil dan karena adanya efek *microstreaming*.
- Pada intensitas tinggi kavitasi yang terjadi adalah *transient cavitation*. Pada *transient cavitation* kenaikan temperatur akan lebih dahsyat dikarenakan pecahnya gelembung mikro yang lebih dahsyat pada *transient cavitation*. Kenaikan temperatur akan meningkatkan laju dekomposisi ozon sehingga proses penyisihan fenol akan semakin baik.



Gambar 4.5. Konsentrasi Hidrogen Peroksida pada Masing-Masing Konfigurasi

4.1.5. pH Larutan

Gambar 4.6 menunjukkan profil pH pada masing-masing konfigurasi. Kecenderungan pH pada masing-masing proses adalah menurun terhadap waktu walaupun pada awalnya cenderung terjadi kenaikan.



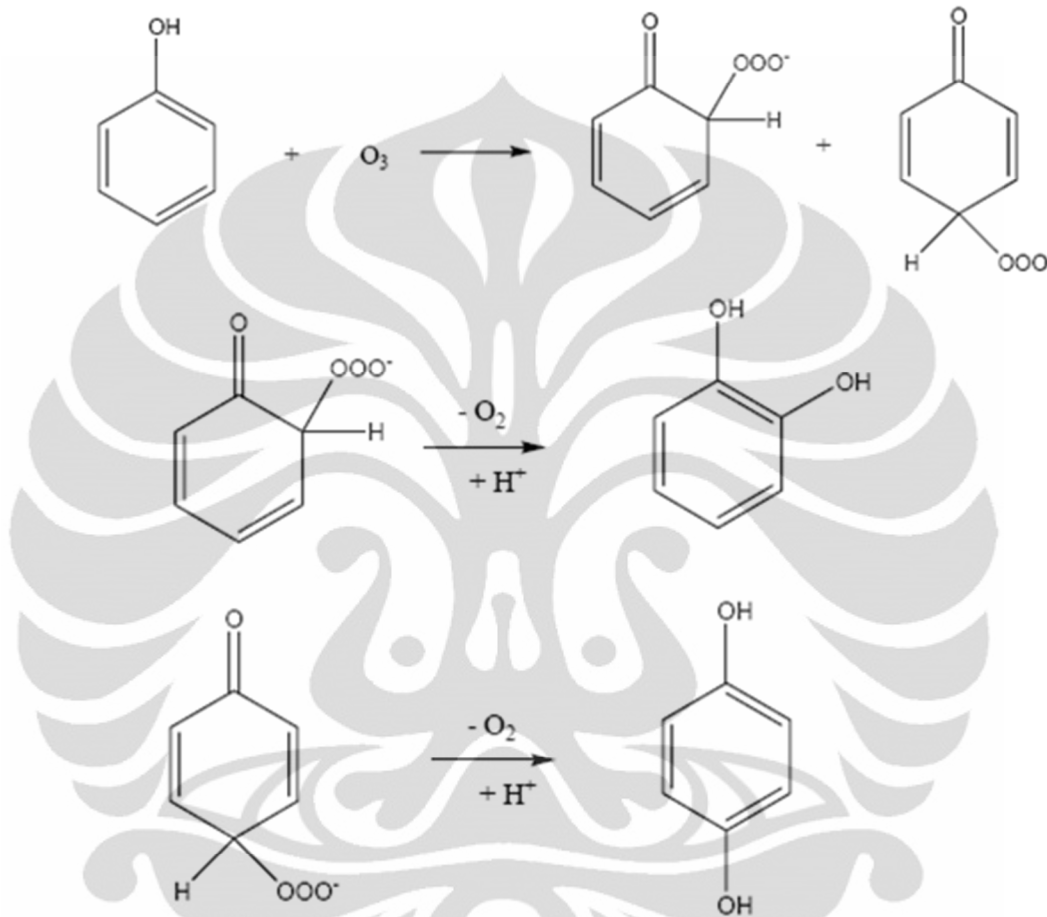
Gambar 4.6 pH pada Masing-Masing Konfigurasi

Pada dasarnya, proses dekomposisi fenol dengan ozon akan menghasilkan produk antara yang bersifat asam, seperti asam karboksilat, asam oksalat, asam glikolat dan lain-lain. Produk antara inilah yang membuat nilai pH pada masing-masing konfigurasi menjadi turun (Gambar 4.6). Kenaikan pH pada 5 menit pertama penyisihan disebabkan mulai terbentuknya radikal hidroksil akibat dekomposisi ozon, yang kemudian digunakan untuk penyisihan fenol. Walau pada Gambar 4.6 kecenderungan pH pada masing-masing konfigurasi adalah menurun, pada proses ozonasi dan penambahan sonikasi penurunan pH yang terjadi cukup signifikan. Fenomena ini dapat dijelaskan dari skema degradasi fenol. Berikut adalah skema degradasi fenol oleh ozon dan gabungan ozon dan radikal OH (dengan perincian pada Bab 2)

- Skema degradasi fenol oleh ozon

Mekanisme reaksi fenol dengan ozon dapat dilihat pada Gambar 4.9. Degradasi fenol dengan ozon menghasilkan produk antara berupa dihidroksi benzen, *catechol* dan hidroquinon. *Catechol* dan hidroquinon akan mengalami reaksi pemutusan-cincin untuk menghasilkan *muconic*, *maleat* dan asam karboksilat olefinat linear lain. Ozonasi yang dilanjutkan pada produk-produk antara ini dapat menyebabkan dekarboksilasi dan

pembentukan glioksal, dan asam glioksilat yang akan mengoksidasi asam oksalat. Karena laju konstanta bimolekularnya yang minimal dengan ozon yaitu $0,04 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Lesko, 2004), asam oksalat merupakan hasil akhir yang stabil yang tidak dapat dioksidasi lebih lanjut dengan ozon.



Gambar 4.7. Mekanisme Reaksi Fenol dengan Ozon

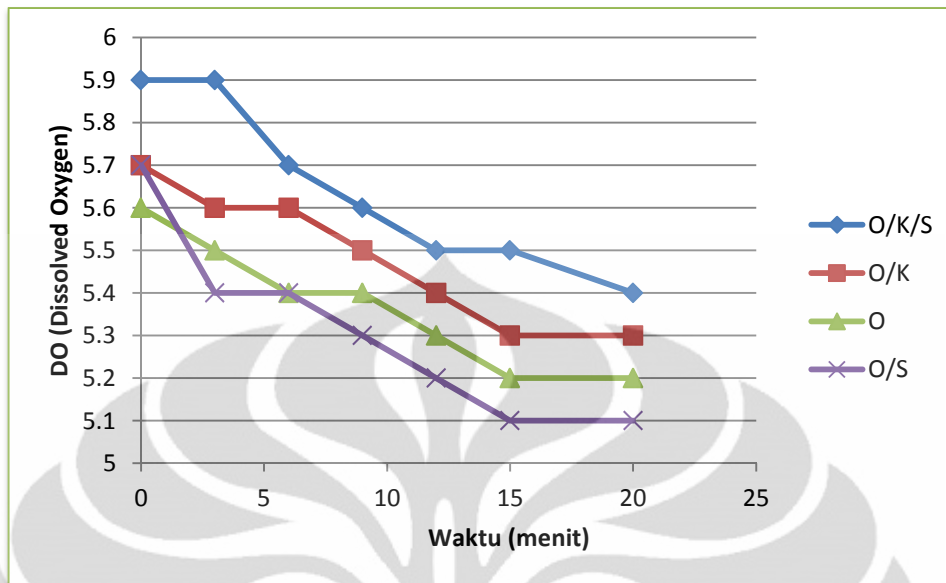
(Sumber: Lesko, 2004)

- Skema degradasi fenol oleh ozon dan radikal OH

Dari Gambar 4.7 dapat dilihat bahwa oksidasi fenol dengan gabungan ozon dan radikal OH tidak menghasilkan senyawa-senyawa antara, namun menghasilkan CO_2 .

4.1.6 Konsentrasi Oksigen Terlarut

Dapat dilihat pada Grafik 4.8, nilai oksigen yang terlarut pada masing-masing konfigurasi proses cenderung menurun.



Gambar 4.8. Konsentrasi Oksigen Terlarut pada Masing-Masing Konfigurasi

Berikut adalah beberapa analisis mengapa konsentrasi oksigen terlarut di sistem menurun:

- Terjadi dekomposisi termal oksigen
Perlu dilihat juga pada Gambar 4.8 terjadi kenaikan suhu yang cukup signifikan selama proses. Kenaikan suhu inilah yang menyebabkan oksigen terdekomposisi secara termal. Oksigen terlarut pada proses ozonasi mengalami penurunan yang tidak terlalu besar jika dibandingkan dengan proses ozonasi dengan kavitasi (baik hidrodinamik dan/atau ultrasonik). Hal ini disebabkan karena adanya kenaikan suhu pada proses kavitasi yang lebih besar (akibat pecahnya gelembung mikro) sehingga lebih banyak molekul oksigen mengalami dekomposisi termal.
- Bereaksi dengan N_2 bebas pada udara
Reservoir yang digunakan pada sistem adalah reservoir terbuka, sehingga memungkinkan terjadinya kontak cairan dengan udara (Lesko, 2004). Reaksi antara oksigen dengan N_2 bebas adalah sebagai berikut:

$$N_2 + H_2O + O_2 \rightarrow HNO_3^- \quad (4.6)$$
- Reaksi dengan radikal OH

Seperti yang telah diketahui sebelumnya, radikal OH adalah pengoksidasi yang sangat kuat yang akan bereaksi dengan senyawa apapun secara nonselektif. Dalam hal ini, radikal OH juga akan bereaksi dengan oksigen terlarut (Sivasankar, 2009).

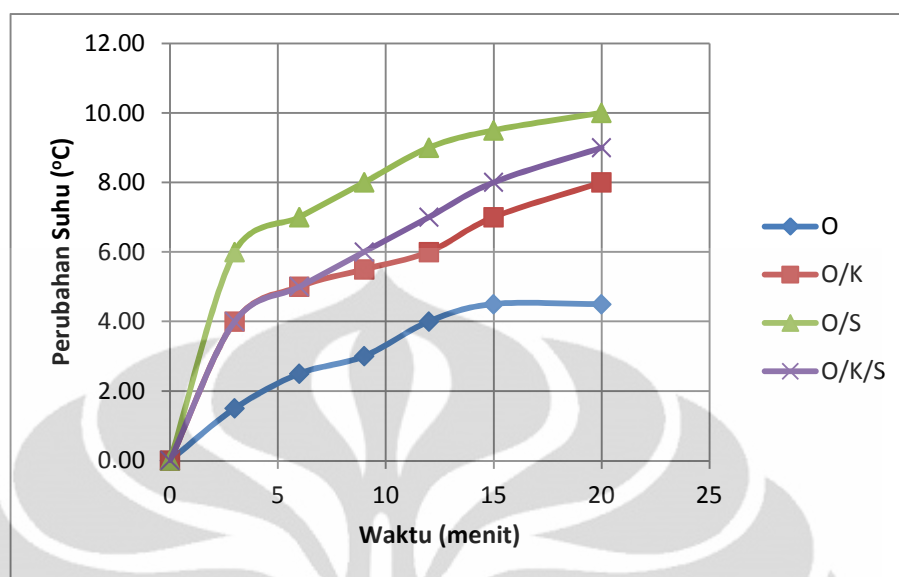


Secara teori, dengan jumlah radikal OH yang dihasilkan lebih banyak pada proses penggabungan ozonasi/hidrodinamik/sonikasi, seharusnya konsentrasi oksigen terlarut pada proses ini memiliki nilai terkeci dibanding proses yang lain. Namun dari Gambar 4.10 terlihat konsentrasi oksigen terlarut pada proses penggabungan ozonasi/kavitasi hidrodinamik/sonikasi lebih besar dibanding pada ozonasi/sonikasi dan ozonasi/kavitasi hidrodinamik. Penjelasan akan hal ini berhubungan dengan persentase dilihat bahwa persentase penyisihan fenol paling besar (25,85 %) didapat pada proses penyisihan fenol. Dari Gambar 4.1 dapat penggabungan ozonasi/kavitasi hidrodinamik/sonikasi, baru setelah itu proses ozonasi/sonikasi (24,61 %) dan proses ozonasi/kavitasi hidrodinamik (19,61 %). Hal ini menunjukkan bahwa walau radikal OH yang terbentuk secara teori paling banyak terdapat pada proses ozonasi/kavitasi hidrodinamik/sonikasi, namun selain bereaksi dengan oksigen terlarut, radikal OH juga bereaksi dengan senyawa lain seperti fenol dan senyawa samping dari reaksi fenol dengan ozon.

- Adanya efek *degassing*

Degassing merupakan fenomena berkurangnya kandungan senyawa terlarut (dalam kasus ini adalah oksigen) pada proses kavitasi karena senyawa tersebut menjadi inti dari gelembung mikro. Untuk membentuk gelembung mikro diperlukan inti yang berasal dari larutan. Pada umumnya gelembung mikro yang terbentuk memiliki inti dari ozon maupun molekul air. Namun tidak menutup kemungkinan bahwa oksigen terlarut juga dapat menjadi gelembung mikro. Hal ini didukung dari Gambar 4.10 dimana pada proses ozonasi dengan kavitasi nilai oksigen terlarutnya lebih rendah dibanding proses ozonasi saja (tidak ada gelembung mikro dari kavitasi).

