



UNIVERSITAS INDONESIA

**SIGNIFIKANSI KAVITASI ULTRASONIK DAN
HIDRODINAMIK TERHADAP KARAKTERISTIK PRODUK
OKSIDASI PENYISIHAN LIMBAH FENOL DENGAN PROSES
OKSIDASI LANJUT BERBASIS OZON**

SKRIPSI

**ANNISA NURFITRIYANA
0906604054**

**FAKULTAS TEKNIK UNIVERSITAS INDONESIA
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
DEPOK
JUNI 2012**



UNIVERSITAS INDONESIA

**SIGNIFIKANSI KAVITASI ULTRASONIK DAN
HIDRODINAMIK TERHADAP KARAKTERISTIK PRODUK
OKSIDASI PENYISIHAN LIMBAH FENOL DENGAN PROSES
OKSIDASI LANJUT BERBASIS OZON**

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana

ANNISA NURFITRIYANA

0906604054

FAKULTAS TEKNIK UNIVERSITAS INDONESIA

PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA

DEPOK

JUNI 2012

LEMBAR PERNYATAAN ORISINALITAS

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

Nama : ANNISA NURFITRIYANA

NPM : 0906604054

Tanda tangan:



Tanggal : 27 Juni 2012

LEMBAR PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :
Nama : Annisa Nurfitriyana
NPM : 0906604054
Program Studi : Teknik Kimia
Judul Skripsi : Signifikansi Kavitasasi Ultrasonik dan Hidrodinamik
Terhadap Karakteristik Produk Oksidasi
Penyisihan Limbah Fenol dengan Proses Oksidasi
Lanjut Berbasis Ozon

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

DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Ir. Eva Fathul Karamah, MT. (.....)
Penguji 1 : Prof. Dr. Ir. Setijo Bismo, DEA (.....)
Penguji 2 : Dr. Ing. Donni Adinata, ST., M.Eng.Sc. (.....)
Penguji 3 : Prof. Dr. Ir. Slamet, MT. (.....)

Ditetapkan di : Depok
Tanggal : 27 Juni 2012

KATA PENGANTAR

Puji dan syukur kepada Tuhan Yang Maha Esa atas segala rahmat, berkah, dan bimbingan-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan makalah skripsi ini dengan lancar. Makalah ini berjudul “SIGNIFIKANSI KAVITASI ULTRASONIK DAN HIDRODINAMIK TERHADAP KARAKTERISTIK PRODUK OKSIDASI PENYISIHAN LIMBAH FENOL DENGAN PROSES OKSIDASI LANJUT BERBASIS OZON”, disusun untuk memenuhi tugas skripsi. Dalam kesempatan kali ini penulis ingin mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada:

1. Ibu Ir. Eva Fathul Karahmah, M.T. selaku pembimbing seminar yang telah memberikan bimbingan, waktu dan arahan selama proses penyusunan.
2. Prof. Dr. Ir. Widodo Wahyu Purwanto, DEA selaku Ketua Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia.
3. Ir. Yuliusman, M.Eng selaku koordinator seminar Teknik Kimia FTUI.
4. Dosen-dosen Teknik Kimia FTUI yang telah memberikan ilmu dan arahnya.
5. Tiwi, Mas Eko, Mang Ijal, Mas Heri, Kang Jajat, Dewi dan Rae yang telah banyak membantu terselesaikannya penelitian ini.
6. Kedua orang tua dan keluarga tercinta yang telah memberikan dukungan moral dan materi selama masa penelitian.
7. Rekan-rekan Ekstensi Teknik Kimia angkatan 2009 yang bersama-sama berjuang dan saling memberi dukungan dalam melakukan penelitian dan menyusun skripsi.

Semoga makalah skripsi yang telah dibuat penulis dapat bermanfaat bagi semua pihak,

Depok, Juli 2012

Annisa Nurfitriyana

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

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

Nama : Annisa Nurfitriyana
NPM : 0906604054
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 :

Signifikansi Kavitasi Ultrasonik dan Hidrodinamik Terhadap Karakteristik Produk Oksidasi Penyisihan Limbah Fenol Dengan Proses Oksidasi Lanjut Berbasis Ozon

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 : 27 Juni 2012

Yang menyatakan



(Annisa Nurfitriyana)

ABSTRAK

Nama : Annisa Nurfitriyana
Program Studi : Teknik Kimia
Judul : Signifikansi Kavitasasi Ultrasonik dan Hidrodinamik Terhadap Karakteristik Produk Oksidasi Penyisihan Limbah Fenol Dengan Proses Oksidasi Lanjut Berbasis Ozon

Advanced Oxidation Process (AOPs) berbasis ozon merupakan salah satu teknologi pengolahan limbah yang dapat digunakan untuk mendegradasi senyawa organik, salah satunya fenol. Namun, kelemahan utama ozon adalah sulit larut dalam air sehingga diperlukan teknik tambahan untuk mengatasinya dan kavitasasi merupakan pilihan yang dapat dipertimbangkan. Fokus penelitian kali ini adalah mengevaluasi pengaruh proses kavitasasi, baik ultrasonik maupun hidrodinamik terhadap karakteristik produk oksidasi yang dihasilkan melalui analisis GC-MS dan persentase penyisihan fenol. Dari hasil penelitian, kavitasasi ultrasonik memberikan persentase penyisihan fenol yang lebih baik dan produk hasil oksidasinya pun lebih beragam dibandingkan dengan kavitasasi hidrodinamik. Kombinasi teknik ozonasi dan kavitasasi memberikan persentase penyisihan fenol yang paling tinggi.

Kata kunci:

Advanced oxidation process (AOPs), kavitasasi, ozonasi, penyisihan fenol.

ABSTRACT

Name : Annisa Nurfitriyana
Study Program : Chemical Engineering
Title : Ultrasonic and Hydrodynamic Cavitation Significance on the Phenol Waste Removal Oxidation Products by Ozone-based Advanced Oxidation Processes

Advanced Oxidation Processes (AOPs) ozone-based is a waste treatment technology which can be used to degrades organic compounds, such as phenol. However, ozone has main problems which is low solubility in water, hence it need addition technique to enhance the perform of AOPs and cavitation can be considered as a choice. The focus of this research is to evaluate the influence of cavitation in AOPs, both of hydrodynamic and ultrasonic on the oxidation products. The result from this research reveal that ultrasonic cavitation gave better percentage of phenol removal and more various oxidation products compared with hydrodynamic cavitation. Combination both of ozonation and cavitation provides the highest percentage of phenol removal.

Key words:

Advanced oxidation process (AOPs), cavitation, ozonation, phenol removal.

DAFTAR ISI

| | |
|--|----------|
| LEMBAR PERNYATAAN ORISINALITAS | i |
| LEMBAR PENGESAHAN | ii |
| KATA PENGANTAR | iii |
| HALAMAN PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH | iv |
| ABSTRAK | v |
| DAFTAR ISI..... | vi |
| DAFTAR GAMBAR | viii |
| DAFTAR TABEL..... | x |
| BAB 1. PENDAHULUAN | 1 |
| 1.1. Latar Belakang..... | 1 |
| 1.2. Rumusan Masalah..... | 3 |
| 1.3. Tujuan Penelitian..... | 3 |
| 1.4. Batasan Masalah | 3 |
| 1.5. Model Operasional Penelitian | 3 |
| BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA..... | 5 |
| 2.1. Fenol | 5 |
| 2.2. Proses Oksidasi Lanjut (<i>Advanced Oxidation Processes</i>)..... | 6 |
| 2.3. Ozon | 7 |
| 2.3.1. Pembuatan Ozon | 9 |
| 2.3.2. Injeksi Ozon dalam Air | 10 |
| 2.4. Kavitasi..... | 12 |
| 2.4.1. Kavitasi Ultrasonik..... | 13 |
| 2.4.2. Kavitasi Hidrodinamik | 16 |
| 2.4.3. Ozonasi dan Kavitasi | 17 |
| 2.5. Reaksi Fenol dengan Ozon | 19 |
| 2.5.1. Reaksi Fenol dengan Ozon dan Radikal OH | 20 |
| 2.5.2. Produk Antara Hasil Penyisihan Fenol dengan AOPs..... | 22 |
| 2.6. <i>Total Organic Carbon</i> (TOC)..... | 25 |
| 2.7. Karbonat sebagai <i>Radical Scavenger</i> | 26 |

| | |
|---|-----------|
| BAB 3. METODE PENELITIAN..... | 27 |
| 3.1. Diagram Alir Penelitian..... | 27 |
| 3.2. Deskripsi Skema Alat..... | 28 |
| 3.2.1. Ozonator..... | 28 |
| 3.2.2. Injektor..... | 29 |
| 3.2.3. Reaktor Kaca..... | 29 |
| 3.2.4. Sonikator UO-800 <i>Ultrasonic Processor</i> | 30 |
| 3.2.5. Pendingin dan Koil Pendingin..... | 30 |
| 3.2.6. Pompa..... | 30 |
| 3.3. Penelitian yang Dilakukan..... | 33 |
| 3.4. Alat dan Bahan..... | 33 |
| 3.5. Prosedur Penelitian..... | 34 |
| 3.5.1. Penyisihan Fenol dengan Proses Ozonasi..... | 34 |
| 3.5.2. Penyisihan Fenol dengan Proses Ozonasi/Sonikasi..... | 35 |
| 3.5.3. Penyisihan Fenol dengan Proses Ozonasi/Kavitasi..... | 36 |
| 3.5.4. Penyisihan Fenol dengan Proses Ozonasi/Kavitasi/Sonikasi..... | 37 |
| 3.5.5. Penyisihan Fenol dengan Tanpa Proses Ozonasi (Kavitasi/Sonikasi)..... | 38 |
| 3.5.6. Penyisihan Fenol dengan <i>Radical Scavenger</i> (Ion Karbonat)..... | 39 |
| 3.5.7. Uji Kelarutan Ozon dengan Proses Ozonasi/Kavitasi/Sonikasi.... | 40 |
| 3.6. Prosedur Analisis Sampel..... | 41 |
| 3.6.1. Penentuan Konsentrasi Fenol..... | 41 |
| 3.6.2. Penentuan Konsentrasi Keluaran Ozon Fasa Gas (<i>Off-gas</i>)..... | 42 |
| 3.6.3. Penentuan Kadar Ozon Terlarut..... | 43 |
| 3.6.4. Penentuan Konsentrasi Ion Karbonat..... | 44 |
| 3.6.5. Penentuan Kadar Karbon Organik Total (TOC)..... | 45 |
| 3.6.6. Penentuan Produk Oksidasi Fenol..... | 46 |
| 3.7. Pengolahan Data Penelitian..... | 47 |
| 3.7.1. Persen Penyisihan Fenol..... | 47 |
| 3.7.2. Konsentrasi Keluaran Ozon Fasa Gas..... | 47 |
| 3.7.3. Konsentrasi Ozon Terlarut..... | 48 |
| 3.7.4. Konsentrasi Oksigen Terlarut Terhadap Waktu..... | 48 |
| 3.7.5. Peningkatan Suhu Terhadap Waktu..... | 48 |

| | |
|---|-----------|
| 3.7.6. Penentuan Konsentrasi Ion Karbonat..... | 48 |
| 3.7.7. Persentase Penyisihan <i>Total Organic Carbon</i> (TOC)..... | 48 |
| 3.7.8. Konsentrasi Produk Oksidasi Fenol..... | 49 |
| BAB 4. HASIL DAN PEMBAHASAN..... | 50 |
| 4.1. Persentase Penyisihan Fenol..... | 50 |
| 4.1.1. Tanpa <i>Radical Scavenger</i> | 51 |
| 4.1.2. Dengan <i>Radical Scavenger</i> | 53 |
| 4.1.3. Konsentrasi Ion Karbonat (CO_3^{2-})..... | 55 |
| 4.1.4. Tanpa Ozonasi..... | 56 |
| 4.2. Penetapan <i>Total Organic Carbon</i> (TOC)..... | 58 |
| 4.3. Penetapan Oksidasi Fenol..... | 59 |
| 4.3.1. Ozonasi..... | 61 |
| 4.3.2. Ozonasi/Sonikasi..... | 63 |
| 4.3.3. Ozonasi/Kavitasi..... | 65 |
| 4.3.4. Ozonasi/Kavitasi/Sonikasi..... | 68 |
| 4.4. Pengaruh Waktu Terhadap Suhu..... | 70 |
| 4.5. Pengaruh Waktu Terhadap pH..... | 73 |
| 4.6. Pengaruh Waktu Terhadap DO (<i>Dissolved Oxygen</i>)..... | 76 |
| 4.7. Konsentrasi Ozon Terlarut (DO_3)..... | 78 |
| 4.8. Konsentrasi O_3 <i>Off-gas</i> | 82 |
| BAB 5. KESIMPULAN DAN SARAN..... | 84 |
| 5.1. Kesimpulan..... | 84 |
| 5.2. Saran..... | 85 |
| DAFTAR PUSTAKA..... | 86 |
| LAMPIRAN A | |
| LAMPIRAN B | |

DAFTAR GAMBAR

| | | |
|--------------|--|----|
| Gambar 2.1. | Injektor Venturi | 11 |
| Gambar 2.2. | <i>Bubble Diffuser</i> | 12 |
| Gambar 2.3. | Pembentukan Gelembung pada Kavitasi Ultrasonik..... | 15 |
| Gambar 2.4. | Inisiasi, promosi dan inhibisi (terminasi) dari dekomposisi ozon dalam larutan pada kondisi iradiasi ultrasonik..... | 16 |
| Gambar 2.5. | Mekanisme Reaksi Fenol dengan Ozon..... | 19 |
| Gambar 2.6. | Mekanisme Reaksi Fenol dengan Ozon dan Radikal OH | 21 |
| Gambar 2.7. | Struktur Molekul <i>Catechol</i> | 23 |
| Gambar 2.8. | Struktur Molekul Hidrokuinon..... | 23 |
| Gambar 2.9. | Struktur Molekul 1,2-benzoquinon dan 1,4-benzoquinon | 23 |
| Gambar 2.10. | Struktur Molekul Asam Maleat..... | 24 |
| Gambar 2.11. | Struktur Molekul Asam Format | 24 |
| Gambar 2.12. | Struktur Molekul Asam Oksalat..... | 24 |
| Gambar 3.1. | Diagram Alir Penelitian | 27 |
| Gambar 3.2. | Injektor | 29 |
| Gambar 3.3. | Pengamatan Gelembung dalam Reaktor Kaca..... | 29 |
| Gambar 3.4. | Reaktor Kaca..... | 30 |
| Gambar 3.5. | Skema Penelitian Ozonasi..... | 31 |
| Gambar 3.6. | Skema Penelitian Ozonasi/Sonikasi..... | 31 |
| Gambar 3.7. | Skema Penelitian Ozonasi/Kavitasi | 32 |
| Gambar 3.8. | Skema Penelitian Ozonasi/Kavitasi/Sonikasi | 32 |
| Gambar 4.1. | Persentase Penyisihan Fenol Tanpa <i>Radical Scavenger</i> | 52 |
| Gambar 4.2. | Persentase Penyisihan Fenol Dengan <i>Radical Scavenger</i> | 53 |
| Gambar 4.3. | Perbandingan Persentase Penyisihan Fenol Dengan dan Tanpa <i>Radical Scavenger</i> | 55 |
| Gambar 4.4. | Konsentrasi Ion Karbonat | 56 |
| Gambar 4.5. | Persentase Penyisihan Fenol Tanpa Proses Ozonasi..... | 57 |
| Gambar 4.6. | Spektra GC-MS Konfigurasi Ozonasi..... | 61 |
| Gambar 4.7. | Spektra GC-MS Konfigurasi Ozonasi/Sonikasi..... | 63 |
| Gambar 4.8. | Spektra GC-MS Konfigurasi Ozonasi/Kavitasi | 65 |
| Gambar 4.9. | Spektra GC-MS Konfigurasi Ozonasi/Kavitasi/Sonikasi | 68 |

| | | |
|--------------|--|----|
| Gambar 4.10. | Peningkatan Suhu pada Penyisihan Fenol Tanpa <i>Radical Scavenger</i> | 70 |
| Gambar 4.11. | Peningkatan Suhu pada Penyisihan Fenol Dengan <i>Radical Scavenger</i> | 71 |
| Gambar 4.12. | Peningkatan Suhu pada Penyisihan Fenol Tanpa Proses Ozonasi | 72 |
| Gambar 4.13. | Pengaruh Waktu Terhadap pH pada Penyisihan Fenol Tanpa <i>Radical Scavenger</i> | 73 |
| Gambar 4.14. | Pengaruh Waktu Terhadap pH pada Penyisihan Fenol Dengan <i>Radical Scavenger</i> | 74 |
| Gambar 4.15. | Pengaruh Waktu Terhadap pH pada Penyisihan Fenol Tanpa Proses Ozonasi | 75 |
| Gambar 4.16. | Pengaruh Waktu Terhadap DO pada Penyisihan Fenol Tanpa <i>Radical Scavenger</i> | 76 |
| Gambar 4.17. | Pengaruh Waktu Terhadap DO pada Penyisihan Fenol Dengan <i>Radical Scavenger</i> | 76 |
| Gambar 4.18. | Pengaruh Waktu Terhadap DO pada Penyisihan Fenol Tanpa Proses Ozonasi | 77 |
| Gambar 4.19. | Pengaruh Waktu Terhadap DO pada Penyisihan Fenol Tanpa <i>Radical Scavenger</i> | 79 |
| Gambar 4.20. | Pengaruh Waktu Terhadap DO pada Penyisihan Fenol Dengan <i>Radical Scavenger</i> | 80 |
| Gambar 4.21. | Konsentrasi O ₃ <i>Off-gas</i> pada Penyisihan Fenol Tanpa <i>Radical Scavenger</i> | 82 |
| Gambar 4.22. | Konsentrasi O ₃ <i>Off-gas</i> pada Penyisihan Fenol Dengan <i>Radical Scavenger</i> | 82 |

DAFTAR TABEL

| | |
|---|----|
| Tabel 2.1. Sifat-sifat Fenol | 5 |
| Tabel 2.2. Potensial Oksidasi-Reduksi di dalam Air | 7 |
| Tabel 2.3. Sifat-sifat Fisik Ozon..... | 7 |
| Tabel 2.4. Konstanta Laju Reaksi Fenol dan Produk Antara dengan Ozon | 20 |
| Tabel 2.5. Konstanta Laju Reaksi Fenol dan Produk Antara dengan Radikal OH | 22 |
| Tabel 2.6. Toksisitas Produk Antara Fenol | 25 |
| Tabel 4.1. Hasil Analisis TOC | 58 |
| Tabel 4.2. Hasil Analisis GC-MS Konfigurasi Ozonasi | 62 |
| Tabel 4.3. Hasil Analisis GC-MS Konfigurasi Ozonasi/Sonikasi | 64 |
| Tabel 4.4. Hasil Analisis GC-MS Konfigurasi Ozonasi/Kavitasi..... | 66 |
| Tabel 4.5. Hasil Analisis GC-MS Konfigurasi Ozonasi/Kavitasi/Sonikasi..... | 68 |

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Keberadaan air, terutama air bersih, sangat dibutuhkan dalam setiap aspek kehidupan manusia. Namun seiring dengan meningkatnya kebutuhan dan aktivitas manusia, maka kegiatan industri untuk memenuhi konsumsi manusia pun ikut meningkat, sehingga ketersediaan air bersih semakin terancam oleh limbah-limbah yang dapat mencemari lingkungan. Salah satu pencemar yang umum ada dalam perairan adalah fenol yang banyak digunakan dalam industri manufaktur, tekstil, pembuatan obat dan resin sintetis.