4.1.7. Peningkatan Suhu



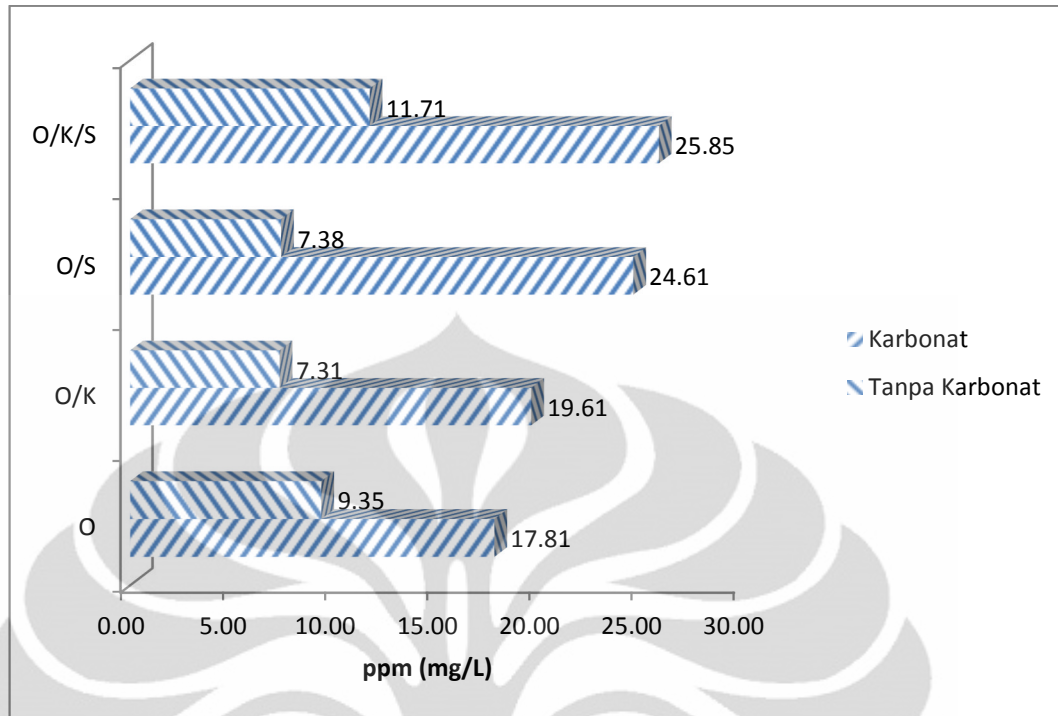
Gambar 4.9. Peningkatan Suhu pada Masing-Masing Konfigurasi

Pada Gambar 4.9 dapat dilihat profil perubahan suhu pada masing-masing konfigurasi. Untuk masing-masing konfigurasi profil peningkatan suhu memiliki kecenderungan meningkat. Hal ini dapat disebabkan oleh energi mekanik yang dihasilkan pompa yang diubah menjadi energi panas (untuk masing-masing konfigurasi), dan juga karena pecahnya gelembung mikro pada proses ozonasi dengan kavitasi (hidrodinamika dan/atau ultrasonik).

Peningkatan intensitas sonikator akan meningkatkan suhu sistem. Hal ini disebabkan karena intensitas maksimum yang digunakan akan meningkatkan energi yang di salurkan ke air, sehingga kerja sonikator akan semakin tinggi dan suhu meningkat. Selain itu, semakin besar intensitas sonikator, fenomena hot-spot yang dihasilkan sonikator akan semakin besar. Fenomena hot spot terjadi karena semakin banyak gelembung yang pecah sehingga meningkatkan laju pemanasan. Semakin tinggi intensitas, semakin besar pula kerja sonikator dalam menyalurkan energy, semakin banyak gelembung yang berekspansi dan kompresi. Hal ini menyebabkan peningkatan suhu yang lebih besar.

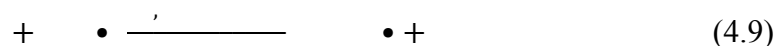
4.1.8. Pengaruh *Radical Scavenger* (Ion Karbonat)

Pengaruh penambahan *radical scavenger* pada larutan dapat dilihat pada Gambar 4.10 :



Gambar 4.10. Persentase penyisihan fenol sebelum dan sesudah penambahan *radical scavenger*

Untuk memperjelas peranan radikal OH pada proses ozonasi dan kavitasi, maka dilakukan juga penelitian dengan menggunakan ion karbonat yang akan bereaksi dengan radikal OH. Ion karbonat berasal dari senyawa CaCO_3 dengan konsentrasi 75 ppm. Konsentrasi yang lebih besar dari konsentrasi fenol ini dipilih agar ion karbonat bereaksi dengan seluruh radikal OH yang terbentuk, dan tidak bereaksi terhadap ion atau radikal lain. Dengan bereaksinya ion karbonat dengan radikal OH, diharapkan fenol yang tersisih adalah karena bereaksi secara langsung dengan ozon.



Radical scavengers merupakan zat yang bereaksi dengan radikal OH dan memperlambat reaksi rantai. Hal tersebut diakibatkan produk hasil reaksi radikal *scavenger* dengan radikal OH tidak akan bereaksi lagi dengan ozon. Penambahan radikal *scavenger* dapat meningkatkan waktu paruh ozon. Reaksi yang terjadi pada penelitian ini merupakan reaksi radikal OH dengan *scavenger*. Saat

reaksi yang terjadi pada larutan ini merupakan reaksi tidak langsung, seperti pada larutan dengan pH tinggi, keberadaan *radical scavenger* akan bereaksi dengan sangat cepat dengan radikal OH dan menurunkan kapasitas oksidasi. Hal inilah yang menyebabkan dekomposisi ozon pada pH tinggi terjadi sangat cepat dan semakin besar kandungan radikal OH pada cairan.

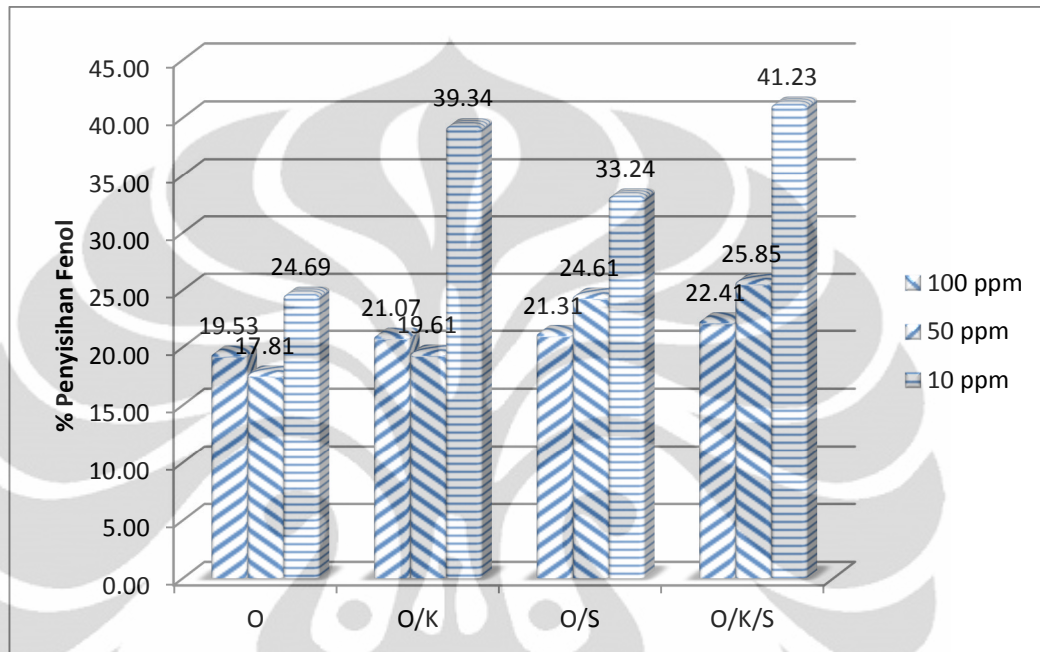
Gambar 4.10 menunjukkan perbandingan persentase penyisihan fenol pada percobaan tanpa dan dengan karbonat. Dapat dilihat bahwa persentase penyisihan fenol dengan karbonat lebih kecil dibandingkan tanpa karbonat dengan persentase penyisihan fenol dengan karbonat memiliki nilai sekitar 50%-60% dari penyisihan fenol tanpa karbonat. Dari hasil ini dapat disimpulkan bahwa pada percobaan tanpa karbonat, hampir 50%-60% selisih persentase penyisihan fenol adalah akibat reaksi dengan radikal OH sementara 40%-50% sisanya adalah akibat reaksi fenol dengan ozon. Dengan demikian dapat terlihat besar peranan kavitasasi dalam proses penyisihan fenol berbasis ozonasi, dimana proses yang menghasilkan persentase penyisihan fenol yang paling maksimum adalah proses gabungan ozonasi, kavitasasi hidrodinamika dan ultrasonik.

Tetapi pada Gambar 4.10 menunjukkan bahwa persentase penyisihan fenol dengan penambahan karbonat pada ozonasi biasa lebih besar dibandingkan dengan ozonasi/sonikasi ataupun ozonasi/kavitasasi hidrodinamik. Hal ini dikarenakan pada proses ozonasi kemungkinan terjadi radikal hidroksil cukup kecil sehingga proses penyisihan fenol merupakan reaksi langsung dengan ozon. Hal ini diperkuat dengan sisa karbonat dalam larutan yang lebih besar daripada ketiga konfigurasi lainnya, pada proses ozonasi/sonikasi dan ozonasi/kavitasasi hidrodinamik sebagian ozon terdekomposisi menjadi radikal hidroksil yang kemudian bereaksi dengan karbonat karena reaktivitasnya yang lebih besar dibandingkan fenol. Dengan demikian, penyisihan fenol hanya dilakukan oleh sisa ozon yang tidak terdekomposisi karena kavitasasi.

4.2. Peran Konsentrasi Awal Fenol

Peran konsentrasi awal fenol dievaluasi berdasarkan selisih persentase penyisihan fenol pada berbagai konfigurasi proses berbasis ozon dan juga dilakukan evaluasi dengan parameter-parameter lain yang teramati :

4.2.1. Persentase Penyisihan Fenol

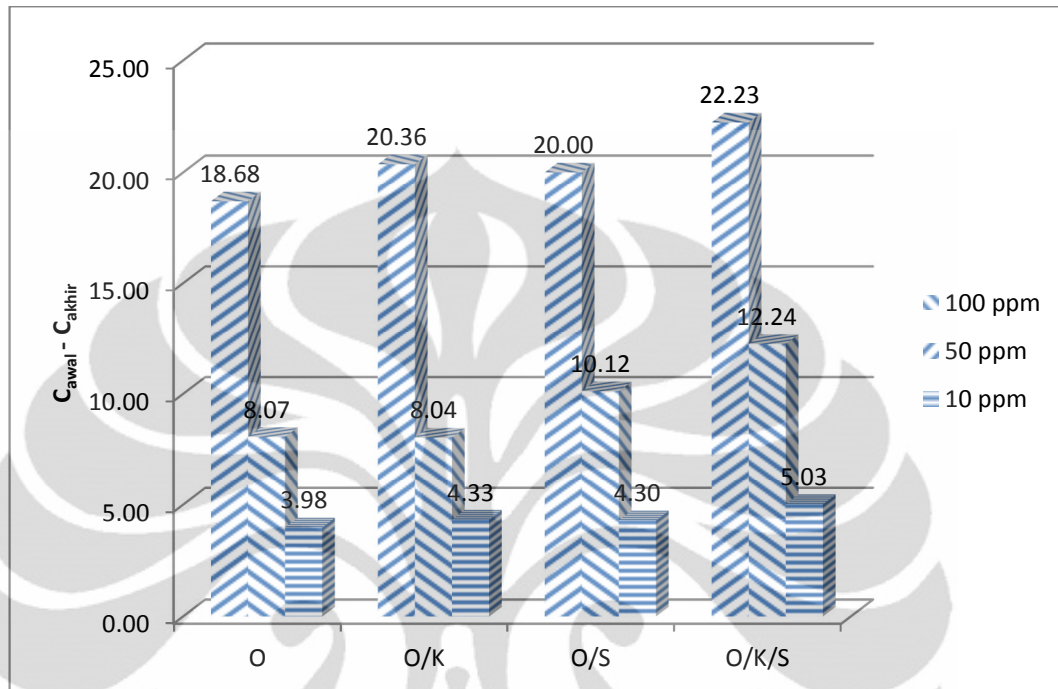


Gambar 4.11. Persentase penyisihan fenol pada konsentrasi 10, 50 serta 100 ppm

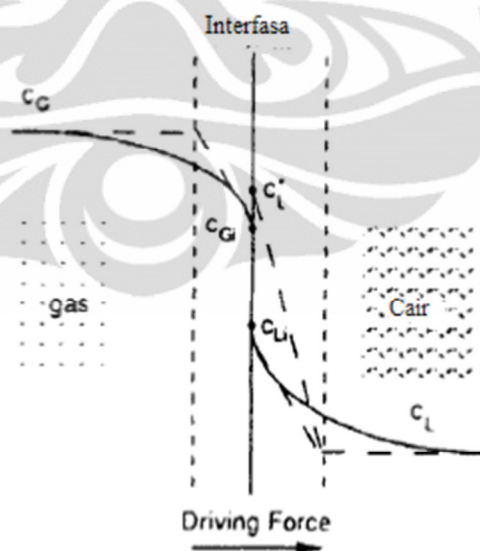
Konsentrasi awal fenol yang diujikan dalam penelitian ini adalah 10, 50, dan 100 ppm. Tahap ini bertujuan untuk mengetahui kemampuan penggabungan proses ozonasi/kavitasi (hidrodinamik dan ultrasonik) pada variasi konsentrasi awal fenol dengan laju alir gas 200 L/jam, laju alir air 2 L/menit, volume total larutan 8 L, intensitas ultrasonik tinggi (100%), dan pH berkisar ± 3 . Laju alir air 2 L/menit dan laju alir gas 200 L/jam dipilih karena kedua laju alir ini paling optimal pada penggunaan skema reaktor yang dibuat. Gambar 4.11 menunjukkan besarnya persentase dari masing-masing konsentrasi awal fenol dengan berbagai konfigurasi proses.

Pada Gambar 4.11, penyisihan fenol yang paling besar terjadi pada konsentrasi awal fenol 10 ppm dengan berbagai konfigurasi, dilanjutkan pada konsentrasi awal fenol 50 ppm dan 100 ppm pada berbagai konfigurasi proses, dengan jumlah ozon yang masuk kedalam reaktor yang sama pada setiap

konsentrasi fenol membuat fenol dengan konsentrasi rendah lebih banyak terpapar ozon atau radikal hidroksil.



Gambar 4.12. $C_{awal} - C_{akhir}$ fenol pada konsentrasi 10, 50 serta 100 ppm



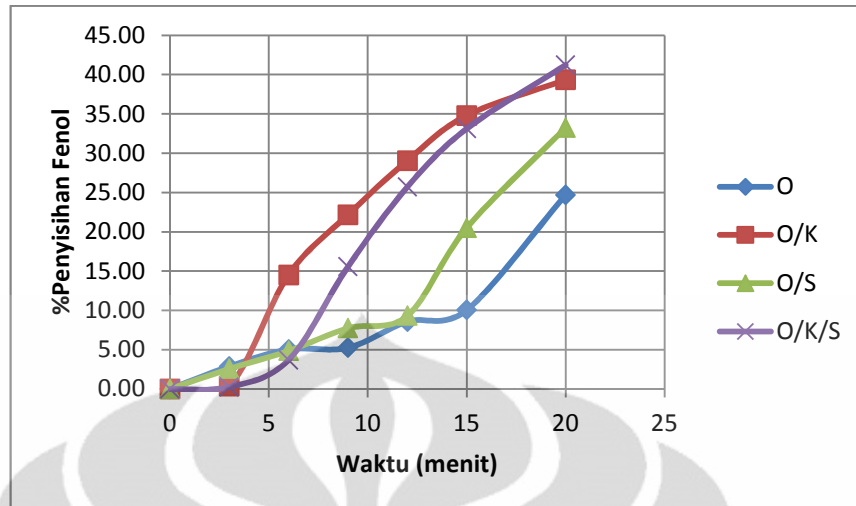
Gambar 4.13 Daya dorong (driving force) gas ke dalam cairan

Pada Gambar 4.12, profil peningkatan C_0-C_{akhir} fenol dengan semakin besarnya konsentrasi awal fenol dapat disebabkan oleh perpindahan massa gas-liquid yang semakin baik. Pada konsentrasi awal fenol yang semakin besar maka akan mendorong ozon dalam fasa gas untuk berpindah ke dalam fasa cair (larutan). Dalam hal ini konsentrasi fenol berfungsi sebagai *driving force* untuk proses absorpsi ozon ke dalam cairan seperti yang terlihat pada gambar diatas. Peningkatan absorpsi ozon ke dalam larutan akan mendorong pembentukan radikal hidroksil yang lebih banyak dari hasil dekomposisi ozon. Akibatnya penyisihan fenol (peningkatan C_0-C_{akhir}) semakin besar pada konsentrasi awal fenol yang semakin tinggi. Selain itu dengan semakin tingginya konsentrasi awal fenol akan mengurangi kecenderungan radikal hidroksil untuk saling berikatan pada fasa ruah larutan sesuai dengan persamaan di bawah ini (Adewuyi, 2001):

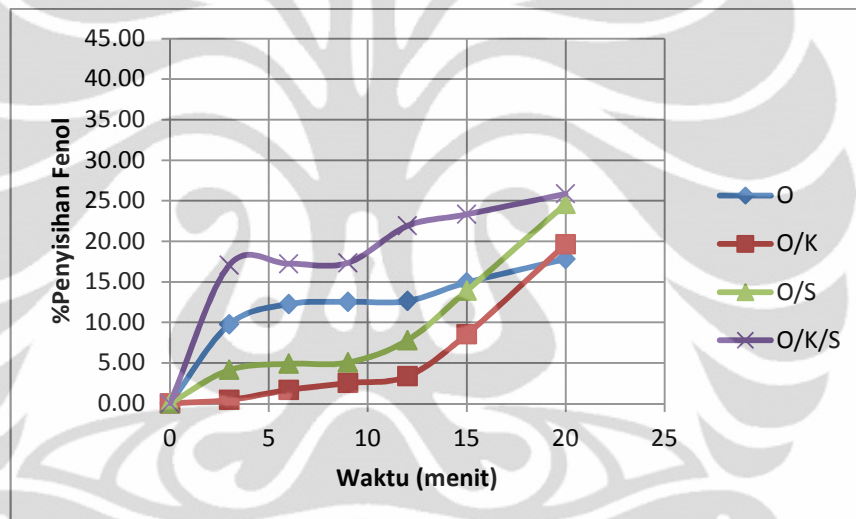


Radikal hidroksil yang terbentuk pada fasa ruah larutan (*bulk solution*) akan cenderung untuk langsung bereaksi menyisihkan fenol daripada saling berekombinasi membentuk hidrogen peroksida (H_2O_2) sehingga persentase penyisihan fenol juga akan semakin baik (Adewuyi, 2001). Hal ini dikarenakan konstanta laju reaksi fenol dengan radikal hidroksil ($k = 6,6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) lebih besar daripada konstanta laju reaksi radikal hidroksil untuk saling berekombinasi.

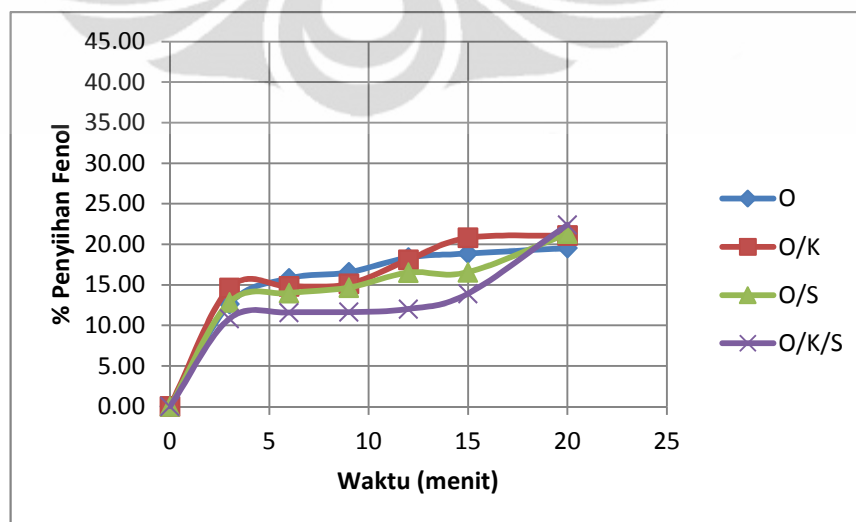
Gambar 4.14 dibawah menunjukkan profil persentase penyisihan fenol 10 ppm, terdapat signifikansi perbedaan antar konfigurasi proses yang cukup besar hal ini dikarenakan konsentrasi awal fenol yang terkandung dalam larutan sangat kecil, yakni hanya mencapai 10 ppm dalam 8 L larutan dengan laju alir ozon yang tetap, maka akan memudahkan proses penyisihan fenol oleh ozon, apalagi dengan penambahan peran kavitas (hidrodinamik dan ultrasonik), radikal hidroksil yang terbentuk mampu lebih banyak mendegradasi fenol dalam larutan karena laju kinetiknya.



Gambar 4.14. Persentase penyisihan fenol pada konsentrasi 10 ppm



Gambar 4.15. Persentase penyisihan fenol pada konsentrasi 50 ppm



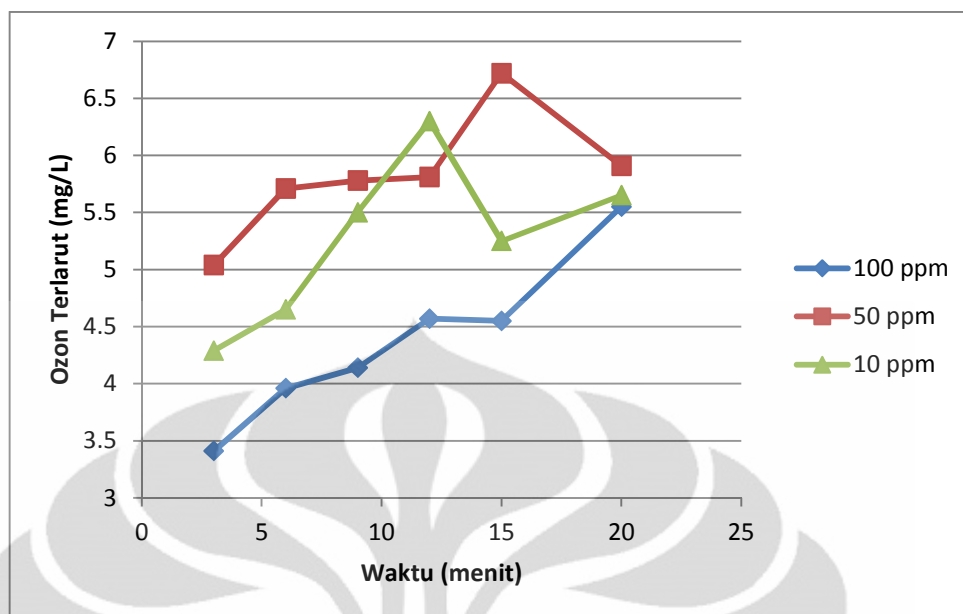
Gambar 4.16. Persentase penyisihan fenol pada konsentrasi 100 ppm

Gambar 4.15 dan 4.16 menunjukkan untuk konsentrasi awal fenol 50 ppm persentase penyisihan fenol lebih rendah dibandingkan dengan konsentrasi awal fenol 100 ppm. Pada konsentrasi awal 50 ppm dapat dilihat konsentrasi fenol di akhir proses tidak mengalami penurunan yang terlalu signifikan, bahkan pada proses kavitasi hidrodinamik dan ozonasi saja penyisihan fenol dengan konsentrasi awal 100 ppm lebih baik dibandingkan dengan 50 ppm. Hal ini dapat dikarenakan semakin banyaknya produk antara dari proses ozonasi/kavitasi ini. Pada awal proses fenol akan langsung bereaksi baik dengan ozon ataupun dengan radikal hidroksil. Semakin lama, jumlah fenol akan semakin sedikit dan terjadi peningkatan produk antara dari proses penyisihan fenol. Produk antara yang dihasilkan ada yang sulit untuk di oksidasi lebih lanjut oleh ozon, sehingga hanya terjadi reaksi antara fenol dengan radikal hidroksil yang mengakibatkan penurunan fenol pada akhir proses tidak terlalu signifikan.

Selain itu besarnya penyisihan fenol pada konsentrasi 100 ppm dibandingkan 50 ppm dapat disebabkan karena reaksi dekomposisi termal, reaksi dekomposisi termal fenol umumnya terjadi pada konsentrasi fenol yang tinggi. Hal ini dapat dihubungkan dengan sifat alami fenol yaitu hidrofilik (mudah berikatan dengan air). Fenol merupakan senyawa yang mudah larut dalam air dengan tekanan uap yang rendah (Chowdhury, 2008). Sifat ini mencegah difusi molekul fenol ke dalam gelembung kavitasi, sehingga fenol akan cenderung berada pada fasa ruah cairan. Selain itu, penelitian yang dilakukan oleh Lesko membuktikan bahwa reaksi sonokimia pada fenol pada umumnya terjadi di fasa ruah cairan (dengan ozon maupun radikal OH) yang dibuktikan dengan kurangnya produk pirolisis seperti asetilena dan metana.