Fenol merupakan senyawa organik yang berasal dari golongan alkohol siklis, bersifat asam, dan digunakan sebagai antiseptik. Berdasarkan PP No 82 Tahun 2001 tentang Pengelolaan Kualitas Air dan Pengendalian Pencemaran Air, konsentrasi fenol yang diperbolehkan untuk dibuang ke lingkungan sebesar 1 µg/L untuk kelas I,II,dan III. Oleh karena strukturnya berupa cincin aromatis, fenol sulit terdegradasi secara alami. Maka diperlukan suatu teknik yang efektif untuk mendegradasi limbah fenol, salah satunya adalah *Advanced Oxidation Process* (AOPs).

AOPs merupakan metode pengolahan limbah berdasarkan oksidasi fasa larutan yang terutama didasari oleh pembentukan dan penggunaan radikal hidroksil sebagai hasil sampingan di dalam proses yang dapat mengakibatkan kehancuran dari senyawa target (pencemar), dan bisa digunakan secara terpisah atau dalam berbagai kombinasi (Remtavares, 2009). Salah satu sub-proses dalam *Advanced Oxidation Process* (AOPs) adalah ozonasi langsung yang telah digunakan secara luas dalam pengolahan air untuk disinfeksi. Ozonasi merupakan teknik oksidasi kimiawi dengan ozon yang berperan sebagai oksidator kuat untuk mendegradasi fenol. Ozon digunakan sebagai oksidator karena sifatnya reaktif sehingga dapat mengoksidasi senyawa fenolik dan juga dapat menghilangkan warna, bau serta rasa. Tingkat keberhasilan *Advanced Oxidation Process* (AOPs) dapat dilihat dari hasil degradasi *Total Organic Carbon* (TOC), semakin besar degradasinya maka tingkat keberhasilan proses semakin besar.

Kekurangan dari penggunaan ozon adalah sifat ozon yang sukar larut dalam air dan bereaksi selektif dengan senyawa tertentu dalam air (Von Gunten, 2003). Untuk mengatasi kekurangan ozon dalam mendegradasi limbah fenol, dilakukan kombinasi dengan teknik kavitasi. Teknik kavitasi yang digunakan dalam penelitian ini adalah kavitasi akustik (ultrasonik) dan hidrodinamik.

Kavitasi merupakan fenomena pembentukan, pertumbuhan, dan hancurnya gelembung mikro dalam cairan, yang akan melepaskan energi lokal dalam jumlah yang cukup besar. 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 menuju limbah melalui peningkatan koefisien transfer massa volumetrik (luas permukaan kontak) melalui penggunaan gelembung mikro dan juga meningkatkan laju dekomposisi ozon menjadi radikal hidroksil ($\cdot\text{OH}$). Adanya proses kavitasi memungkinkan terjadinya *hot-spot* sehingga memungkinkan tersedianya jalur reaksi lain untuk dekomposisi, yaitu melalui reaksi pirolisis karena suhu yang tinggi (dekomposisi termal). Dengan tersedianya jalur reaksi yang beragam, penggunaan kavitasi dalam proses ozonasi diharapkan memberikan hasil penyisihan yang lebih baik dengan karakteristik produk yang berbeda.

Penelitian yang dilakukan kali ini memfokuskan kepada pengaruh kavitasi dalam proses AOPs, baik kavitasi hidrodinamika (selanjutnya disebut kavitasi) maupun kavitasi ultrasonik (selanjutnya disebut sonikasi) terhadap karakteristik produk yang dihasilkan. Karakteristik produk yang dihasilkan kemudian dianalisis dengan menggunakan GC-MS dan pengukuran TOC.

1.2. Rumusan Masalah

Rumusan masalah dalam penelitian ini adalah bagaimana signifikansi proses kavitasi hidrodinamik dan/atau ultrasonik pada proses penyisihan fenol dengan proses oksidasi lanjut berbasis ozon berdasarkan persentase penyisihan fenol, degradasi TOC (*Total Organic Carbon*) dan karakteristik produk oksidasi yang dihasilkan.

1.3. Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah mempelajari dan menganalisis signifikansi kavitasi hidrodinamik dan/atau ultrasonik terhadap penyisihan fenol dengan proses oksidasi lanjut berbasis ozon dilihat dari persentase penyisihan fenol, degradasi TOC (*Total Organic Carbon*) dan karakteristik produk oksidasi yang dihasilkan.

1.4. Batasan Masalah

Pada penelitian ini, penulis membatasi masalah sebagai berikut:

- (1) Proses berlangsung secara *semi-batch* dengan sirkulasi liquid.
- (2) Limbah yang digunakan sebagai sampel merupakan limbah fenol sintetik
- (3) Ozonator yang digunakan merupakan hasil rancangan Prof. Dr. Setijo Bismo dengan produktivitas sebesar 22 gram/jam.
- (4) Air yang digunakan selama proses adalah aquades.
- (5) Gas yang diinjeksikan ke dalam ozonator merupakan udara (oksigen 21%)
- (6) Injektor yang digunakan adalah *injector mazzei*
- (7) Alat sonikasi yang digunakan yaitu Ultrasonic Processor (UP-800)
- (8) Aliran fluida fasa gas dan cair pada reaktor adalah aliran searah (*co-current*) dari bawah ke atas

1.5. Metode Operasional Penelitian

Proses penyisihan fenol dilakukan melalui 4 konfigurasi yang berbeda yaitu: ozonasi, ozonasi/kavitasi hidrodinamik (kavitasi), ozonasi/kavitasi

ultrasonik (sonikasi), ozonasi/kavitasi/sonikasi. Nilai penyisihan fenol pada proses ozonasi akan dibandingkan dengan penyisihan fenol pada proses ozonasi/kavitasi, ozonasi/sonikasi serta ozonasi/kavitasi/sonikasi. Untuk mengidentifikasi signifikansi kavitasi hidrodinamika dan/atau ultrasonik pada produk, dilakukan analisis sampel produk dengan menggunakan GC-MS untuk melihat perbedaan karakteristiknya. Selain itu, untuk mengevaluasi keberhasilan proses AOPs dilakukan analisis TOC (*Total Organic Carbon*). Parameter lain yang akan dianalisis adalah konsentrasi ozon terlarut, konsentrasi gas keluaran ozon, pH, kenaikan suhu, konsentrasi oksigen terlarut.



BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Fenol

Fenol (C₆H₅OH) adalah salah satu anggota keluarga alkohol (R-OH) dengan gugus alkil (R) berupa cincin aromatik (C₆H₅) dan memiliki gugus hidroksil (OH) yang melekat langsung ke cincin aromatiknya. Fenol dapat berfungsi sebagai antioksidan dimana fenol bereaksi dengan dan menghancurkan radikal peroksi (ROO[•]) dan radikal hidroksi (HO[•]). Radikal peroksi dan hidroksi mencabut atom hidrogen fenolik menghasilkan radikal fenoksi yang lebih stabil yang kurang membahayakan bagi alkena.



Tabel 2.1 di bawah ini menunjukkan beberapa sifat dari fenol.

Tabel 2.1. Sifat-sifat Fenol

| | |
|---------------------|----------------------------|
| Massa molar | 94,11 g/mol |
| Tampilan | Padatan kristal transparan |
| Densitas | 1,07 g/cm ³ |
| Titik Leleh | 40,5 °C |
| Titik Didih | 181,7 °C |
| Kelarutan dalam Air | 8,3 g/100mL (20 °C) |
| Keasaman (pKa) | 9,95 (dalam air) |

Penggunaan fenol terbesar diserap oleh industri plastik atau material yang berkaitan, dalam industri cat, sebagai antiseptik dan dalam bentuk turunannya fenol digunakan dalam preparasi kosmetik.

Fenol menimbulkan bahaya bagi kesehatan manusia, diantaranya yaitu: keracunan kronis menimbulkan gejala *gastero intestinal*, sulit menelan, dan *hipersalivasi*, kerusakan ginjal dan hati, serta dapat menimbulkan kematian.

2.2. Proses Oksidasi Lanjut (*Advanced Oxidation Process*)

Proses Oksidasi Lanjut (AOPs) adalah metode oksidasi fasa larutan yang terutama didasari oleh pembentukan dan penggunaan radikal hidroksil ($\cdot\text{OH}$) sebagai hasil samping di dalam proses yang dapat mengakibatkan kehancuran dari senyawa target (pencemar), dan bisa digunakan secara terpisah atau dalam berbagai kombinasi (Remtavares, 2009). Tujuan dari prosedur AOPs ini adalah pengurangan kontaminan dan toksisitas bahan kimia sehingga limbah dapat diolah hingga mencapai baku mutu tertentu dan dapat dimanfaatkan kembali atau aman dibuang ke lingkungan. Dengan menggunakan proses oksidasi lanjut, senyawa organik dapat dimineralisasi secara sempurna membentuk karbondioksida dan air dengan adanya radikal hidroksil.

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 mikrosekond, sehingga konsentrasi dari radikal hidroksil dalam air tidak akan pernah mencapai di atas 10^{-12} M selama proses ozonasi berlangsung (Urs von Gunten, 2003). Radikal hidroksil memiliki potensial oksidasi sebesar 2,80 eV yang lebih tinggi dibandingkan ozon yang memiliki potensial oksidasi sebesar 2,08 eV. Ini yang menjadi alasan bahwa radikal hidroksida dapat digunakan secara efektif untuk mengoksidasi mikroorganisme dan senyawa organik yang sulit diuraikan.

Proses oksidasi lanjut dapat digunakan untuk menyisihkan senyawa organik yang berkonsentrasi rendah sampai tinggi dari sumber yang beragam seperti air tanah, limbah rumah tangga dan industri, destruksi *sludge*, dan pengendalian senyawa organik yang mudah menguap. Proses oksidasi lanjut merupakan kombinasi dari beberapa metode oksidasi yaitu ozon dengan hidrogen peroksida, ultraviolet dengan ozon atau kavitasasi dengan ozon dan ozonasi katalitik dengan menggunakan ion logam, oksida logam atau karbon aktif (Li-Bing Chu et al, 2007).

Tabel 2.2. Potensial Oksidasi-Reduksi di Dalam Air (Metcalf and Eddy, 2003)

| Spesi Oksidan | E° , Volts |
|-----------------------------------|---------------------|
| Florin | 3,06 |
| Radikal OH | 2,80 |
| Atom Oksigen | 2,42 |
| Molekul Ozon (O ₃) | 2,08 |
| H ₂ O ₂ | 1,78 |
| Potassium Permanganat | 1,7 |
| Asam Hipoklorit | 1,49 |
| Klorin | 1,36 |
| Klorin dioksida (ClO) | 1,27 |
| Molekul Oksigen (O ₂) | 1,23 |

2.3. Ozon (O₃)

Ozon atau trioksigen, merupakan suatu molekul triatomik yang terdiri dari tiga atom oksigen. Ozon berwujud gas biru pucat dan sedikit larut dalam air. Ozon dapat terdeteksi pada konsentrasi 0,01-0,05 ppm karena memiliki bau. Senyawa ozon bukan merupakan senyawa yang stabil karena sangat mudah dan dengan cepat terdekomposisi kembali menjadi oksigen setelah terbentuk di dalam generator ozon (Metcalf and Eddy, 2003). Tabel 2.3. berikut memaparkan beberapa sifat fisik dari ozon:

Tabel 2.3. Sifat-sifat Fisik Ozon

| | |
|---------------------|------------------------------------|
| Massa Molar | 48 g/mol |
| Tampilan | Gas biru pucat |
| Densitas | 0,002144 g/cm ³ |
| Titik Leleh | -192 °C (81 K) |
| Titik Didih | -112 °C (161 K) |
| Kelarutan dalam Air | 1,05 g/dm ³ (pada 0 °C) |

Ozon pada lapisan atmosfer bawah merupakan suatu polutan udara dengan efek yang berbahaya terhadap sistem pernafasan dan akan membakar tumbuhan

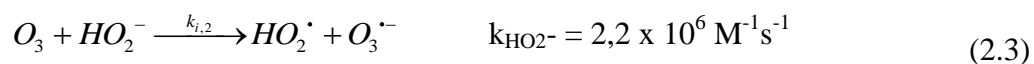
yang sensitif, sedangkan yang berada di lapisan atmosfer atas memiliki peran sebagai pencegah kerusakan yang terjadi di permukaan bumi akibat radiasi elektromagnetik. Oleh karena toksisitasnya, *Occupational Safety and Health Administration* (OSHA) telah menetapkan batas paparan maksimum untuk manusia terhadap ozon, yaitu sebanyak 0,06 ppm dalam periode delapan jam, lima hari seminggu dan untuk dosis maksimum 0,3 ppm dalam 15 menit. Efek racun dari ozon terutama dikarenakan reaktivitasnya yang tinggi dan potensial oksidasinya sebesar 2,07 eV. Dampak dari ozon yang terhirup yaitu menyerang paru-paru, menyebabkan edema atau pembengkakan paru-paru bahkan sampai inflamasi saluran pernafasan. Dengan paparan yang lebih lama lagi, ozon dapat melewati alveolus dan dapat mempengaruhi sel-sel darah dan serum protein, bahkan dapat memberikan efek pada mata dan sistem saraf.

Dibalik dampak buruknya, toksisitas ozon dapat dimanfaatkan untuk berbagai aplikasi untuk proses-proses seperti penghilangan warna (*decoloration*), penghilangan bau (*deodoration*), dan penguraian senyawa organik (*degradation*) dikarenakan kemampuan oksidasinya yang tinggi.

Di dalam larutan, ozon terdekomposisi melalui suatu mekanisme inisiasi yang kompleks, yang akan bereaksi dengan ion hidroksil dan diikuti oleh pembentukan spesi radikal pengoksidasi, misal HO, HO₂ dan HO₃ (Rodriguez, A. Et al, 2009). Tanpa adanya radiasi UV atau katalis padat, inisiasi terjadi melalui reaksi antara ozon dan ion hidroksida yang menghasilkan ion hidroperoksida (HO₂⁻) dan radikal superoksida (O₂^{•-}):



Dengan kehadiran hidrogen peroksida, inisiasi terjadi dengan reaksi antara ozon dan ion hidroperoksida HO₂⁻, basa konjugasi dari hidrogen peroksida:



Tahap propagasi melibatkan pembentukan ion radikal ozonida (O₃^{•-}), spesi radikal HO₃[•] dan HO₄[•] dan beberapa reaksi hidrogen peroksida, sebagai produk antara dari rantai reaksi degradasi:





Terminasi homogen terjadi dengan reaksi yang membutuhkan radikal-radikal:



Terdapat banyak jenis senyawaan yang mampu mempercepat maupun menghambat proses reaksi berantai. Promotor dari reaksi radikal bebas adalah substansi yang mampu meregenerasi anion superoksida dari radikal hidroksil. Promotor organik yang umum termasuk asam format dan glikosilat, alkohol primer dan asam humat. Inhibitor dari reaksi radikal bebas merupakan senyawaan yang mampu mengkonsumsi radikal hidroksil tanpa meregenerasi anion superoksida. Yang termasuk inhibitor ini antara lain ion karbonat dan bikarbonat, alkohol tersier seperti tert-butanol dan sebagian senyawaan humat (Rodriguez, A. et al, 2009).