4.2. Konsentrasi Ozon Terlarut (Ozon Residual)

Konsentrasi ozon terlarut atau ozon residual menyatakan konsentrasi ozon terlarut yang tidak atau belum bereaksi dengan fenol. Profil Konsentrasi ozon terlarut pada masing-masing konsentrasi awal fenol dengan ozonasi/kavitasi hidrodinamik/sonikasi ditunjukkan pada Gambar 4.17 :



Gambar 4.17. Konsentrasi Ozon Terlarut pada Berbagai Konsentrasi Awal Fenol

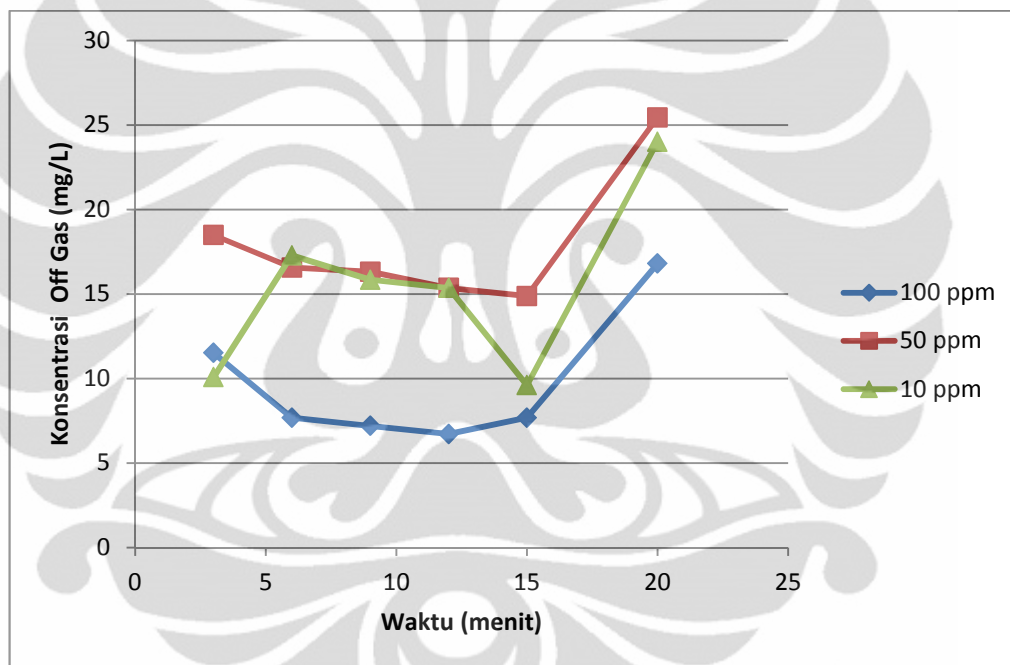
Pada Gambar 4.17 konsentrasi awal fenol 100 ppm menghasilkan profil ozon terlarut yang terendah hal ini disebabkan adanya dekomposisi termal fenol yang terjadi pada fasa ruahnya, sehingga ada sebagian ozon yang terdekomposisi menjadi radikal hidroksil. Hal ini biasa terjadi pada fenol dengan konsentrasi tinggi seperti pada penjelasan sebelumnya. Pada konsentrasi awal fenol 50 ppm, ozon terlarut yang dihasilkan lebih besar dari 10 ppm dan 100 ppm karena dimungkinkan peran kavitas hidrodinamik cenderung lebih besar dibandingkan sonikasi. Arah gelembung mikro yang terbentuk oleh kavitas hidrodinamika berpengaruh terhadap pembentukan gelembung mikro pada proses sonikasi jika gelembung yang dihasilkan dari kavitas hidrodinamik tidak terpapar gelombang ultrasonik, maka kemungkinan terjadinya dekomposisi ozon menjadi kecil walaupun kelarutan ozon besar karena peran kavitas hidrodinamik. Kemungkinan hal ini yang menyebabkan konsentrasi awal fenol 50 ppm memiliki kelarutan ozon yang tinggi.

Kemungkinan lain yang menyebabkan kelarutan ozon pada konsentrasi awal fenol 50 ppm lebih tinggi karena adanya efek *degassing* yang muncul juga dapat menjadi faktor besarnya kelarutan ozon dalam larutan. *Degassing* merupakan fenomena berkurangnya kandungan senyawa terlarut (dalam kasus ini

adalah ozon) pada proses kavitasi karena senyawa tersebut menjadi inti dari gelembung mikro. Fenomena ini muncul saat gelembung pecah yang justru akan mengurangi kelarutan gas dalam air.

4.3. Konsentrasi Gas Keluaran Ozon

Konsentrasi ozon pada keluaran gas (*off gas*) menyatakan seberapa banyak ozon yang tidak terabsorpsi ke dalam larutan. Semakin sedikit konsentrasi *off gas* maka proses penyisihan fenol akan semakin efektif. Profil konsentrasi gas keluaran ozon pada berbagai konsentrasi awal fenol ditampilkan pada Gambar 4.18 :



Gambar 4.18. Konsentrasi *Off Gas* pada Berbagai Konsentrasi Awal Fenol

Pada Gambar 4.18, menunjukkan bahwa konsentrasi awal fenol 50 ppm menghasilkan konsentrasi keluaran gas ozon yang terbesar walaupun seperti pada penjelasan sebelumnya juga menghasilkan nilai kelarutan ozon yang tinggi. Fenomena ini kemungkinan terjadi karena adanya efek *degassing* pada penelitian ini. Seperti yang telah dijelaskan sebelumnya *degassing* merupakan fenomena berkurangnya kandungan senyawa terlarut (dalam kasus ini adalah ozon) pada proses kavitasi karena senyawa tersebut menjadi inti dari gelembung mikro.

Fenomena ini muncul saat gelembung pecah yang justru akan mengurangi kelarutan gas dalam air.

Efek *degassing* terjadi pada bagian atas reaktor setelah *sample port*, karena letak sonikator dibagian atas sementara *sampling port* untuk pengambilan sampel larutan berada dibawah keluaran gas sehingga ketika pengambilan sampel kelarutan ozon dihasilkan nilai yang tinggi tetapi karena efek *degassing* maka gas ozon yang terbentuk dari *degassing* juga mengoksidasi KI sehingga menghasilkan nilai konsentrasi keluaran gas ozon juga tinggi.

Berdasarkan profil konsentrasi kelarutan ozon pada bagian sebelumnya karena efek *degassing*, maka makin besar konsentrasi kelarutan ozon, konsentrasi *off gas* ozon juga makin besar.

4.4. Konsentrasi Hidrogen Peroksida

Parameter lain yang diukur dalam penelitian ini, yakni konsentrasi hidrogen peroksida (H_2O_2). Hidrogen peroksida dihasilkan dari rekombinasi antara radikal hidroksil dengan radikal hidroksil lainnya menurut reaksi sebagai berikut ini :



Konsentrasi hidrogen peroksida merupakan salah satu parameter penting untuk menentukan keberhasilan dari proses oksidasi lanjut untuk proses penyisihan polutan. Pada umumnya persentase penyisihan polutan akan meningkat dengan meningkatnya konsentrasi hidrogen peroksida (Kidak, R, 2007). Hidrogen peroksida merupakan senyawa yang memiliki peranan yang cukup menarik dalam dekomposisi ozon. Hidrogen peroksida merupakan agen inisiasi dari dekomposisi ozon dengan reaksi sebagai berikut (Lesko, 2004):



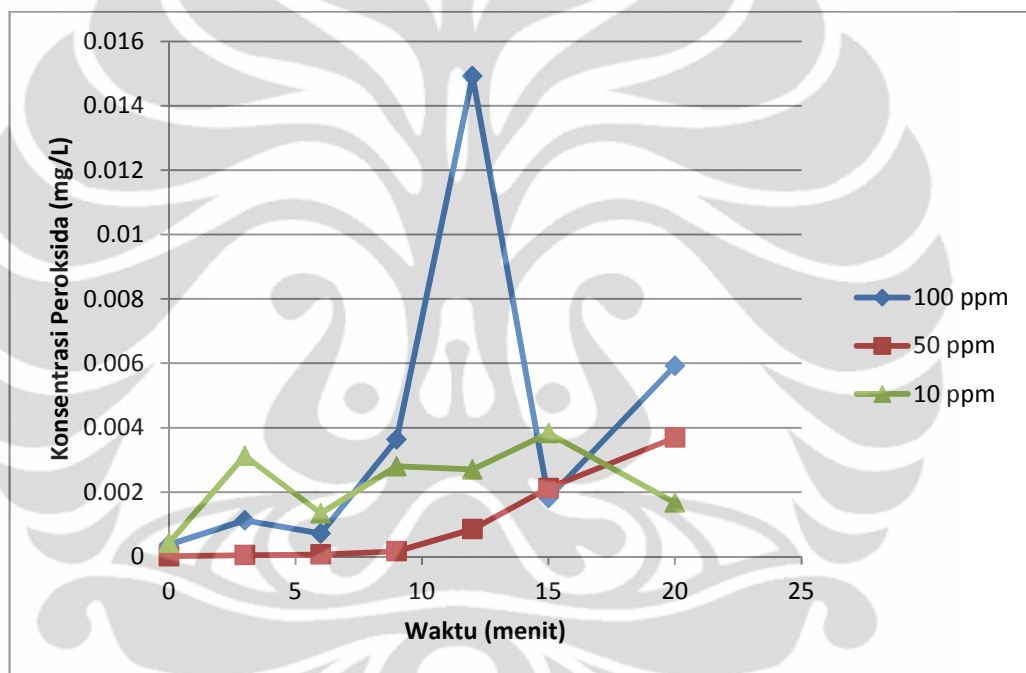
Reaksi di atas akan menginisiasi reaksi pembentukan radikal hidroksil. Hidrogen peroksida juga akan bertindak sebagai promotor sesuai dengan reaksi sebagai berikut (Beltran, 2004):



Hidrogen peroksida juga berfungsi sebagai *scavanger* yang akan bereaksi dengan radikal hidroksil dan menghasilkan radikal lain (Beltran, 2004).



Berdasarkan penjelasan di atas maka dapat disimpulkan bahwa hidrogen peroksida dapat berfungsi sebagai inisiator, promotor, dan juga sebagai *scavanger* dalam reaksi dekomposisi ozon ini. Hal inilah yang mengakibatkan hidrogen peroksida cenderung tidak stabil. Ketidakstabilan hidrogen peroksida ini dapat dilihat pada Gambar 4.19 berikut ini :



Gambar 4.19. Konsentrasi H₂O₂ pada Berbagai Konsentrasi Awal Fenol

Pada Gambar 4.19 menampilkan bahwa pada konsentrasi awal fenol 100 ppm, konsentrasi hydrogen peroksida sebagai prekursor terbentuknya radikal hidroksil paling besar, hal ini dikarenakan adanya pengaruh reaksi dekomposisi termal yang terjadi akibat semakin besarnya konsentrasi fenol. Seperti yang telah dijelaskan sebelumnya bahwa penyisihan fenol pada proses ozonasi, kavitasi hidrodinamika dan kavitasi ultrasonik dapat terjadi karena:

- Reaksi langsung dengan ozon secara selektif dengan $k = 1,3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Lesko, 2004)

- Reaksi secara non-selektif dengan radikal OH dengan $k = 6,6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Lesko, 2004)

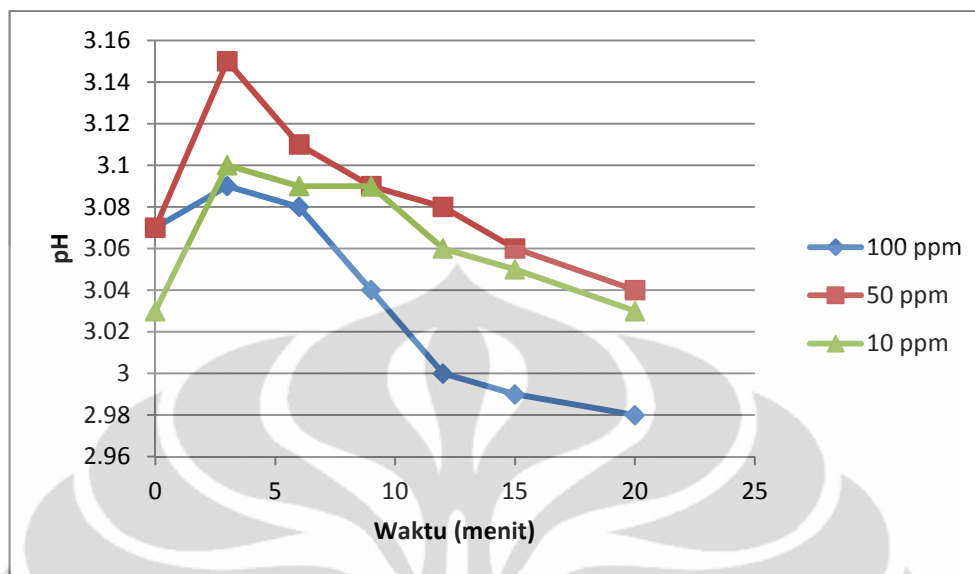
- Dekomposisi termal fenol (pirolisis) yang terjadi pada daerah antarfasa Reaksi pertama dan kedua lebih umum terjadi dibanding reaksi ketiga

karena reaksi dekomposisi termal fenol umumnya terjadi pada konsentrasi fenol yang tinggi. Hal ini dapat dihubungkan dengan sifat alami fenol yaitu hidrofilik (mudah berikatan dengan air). Fenol merupakan senyawa yang mudah larut dalam air dengan tekanan uap yang rendah (Chowdhury, 2008). Sifat ini mencegah difusi molekul fenol ke dalam gelembung kavitas, sehingga fenol akan cenderung berada pada fasa ruah cairan. Selain itu, penelitian yang dilakukan oleh Lesko membuktikan bahwa reaksi sonokimia pada fenol pada umumnya terjadi di fasa ruah cairan (dengan ozon maupun radikal OH) yang dibuktikan dengan kurangnya produk pirolisis seperti asetilena dan metana.

Karena adanya reaksi dekomposisi termal tersebut beban radikal hidroksil ataupun ozon menjadi sedikit berkurang maka H_2O_2 yang terbentuk pada larutan hanya sedikit yang bereaksi mendekomposisi fenol dibanding pada konsentrasi awal fenol 50 dan 10 ppm.