2.3.1. Pembuatan Ozon

Ozon dapat dihasilkan melalui dua proses yaitu dengan menggunakan sinar ultraviolet dan korona medan listrik energi tinggi.

1. Ultraviolet (UV)

Lampu UV telah digunakan selama beberapa dekade untuk meningkatkan jumlah ozon. Lampu UV memancarkan sinar pada panjang

gelombang 185 nm. Sinar diukur pada skala yang disebut dengan spektrum elektromagnetik.

Udara (umumnya ambien) dilewatkan pada lampu UV, dimana molekul oksigen (O_2) diputus dalam gas sehingga menghasilkan atom oksigen ($O\cdot$). Atom oksigen ini berikatan dengan molekul oksigen (O_2) untuk mencapai kestabilan membentuk ozon (O_3). Selanjutnya ozon yang terbentuk diinjeksikan ke dalam air untuk disinfeksi.

2. Korona Medan Listrik Energi Tinggi

Metode yang efisien untuk menghasilkan ozon yaitu korona medan listrik energi tinggi. Ozon dihasilkan dari sumber udara atau oksigen yang memiliki kemurnian tinggi saat voltase tinggi melewati *gap* (celah) yang sempit di antara dua elektrode.

Korona medan listrik energi tinggi yang terbentuk di antara dua elektroda tersebut akan memicu terurainya molekul oksigen menjadi oksigen tunggal/radikal oksigen ($O\cdot$) yang kemudian akan bergabung dengan dua molekul oksigen (O_2) membentuk dua molekul ozon. Proses pembentukan ozon adalah sebagai berikut:



Bila proses diatas menggunakan udara sebagai gas umpan maka komposisi ozon $\pm 1-3\%$ berat. Sedangkan jika gas umpannya menggunakan oksigen dengan kemurnian tinggi maka ozon yang dihasilkan menjadi tiga kalinya, yaitu sekitar 3-10% berat.

2.3.2. 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

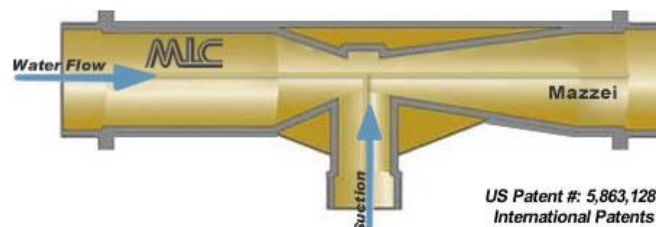
Injeksi ozon ke dalam cairan dapat dilakukan dengan menggunakan injektor. Injektor yang paling umum digunakan ialah injektor jenis venturi dan *diffuser*. Kedua injektor ini bekerja berdasarkan perbedaan tekanan.

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 2.1:

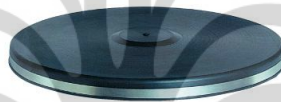


Gambar 2.1. Injektor venturi

(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 2.2.



Gambar 2.2. *Bubble diffuser*
(Sumber: www.pumpengroup.com, 2010)

2.4. 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.*, 2007).

2.4.1. Kavitas Ultrasonik

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 (Ince, N.H. *et al.*, 2001). Energi ultrasonik merupakan jenis energi mekanikal yang tidak dapat diabsorb oleh molekul.

2.4.1.1. 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 kavitas.

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). Komponen yang mudah menguap lebih mudah untuk berdifusi membentuk gelembung kavitas dan akan terdegradasi lebih cepat melalui reaksi pirolisis. Sementara itu, komponen yang

kurang volatil akan membutuhkan waktu yang lebih lama untuk membentuk gelembung kavitasi.

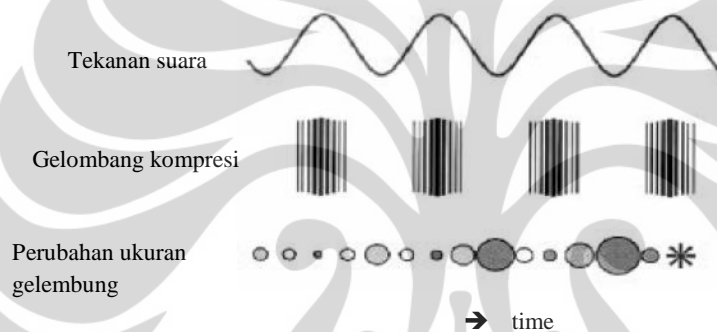
Kavitasi ultrasonik terdiri dari tiga tahap utama, yaitu nukleasi atau pembentukan gelembung, pertumbuhan gelembung, dan pecahnya gelembung (*implosive collapse*). Tahap pertama dari proses kavitasi ultrasonik ini adalah nukleasi atau pembentukan gelembung, yaitu tahapan dimana inti (*nuklei*) kavitasi 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 kavitasi, 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 ($<10\mu\text{s}$) (Ince, N.H. *et al.*, 2001).

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 2.3. menunjukkan bagaimana gelombang ultrasonik dapat tersebut hancur.



Gambar 2.3. Pembentukan gelembung pada kavitas ultrasonik

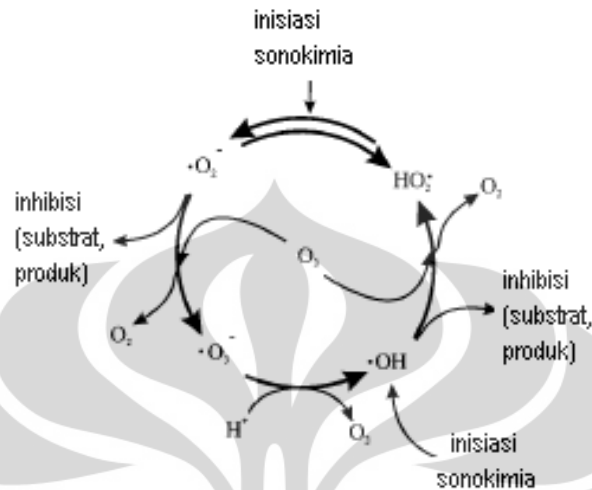
(Sumber: Mahwi, 2009)

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 kavitas 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.

Pada proses ozonasi/sonikasi, ozon sebagian besar terdekomposisi dalam fasa gas dari gelembung kavitas 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 2.4.



Gambar 2.4. Inisiasi, promosi dan inhibisi (terminasi) dari dekomposisi ozon dalam larutan pada kondisi iradiasi ultrasonik. (Destailats, et.al., 2000).

2.4.2. 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 kavitasasi hidrodinamik mirip seperti kavitasasi 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.

Kavitasasi hidrodinamik ini memiliki empat kelebihan utama bila dibandingkan dengan kavitasasi ultrasonik, yaitu :

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

Namun, kavitasi hidrodinamik juga memiliki kekurangan bila dibandingkan dengan kavitasi ultrasonik, yaitu waktu yang diperlukan oleh tekanan untuk dapat menghasilkan getaran dalam kavitasi hidrodinamik lebih lama bila dibandingkan dengan kavitasi 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 kavitasi hidrodinamik sama dengan proses pembentukan pada kavitasi ultrasonik. Yang membedakan kedua proses ini adalah bagaimanakah kondisi kavitasi itu dapat terbentuk. Pada kavitasi ultrasonik, kondisi kavitasi terjadi karena adanya frekuensi tinggi pada aliran. Sementara itu, pada kavitasi hidrodinamik, kondisi kavitasi tercapai karena adanya perubahan bentuk geometri aliran.

2.4.3. Ozonasi dan Kavitasi

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

Penggabungan ozonasi dan kavitasi selain untuk mempercepat laju dekomposisi ozon juga untuk meningkatkan laju perpindahan massa dari ozon ke dalam air. Disamping itu, telah dilakukan penelitian lain yang menunjukkan bahwa sinergi antara proses ozonasi dan kavitasi (hidrodinamik dan ultrasonik) mampu mengurangi konsentrasi ozon yang digunakan hingga menjadi setengah atau sepertiga dari yang dibutuhkan untuk proses disinfeksi tanpa kavitasi (Jyoti dan Pandit, 2004). 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. Di banyak kasus, ozonasi tidak dapat menguraikan senyawa organik menjadi karbondioksida (mineralisasi) secara sempurna, melainkan hanya mengoksidasi sebagian menghasilkan aldehida, asam organik dan keton (Li-Bing Chu, 2007).

Penggabungan teknologi oksidasi lanjut berbasis ozonasi dan kavitasi 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.

Reaksinya adalah sebagai berikut (Metcalf and Eddy, 2003):



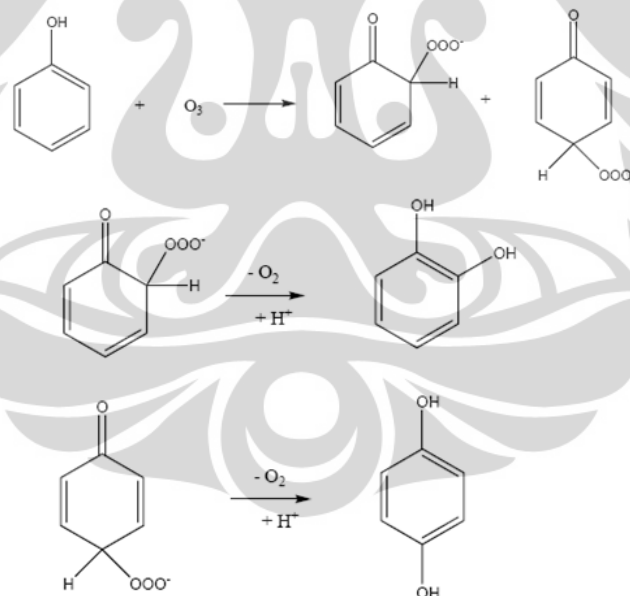
- Dekomposisi uap air dari dalam gelembung mikro oleh kavitasi, seperti yang tunjukkan pada reaksi berikut:



- Dekomposisi termal ozon dari dalam gelembung mikro oleh kavitasi (reaksi 2.18 dan 2.19).

2.5. Reaksi Fenol dengan Ozon

Oleh karena stabilisasi resonansi, penambahan elektrofilik ozon terjadi pada posisi orto dan para, menghasilkan anion trioksida. Produk antara ini dapat kehilangan molekul oksigen untuk menghasilkan produk dihidroksi benzen, *catechol* dan hidroquinon (Lesko, 2004). Berikut adalah skema reaksi fenol dengan ozon.



Gambar 2.5. Mekanisme Reaksi Fenol dengan Ozon

(Lesko, 2004)

Catechol dan hidroquinon mengalami reaksi pembukaan-cincin 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. Oleh karena laju konstanta bimolekularnya yang minimal dengan ozon, asam oksalat merupakan hasil akhir yang stabil yang tidak dapat dioksidasi lebih lanjut dengan ozon (Tabel 2.4).

Tabel 2.4. Konstanta Laju Reaksi Fenol dan Produk Antara dengan Ozon (Lesko, 2004)

| Senyawa | Konstanta Laju Reaksi ($M^{-1}s^{-1}$) |
|-----------------|--|
| Fenol | $1,3 \times 10^3$ |
| <i>Catechol</i> | $3,1 \times 10^5$ |
| Hidroquinon | $1,5 \times 10^6$ |
| Asam Maleat | $2,4 \times 10^4$ |
| Format | $1,0 \times 10^2$ |
| Glioksilat | 1,9 |
| Oksalat | $\leq 0,04$ |

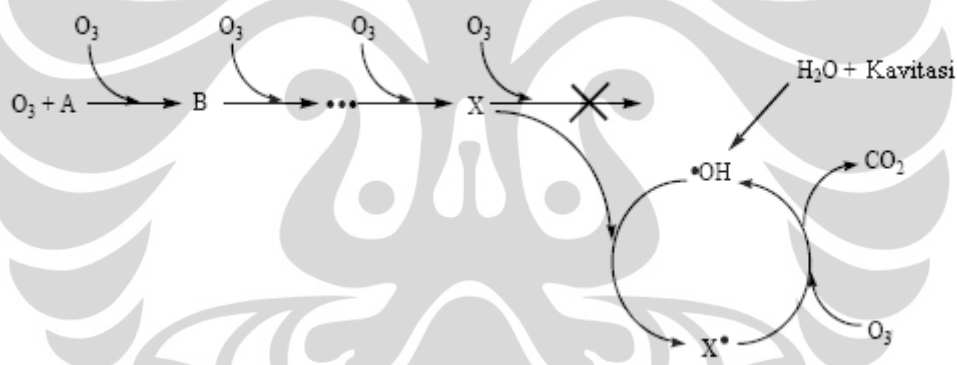
2.5.1. Reaksi Fenol dengan Ozon dan Radikal OH

Pada proses ozonasi, fenol dioksidasi secara efisien dengan ozon sementara produk antara lain (seperti glioksal, asam glioksalat, asam oksalat) membutuhkan proses penjernihan lain. Kombinasi dari ozonasi dan kavitasi menghasilkan senyawa oksidator kuat seperti radikal OH yang mampu meningkatkan penyisihan produk antar lain.

Mekanisme reaksi fenol pada ozonasi/kavitasi:

- Pertama-tama fenol akan bereaksi dengan ozon melalui serangan elektrofilik. Proses oksidasi dari fenol dan produk samping yang dihasilkan dari degradasi fenol terjadi pada fasa ruah dari larutan melalui reaksi serangan langsung oleh ozon.
- Serangan elektrofilik pada posisi orto dan para menghasilkan anion trioksida hidroksil. Intermediet ini dapat kehilangan molekul oksigen sehingga membentuk senyawa dihidroksi benzen, *catechol* dan hidroquinon.

- Selanjutnya senyawa intermediet yang dihasilkan tadi akan mengalami reaksi pembukaan cincin sehingga membentuk *muconic acid*, *maleic acid*, dan asam karboksilat olefin lainnya.
- Proses ozonasi lebih lanjut pada produk intermediet ini akan menyebabkan dekarboksilasi dan pembentukan *glyoxal*, asam glioksilat, dan asam oksalat yang tidak dapat dioksidasi lebih lanjut oleh ozon.
- Proses ozonasi akan mengoksidasi fenol secara efisien melalui serangan langsung oleh ozon dan menghasilkan produk samping (*by-product*), seperti glioksal, asam glioksilat, dan asam oksalat yang tidak dapat dioksidasi oleh ozon. Kombinasi dari ozonasi dan kavitasi menghasilkan senyawa oksidator kuat seperti radikal hidroksil yang mampu meningkatkan penyisihan produk samping tersebut.



Gambar 2.6. Mekanisme Reaksi Fenol dengan Ozon dan Radikal OH
(Lesko, 2004)

Gambar 2.5. dan 2.6 menjelaskan skema proses ozonasi dan kavitasi pada penyisihan fenol (reaksi antara fenol dengan ozon dan radikal OH). 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 2.4), tapi dapat dioksidasi melalui serangan radikal hidroksil (Tabel 2.5) 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 2.5. Konstanta Laju Reaksi Fenol dan Produk Antara dengan Radikal 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 | $4,3,0 \times 10^9$ |
| Glikosilat | $6,6 \times 10^7$ |
| Oksalat | $4,7 \times 10^7$ |

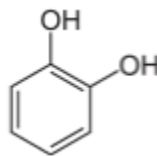
(Lesko, 2004)

2.5.2. Produk Antara Hasil Penyisihan Fenol dengan AOPs

Seperti dapat dilihat pada Tabel 2.3 dan Tabel 2.4, berikut adalah produk antara penyisihan fenol dengan proses oksidasi lanjut berbasis ozon serta bahayanya (<http://www.sciencelab.com>):

- *Catechol*

Catechol merupakan senyawa organik dengan rumus molekul C₆H₄(OH)₂, berwujud padatan berwarna putih hingga coklat, berbau seperti fenol dengan struktur molekul dapat dilihat pada Gambar 2.8. dibawah ini. Senyawa ini bersifat korosif dan berbahaya jika terhirup, tertelan atau terkena kulit. Ambang batas untuk tertelan: 300 ppm dan terkena kulit: 800 ppm.



Gambar 2.7. Struktur Molekul *Catechol*.

- Hidroquinon

Hidroquinon merupakan senyawa organik dengan rumus molekul $C_6H_6O_2$ berwujud kristal putih dengan struktur molekul dapat dilihat pada Gambar 2.9. dibawah ini. Senyawa ini bersifat karsinogenik, mutagenetik dan dapat menyebabkan iritasi berat pada kulit serta sangat berbahaya jika terhirup dan tertelan. Ambang batas untuk tertelan: 320 ppm dan terkena kulit: 5970 ppm.



Gambar 2.8. Struktur Molekul Hidroquinon.

- Benzoquinon

Benzoquinon merupakan senyawa organik dengan rumus molekul $C_6H_4O_2$ berwujud padatan kristalin dengan struktur molekul dapat dilihat pada Gambar 2.10. dibawah ini. Senyawa ini merupakan senyawa beracun dan sangat berbahaya jika tertelan, terhirup maupun terkena kulit. Ambang batas untuk tertelan: 130 ppm.

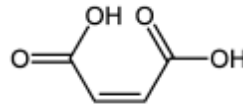


Gambar 2.9. Struktur Molekul 1,2-benzoquinon (kiri) dan 1,4-benzoquinon (kanan).

- Asam Maleat

Asam maleat merupakan senyawa dengan rumus molekul $HOCOCH:CHOOH$, berwujud padatan putih dengan struktur molekul dapat dilihat pada Gambar 2.11. dibawah ini. Senyawa ini merupakan

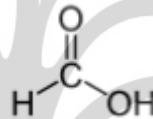
senyawa yang berbahaya jika tertelan dan bersifat korosif. Ambang batas untuk tertelan: 708 ppm.



Gambar 2.10. Struktur Molekul Asam Maleat

- Asam Format

Asam format merupakan senyawa dengan rumus molekul CH_2O_2 berwujud cairan dengan bau yang tajam (*pungent*), dengan struktur molekul dapat dilihat pada Gambar 2.12. dibawah ini. Senyawa ini bersifat korosif dan berbahaya jika tercium, tertelan dan terkena kulit. Ambang batas untuk tertelan: 1100 ppm dan terhirup: 15 ppm.



Gambar 2.11. Struktur Molekul Asam Format.

- Asam Oksalat

Asam oksalat merupakan senyawa dengan rumus molekul $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ berwujud padatan kristal atau bubuk, dengan struktur molekul dapat dilihat pada Gambar 2.9. dibawah ini. Senyawa ini berbahaya jika tertelan dan terkena kulit. Ambang batas untuk tertelan: 7500 ppm.



Gambar 2.12. Struktur Molekul Asam Oksalat.

Jika ditabelkan, urutan toksisitas dari produk antara oksidasi fenol seperti yang ditunjukkan pada Tabel 2.6. berikut ini:

Tabel 2.6. Toksisitas Produk Antara Oksidasi Fenol

| Produk Antara | LD 50* |
|---------------|----------|
| Benzoquinon | 130 ppm |
| Catechol | 300 ppm |
| Hidroquinon | 320 ppm |
| Asam Maleat | 708 ppm |
| Asam Format | 1100 ppm |
| Asam Oksalat | 7500 ppm |

Keterangan: (*) LD 50 (*lethal dose 50*) merupakan dosis zat yang akan membunuh 50% populasi hewan yang diberikan dosis tersebut.

2.6. *Total Organic Carbon (TOC)*

Dalam *Advanced Oxidation Processes (AOPs)*, tingkat keberhasilan proses dapat dilihat dari tingkat degradasi atau mineralisasi fenol yang terjadi. Tingkat mineralisasi fenol ditentukan dengan menganalisis konsentrasi karbon organik yang tersisa di larutan sebagai fenol yang dioksidasi menjadi CO₂ dan H₂O dengan reaksi berikut (Lesko, 2006):



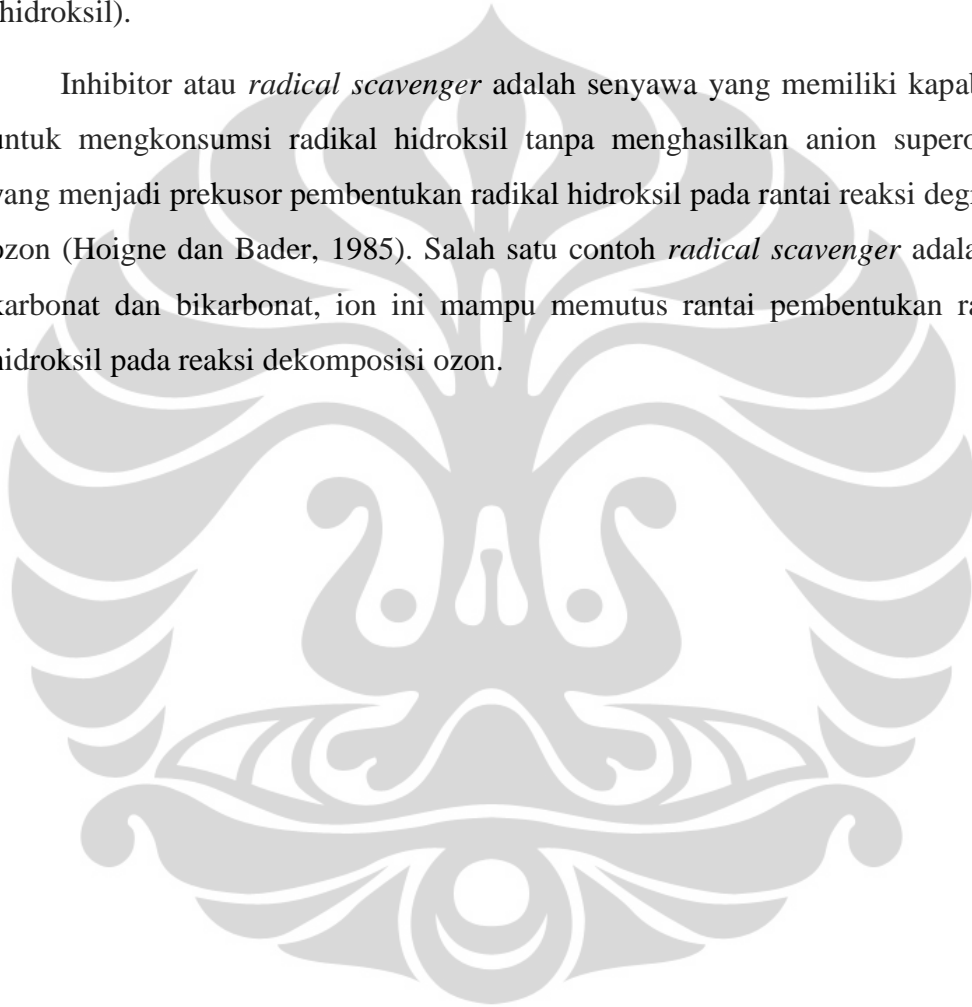
Total Organic Carbon (TOC) merupakan jumlah ikatan karbon dalam suatu senyawaan organik dan seringkali digunakan sebagai indikator non-spesifik dari kualitas air atau kebersihan peralatan industri farmasi. Jumlah karbon organik merupakan parameter yang paling relevan untuk menentukan penetapan umum polusi organik dari air dan air limbah. Parameter ini telah diusulkan pada tahun 1970 yang berkaitan dengan masalah dalam bidang penggunaan parameter BOD dan COD. Sebenarnya, karbon organik digunakan untuk tujuan atau untuk penyelesaian pengetahuan pencemaran organik, sebagai parameter lama yang mengkuantifikasi efek utamanya, yaitu konsumsi oksigen (Thomas, O et.al, 1999).

Dalam penetapan TOC, sampel diasamkan hingga pH mendekati 1 sehingga dipastikan semua karbonat (CO₃²⁻), bikarbonat (HCO₃⁻) dan H₂CO₃ hilang dan karbon organik teroksidasi menjadi karbon dioksida (CO₂), yang kemudian diukur dengan suatu sistem deteksi (Lesko, 2006).

2.7. 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).

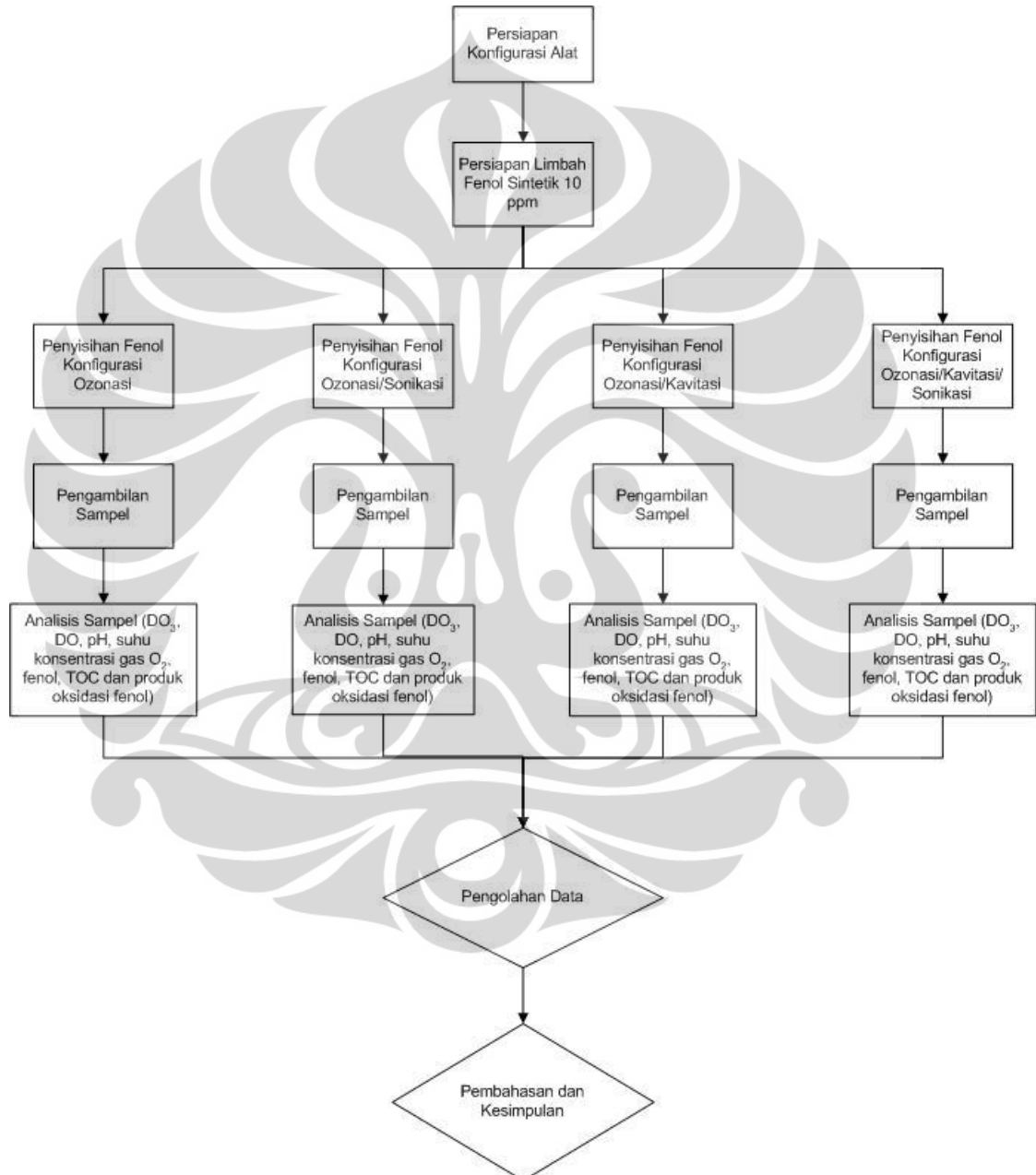
Inhibitor atau *radical scavenger* adalah senyawa yang memiliki kapabilitas untuk mengonsumsi radikal hidroksil tanpa menghasilkan anion superoksida yang menjadi prekursor pembentukan radikal hidroksil pada rantai reaksi degradasi ozon (Hoigne dan Bader, 1985). Salah satu contoh *radical scavenger* adalah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



BAB 3 METODE PENELITIAN

3.1. Diagram Alir Penelitian

Urutan proses kerja yang dilakukan dalam penelitian ini dapat dilihat pada diagram alir di bawah ini.



Gambar 3.1. Diagram Alir Penelitian

3.2. Deskripsi Skema Alat

Sistem peralatan dalam penelitian ini terdiri dari empat peralatan utama: ozonator, injektor, reaktor kaca dan sonikator (dapat dilihat pada Gambar 3.5-3.8).

3.2.1. Ozonator

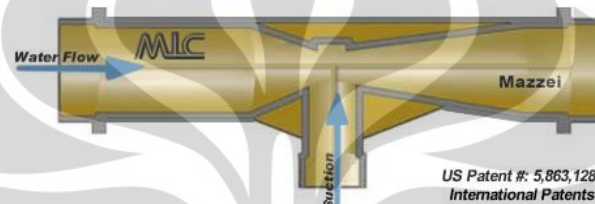
Ozonator yang digunakan dalam penelitian ini merupakan ozonator rancangan Dr. Ir. Setijo Bismo, DEA. Ozonator ini menggunakan prinsip *corona discharge* dalam pembangkitan ozon dimana umpan yang digunakan, baik udara maupun oksigen murni, dilewatkan pada celah di antara dua elektroda yang dipisahkan oleh material dielektrik. Elektroda-elektroda ini terhubung dengan sumber tegangan tinggi *alternating-current* (AC). Tegangan tinggi yang dialirkan menuju dua elektroda ini menyebabkan terbentuknya *corona discharge*, dan membuat oksigen ataupun udara yang berada di celah *discharge* terkonversi menjadi ozon.

Ozonator ini bekerja pada tegangan listrik antara 9-16 kilovolt pada tegangan bolak-balik (AC), tekanan atmosferik dan suhu kerja antara 15-40°C dengan laju alir ozon sebesar 0,087 gram/jam. Tabung ozonator terbuat dari bahan *acrylic/PVC* yang didalamnya terdapat elektroda dan dielektriknya terbuat dari *stainless steel*. Elektroda ini dihubungkan dengan sumber listrik tegangan tinggi. Arus listrik masukan (input) akan dinaikkan tegangannya oleh *transformer* sehingga menghasilkan tegangan yang tinggi. Ozonator diletakkan pada jarak yang sangat dekat dengan unit pengolahan limbah guna mencegah dekomposisi ozon.

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. Di dalam ozonator, campuran gas (nitrogen, oksigen, dan ozon) akan mengalir dari bagian atas ke bagian bawah ozonator dan selanjutnya masuk ke dalam sistem.

3.2.2. Injektor

Injektor yang digunakan merupakan injektor tipe venturi merk Mazzei yang memanfaatkan perbedaan tekanan masukan dan keluaran injektor. 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. Gambar 3.2. di bawah ini menunjukkan skema dari injektor yang digunakan.



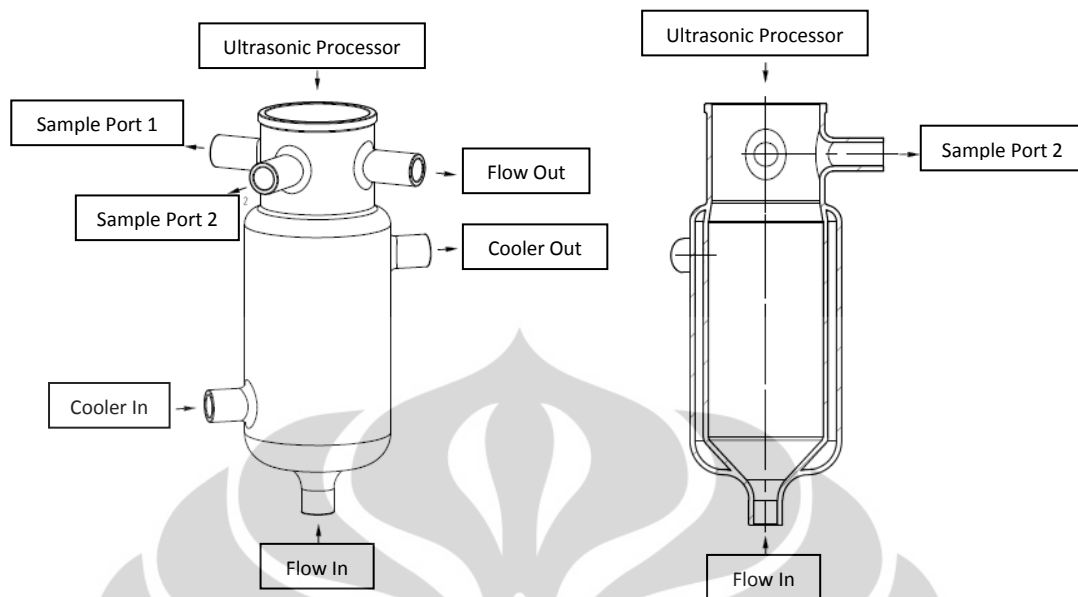
Gambar 3.2. Injektor

3.2.3. Reaktor Kaca

Reaktor kaca dirancang untuk mengamati fenomena fisik yang terjadi yaitu fenomena terbentuk, tumbuh dan pecahnya gelembung mikro yang dihasilkan dari injektor Mazzei seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3.3. Reaktor kaca memiliki volum total 500 mL dan volum efektif sebesar 300 mL. Reaktor ini dilengkapi dengan *sampling port* untuk pengambilan sampel seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3.4.