Penggunaan kavitas juga memungkinkan membuat besarnya nilai konsentrasi H_2O_2 , yaitu karena terjadinya *transient cavitation*. *Transient cavitation* akan menyebabkan meningkatnya dekomposisi ozon menjadi radikal OH. Hal ini disebabkan sinyal elektrik berfrekuensi tinggi dari sonikator yang diubah menjadi getaran mekanis menghasilkan gelembung mikro, yang selanjutnya menjadi radikal OH, jauh lebih besar dari injektor mazzei, yang merupakan sumber terbentuknya kavitas hidrodinamika. Injektor mazzei menghasilkan gelembung mikro secara mekanik dan hanya memanfaatkan terjadinya perubahan struktur geometri dari aliran karena adanya perbedaan tekanan masukan dan keluaran injektor, sehingga radikal OH yang dihasilkan dari gelembung mikro tidak sebanyak yang dihasilkan sonikator.

4.5. pH Larutan

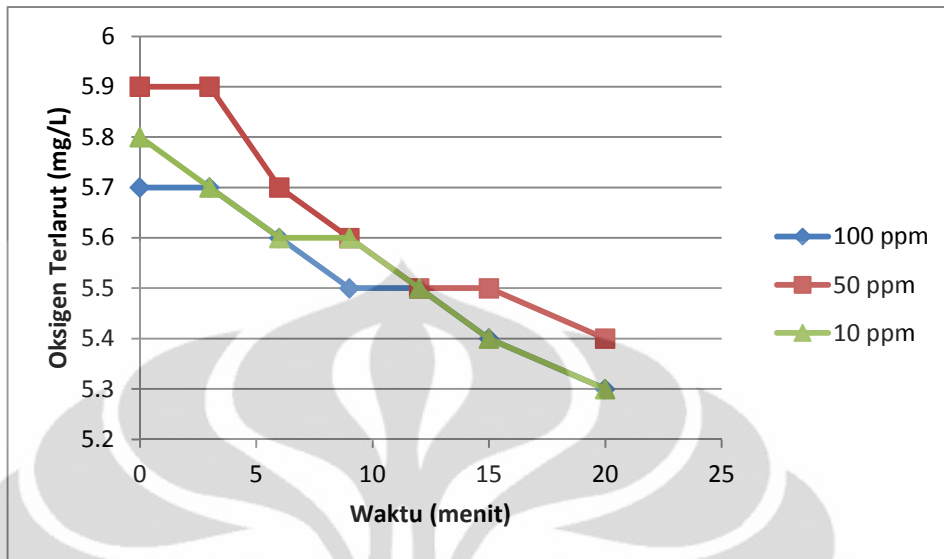


Gambar 4.20. Profil pH pada Berbagai Konsentrasi Awal Fenol

Berdasarkan Gambar 4.20 dibawah ini terlihat bahwa untuk masing-masing variasi konsentrasi awal fenol memiliki kecenderungan yang sama untuk pH, yaitu pH akan naik pada 5 menit pertama dan selanjutnya terus mengalami penurunan, walaupun penurunan pH yang terjadi selama proses penyisihan fenol berlangsung tidak terlalu signifikan. Kenaikan pH pada 5 menit pertama disebabkan karena dekomposisi ozon menjadi radikal hidroksil, radikal hidroksil yang bersifat basa membuat pH awal menjadi cenderung naik, selanjutnya setelah radikal hidroksil bereaksi dengan fenol maka yang ada pada larutan sebagian besar merupakan produk antara yang kebanyakan memiliki sifat asam.

Seperti yang telah dijelaskan diatas, penyisihan fenol dengan proses ozonasi/kavitasi (hidrodinamik dan ultrasonik) akan mengoksidasi senyawa fenol sehingga menghasilkan produk antara (*intermediet*) yang bersifat asam, seperti asam karboksilat, asam oksalat, asam glikolat, dan lain-lain. Produk antara (*intermediet*) hasil degradasi fenol inilah yang mengakibatkan pH akan terus mengalami penurunan kemudian pada menit-menit akhir penurunan pH tidak terlalu signifikan. Hal ini menunjukkan bahwa produk antara pada proses penyisihan fenol tersebut semakin menurun seiring dengan lamanya proses karena teroksidasi oleh radikal hidroksil.

4.6 Konsentrasi Oksigen Terlarut



Gambar 4.21. Profil Oksigen Terlarut pada Berbagai Konsentrasi Awal Fenol

Pengukuran oksigen terlarut (*dissolve oxygen*) pada penelitian ini menggunakan DO meter. Berdasarkan Gambar 4.21, konsentrasi oksigen terlarut memiliki kecenderungan yang sama, yakni akan terus mengalami penurunan. Adapun penurunan kandungan oksigen terlarut yang terjadi diduga terjadi karena beberapa alasan, yaitu (i).Adanya reaksi antara nitrogen bebas (N_2) di udara dengan air dan oksigen di dalam sistem. Adapun reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut (Lesko, 2004):



Selain itu, penurunan konsentrasi oksigen terlarut juga disebabkan (ii).Dekomposisi termal dari oksigen (O_2) karena adanya kavitasi yang menyebabkan kenaikan temperatur dalam sistem, dengan reaksi sebagai berikut (Adewuyi, 2001):



Berdasarkan reaksi di atas, ternyata dekomposisi termal oksigen akan menghasilkan radikal hidroksil yang membuat proses ozonasi/kavitasi (hidrodinamik dan ultrasonik) menjadi semakin efektif. Penurunan konsentrasi oksigen terlarut juga dikarenakan (iii).Reaksi antara oksigen dengan radikal

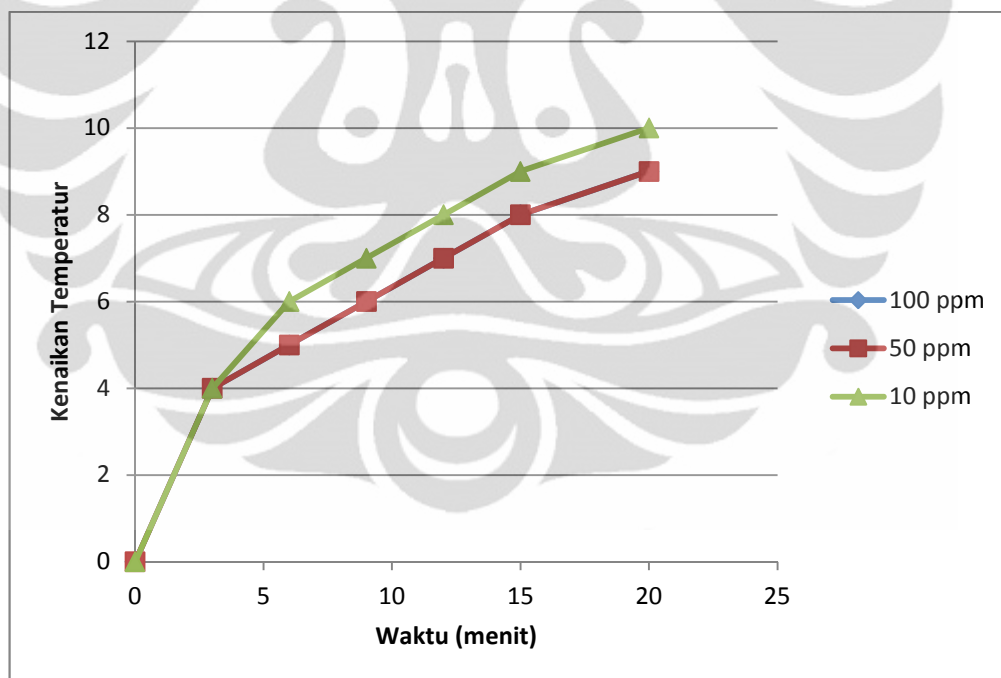
hidroksil karena radikal hidroksil sangat reaktif terhadap senyawa apapun, dengan reaksi sebagai berikut (Sivasankar, 2009):



Penurunan konsentrasi oksigen terlarut juga dapat terjadi karena adanya (iv). *Degassing*, yaitu fenomena berkurangnya kandungan senyawa terlarut pada proses kavitasi karena senyawa tersebut menjadi inti (*nuklei*) dari pembentukan gelembung mikro. Inti gelembung mikro berasal dari ozon maupun molekul air, namun bisa juga berupa oksigen terlarut.

4.7. Peningkatan Suhu

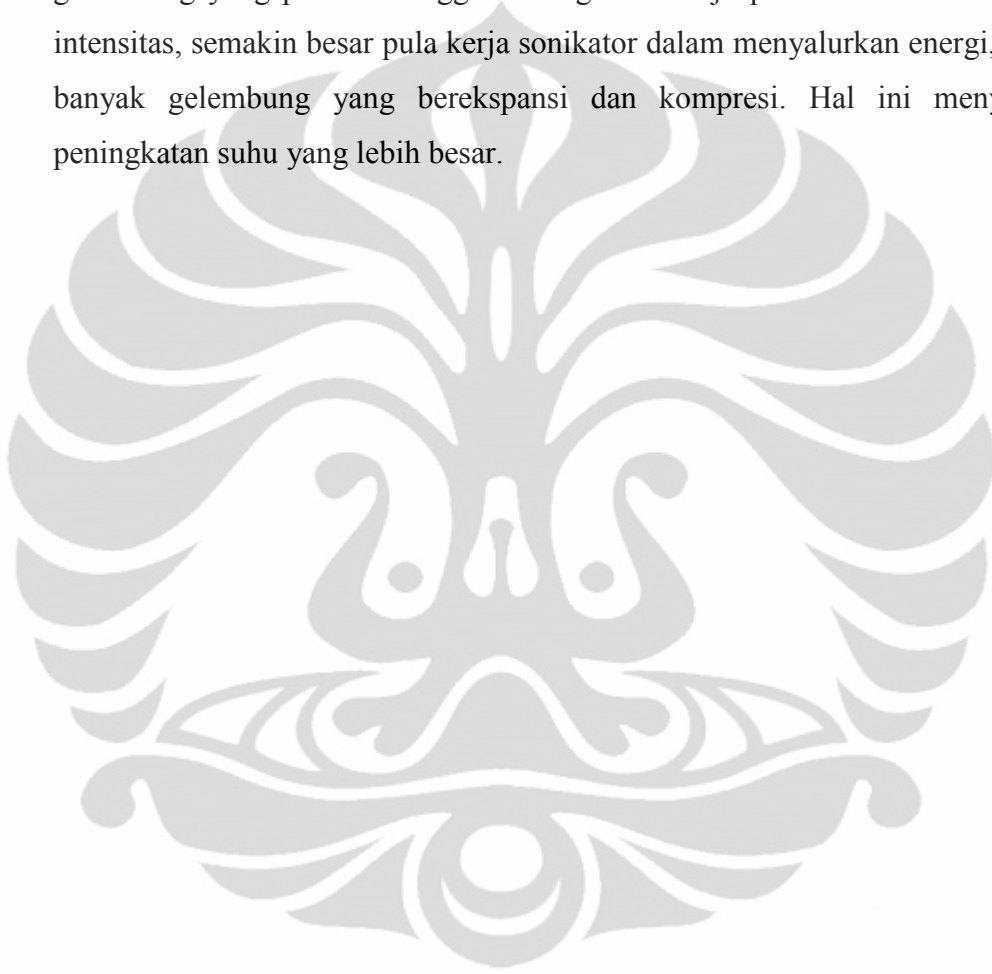
Suhu sangat berpengaruh pada dekomposisi ozon. Peningkatan suhu akan mempercepat dekomposisi ozon, oleh karena itu perlu dianalisis profil kenaikan temperature seperti pada gambar dibawah ini :



Gambar 4.22. Profil Kenaikan Temperatur pada Berbagai Konsentrasi Awal Fenol

Pada Gambar 4.22, dapat dilihat bahwa pada berbagai konsentrasi awal fenol profil temperatur selalu cenderung naik, hal utama yang menyebabkan meningkatnya temperatur adalah peran sonikator (alat ultrasonik), intensitas

sonikator yang tinggi akan meningkatkan suhu sistem. Hal ini disebabkan, peningkatan intensitas akan meningkatkan energi yang di salurkan ke air, sehingga kerja sonikator akan semakin tinggi dan suhu meningkat. Selain itu, semakin besar intensitas sonikator, fenomena hot-spot yang dihasilkan sonikator akan semakin besar. Fenomena hot spot terjadi karena semakin banyak gelembung yang pecah sehingga meningkatkan laju pemanasan. Semakin tinggi intensitas, semakin besar pula kerja sonikator dalam menyalurkan energi, semakin banyak gelembung yang berekspansi dan kompresi. Hal ini menyebabkan peningkatan suhu yang lebih besar.



BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1. Kesimpulan

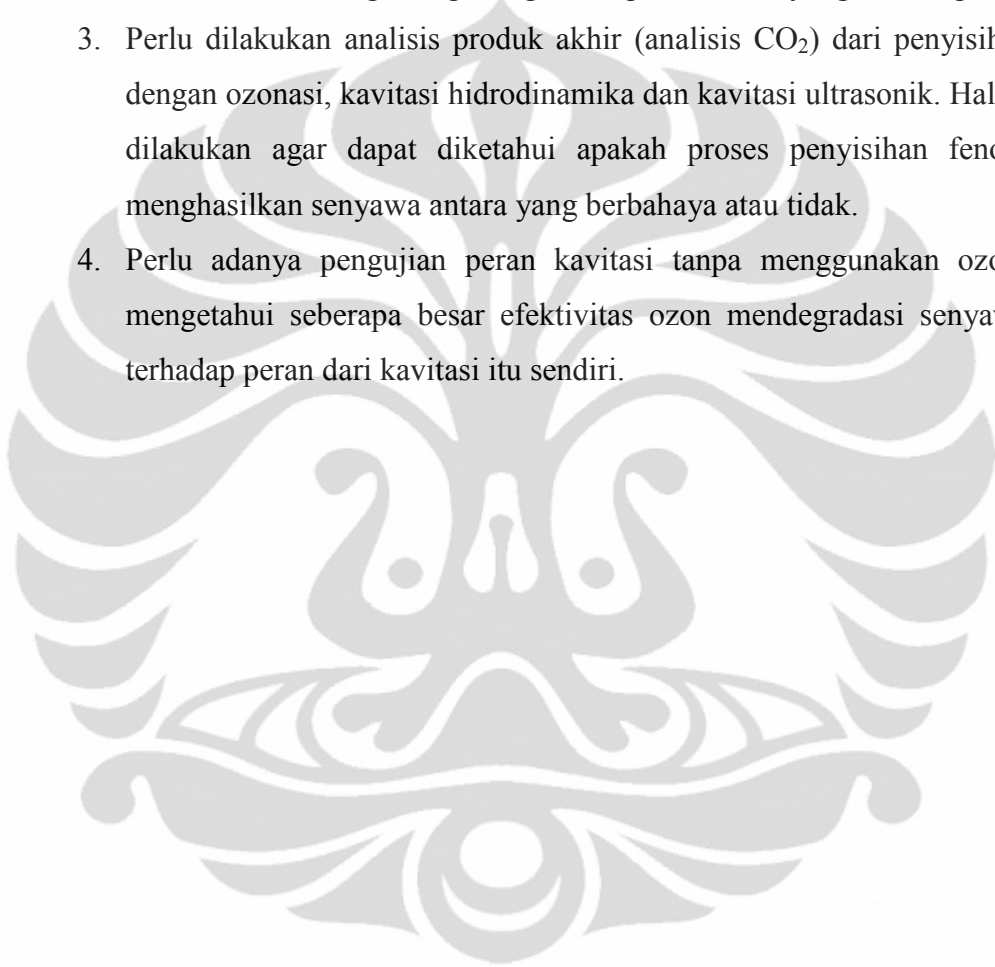
Dari penelitian yang dilakukan, kesimpulan yang bisa diambil adalah:

1. Penambahan kavitasi (hidrodinamik dan/atau ultrasonik) dapat mempengaruhi persentase penyisihan fenol.
2. Dengan persentase penyisihan fenol sebesar 25,28%, proses ozonasi/kavitasi hidrodinamik/sonikasi merupakan proses yang paling baik untuk penyisihan fenol dibanding dengan proses ozonasi/sonikasi (24,61%), ozonasi/kavitasi hidrodinamik (19,61%) dan ozonasi (17,81%).
3. Kavitasi memberi dua efek terhadap proses oksidasi lanjut berbasis ozon, yaitu: efek kimia dalam bentuk peningkatan radikal OH (dilihat dari konsentrasi H_2O_2) dan efek fisika dalam bentuk peningkatan kelarutan ozon dalam sistem (dilihat dari kandungan ozon residual dan konsentrasi gas keluaran ozon).
4. Persentase penyisihan fenol dengan karbonat lebih kecil sekitar 50%-60% dibandingkan tanpa karbonat. Hasil ini menunjukkan bahwa pada percobaan tanpa karbonat, hampir 50%-60% selisih persentase penyisihan fenol adalah akibat reaksi dengan radikal OH dan sementara 40%-50% sisanya adalah akibat reaksi fenol dengan ozon.
5. Konsentrasi awal fenol berpengaruh pada persentase penyisihan fenol dengan persentase penyisihan fenol yang paling baik sebesar 41,23%, pada konsentrasi awal fenol 10 ppm, karena semakin besar konsentrasi awal fenol perbedaan penyisihannya tidak terlalu besar pada berbagai proses.
6. Jika ditinjau dari perpindahan massa fenol, maka semakin besar konsentrasi fenol sebagai polutan perpindahan massanya ozon dari fasa gas ke cair akan semakin besar dan juga memicu radikal hidroksil lebih reaktif bereaksi dengan fenol sehingga nilai $C_{awal}-C_{akhir}$ -nya semakin besar.

5.2. Saran

Saran untuk penelitian selanjutnya adalah sebagai berikut:

1. Perlu adanya penambahan pendingin untuk mendinginkan reaktor uji, agar suhu dalam reaktor tidak terlalu panas akibat peran kavitasi.
2. Sebaiknya pengujian analisis fenol dan H_2O_2 dengan spektrofotometer UV-VIS dilakukan dengan segera agar didapatkan hasil yang lebih representatif.
3. Perlu dilakukan analisis produk akhir (analisis CO_2) dari penyisihan fenol dengan ozonasi, kavitasi hidrodinamika dan kavitasi ultrasonik. Hal ini perlu dilakukan agar dapat diketahui apakah proses penyisihan fenol masih menghasilkan senyawa antara yang berbahaya atau tidak.
4. Perlu adanya pengujian peran kavitasi tanpa menggunakan ozon untuk mengetahui seberapa besar efektivitas ozon mendegradasi senyawa fenol terhadap peran dari kavitasi itu sendiri.

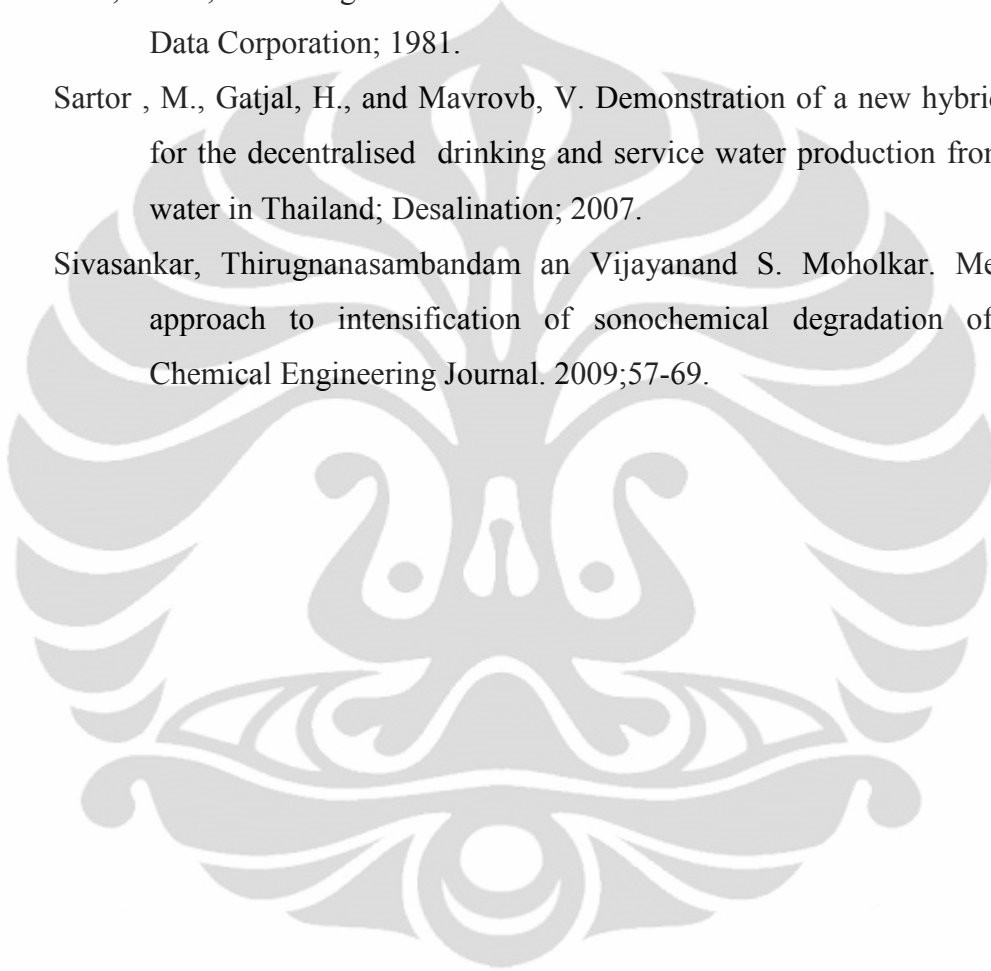


DAFTAR PUSTAKA

- Adewuyi, Yusuf G. Sonochemistry: environmental science and engineering application. *Industrial Engineering Chemistry*. 2001;4681-4715.
- Beltran, Fernando J. *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Treatments*. Florida: Lewis Publishers; 2004.
- Buscaa, Guido., et al. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;265-288.
- Canton, C., Esplugas, S. and Casado, J. Mineralization of phenol in aqueous solution by ozonation using iron or copper salts and light. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2003;139-149
- Chowdhury, Pankaj and T. Viararaghavan. Sonochemical degradation of chlorinated organik compounds, phenolic compounds and organik dyes – A review. *Science of The Total Environment*. 2009;2474-2492.
- Dantas, Renato Falcao. *Ozonation of Emergent Contaminants*. Universitas de Barcelona: 2007.
- Destailats, Hugo., et al. *Sonochemical degradation of Pollutants*. M. A. Tarr, Marcel Dekker Inc., New York, NY, 2003.
- Esplugas, S., Giménez, J., Contreras, S., Pascual, E. and Rodríguez, M. Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation. *Water Research*. 2002; 1034-1042.
- Gordon, G., W.J. Cooper, R.G. Rice, and G.E. Pacey. *Disinfectant Residual Measurement Methods*, second edition. AWWARF and AWWA, Denver: CO; 1992.
- Gottschalk, C., et al. *Ozonation of Water and Wastewater System*. Winhem: Wiley-VCH; 2000.
- Gunten, Urs. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water research*. 2003;37;1443-1467
- Hoigné, J. and Bader, H. Ozonation of Water: Role of Hydroxyl Radicals as Oxidizing Intermediates. *Science*, Vol. 190; 1975.
- Hua, I., Hoffman. *Environ. Sci. Technol.*, 1996;30;864.

- Huang, Ching-Rong and Hung-Yee Shu. The reaction kinetics, decomposition pathways and intermediate formations of phenol in ozonation, UV/O, and UV/H₂O₂ processes. *Journal of Hazardous Materials*. 1994;47-64.
- Ince NH, et al., Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental application. *Environmental* 2001;29;167-176.
- Jyoti, K.K., Pandit AB,. Hybrid cavitation methods for water disinfection: simultaneous use of chemicals with cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2003;10;255–264.
- Jyoti ,K.K., Pandit, A.B., Ozone and cavitation for water disinfection, *J. Biochem Eng*; 2003.
- Kidak, R. and N.H. Ince. Catalysis of advanced oxidation reactions by ultrasound: a case study with phenol. Bogazici University, Institute of Environmental Sciences. 2007.
- Klasson KT, et al. Ozone Treatment of Soluble Organics in Produced Water. Oak Ridge National Laboratory for US Department of Energy; 2002.
- Langlais, B., D.A. Reckhow, and D.R. Brink (editors).. *Ozone in Drinking Water Treatment: Application and Engineering*. AWWARF and Lewis Publishers; Boca Raton: FL. 1991.
- Lesko, Timothy Michael. Chemical Effects of Acoustic Cavitation. Institute of Technology Pasadena, California. 2004.
- Li-Bing Chu, et.al. Enhanced ozonation of simulated dyestuff wastewater by microbubbles. *Chemosphere*. 2007;68;1854-1860.
- Lovato, Maria Eugenia, Carlos A. Martin, Alberto E. Cassano. A reaction kinetic model for ozone decomposition in aqueous media valid for neutral and acidic pH. *Chemical Engineering Journal*. 2009;146;486-497.
- Mason, Timothy et al. *Advances in Sonochemistry*. USA: Jan Press Inc;2001
- Nasseri, S., et al. Determination of the ultrasonic effectiveness in advanced wastewater treatment. *Sci. Eng.* 109-116.
- Nebel, C. *Encyclopedia of Chemical Technology*. New York: John Wiley & Sons; 1981, 683-713.
- Pandit, A. B. and Moholkar V. S., *Harness Cavitation to Improve Processing*. Chemical Engineering Progress; 1996.