Gambar 3.3. Pengamatan gelembung dalam reaktor kaca



Gambar 3.4. Reaktor Kaca

3.2.4. Sonikator UP-800 *Ultrasonic Processor*

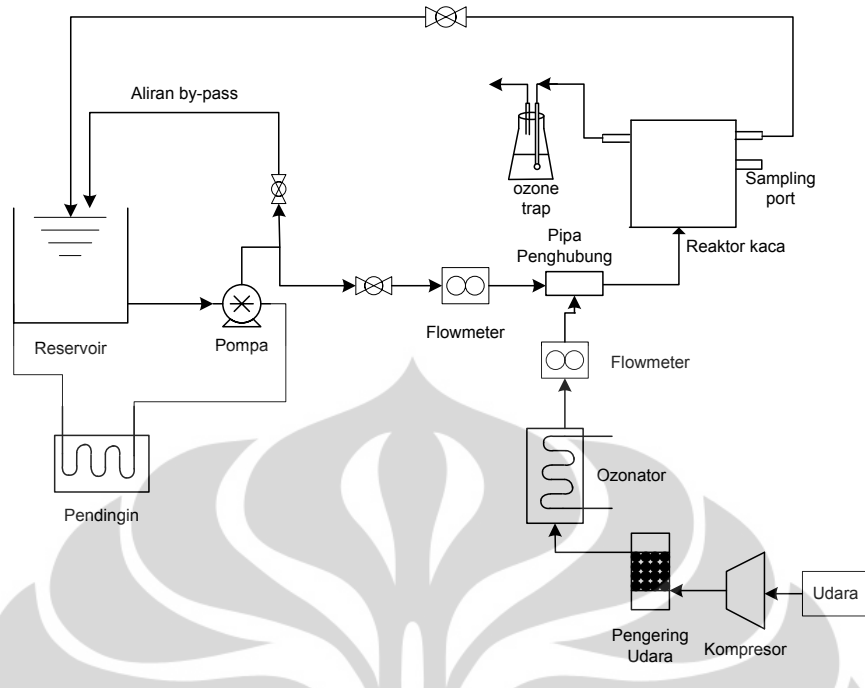
Rangkaian alat ultrasonik ini akan menghasilkan sinyal elektrik dengan frekuensi yang tinggi, yang akan diubah menjadi getaran mekanis. Getaran mekanis diperkuat oleh *horn* atau *probe* dan akan diteruskan ke sekitar larutan. Getaran ini nantinya akan membentuk gelembung mikro, yang akan berkembang dan akhirnya akan pecah dan menghasilkan radikal hidroksil.

3.2.5. Pendingin dan Koil Pendingin

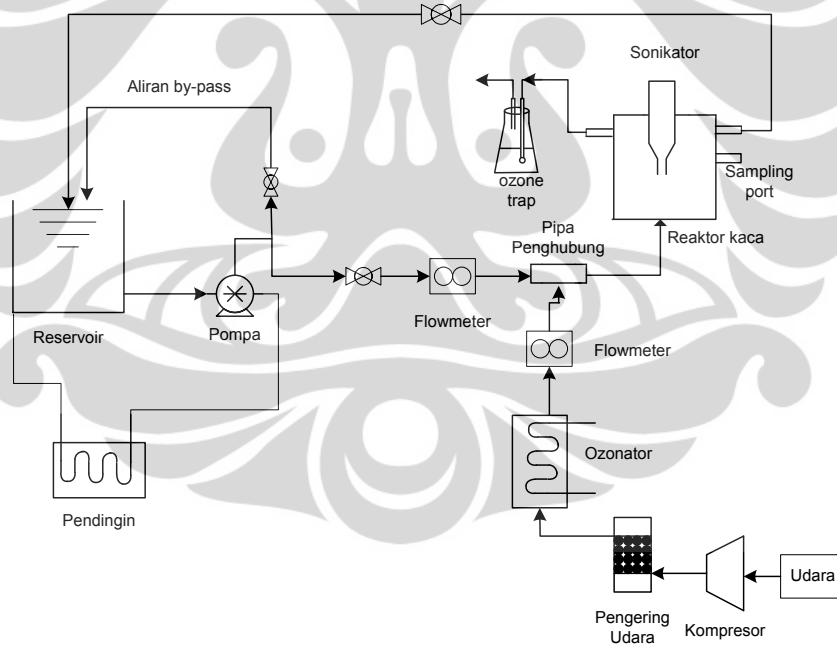
Pendingin digunakan untuk mendinginkan larutan induk dan mensirkulasi panas yang dihasilkan pompa. Fungsi utamanya yaitu menjaga agar larutan induk fenol tidak terlalu panas agar menghindari dekomposisi ozon menjadi oksigen dan juga untuk menghindari penguapan fenol sebagai spesi uji agar didapatkan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

3.2.6. Pompa

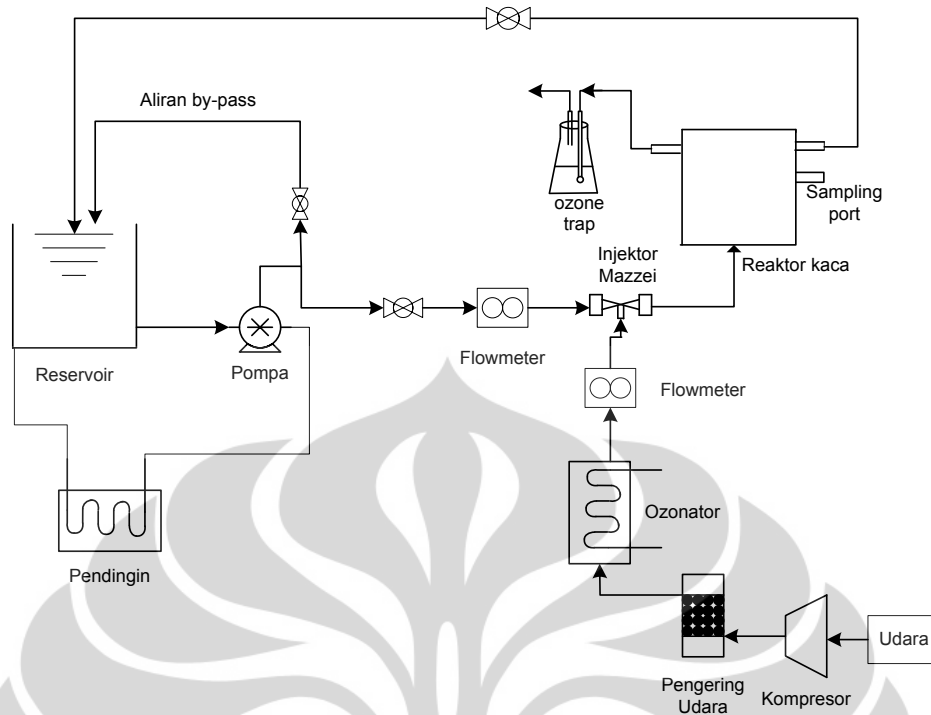
Pompa yang digunakan terbuat dari bahan *stainless steel* karena tahan terhadap ozon.



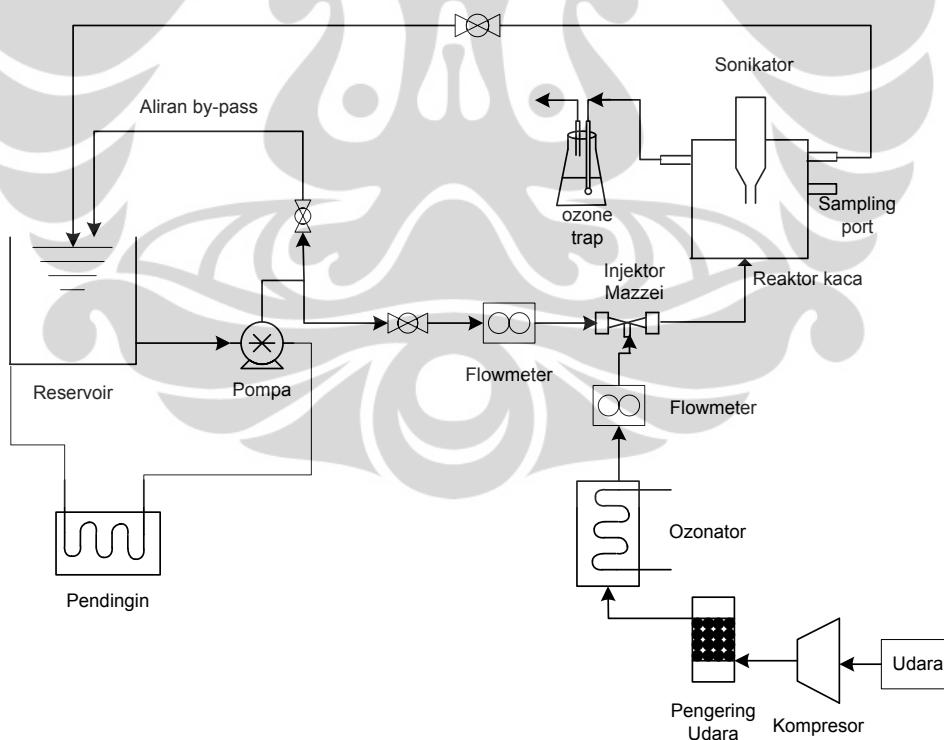
Gambar 3.5. Skema Penelitian Ozonasi



Gambar 3.6. Skema Penelitian Ozonasi/Sonikasi



Gambar 3.7. Skema Penelitian Ozonasi/Kavitasi



Gambar 3.8. Skema Penelitian Ozonasi/Kavitasi/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 produk hasil oksidasi fenol dan kandungan karbon organik total (TOC) di dalam limbah yang diolah.

3.4. Alat dan Bahan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain:

1. Sistem peralatan seperti pada Gambar 3.5. - 3.8.
2. Stop watch
3. Erlenmeyer
4. DO meter
5. pH meter
6. Bubbler (*ozone trap*)
7. Colorimeter HACH
8. Spektrofotometer Merck SQ-118

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini:

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 10 ppm.

3. H_2SO_4 6M
 H_2SO_4 6M berfungsi untuk menjaga pH air limbah pada kisaran 3-4.
4. CaCO_3
 CaCO_3 yang digunakan adalah CaCO_3 sintetik dengan konsentrasi pada sistem sebesar 20 ppm yang berperan sebagai *radical scavenger*.

3.5. Prosedur Penelitian

Prosedur penelitian yang dilakukan dibagi berdasarkan konfigurasi penelitian yang dilakukan.

3.5.1. Prosedur Penelitian Penyisihan Fenol dengan Proses Ozonasi

Berikut adalah prosedur penelitian penyisihan fenol dengan proses ozonasi:

1. Susun skema peralatan sesuai dengan Gambar 3.5.
2. Buat limbah fenol sintetik dengan konsentrasi 10 ppm sebanyak 5 liter.
3. Tambahkan H_2SO_4 6M ke dalam limbah fenol sintetik hingga pH sistem mencapai 3-4.
4. Masukkan limbah fenol sintetik yang telah diatur pH-nya ke dalam reservoir.
5. Nyalakan pompa.
6. Atur *valve* menuju sistem, dan *valve by-pass* agar aliran air tersirkulasi dengan baik sesuai laju alir air yaitu sebesar 2 LPM.
7. Injeksikan ozon ke dalam air dengan laju alir ozon sebesar 200 L/j.
8. Ambil sampel air di *sample port*, yaitu:
 - 1) Setiap 5 menit hingga menit ke 20, dilanjutkan 10 menit hingga menit ke 30 dan selanjutnya 15 menit hingga menit ke 45 dan 60 sebanyak 10 mL untuk mengukur kadar fenol dan 30 mL untuk mengukur kadar ozon terlarut keluaran reaktor.
 - 2) Setiap 5 menit hingga menit ke 20, dilanjutkan 10 menit hingga menit ke 30 dan selanjutnya 15 menit hingga menit ke 45 dan 60 sebanyak 100 mL untuk mengukur pH, suhu dan oksigen terlarut (dengan DO meter). Air limbah yang telah diukur kemudian dikembalikan ke sistem.

- 3) Setiap 10 menit hingga menit ke 60 sebanyak 30 mL dari port sample sebelum masuk reaktor untuk mengukur kadar ozon terlarut.
9. Ambil larutan dalam *bubbler (ozone trap)* dan ganti dengan yang baru setiap 5 menit hingga menit ke 20 kemudian dilanjutkan sepuluh menit hingga menit ke 30 dan selanjutnya 15 menit hingga menit ke 45 dan 60 yang telah terozonasi dan mengukur kadar ozon dengan metode titrasi iodometri, mengganti dengan larutan KI yang baru.
10. Matikan ozonator dan pompa.

3.5.2. Prosedur Penelitian Penyisihan Fenol dengan Proses Ozonasi/Sonikasi

Berikut adalah prosedur penelitian penyisihan fenol dengan proses ozonasi/sonikasi:

1. Susun skema peralatan sesuai dengan Gambar 3.6.
2. Buat limbah fenol sintetik dengan konsentrasi 10 ppm sebanyak 5 liter
3. Tambahkan H_2SO_4 6M ke dalam limbah fenol sintetik hingga pH sistem mencapai 3-4.
4. Masukkan limbah fenol sintetik yang telah diatur pH-nya ke dalam reservoir.
5. Nyalakan pompa.
6. Atur *valve* menuju sistem, dan *valve by-pass* agar aliran air tersirkulasi dengan baik sesuai laju alir air yaitu sebesar 2 LPM.
7. Injeksikan ozon ke dalam air dengan laju alir ozon sebesar 200 L/j.
8. Ambil sampel air di *sample port*, yaitu:
 - 1) Setiap 5 menit hingga menit ke 20, dilanjutkan 10 menit hingga menit ke 30 dan selanjutnya 15 menit hingga menit ke 45 dan 60 sebanyak 10 mL untuk mengukur kadar fenol dan 30 mL untuk mengukur kadar ozon terlarut keluaran reaktor.
 - 2) Setiap 5 menit hingga menit ke 20, dilanjutkan 10 menit hingga menit ke 30 dan selanjutnya 15 menit hingga menit ke 45 dan 60 sebanyak 100 mL untuk mengukur pH, suhu dan oksigen terlarut (dengan DO meter). Air limbah yang telah diukur kemudian dikembalikan ke sistem.

- 3) Setiap 10 menit hingga menit ke 60 sebanyak 30 mL dari port sample sebelum masuk reaktor untuk mengukur kadar ozon terlarut.
9. Ambil larutan dalam *bubbler (ozone trap)* dan ganti dengan yang baru setiap 5 menit hingga menit ke 20 kemudian dilanjutkan sepuluh menit hingga menit ke 30 dan selanjutnya 15 menit hingga menit ke 45 dan 60 yang telah terozonasi dan mengukur kadar ozon dengan metode titrasi iodometri, mengganti dengan larutan KI yang baru.
10. Matikan ozonator dan pompa.

3.5.3. Prosedur Penelitian Penyisihan Fenol dengan Proses Ozonasi/Kavitasi

Berikut adalah prosedur penelitian penyisihan fenol dengan proses ozonasi/kavitasi:

1. Susun skema peralatan sesuai dengan Gambar 3.7.
2. Buat limbah fenol sintetik dengan konsentrasi 10 ppm sebanyak 5 liter
3. Menambahkan H_2SO_4 6M ke dalam limbah fenol sintetik hingga pH sistem mencapai 3-4.
4. Masukkan limbah fenol sintetik yang telah diatur pH-nya ke dalam reservoir.
5. Nyalakan pompa.
6. Atur *valve* menuju sistem, dan *valve by-pass* agar aliran air tersirkulasi dengan baik sesuai laju alir air yaitu sebesar 2 LPM.
7. Injeksikan ozon ke dalam air dengan laju alir ozon sebesar 200 L/j.
8. Ambil sampel air di *sample port*, yaitu:
 - 1) Setiap 5 menit hingga menit ke 20, dilanjutkan 10 menit hingga menit ke 30 dan selanjutnya 15 menit hingga menit ke 45 dan 60 sebanyak 10 mL untuk mengukur kadar fenol dan 30 mL untuk mengukur kadar ozon terlarut keluaran reaktor.
 - 2) Setiap 5 menit hingga menit ke 20, dilanjutkan 10 menit hingga menit ke 30 dan selanjutnya 15 menit hingga menit ke 45 dan 60 sebanyak 100 mL untuk mengukur pH, suhu dan oksigen terlarut (dengan DO meter). Air limbah yang telah diukur kemudian dikembalikan ke sistem.

- 3) Setiap 10 menit hingga menit ke 60 sebanyak 30 mL dari port sample sebelum masuk reaktor untuk mengukur kadar ozon terlarut.
9. Ambil larutan dalam *bubbler (ozone trap)* dan ganti dengan yang baru setiap 5 menit hingga menit ke 20 kemudian dilanjutkan sepuluh menit hingga menit ke 30 dan selanjutnya 15 menit hingga menit ke 45 dan 60 yang telah terozonasi dan mengukur kadar ozon dengan metode titrasi iodometri, mengganti dengan larutan KI yang baru.
10. Matikan ozonator dan pompa.

3.5.4. Prosedur Penelitian Penyisihan Fenol dengan Proses Ozonasi/Kavitasi/Sonikasi

Berikut adalah prosedur penelitian penyisihan fenol dengan proses ozonasi/kavitasi/sonikasi:

1. Susun skema peralatan sesuai dengan Gambar 3.8.
2. Buat limbah fenol sintetik dengan konsentrasi 10 ppm sebanyak 5 liter
3. Tambahkan H_2SO_4 6M ke dalam limbah fenol sintetik hingga pH sistem mencapai 3-4.
4. Masukkan limbah fenol sintetik yang telah diatur pH-nya ke dalam reservoir.
5. Nyalakan pompa.
6. Atur *valve* menuju sistem, dan *valve by-pass* agar aliran air tersirkulasi dengan baik sesuai laju alir air yaitu sebesar 2 LPM.
7. Injeksikan ozon ke dalam air dengan laju alir ozon sebesar 200 L/j.
8. Ambil sampel air di *sample port*, yaitu:
 - 1) Setiap 5 menit hingga menit ke 20, dilanjutkan 10 menit hingga menit ke 30 dan selanjutnya 15 menit hingga menit ke 45 dan 60 sebanyak 10 mL untuk mengukur kadar fenol dan 30 mL untuk mengukur kadar ozon terlarut keluaran reaktor.
 - 2) Setiap 5 menit hingga menit ke 20, dilanjutkan 10 menit hingga menit ke 30 dan selanjutnya 15 menit hingga menit ke 45 dan 60 sebanyak 100 mL untuk mengukur pH, suhu dan oksigen terlarut (dengan DO

meter). Air limbah yang telah diukur kemudian dikembalikan ke sistem.

- 3) Setiap 10 menit hingga menit ke 60 sebanyak 30 mL dari port sample sebelum masuk reaktor untuk mengukur kadar ozon terlarut.
9. Ambil larutan dalam *bubbler (ozone trap)* dan ganti dengan yang baru setiap 5 menit hingga menit ke 20 kemudian dilanjutkan sepuluh menit hingga menit ke 30 dan selanjutnya 15 menit hingga menit ke 45 dan 60 yang telah terozonasi dan mengukur kadar ozon dengan metode titrasi iodometri, mengganti dengan larutan KI yang baru.
10. Matikan ozonator dan pompa.

3.5.5. Prosedur Penelitian Penyisihan Fenol dengan Tanpa Proses Ozonasi (Kavitasi/Sonikasi)

Berikut adalah prosedur penelitian penyisihan fenol tanpa proses ozonasi (kavitasi dan/atau sonikasi):

1. Susun skema peralatan sesuai dengan Gambar 3.6-3.8.
2. Buat limbah fenol sintetik dengan konsentrasi 10 ppm sebanyak 5 liter
3. Tambahkan H_2SO_4 6M ke dalam limbah fenol sintetik hingga pH sistem mencapai 3-4.
4. Masukkan limbah fenol sintetik yang telah diatur pH-nya ke dalam reservoir.
5. Nyalakan pompa.
6. Atur *valve* menuju sistem, dan *valve by-pass* agar aliran air tersirkulasi dengan baik sesuai laju alir air yaitu sebesar 2 LPM.
7. Ambil sampel air di *sample port*, yaitu:
 - 1) Setiap 5 menit hingga menit ke 20, dilanjutkan 10 menit hingga menit ke 30 dan selanjutnya 15 menit hingga menit ke 45 dan 60 sebanyak 10 mL untuk mengukur kadar fenol.

- 2) Setiap 5 menit hingga menit ke 20, dilanjutkan 10 menit hingga menit ke 30 dan selanjutnya 15 menit hingga menit ke 45 dan 60 sebanyak 100 mL untuk mengukur pH, suhu dan oksigen terlarut (dengan DO meter). Air limbah yang telah diukur kemudian dikembalikan ke sistem.
8. Matikan pompa.

3.5.6. Prosedur Penelitian Penyisihan Fenol dengan *Radical Scavenger* (Ion Karbonat)

Berikut adalah prosedur penelitian penyisihan fenol dengan *Radical Scavenger*:

1. Susun skema peralatan sesuai dengan Gambar 3.5 – 3.8.
2. Buat limbah fenol sintetik dengan konsentrasi 10 ppm sebanyak 5 liter
3. Tambahkan H_2SO_4 6M ke dalam limbah fenol sintetik hingga pH sistem mencapai 3-4.
4. Masukkan limbah fenol sintetik yang telah diatur pH-nya ke dalam reservoir.
5. Masukkan $CaCO_3$ dengan konsentrasi 20 ppm.
6. Nyalakan pompa.
7. Atur *valve* menuju sistem, dan *valve by-pass* agar aliran air tersirkulasi dengan baik sesuai laju alir air yaitu sebesar 2 LPM.
8. Injeksikan ozon ke dalam air dengan laju alir ozon sebesar 200 L/j.
9. Ambil sampel air di *sample port*, yaitu:
 - 1) Setiap 5 menit hingga menit ke 20, dilanjutkan 10 menit hingga menit ke 30 dan selanjutnya 15 menit hingga menit ke 45 dan 60 sebanyak 10 mL untuk mengukur kadar fenol, 30 mL untuk mengukur kadar ion karbonat dan 30 mL untuk mengukur kadar ozon terlarut keluaran reaktor.
 - 2) Setiap 5 menit hingga menit ke 20, dilanjutkan 10 menit hingga menit ke 30 dan selanjutnya 15 menit hingga menit ke 45 dan 60 sebanyak 100 mL untuk mengukur pH, suhu dan oksigen terlarut (dengan DO meter). Air limbah yang telah diukur kemudian dikembalikan ke sistem.

10. Ambil larutan dalam *bubbler (ozone trap)* dan ganti dengan yang baru setiap 5 menit hingga menit ke 20 kemudian dilanjutkan sepuluh menit hingga menit ke 30 dan selanjutnya 15 menit hingga menit ke 45 dan 60 yang telah terozonasi dan mengukur kadar ozon dengan metode titrasi iodometri, mengganti dengan larutan KI yang baru.
11. Matikan ozonator dan pompa.

3.5.7. Prosedur Penelitian Uji Kelarutan Ozon dengan Proses Ozonasi/Kavitasi/Sonikasi

Berikut adalah prosedur penelitian uji kelarutan ozon dengan proses ozonasi/kavitasi/sonikasi:

1. Susun skema peralatan sesuai dengan Gambar 3.5-3.8.
2. Isi reservoir dengan aquades sebanyak 5 liter.
3. Tambahkan H_2SO_4 6M ke dalam reservoir hingga pH mencapai 3-4.
4. Nyalakan pompa.
5. Atur *valve* menuju sistem, dan *valve by-pass* agar aliran air tersirkulasi dengan baik sesuai laju alir air yaitu sebesar 2 LPM.
6. Ambil sampel air di *sample port*, yaitu:
 - 3) Setiap 5 menit hingga menit ke 20, dilanjutkan 10 menit hingga menit ke 30 dan selanjutnya 15 menit hingga menit ke 45 dan 60 sebanyak 30 mL untuk mengukur kadar DO_3 .
 - 4) Setiap 5 menit hingga menit ke 20, dilanjutkan 10 menit hingga menit ke 30 dan selanjutnya 15 menit hingga menit ke 45 dan 60 sebanyak 100 mL untuk mengukur pH, suhu dan oksigen terlarut (dengan DO meter). Air limbah yang telah diukur kemudian dikembalikan ke sistem.
9. Matikan pompa.

3.6. Analisis Sampel

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

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 lima menit selama 20 menit dan dilanjutkan sepuluh sampai 30 menit dan selanjutnya 15 menit hingga menit ke 45 dan 60 untuk setiap konfigurasi yang dilakukan.

Sampel dianalisis dengan metode aminoantipirin dengan menggunakan spektrofotometer SQ-118 dari Merck.

3.6.1.1. Peralatan

Peralatan yang digunakan:

1. Kuvet kuarsa
2. Tube test 10 mL
3. Pipet ukur 1 dan 10 mL
4. Beaker glass 500 mL
5. Spektrofotometer Merck SQ-118

3.6.1.2. Bahan

Bahan yang digunakan:

1. Reagen Phenol Ph-1 dari Merck
2. Reagen Phenol Ph-2 dari Merck
3. Reagen Phenol Ph-3 dari Merck
4. Aquades

3.6.1.3. Prosedur Analisis Sampel

Prosedur analisis sampel untuk konsentrasi fenol adalah sebagai berikut:

1. Pipet 1 mL sampel kemudian memasukkan sampel ke dalam *tube test*
2. Tambahkan 9 mL aquades ke dalam *tube test* yang sudah berisi sampel

3. Tambahkan 0,5 mL Reagen Phenol Ph-1 ke dalam *tube test*, kemudian dihomogenkan
4. Tambahkan 1 sendok takar Reagen Phenol Ph-2 dan dihomogenkan
5. tambahkan 1 sendok takar Reagen Phenol Ph-3 kemudian dihomogenkan
6. Diamkan sampel selama 10 menit sebelum melakukan pengukuran

3.6.2. Penentuan Konsentrasi Keluaran Ozon Fasa Gas (*Off-Gas*)

Sampel yang diambil berupa larutan KI yang telah teroksidasi oleh ozon keluaran reaktor di dalam *ozone trap*. Kadar ozon terikat dalam larutan KI dianalisis menggunakan metode titrasi iodometri.

3.6.2.1. Peralatan

Peralatan yang digunakan:

1. Buret 50 mL
2. Klem dan Statip
3. Beaker glass 100 mL dan 500 mL
4. Pipet ukur 10 mL dan 25 mL
5. Erlenmeyer 250 mL

3.6.2.2. Bahan

Bahan yang digunakan:

1. Larutan Kalium Iodida (KI) 2%
2. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,005M
3. H_2SO_4 2N
4. Indikator kanji (amilum)

3.6.2.3. Prosedur Analisis Sampel

Prosedur analisis sampel untuk konsentrasi keluaran ozon fasa gas dengan metode titrasi iodometri adalah sebagai berikut:

1. Pipet sampel sebanyak 25 mL ke dalam erlenmeyer.
2. Tambahkan 4 mL H_2SO_4 2N ke dalam sampel.

3. Tambahkan 1-2 tetes indikator amilum hingga sampel berubah warna menjadi biru.
4. Titrasi sampel dengan $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,005 M hingga titik akhir berupa larutan tidak berwarna (bening).
5. Catat volume $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,005 M yang digunakan untuk menitrasi sampel.

3.6.3. Penentuan Kadar Ozon Terlarut

Sampel yang diambil berupa larutan dari bagian atas reaktor kaca (keluaran reaktor) dan port sampel sebelum masuk reaktor untuk menentukan konsentrasi ozon terlarut. Sampel diambil dalam selang waktu lima menit selama 20 menit dan dilanjutkan sepuluh sampai 30 menit dan selanjutnya 15 menit hingga menit ke 45 dan 60 untuk setiap konfigurasi yang dilakukan. Untuk sampel sebelum masuk reaktor, diambil pada selang waktu 10 menit hingga menit ke 60.

Sampel dianalisis dengan metode indigo dengan menggunakan kolorimeter HACH. Sampel yang direaksikan dengan reagen indigo akan menghasilkan warna biru.

3.6.3.1. Peralatan

Peralatan yang digunakan antara lain:

1. Beaker glass 50 mL
2. Kolorimeter HACH

3.6.3.2. Bahan

Bahan yang digunakan:

1. Reagen indigo
2. Aquadest

3.6.3.3. Prosedur Analisis Sampel

Prosedur analisis sampel untuk kadar ozon terlarut adalah sebagai berikut:

1. Ambil sampel dalam tiap rentang waktu dengan *beaker glass* sebanyak 30 mL

2. Masukkan ampul reagen indigo ke dalam sampel hingga bercampur homogen
3. Ukur sampel dengan kolorimeter

3.6.4. Penentuan Konsentrasi Ion Karbonat

Kandungan ion karbonat digunakan untuk menganalisis laju dekomposisi ozon. Ion karbonat digunakan untuk menganalisis OH radikal karena reaktivitasnya dengan radikal OH lebih tinggi daripada dengan ozon. Sampel yang diambil berupa larutan dari bagian atas reaktor kaca. Sampel diambil dari *sampling port*. Sampel diambil dalam selang waktu lima menit sampai 20 menit dilanjutkan lima belas menit sampai 60 menit untuk setiap konfigurasi sistem yang dilakukan.

3.6.4.1. Peralatan

Peralatan yang digunakan:

1. Buret 50 mL
2. Klem dan statip
3. Labu erlenmeyer 250 mL
4. Pipet 25 mL dan 10 mL
5. Pipet tetes

3.6.4.2. Bahan

Bahan yang digunakan:

1. H_2SO_4 0,02N
2. Indikator phenofthalein (PP)
3. Indikator Metil Orange (MO)

3.6.4.3. Prosedur Analisis Sampel

Prosedur untuk analisis sampel untuk konsentrasi ion karbonat adalah sebagai berikut:

1. Pipet 25 mL sampel ke dalam erlenmeyer

2. Tambahkan indikator (PP) ke dalam sampel hingga berubah warna menjadi merah-ungu
3. Titrasi sampel dengan H_2SO_4 0,02 N hingga sampel tidak berwarna
4. Catat volume H_2SO_4 0,02 N yang digunakan untuk titrasi
5. Tambahkan indikator MO ke dalam sampel hingga berubah warna menjadi kuning-oranye
6. Titrasi sampel dengan H_2SO_4 0,02 N hingga sampel berubah warna menjadi merah muda
7. Catat volume H_2SO_4 0,02 N yang digunakan untuk titrasi

3.6.5. Penentuan Kadar Karbon Organik Total (TOC)

Sampel yang diambil berupa larutan dari reservoir pada menit ke 0 (saat sistem belum berjalan) dan pada menit ke 60 dari bagian atas reaktor kaca (keluaran reaktor).

Sampel didestruksi terlebih dahulu untuk menghilangkan kandungan *Total Inorganic Carbon* (TIC), kemudian dianalisis dengan metode spektrofotometer SQ-118 dari Merck.

3.6.5.1. Peralatan

Peralatan yang digunakan:

1. Erlenmeyer 100 mL
2. Pipet Ukur 25 dan 10 mL
3. Waterbath
4. Kertas Lakmus
5. Spektrofotometer Merck SQ-118

3.6.5.2. Bahan

Bahan yang digunakan:

1. Reagen TOC-1K dari Merck
2. Reagen TOC-2K dari Merck
3. Aquades

3.6.5.3. Prosedur Analisis Sampel

Prosedur analisis sampel untuk konsentrasi karbon organik total adalah sebagai berikut:

1. Pipet 25 mL sampel ke dalam erlenmeyer 100 mL
2. Tambahkan 3 tetes reagen TOC-1K dan mengaduknya
3. Cek pH sampel pada kisaran $< 2,5$
4. Aduk sampel selama 10 menit dengan menggunakan *magnetic stirrer*
5. Pipet 3 mL sampel yang sudah diaduk ke dalam *tube test*
6. Tambahkan 1 sendok takar TOC-2K ke dalam *tube test* dan menutupnya segera dengan tutup aluminium
7. Panaskan sampel dalam waterbath dengan posisi terbalik (kepala *tube test* terendam) selama 2 jam pada suhu 120°C
8. Keluarkan sampel dari *waterbath* dan mendinginkan sampel selama 1 jam (posisi tetap terbalik)
9. Ukur absorbansi sampel dengan menggunakan spektrofotometer Merck SQ-118

3.6.6. Penentuan Produk Oksidasi Fenol

Sampel yang diambil berupa larutan dari bagian atas reaktor kaca (keluaran reaktor) pada menit ke 60.

Sampel diinjeksikan ke dalam GC-MS dan kemudian diukur absorbansinya untuk mendeteksi kandungan produk oksidasi fenol.

3.6.6.1. Peralatan

Peralatan yang digunakan:

1. GC-MS
2. *Syringe*

3.6.6.2. Bahan

Bahan yang digunakan:

1. Standar Fenol
2. Aquabidest

3.6.6.3. Prosedur

Prosedur analisisnya sebagai berikut:

1. Ambil sampel dengan *syringe* sebanyak 5 mikroliter
2. Injeksikan sampel ke dalam GC-MS
3. analisis sampel dengan *retention time* selama 50 menit menggunakan GC-MS.
4. Catat konsentrasi sampel yang ditunjukkan GC-MS.

3.7. Pengolahan Data

Pada bagian ini dijelaskan mengenai prosedur pengolahan data yang dilakukan dalam penelitian ini.

3.7.1 Persentase Penyisihan Fenol

Persentase penyisihan fenol dinyatakan dalam persamaan berikut:

$$\% \text{ Penyisihan Fenol} = \frac{C_0 - C_t}{C_t} \times 100\%$$

Data persentase penyisihan fenol yang telah didapat dari masing-masing konfigurasi penelitian diplotkan ke dalam grafik dengan waktu sebagai sumbu x dan % penyisihan fenol sebagai sumbu y.

3.7.2. Konsentrasi Keluaran Ozon Fasa Gas

Untuk menghitung konsentrasi O_3 *off-gas*, digunakan persamaan berikut:

$$\text{mol.}Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O = \frac{\left(\frac{200}{25}\right) \times (\text{vol.titrasi} \times \text{konsentrasi}) Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O}{1000}$$

$$\text{mol } O_3 = \frac{1}{2} \text{mol } Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$$

$$\text{gram } O_3 = \text{mol } O_3 \times \text{Mr.}O_3$$

$$\text{ppm } O_3 = \text{gram } O_3 \times \frac{1000\text{ml}}{200\text{ml}}$$

Data konsentrasi keluaran ozon fasa gas yang telah didapat dari masing-masing konfigurasi penelitian diplotkan ke dalam grafik dengan waktu sebagai sumbu x dan konsentrasi keluaran ozon fasa gas sebagai sumbu y.

3.7.3. Konsentrasi Ozon Terlarut

Data konsentrasi ozon terlarut yang telah didapat dari masing-masing konfigurasi penelitian diplotkan ke dalam grafik dengan waktu sebagai sumbu x dan konsentrasi ozon terlarut sebagai sumbu y.

3.7.4. Konsentrasi Oksigen Terlarut Terhadap Waktu

Data konsentrasi oksigen terlarut yang telah didapat dari masing-masing konfigurasi penelitian diplotkan ke dalam grafik dengan waktu sebagai sumbu x dan konsentrasi oksigen terlarut sebagai sumbu y.