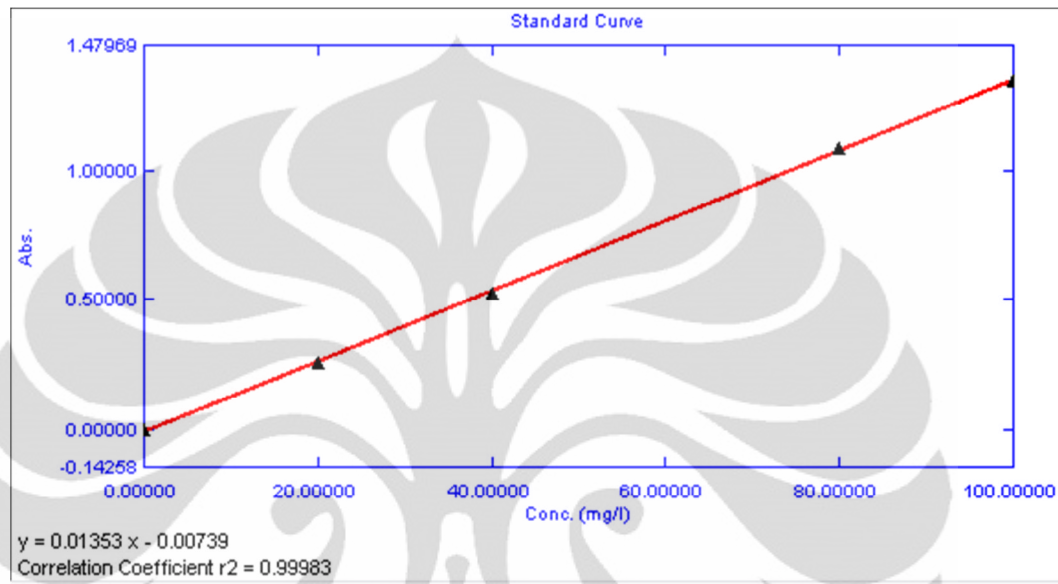
- Pera-Titus, Marc, Garcia-Molina, Verónica, Baños, Miguel A., Giménez, Jaime, Esplugas, Santiago, Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Applied Catal*; 2003.
- Priya, S. S., et al. Solar photocatalytic treatment of phenol wastewater. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2009.
- Rice, R. G., Browning M. E. Ozone treatment of industrial wastewater. Noyes Data Corporation; 1981.
- Sartor, M., Gatjal, H., and Mavrovb, V. Demonstration of a new hybrid process for the decentralised drinking and service water production from surface water in Thailand; *Desalination*; 2007.
- Sivasankar, Thirugnanasambandam an Vijayanand S. Moholkar. Mechanistic approach to intensification of sonochemical degradation of phenol. *Chemical Engineering Journal*. 2009;57-69.





LAMPIRAN A
KURVA KALIBRASI

A.1. Data dan kurva kalibrasi absorbansi spektrofotometer untuk menghitung konsentrasi fenol

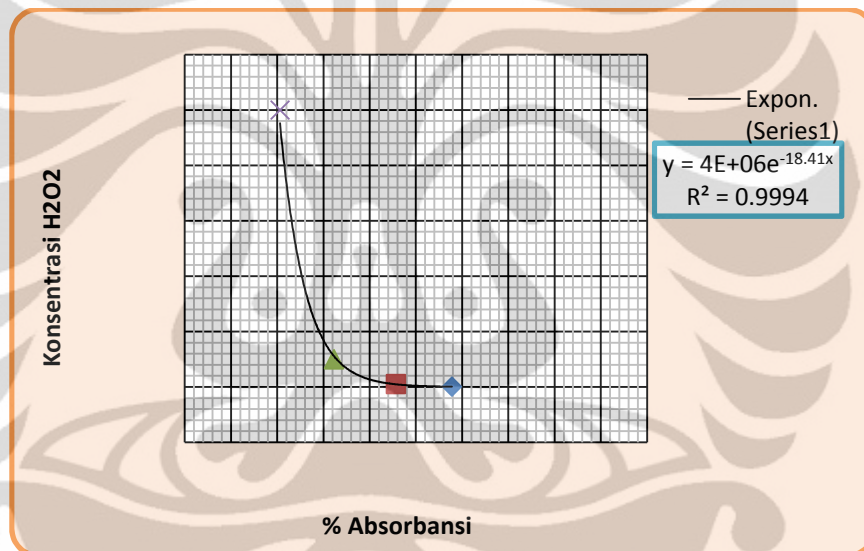


Gambar A.1. Grafik Konsentrasi Fenol

A.2. Data dan kurva kalibrasi absorbansi spektrofotometer untuk menghitung konsentrasi hidrogen peroksida (H_2O_2)

Tabel A.2. %Absorbansi Hidrogen Peroksida (H_2O_2)

% Absorbansi (%A)	Konsentrasi (M)
1,578	0,000001
1,457	0,00001
1,323	0,0001
1,206	0,001



Gambar A.2. Grafik Konsentrasi Hidrogen Peroksida (H_2O_2)



LAMPIRAN B
DATA PENELITIAN

Data Penelitian pada Proses Penyisihan Fenol dengan Proses Oksidasi Lanjut Ozonasi/Kavitasi Hidrodinamik/Ultrasonik

B.1. Variasi Konsentrasi Awal Fenol (100, 50, 10 ppm)

B.1.1. Pada $Q_L = 2$ Lpm; $Q_g = 200$ Lpj; $C_{p0} = 100$ ppm; Intensitas Ultrasonik = 100% (Intensitas tinggi); Jenis Asam = HCl;

Tabel B.1. Data pada penyisihan fenol proses Ozonasi/Kavitasi Hidrodinamik/Ultrasonik

t (menit)	DO3 (ppm)	DO (ppm)	pH	dpH	vol. Titran (fp=200/25)	$C_{O_3,g}$	T (°C)	C_{fenol}	C/C ₀	% penyisihan	ppm (H ₂ O ₂)
0	-	5.7	3.07	0.00	-		26.00	99.22	1.00	0.00	0.00037
3	3.41	5.6	3.09	0.02	2.4	11.52	30.00	88.46	0.89	10.84	0.00112
6	3.96	5.5	3.08	0.01	1.6	7.68	31.00	87.73	0.88	11.59	0.00071
9	4.14	5.4	3.04	-0.03	1.5	7.2	32.00	87.68	0.88	11.64	0.00364
12	4.57	5.3	3	-0.07	1.4	6.72	33.00	87.29	0.88	12.03	0.01492
15	4.55	5.2	2.99	-0.08	1.6	7.68	34.00	85.41	0.86	13.92	0.00181
20	5.55	5.2	2.98	-0.09	3.5	16.8	35.00	76.99	0.78	22.41	0.00592

Tabel B.2. Data pada penyisihan fenol proses Ozonasi/Kavitasi Hidrodinamik

t (menit)	$C_{O_3,L}$ (ppm)	DO (ppm)	pH	dpH	vol. Titran (fp=200/25)	$C_{O_3,g}$	T (°C)	C_{fenol}	C/C ₀	% penyisihan	ppm (H ₂ O ₂)
0	-	5.7	3.03	0.00	-	-	26.00	96.63529	1.00	0.00	0.00000012
3	3.68	5.7	3.08	0.05	4.1	19.68	29.00	82.51126	0.85	14.62	0.00000181
6	4.25	5.6	3.09	0.06	3.3	15.84	30.00	82.32702	0.85	14.81	0.00000188
9	4.45	5.5	3.06	0.03	2.7	12.96	31.00	82.0352	0.85	15.11	0.00000199
12	4.74	5.5	3.05	0.02	2.55	12.24	32.00	79.16238	0.82	18.08	0.00000343
15	5.03	5.4	3.06	0.03	2.4	11.52	33.00	76.5338	0.79	20.80	0.00000566
20	5.02	5.3	3.05	0.02	4.1	19.68	34.00	76.2704	0.79	21.07	0.00000595

Tabel B.3. Data pada penyisihan fenol proses Ozonasi/Ultrasonik (Sonikasi)

t (menit)	DO3 (ppm)	DO (ppm)	pH	dpH	vol. Titran (fp=200/25)	C _{O_{3,g}}	T (°C)	C _{fenol}	C/C ₀	% penyisihan	ppm (H ₂ O ₂)
0	-	5.8	3.05	0.00	-	-	26.00	93.86	1.00	0.00	0.0026
3	2.25	5.6	3.06	0.01	2.1	10.08	29.50	81.80	0.87	12.85	0.0034
6	2.53	5.5	3.03	-0.02	1.6	7.68	30.50	80.73	0.86	13.99	0.1298
9	3	5.5	2.99	-0.06	1.5	7.2	30.50	80.09	0.85	14.67	0.0074
12	3.32	5.4	3.01	-0.04	1.4	6.72	33.00	78.35	0.83	16.52	0.0155
15	3.65	5.3	2.98	-0.07	1.5	7.2	33.00	78.31	0.83	16.57	0.0225
20	2.25	5.2	2.98	-0.07	2.7	12.96	34.00	73.86	0.79	21.31	0.0196

Tabel B.4. Data pada penyisihan fenol proses Ozonasi

t (menit)	DO3 (ppm)	DO (ppm)	pH	dpH	vol. Titran (fp=200/25)	C _{O_{3,g}}	T (°C)	C _{fenol}	C/C ₀	% penyisihan	ppm (H ₂ O ₂)
0	-	5.7	3.14	0.00	-	-	29.00	95.62823	1.00	0.00	0.0005
3	3.44	5.7	3.25	0.11	2.9	27.84	30.00	83.53806	0.87	12.64	0.0004
6	4.21	5.6	3.23	0.09	2.3	22.08	31.00	80.51959	0.84	15.80	0.0002
9	4.45	5.5	3.22	0.08	2.15	20.64	31.50	79.80118	0.83	16.55	0.0008
12	4.28	5.4	3.19	0.05	2.1	20.16	32.00	78.06282	0.82	18.37	0.0031
15	4.4	5.4	3.18	0.04	1.9	18.24	33.00	77.59054	0.81	18.86	0.0006
20	3.69	5.3	3.18	0.04	2.1	20.16	34.00	76.94752	0.80	19.53	0.0003

B.1.2. Pada $Q_L = 2$ Lpm; $Q_g = 200$ Lpj; $C_{p0} = 50$ ppm; Intensitas Ultrasonik = 100% (Intensitas tinggi); Jenis Asam = HCl

Tabel B.5. Data pada penyisihan fenol proses Ozonasi/Kavitasi Hidrodinamik/Ultrasonik

t (menit)	DO3 (ppm)	DO (ppm)	pH	dpH	vol. Titran (fp=200/25)	$C_{O_3.g}$	T (°C)	dT	C_{fenol}	C/C_0	%penyisihan	ppm (H_2O_2)
0	-	5.9	3.07	0.00	-	-	25	0.00	47.36	1.00	0.00	0.000006
3	5.04	5.9	3.15	0.08	3.85	18.48	29	4.00	39.28	0.83	17.06	0.000045
6	5.71	5.7	3.11	0.04	3.45	16.56	30	5.00	39.20	0.83	17.24	0.000064
9	5.78	5.6	3.09	0.02	3.4	16.32	31	6.00	39.14	0.83	17.35	0.000161
12	5.81	5.5	3.08	0.01	3.2	15.36	32	7.00	36.99	0.78	21.90	0.000847
15	6.72	5.5	3.06	-0.01	3.1	14.88	33	8.00	36.31	0.77	23.32	0.002125
20	5.91	5.4	3.04	-0.03	5.3	25.44	34	9.00	35.12	0.74	25.85	0.003692

Tabel B.6. Data pada penyisihan fenol proses Ozonasi/Kavitasi Hidrodinamik

t (menit)	DO3 (ppm)	DO (ppm)	pH	dpH	vol. Titran (fp=200/25)	$C_{O_3.g}$	T (°C)	dT	C_{fenol}	C/C_0	%penyisihan	ppm (H_2O_2)
0	-	5.7	3.05	0.00	-	-	26	0.00	40.97	1.00	0.00	0.00189
3	4.29	5.6	3.11	0.06	4.1	19.68	30	4.00	40.79	1.00	0.45	0.00399
6	5.11	5.6	3.07	0.02	4	19.2	31	5.00	40.28	0.98	1.69	0.00194
9	5.51	5.5	3.08	0.03	3.6	17.28	31.5	5.50	39.94	0.97	2.52	0.00075
12	5.13	5.4	3.07	0.02	3	14.4	32	6.00	39.59	0.97	3.37	0.02031
15	5.16	5.3	3.05	0.00	2.8	13.44	33	7.00	37.47	0.91	8.53	0.00183
20	4.75	5.3	3.04	-0.01	5.15	24.72	34	8.00	32.93	0.80	19.61	0.00253

Tabel B.7. Data pada penyisihan fenol proses Ozonasi/Ultrasonik

t (menit)	DO3 (ppm)	DO (ppm)	pH	dpH	vol. Titran (fp=200/25)	C _{O₃,g}	T (°C)	dT	C _{fenol}	C/C ₀	%penyisihan	ppm (H ₂ O ₂)
0		5.7	3.06	0.00			26	0.00	41.13	1.00	0.00	0.00019
3	3.96	5.4	3.03	-0.03	2.4	11.52	32	6.00	39.43	0.96	4.14	0.00003
6	3.86	5.4	2.99	-0.07	2.2	10.56	33	7.00	39.11	0.95	4.91	0.00237
9	4.03	5.3	2.98	-0.08	2.3	11.04	34	8.00	39.04	0.95	5.07	0.00091
12	4.32	5.2	2.93	-0.13	2.25	10.8	35	9.00	37.92	0.92	7.80	0.00021
15	4.19	5.1	2.93	-0.13	1.85	8.88	35.5	9.50	35.41	0.86	13.91	0.00098
20	4.28	5.1	2.96	-0.10	2.9	13.92	36	10.00	31.01	0.75	24.61	0.00608

Tabel B.8. Data pada penyisihan fenol proses Ozonasi

t (menit)	DO3 (ppm)	DO (ppm)	pH	dpH	vol. Titran (fp=200/25)	C _{O₃,g}	T (°C)	dT	C _{fenol}	C/C ₀	%penyisihan	ppm (H ₂ O ₂)
0	-	5.6	3.16	0.00	-	-	30.5	0.00	45.29	1.00	0.00	0.000059
3	3.96	5.5	3.23	0.07	1.6	7.68	32	1.50	40.88	0.90	9.75	0.000183
6	4.58	5.4	3.23	0.07	1.3	6.24	33	2.50	39.74	0.88	12.26	0.000034
9	4.81	5.4	3.22	0.06	1.1	5.28	33.5	3.00	39.61	0.87	12.54	0.000412
12	4.84	5.3	3.21	0.05	1	4.8	34.5	4.00	39.57	0.87	12.63	0.000226
15	4.53	5.2	3.2	0.04	0.9	4.32	35	4.50	38.54	0.85	14.91	0.000545
20	4.55	5.2	3.21	0.05	1.15	5.52	35	4.50	37.22	0.82	17.81	0.000609

B.1.3. Pada $Q_L = 2$ Lpm; $Q_g = 200$ Lpj; $C_{p0} = 10$ ppm; Intensitas Ultrasonik = 100% (Intensitas tinggi); Jenis Asam = HCl

Tabel B.9. Data pada penyisihan fenol proses Ozonasi/Kavitasi Hidrodinamik/Ultrasonik

t (menit)	DO3 (ppm)	DO (ppm)	pH	vol. Titran (fp=200/25)	$C_{O_3,g}$	T (°C)	C_{fenol}	C/C ₀	%penyisihan	ppm (H ₂ O ₂)
0	-	5.8	3.03	-	-	25	12.19	1.00	0.00	0.00042
3	4.29	5.7	3.1	2.1	10.08	29	12.16	1.00	0.26	0.00313
6	4.65	5.6	3.09	3.6	17.28	31	11.74	0.96	3.70	0.00134
9	5.5	5.6	3.09	3.3	15.84	32	10.30	0.84	15.56	0.00280
12	6.3	5.5	3.06	3.2	15.36	33	9.06	0.74	25.71	0.00270
15	5.25	5.4	3.05	2	9.6	34	8.16	0.67	33.11	0.00383
20	5.65	5.3	3.03	5	24	35	7.17	0.59	41.23	0.00167

Tabel B.10. Data pada penyisihan fenol proses Ozonasi/Kavitasi Hidrodinamik

t (menit)	DO3 (ppm)	DO (ppm)	pH	vol. Titran (200/25 ml)	$C_{O_3,g}$	T (°C)	C_{fenol}	C/C ₀	%penyisihan	ppm (H ₂ O ₂)
0		5.9	3	(200/25 ml)		26	11.00	1.00	0.00	0.0003
3	3.61	5.7	3.08	3.7	17.76	30.5	10.96	1.00	0.39	0.0022
6	3.88	5.6	3.03	3.3	15.84	31	9.40	0.85	14.52	0.0023
9	4.47	5.5	3.03	3	14.4	32	8.56	0.78	22.17	0.0023
12	4.36	5.5	2.98	2.6	12.48	33	7.80	0.71	29.06	0.0217
15	4.6	5.4	2.97	2.2	10.56	33.5	7.17	0.65	34.80	0.0082
20	4.55	5.3	2.95	3.4	16.32	34	6.67	0.61	39.34	0.0098

Tabel B.11. Data pada penyisihan fenol proses Ozonasi/Ultrasonik

t (menit)	DO3 (ppm)	DO (ppm)	pH	vol. Titran	C _{O₃,g}	T (°C)	C _{fenol}	C/C ₀	%penyisihan	ppm (H ₂ O ₂)
0		5.8	3.06			25	12.94	1.00	0.00	0.0038
3	3.11	5.7	3.02	3.8	18.24	29.5	12.61	0.97	2.57	0.0014
6	3.85	5.6	2.99	3	14.4	30	12.31	0.95	4.86	0.0012
9	3.7	5.5	3	2.95	14.16	31.5	11.94	0.92	7.75	0.0017
12	4.4	5.5	2.97	2.4	11.52	32	11.73	0.91	9.32	0.0010
15	4.4	5.4	2.96	2.8	13.44	33	10.29	0.80	20.49	0.0025
20	4.6	5.3	2.95	5	24	35	8.64	0.67	33.24	0.0071

Tabel B.12. Data pada penyisihan fenol proses Ozonasi

t (menit)	DO3 (ppm)	DO (ppm)	pH	vol. Titran	C _{O₃,g}	T (°C)	C _{fenol}	C/C ₀	%penyisihan	ppm (H ₂ O ₂)
0		5.6	3.13	200/25		30.5	16.14	1.00	0.00	0.0024
3	3.69	5.6	3.26	1.3	6.24	30.5	15.67	0.97	2.87	0.0012
6	4.25	5.6	3.26	1.2	5.76	31	15.32	0.95	5.04	0.0049
9	4.21	5.5	3.27	1	4.8	32.5	15.29	0.95	5.25	0.0044
12	4.47	5.4	3.24	0.85	4.08	33	14.75	0.91	8.57	0.0395
15	4.03	5.4	3.23	0.8	3.84	34	14.51	0.90	10.05	0.0297
20	4.45	5.3	3.22	1.3	6.24	35	12.15	0.75	24.69	0.0094

**B.1.4. Pada $Q_L = 2$ Lpm; $Q_g = 200$ Lpj; $C_{p0} = 10$ ppm; Intensitas Ultrasonik = 100% (Intensitas tinggi); Jenis Asam = HCl
Karbonat = 75 ppm**

Tabel B.13. Data pada penyisihan fenol proses Ozonasi/Kavitasi Hidrodinamik/Ultrasonik

t (menit)	DO3 (ppm)	DO (ppm)	pH	ppm Karbonat	vol. Titran (fp=200/25)	$C_{O_3,g}$	T (°C)	C_{fenol}	C/C ₀	% penyisihan	ppm (H ₂ O ₂)
0		5.9	3.06	68.544			25	53.58552	1	0	6.0339E-06
3	3.21	5.7	3.29	64.512	6.1	29.28	29.5	52.96987	0.98851089	1.148911124	0.000175804
6	3.65	5.6	3.28	56.448	5.7	27.36	30	52.48186	0.97940376	2.05962357	0.000286514
9	4.34	5.5	3.27	52.416	5.4	25.92	31	51.22304	0.95591197	4.408802975	0.002061809
12	3.95	5.4	3.25	40.32	5.3	25.44	32.5	49.98475	0.9328033	6.719669791	0.004070774
15	4.94	5.3	3.24	28.224	4.8	23.04	33.5	49.91191	0.93144398	6.855602036	0.00082672
20	4.31	5.2	3.23	12.096	8.3	39.84	34.5	47.30948	0.88287806	11.71219389	0.001202442

Tabel B.14. Data pada penyisihan fenol proses Ozonasi/Kavitasi Hidrodinamik

t (menit)	DO3 (ppm)	DO (ppm)	pH	ppm Karbonat	vol. Titran	$C_{O_3,g}$	T (°C)	C_{fenol}	C/C ₀	% penyisihan	ppm (H ₂ O ₂)
0		5.9	3.01	64.512			25	43.56347	1	0	0.00049857
3	3.21	5.7	3.19	52.416	7.5	36	30	42.0938	0.96626371	3.373629328	0.003387531
6	3.65	5.7	3.18	48.384	6.8	32.64	31	42.05907	0.96546648	3.453352086	0.005549309
9	4.34	5.6	3.18	40.32	6.4	30.72	32	41.73049	0.95792392	4.207607888	0.001187046
12	3.95	5.5	3.16	24.192	6.6	31.68	33	41.51693	0.95302165	4.697835136	0.001995339
15	4.94	5.4	3.14	16.128	6.3	30.24	34	41.32299	0.94856975	5.143024649	0.000533322
20	4.31	5.3	3.15	4.032	8.8	42.24	34	40.37989	0.92692088	7.307911881	0.01039252

Tabel B.15. Data pada penyisihan fenol proses Ozonasi/Ultrasonik

t (menit)	DO3 (ppm)	DO (ppm)	pH	ppm Karbonat	vol. Titran	C _{O_{3,g}}	T (°C)	C _{fenol}	C/C ₀	% penyisihan	ppm (H ₂ O ₂)
0		5.8	3.06	64.512			26	45.04622	1	0	0.003793628
3	3.49	5.7	3.25	56.448	5.2	24.96	30	43.6645	0.96932662	3.067338392	0.005080906
6	4.48	5.6	3.24	44.352	4.8	23.04	31	43.60474	0.96799998	3.200002131	0.01914639
9	4.63	5.5	3.24	36.288	4.6	22.08	32	43.29015	0.96101626	3.898373715	0.017539976
12	4.84	5.4	3.21	24.192	4.3	20.64	33	42.88738	0.952075	4.792499792	0.005080906
15	4.6	5.3	3.2	12.096	4.1	19.68	33.5	41.986	0.93206489	6.793511198	0.013076845
20	4.75	5.2	3.18	4.032	7.3	35.04	34.5	41.72147	0.92619248	7.38075248	0.02613897

Tabel B.16. Data pada penyisihan fenol proses Ozonasi

t (menit)	DO3 (ppm)	DO (ppm)	pH	ppm Karbonat	vol. Titran	C _{O_{3,g}}	T (°C)	C _{fenol}	C/C ₀	% penyisihan	ppm (H ₂ O ₂)
0		5.9	3.07	60.48			25	42.36464	1	0	0.000514231
3	3.43	5.8	3.2	54.432	3.9	18.72	29	42.11229	0.99404338	0.595661854	0.000828244
6	4.4	5.8	3.21	48.384	3.1	14.88	29	41.28916	0.97461373	2.538626553	0.00095
9	4.92	5.7	3.23	40.32	2.15	10.32	30.5	40.72019	0.96118343	3.881656967	0.001150047
12	4.83	5.6	3.25	32.256	2.15	10.32	31.5	39.41312	0.93033058	6.966942242	0.0013935
15	4.63	5.6	3.24	26.208	2	9.6	32	38.82588	0.91646902	8.353098244	0.001009319
20	4.37	5.4	3.23	14.112	3.7	17.76	33	38.50349	0.90885913	9.114086653	0.001059001

B.2. Contoh Perhitungan

B.2.1. Perhitungan *Off Gas*

Data Analisis :

Volume Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O	: 2,4 mL
Molaritas Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O	: 0,005 M
Faktor Pengenceran	: 200/25
Mr Ozon	: 48
mL larutan KI	: 200 mL

$$\begin{aligned} \text{mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} &= \frac{\text{volume Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \times \text{Molaritas Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{1000} \\ &= \frac{200}{25} \times \frac{2,4 \text{ mL} \times 0,005 \text{ M}}{1000} = 9,6 \times 10^{-5} \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\text{mol O} = \frac{1}{2} \text{ mol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 4,8 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\text{gram O} = \text{mol O} \times 48 \text{ (Mr Ozon)} = 2,304 \times 10^{-3} \text{ gram} = 2,304 \text{ mg}$$

$$\text{ppm O} = \frac{\text{mg}}{\text{L}} = 2,304 \text{ mg} \times \frac{1000 \text{ mL}}{200 \text{ mL}} = 11,52 \text{ ppm}$$

B.2.2 Konsentrasi (ppm) Karbonat

Data Analisis

mL asam sulfat	: 1,7 mL
Normalitas asam sulfat	: 0,02 N
mL sampel	: 25 mL
Berat equivalen CaCO ₃	: 50,4

$$\text{ppm} \frac{\text{CO}_3}{\text{L}} = \frac{\text{mL asam sulfat} \times \text{N asam sulfat}}{\text{mL sampel}} \times 1000 \times 50,4$$

$$\text{ppm} \frac{\text{CO}_3}{\text{L}} = \frac{1,7 \text{ mL} \times 0,02 \text{ N}}{25 \text{ mL}} \times 1000 \times 50,4 = 68,544 \text{ ppm}$$



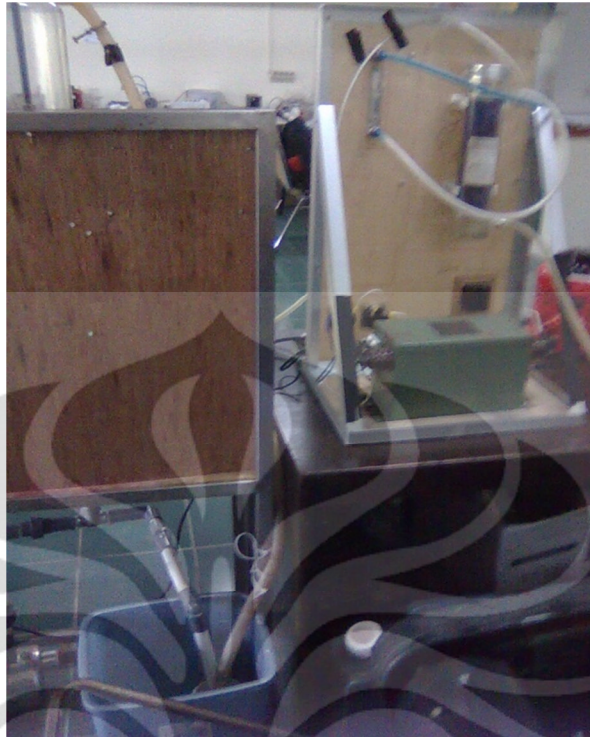
LAMPIRAN C
FOTO KEGIATAN



Gambar C.1. Reaktor kaca dan ultrasonic processor



Gambar C.2. Skema alat penelitian dengan proses ozonasi/kavitasi (hidrodinamik dan ultrasonik)



Gambar C.3. Reservoir dan trafo pembangkit ozon



Gambar C.4. Sirkulasi Pendingin