3.7.5. Peningkatan Suhu Terhadap Waktu

Data suhu terukur yang telah didapat dari masing-masing konfigurasi penelitian diplotkan ke dalam grafik dengan waktu sebagai sumbu x dan suhu sebagai sumbu y.

3.7.6. Penentuan Konsentrasi Ion Karbonat

Untuk menghitung konsentrasi ion karbonat digunakan persamaan berikut:

$$\text{ppm } CO_3^{2-} = \frac{(\text{vol.titrasi} \times \text{konsentrasi}) H_2SO_4}{\text{vol.sampel} \times \text{ekuivalensi } H_2SO_4} \times 1000 \times \text{Mr. } CO_3^{2-}$$

Data konsentrasi ion karbonat terhadap konsentrasi awal ion karbonat (C/C_0) yang telah didapat dari masing-masing konfigurasi penelitian diplotkan ke dalam grafik dengan waktu sebagai sumbu x dan konsentrasi ion karbonat terhadap konsentrasi awal ion karbonat (C/C_0) sebagai sumbu y.

3.7.7. Persentase Penyisihan *Total Organic Carbon* (TOC)

Persentase penyisihan TOC dinyatakan dalam persamaan berikut:

$$\% \text{ Penyisihan TOC} = \frac{C_0 - C_t}{C_t} \times 100\%$$

C_0 = pada waktu 0 menit

C_t = pada waktu 60 menit

3.7.8. Konsentrasi Produk Oksidasi Fenol

Konsentrasi produk oksidasi fenol dihitung dengan persamaan berikut:

$$\text{Konsentrasi Contoh} = \frac{\text{Luas Area Contoh}}{\text{Luas Area Standar}} \times \text{Konsentrasi Standar}$$



BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini akan diteliti signifikansi kavitas (hidrodinamik dan ultrasonik) pada proses ozonasi fenol dengan memvariasikan konfigurasi proses yaitu ozonasi, ozonasi/kavitas hidrodinamik, ozonasi/sonikasi dan ozonasi/kavitas hidrodinamik/sonikasi, yang dievaluasi dengan persentase penyisihan fenol untuk semua konfigurasi penelitian dengan dan tanpa penambahan *radical scavenger* (ion karbonat), sedangkan proses yang dilakukan tanpa ozonasi bertujuan untuk melihat efek kavitas baik hidrodinamik maupun ultrasonik terhadap penyisihan fenol. Selain itu dilakukan pula evaluasi produk hasil oksidasi fenol dan kandungan karbon organik total (TOC) di dalam limbah yang diolah.

Penelitian penyisihan fenol ini dilakukan pada kondisi operasi pH asam, yaitu sekitar 3-4 untuk mencegah dekomposisi alamiah ozon menjadi OH^{\bullet} . Pada kondisi seperti ini, fenol dapat bereaksi dengan ozon dan radikal hidroksil yang terbentuk karena kavitas. Kondisi operasi lainnya dalam penelitian ini yaitu dengan laju alir gas ozon sebesar 200 L/jam, laju alir air sebesar 2 L/menit pada konsentrasi fenol sebesar 10 ppm dan volume reaktor 300 ml untuk seluruh konfigurasi.

Beberapa parameter yang diamati dalam penelitian ini selain persentase penyisihan fenol adalah konsentrasi ozon terlarut, konsentrasi gas keluaran ozon, kandungan oksigen terlarut, serta pH larutan dan peningkatan suhu larutan.

4.1. Persentase Penyisihan Fenol

Fenol merupakan senyawa yang mudah larut dalam air dengan tekanan uap yang rendah (Chowdhury, 2009). 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.

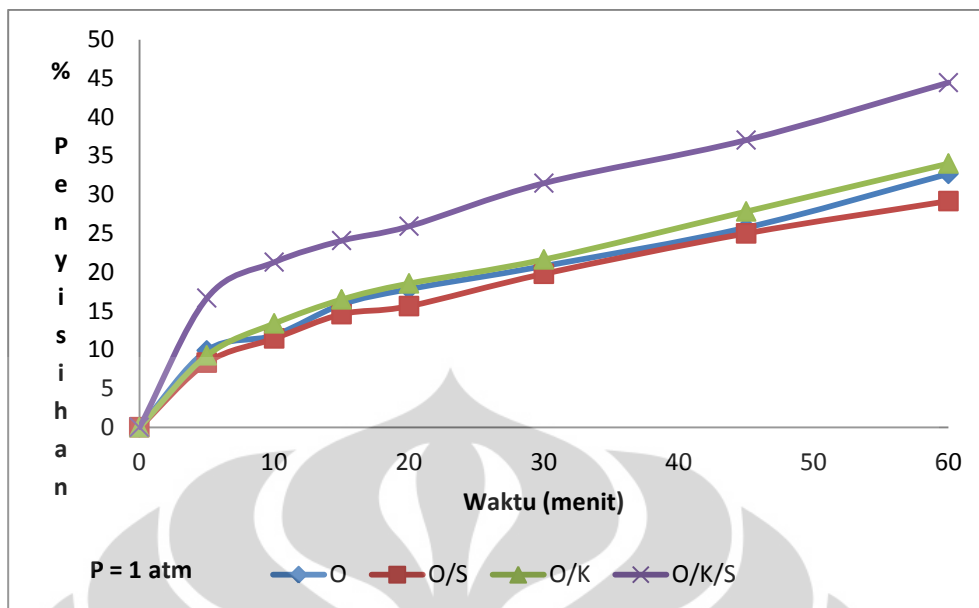
Penyisihan fenol pada proses ozonasi, kavitasi hidrodinamika dan kavitasi ultrasonik pada fasa ruah dapat terjadi karena:

1. Reaksi langsung dengan ozon secara selektif dengan $k_{O_3} = 1,3 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Lesko, 2004)
2. Reaksi secara non-selektif dengan radikal OH dengan $k_{OH} = 6,6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (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.

4.1.1. Tanpa *Radical Scavenger*

Dalam pengolahan limbah, gelembung kavitasi merupakan suatu reaktor mikro yang berfungsi untuk menghancurkan senyawa polutan organik volatil. Gelembung kavitasi tersebut dapat dipertimbangkan sebagai sumber radikal H \cdot , OH \cdot dan HOO \cdot yang dapat bereaksi dengan polutan di dalam larutan (Petrier, et.al. 1997).

Dari Gambar 4.1 berikut ini, secara umum banyaknya penyisihan fenol berbanding lurus dengan waktu. Hasil penyisihan fenol tertinggi ditunjukkan oleh konfigurasi ozonasi/kavitasi hidrodinamik/sonikasi (O/K/S), sedangkan konfigurasi ozonasi/kavitasi hidrodinamik (O/K) memberikan persentase penyisihan paling kecil diantara konfigurasi lainnya. Tingginya penyisihan fenol pada konfigurasi O/K/S disebabkan adanya penggabungan proses ozonasi dengan kavitasi hidrodinamik dan ultrasonik yang menyebabkan bertambahnya waktu tinggal ozon sehingga radikal hidroksil yang terbentuk semakin banyak. 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.



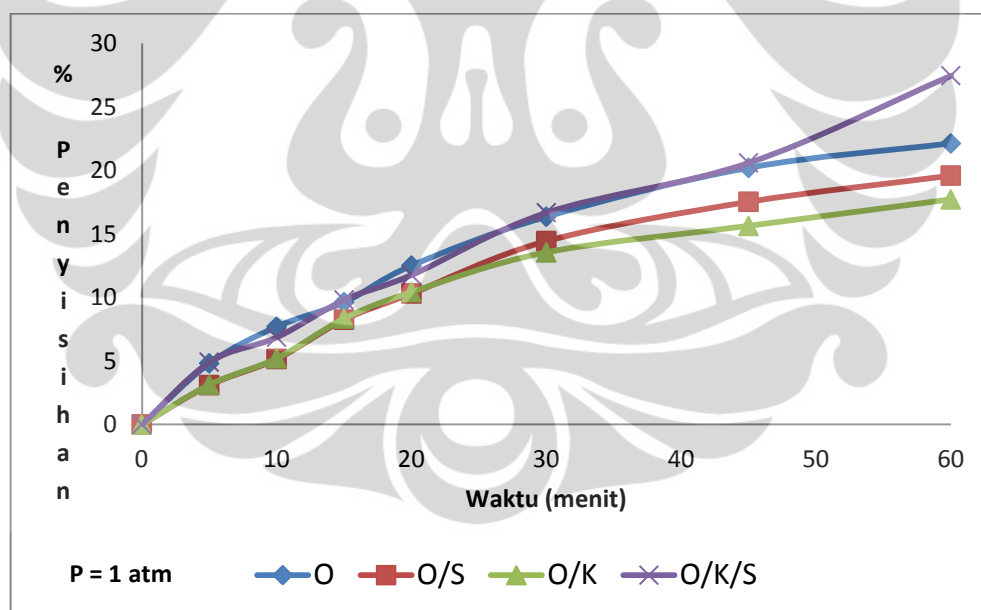
Gambar 4.1. Persentase Penyisihan Fenol Tanpa *Radical Scavenger*

Gelembung yang terbentuk dari kavitas hidrodinamik akan berperan sebagai inti dari gelembung kavitas ultrasonik sehingga menurunkan *cavitation threshold*. *Cavitation threshold* merupakan energi minimum yang dibutuhkan untuk terbentuknya gelembung kavitas. Dengan demikian, energi yang dibutuhkan untuk menghasilkan gelembung kavitas pada proses ultrasonik akan lebih kecil. Kondisi yang sinergis dari penggabungan kavitas hidrodinamik dan ultrasonik ini menghasilkan proses degradasi yang lebih baik. Selain itu kavitas hidrodinamik dapat mereduksi efek *degassing* yang timbul akibat dari sonikasi dan meningkatkan waktu tinggal ozon (Setiana, 2011).

Ketika ozonasi dilakukan pada kondisi asam, 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). Sedangkan dengan adanya proses kavitas, selama reaksi langsung berjalan juga terjadi reaksi tidak langsung antara radikal hidroksil dengan fenol, dimana radikal hidroksil merupakan produk dari proses kavitas.

4.1.2. Dengan *Radical Scavenger*

Untuk mengidentifikasi besarnya fenol yang disisihkan oleh ozon melalui reaksi langsung, proses penyisihan fenol pada ke-4 konfigurasi diatas dilakukan dengan menggunakan *Radical Scavenger*. *Radical Scavengers* merupakan zat yang bereaksi dengan radikal OH dan memperlambat reaksi rantai namun tidak reaktif terhadap ozon sehingga dapat meningkatkan waktu tinggal ozon di dalam larutan. Hal tersebut diakibatkan karena produk hasil reaksi *radical scavenger* dengan radikal OH tidak akan bereaksi lagi dengan ozon. Pada penelitian ini, yang digunakan sebagai *radical scavenger* adalah ion karbonat (CO_3^{2-}) yang berasal dari CaCO_3 dengan konsentrasi 20 ppm. Konsentrasi *radical scavenger* yang digunakan lebih besar daripada konsentrasi fenol dengan tujuan agar ion karbonat bereaksi seluruhnya dengan radikal OH yang terbentuk, sehingga diharapkan jalur penyisihan fenol yang ditempuh adalah reaksi langsung dengan ozon.



Gambar 4.2. Persentase Penyisihan Fenol Dengan *Radical Scavenger*

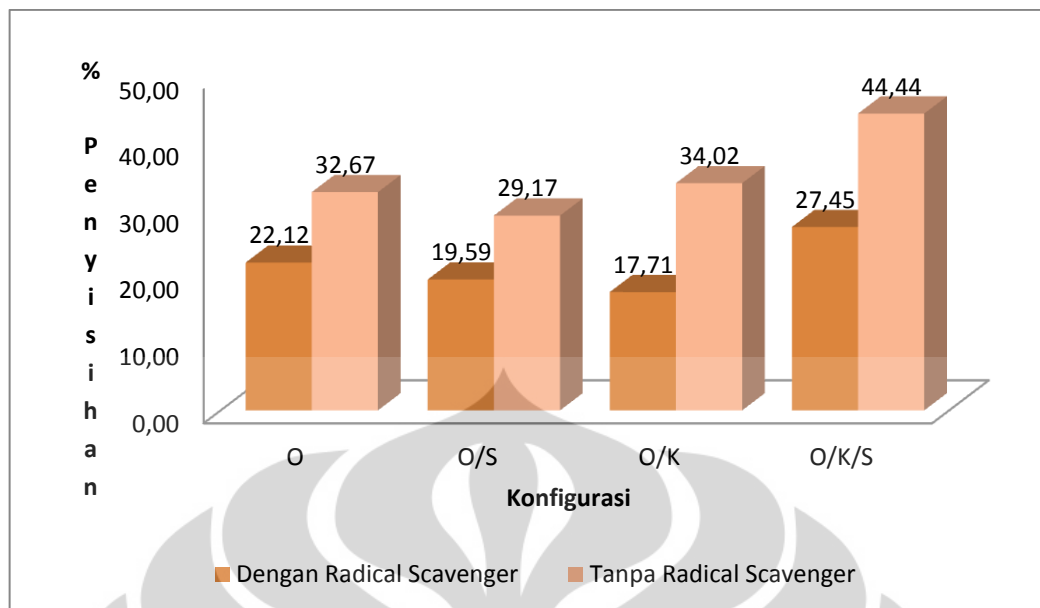
Pada Gambar 4.2., secara umum banyaknya penyisihan fenol berbanding lurus dengan waktu. Hasil penyisihan fenol tertinggi ditunjukkan oleh konfigurasi ozonasi/kavitasi/sonikasi (O/K/S), sedangkan konfigurasi ozonasi/kavitasi (O/K)

memberikan persentase penyisihan paling kecil diantara konfigurasi lainnya. Tingginya penyisihan fenol pada konfigurasi O/K/S disebabkan kelarutan ozon pada konfigurasi ozonasi/kavitasi/sonikasi lebih tinggi dibandingkan dengan konfigurasi lainnya. 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 dengan kavitasi (hidrodinamik dan ultrasonik) menghasilkan kondisi ekstrem (*hot spot*) yang memungkinkan fenol terdegradasi melalui reaksi pirolisis.

Pada konfigurasi ozonasi saja diperoleh penyisihan fenol lebih besar dibandingkan dengan konfigurasi ozonasi/kavitasi maupun ozonasi/sonikasi hal ini terjadi karena reaksi fenol dengan ozon yang lebih banyak. Pada ozonasi/kavitasi dan ozonasi/sonikasi sebagian ozon terdekomposisi menjadi radikal OH, yang kemudian bereaksi dengan ion karbonat.

Selain itu, pada saat sirkulasi air, dapat terjadi efek *degassing*. *Degassing* merupakan fenomena berkurangnya kandungan senyawa terlarut (dalam kasus ini adalah ozon) pada proses kavitasi karena senyawa tersebut menjadi inti dari gelembung mikro. Untuk membentuk gelembung mikro diperlukan inti yang berasal dari larutan, hal ini juga dapat menjadi alasan menurunnya perpindahan massa ozon ke air.

Jika dibandingkan antara penyisihan fenol dengan karbonat dan tanpa karbonat seperti gambar di bawah ini, dapat disimpulkan bahwa pada percobaan tanpa karbonat, hampir 20 – 30 % selisih persentase penyisihan fenol adalah akibat reaksi dengan radikal OH. Dengan demikian dapat terlihat besar peranan kavitasi dalam proses penyisihan fenol berbasis ozonasi, dimana proses yang menghasilkan persentase penyisihan fenol yang paling maksimum adalah proses gabungan ozonasi, kavitasi hidrodinamika dan ultrasonik.

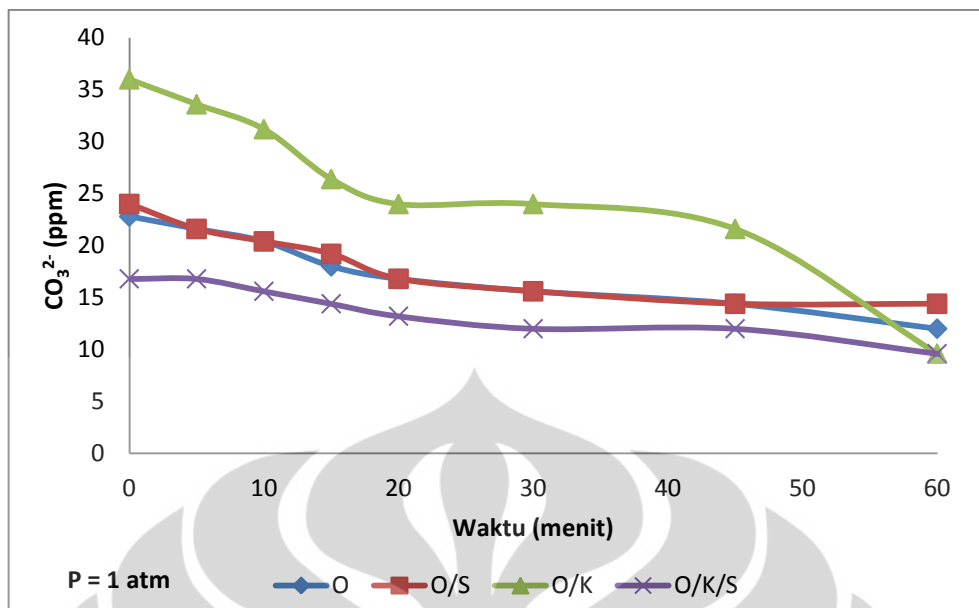


Gambar 4.3. Perbandingan Persentase Penyisihan Fenol Dengan dan Tanpa *Radical Scavenger*

4.1.3. Konsentrasi Ion Karbonat (CO_3^{2-})

Percobaan menggunakan ion karbonat dilakukan untuk memperjelas peran radikal OH pada proses ozonasi dan kavitasi. Ion karbonat yang digunakan berasal dari CaCO_3 dengan konsentrasi 20 ppm. Ion karbonat (CO_3^{2-}) merupakan *radical scavenger* yang akan bereaksi dengan radikal OH dan memperlambat reaksi rantai karena produknya tidak akan bereaksi lagi dengan ozon. Ion karbonat dipilih sebagai pemangsa radikal OH karena memiliki konstanta laju reaksi dengan radikal OH yang besar, yaitu $4,2 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Beltran, 2004). Dengan bereaksinya ion karbonat dengan radikal OH, diharapkan fenol yang tersisih adalah karena bereaksi secara langsung dengan ozon.

Selain itu, konsentrasi ion karbonat yang terdapat dalam air limbah menunjukkan seberapa banyak radikal hidroksil yang terbentuk akibat proses ozonasi dan kavitasi, baik hidrodinamik maupun ultrasonik. Artinya, semakin besar nilai konsentrasi ion karbonat yang dianalisis maka semakin banyak radikal hidroksil yang terbentuk dan bereaksi dengan ion karbonat.



Gambar 4.4. Konsentrasi Ion Karbonat

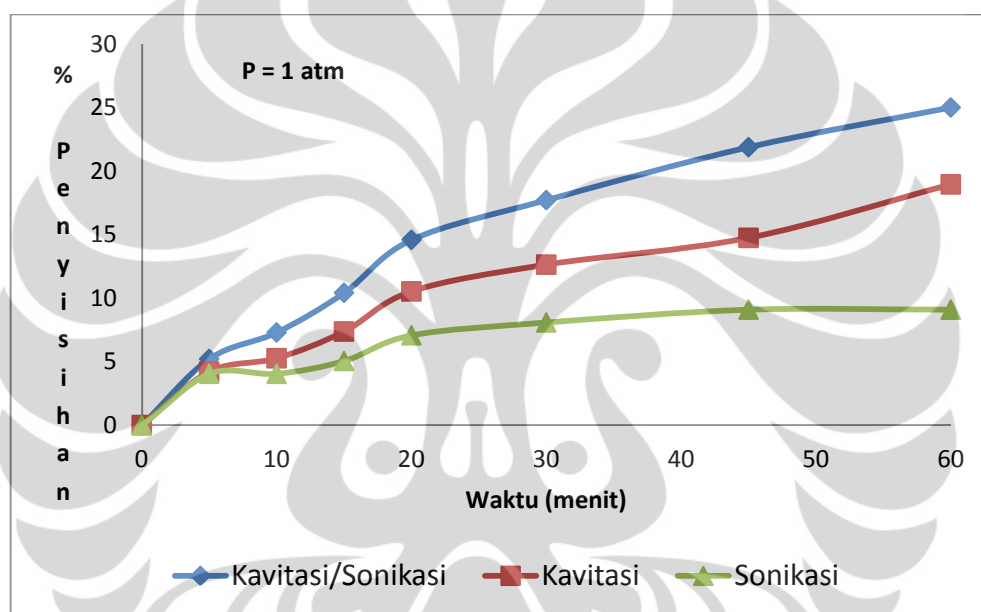
Berdasarkan grafik di atas, nilai konsentrasi ion karbonat terbesar ditunjukkan pada konfigurasi ozonasi/kavitasi hidrodinamik (O/K), artinya pada konfigurasi ini nilai radikal OH yang terbentuk paling banyak jika dibandingkan konfigurasi lainnya. Jumlah CaCO_3 yang ditambahkan ke dalam larutan juga mempengaruhi konsentrasi ion karbonat yang ada di dalam larutan. Semakin banyak yang ditambahkan, maka konsentrasi ion ion karbonatnya juga semakin besar.

4.1.4. Tanpa Ozonasi

Proses ini dilakukan untuk mengetahui seberapa besar efek kavitasi, baik ultrasonik maupun hidrodinamik dalam mereduksi fenol tanpa adanya ozon. Proses penyisihan fenol tanpa ozon bertujuan untuk mengidentifikasi peran radikal hidroksil yang terbentuk karena dekomposisi termal oksigen dan uap air. Peran radikal hidroksil yang terbentuk karena dekomposisi termal oksigen dan uap air diidentifikasi melalui proses penyisihan fenol tanpa ozon dengan 3 konfigurasi yaitu kavitasi hidrodinamik (kavitasi), kavitasi ultrasonik (sonikasi), sonikasi/kavitasi. Pada proses kavitasi akan dihasilkan panas yang berasal dari ledakan gelembung mikro (*hot spot*) sehingga akan mendekomposisi air menjadi

atom hidrogen dan radikal OH yang sangat reaktif. Pada proses ini, fenol terkonversi karena bereaksi dengan radikal OH dan karena radiasi pirolisi (terdegradasi secara termal).

Berdasarkan Gambar 4.5. di bawah ini, seiring bertambahnya waktu persentase penyisihan fenol paling besar ditunjukkan pada konfigurasi kavitasi/sonikasi (K/S), karena proses kavitasi (hidrodinamik dan ultrasonik) memperbesar luas permukaan kontak dengan membentuk gelembung sehingga perpindahan massa ozon ke dalam larutan meningkat.

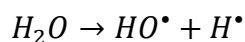


Gambar 4.5. Persentase Penyisihan Fenol Tanpa Proses Ozonasi

Persentase penyisihan terkecil ditunjukkan oleh konfigurasi sonikasi (S). Hal ini disebabkan karena adanya efek *degassing*. *Degassing* merupakan fenomena berkurangnya kandungan senyawa terlarut (dalam kasus ini adalah oksigen) pada proses kavitasi ultrasonik karena pecahnya gelembung. Dengan pecahnya gelembung, oksigen terlarut dapat lepas sehingga nilai penyisihan fenol menurun.

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 reaksi berikut: (N.H. Ince, 2000):



Konfigurasi kavitas/sonikasi memiliki penyisihan fenol yang paling besar daripada kavitas atau sonikasi saja, karena gabungan kavitas dan sonikasi akan meningkatkan kelarutan oksigen sehingga memperbanyak radikal OH akan tetapi menurunkan efek *degassing*. Sedangkan jika konfigurasi kavitas hanya menaikkan kelarutan oksigen dan konfigurasi sonikasi menaikkan kelarutan oksigen dan pembentukan OH tetapi menaikkan efek *degassing*.

4.2. Penetapan *Total Organic Carbon* (TOC)

Total Organic Carbon (TOC) merupakan tolak ukur tingkat keberhasilan proses oksidasi lanjut yang menunjukkan sisa konsentrasi karbon organik dari senyawa organik (pada kasus ini fenol) yang dioksidasi menjadi CO₂ dan H₂O.

Tabel 4.1. Hasil Analisis TOC

| Konfigurasi | t (menit) | TOC (mg/L) |
|-------------|--------------|---------------|
| O/ | 0 | 27 |
| | 60 | 25 |
| O/S | 0 | 24 |
| | 60 | 25 |
| O/K | 0 | 25 |
| | 60 | 26 |
| O/K/S | 0 | 28 |
| | 60 | 26 |

Tabel 4.1. di atas, menunjukkan hasil analisis TOC yang dilakukan pada penelitian ini. Dari tabel tersebut, secara umum perubahan nilai TOC cenderung tetap, dengan fluktuasi berkisar antara 1-2 mg/L. Rendahnya nilai tersebut

menunjukkan bahwa degradasi sempurna fenol menjadi CO_2 dan H_2O tidak tercapai. Fakta ini dapat dikaitkan dengan nilai persentase penyisihan fenol yang tidak mencapai 50% meskipun pada konfigurasi terbaiknya (O/K./S), yang artinya masih banyak fenol yang terdapat di dalam air limbah.

Dari pemaparan tersebut, dapat diperkirakan bahwa baik ozon maupun radikal hidroksil lebih cenderung bereaksi dengan senyawa fenol daripada mendegradasi produk intermedietnya menjadi CO_2 dan H_2O . Selain itu, karbon organik yang ada dapat terkonversi menjadi bentuk yang lebih stabil dan dapat diterima lingkungan daripada menjadi CO_2 (Ince, 2001).

Meskipun perubahan yang terjadi kecil, namun perubahan nilai TOC ini menunjukkan bahwa fenol mengalami dekomposisi karena adanya proses ozonasi dan kavitasi (hidrodinamika dan ultrasonik), sehingga pemecahan rantai siklik menjadi rantai alifatik lebih mudah jika dibandingkan konfigurasi lainnya. Pemecahan rantai siklik menjadi rantai alifatik merupakan kunci utama dari keberhasilan proses mineralisasi senyawa organik, karena rantai alifatik lebih mudah mengalami pemutusan atau pemecahan oleh adanya senyawa radikal atau kondisi ekstrem. Hal ini dapat dikonfirmasi dengan hasil analisis produk oksidasi fenol menggunakan GC-MS pada pembahasan berikutnya bahwa terdapat produk oksidasi berupa rantai alifatik yang lebih panjang sebagai produk oksidasinya. Selain itu, dari analisis GC-MS dapat diketahui bahwa tidak terjadi mineralisasi sempurna karena masih banyak senyawa organik yang terdapat di dalam larutan.

Pada penelitian ini, sampel dari masing-masing konfigurasi didestruksi terlebih dahulu oleh asam hingga pH mendekati 1 untuk memastikan semua fenol dan produk oksidasinya terdestruksi sempurna.

4.3. Produk Oksidasi Fenol

Fenol merupakan senyawa yang mudah larut dalam air dengan tekanan uap yang rendah (Chowdhury, 2009). 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.

Senyawa ozon memecah inti senyawa aromatik dan ikatan rangkap sehingga senyawa organik mudah di-biodegradasi oleh senyawa yang lebih polar sehingga terbentuk senyawa aldehid, senyawa keton, dan karbosiklik. Oleh karena fenol merupakan senyawa yang hidrofilik, degradasi yang lebih cenderung terjadi adalah degradasi akibat bereaksi dengan radikal hidroksil. Terjadinya degradasi fenol oleh radikal hidroksil dibuktikan dengan terbentuknya senyawa intermediet hidroksilat (hidrokuinon, katekol dan resorsinol) (Chowdhury, 2009). Artinya, degradasi fenol oleh radikal hidroksil merupakan salah satu jalur yang penting karena jumlah radikal hidroksil yang ada di dalam sistem berkaitan langsung dengan efisiensi degradasi.

Secara teoritis, dekomposisi fenol oleh radikal hidroksil pertama-tama menyerang gugus fungsi dari fenol (-OH) yang kemudian menghasilkan hidrokuinon. Reaksi radikal hidroksil lanjut menyebabkan terjadinya pembukaan cincin menghasilkan asam-asam karboksilat tak jenuh seperti asam mukonat, asam oksalat dan asam maleat. Senyawa-senyawa ini kemudian bereaksi dan menghasilkan asam oksalat yang akan bereaksi dengan radikal hidroksil membentuk CO₂ (mineralisasi sempurna) (Lesko, 2006). Namun dengan adanya kecenderungan molekul dengan gugus COO dan CHO bersifat dimer, terdapat kemungkinan senyawa-senyawa antara hasil degradasi saling bergabung membentuk senyawa baru dengan jumlah karbon lebih banyak, baik dalam bentuk rantai alifatik maupun rantai siklik atau terjadi pembukaan cincin aromatik menjadi rantai siklis sederhana yang lebih mudah terdekomposisi menjadi rantai alifatik sederhana yang kemudian saling bergabung membentuk rantai alifatik yang lebih panjang.

Oleh karena itu, dilakukan analisis GC-MS untuk mengetahui produk hasil dari dekomposisi fenol oleh ozon dan proses kavitasi. Hasil analisis GC-MS yang

dilakukan berupa kurva dengan puncak (*peak*) yang mewakili senyawa tertentu. Untuk interpretasi data, pertama-tama adalah membuka kurva spektra yang ditampilkan kemudian diurutkan puncak-puncak spektra berdasarkan data hasil pengukuran. Pada *file database*, dicocokkan nomor spektra hasil pengukuran dengan nama senyawaan yang terbaca. Nama senyawaan yang diambil adalah senyawaan yang memiliki tingkat kemurnian paling tinggi. Misalkan:

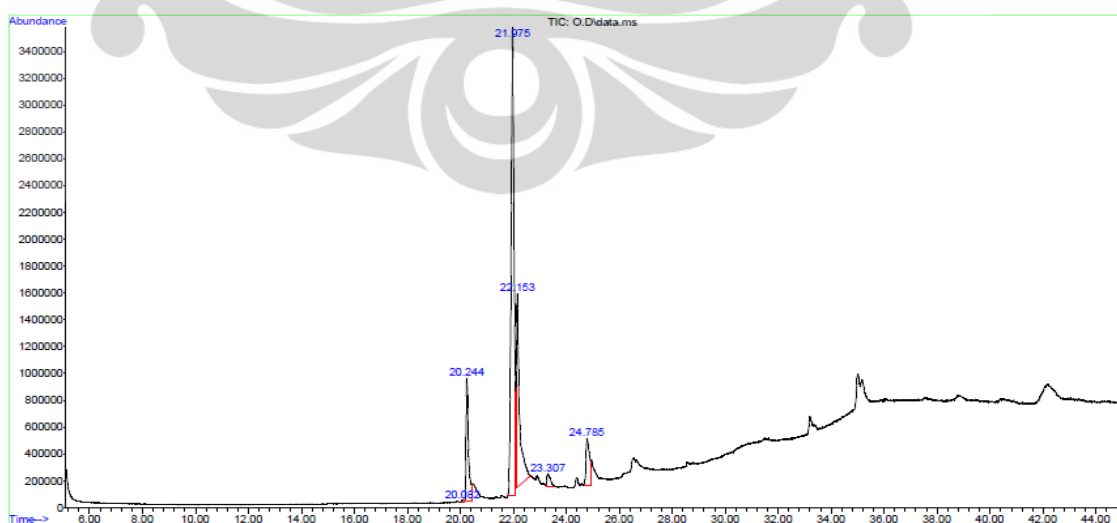
```
6 24.785 6.42 C:\Database\W8N08.L
2-Methyl-Z,Z-3,13-octadecadienol 59665 999059-66-7 95
9,12-Octadecadien-1-ol, (Z,Z)- $$ 13322 000506-43-4 93
(9Z,12Z)-9,12-Octadecadien-1-ol #
9,17-Octadecadienal, (Z)- $$ (9Z)- 92478 056554-35-9 92
9,17-Octadecadienal #
```



Senyawaan yang diambil adalah 2-metil-Z-Z-3, 13-oktadekadienol karena memiliki tingkat kemurnian yang paling tinggi (dua angka paling akhir menunjukkan kemurnian senyawa).

Pembahasan di bawah ini akan menjelaskan beberapa senyawa dominan yang ada di dalam produk oksidasi fenol yang dianalisis dengan GC-MS pada seluruh konfigurasi.


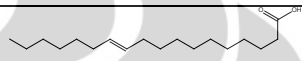
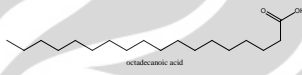
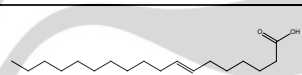
4.3.1. Ozonasi



Gambar 4.6. Spektra GC-MS Konfigurasi Ozonasi

Berdasarkan gambar di atas, diperoleh 5 buah *peak* yang spesifik untuk gugus senyawaan tertentu dengan senyawaan yang paling dominan adalah pada *peak* no.3 (dihitung dari kiri). Hasilnya ditabulasikan dalam Tabel 4.2. berikut:

Tabel 4.2. Hasil Analisis GC-MS Konfigurasi Ozonasi

| No <i>Peak</i> | Konsentrasi (v/v) | Nama Senyawa | Rumus Molekul | Kemurnian (%) |
|----------------|-------------------|---------------------------------|--|---------------|
| 2 | 12,198 % | Asam heksadekanoat |  | 99 |
| 3 | 56,152 % | Asam vacenic |  | 98 |
| 4 | 23,342 % | Asam oktadekanoat |  | 98 |
| 5 | 1,740 % | Asam 6-oktadekanoat |  | 80 |
| 6 | 6,423 % | 2-metil-Z-Z-3,13-oktadekadienol | | 95 |

Dari tabel di atas, senyawa yang paling dominan dalam hasil pengukuran untuk konfigurasi ozonasi adalah asam vasetat dengan konsentrasi 56,152 % (v/v) dan asam oktadekanoat dengan konsentrasi 23,343% (v/v). *Vaccenic acid* atau asam vasetat (nama IUPAC asam 11-oktadekanoat) memiliki rumus molekul $C_{18}H_{34}O_2$. Asam lemak ini dikenal pula dengan nama asam omega-7. Asam vasetat merupakan asam lemak-trans alami yang ditemukan dalam lemak ruminansia dan merupakan asam lemak dominan yang ada dalam lemak trans susu manusia.

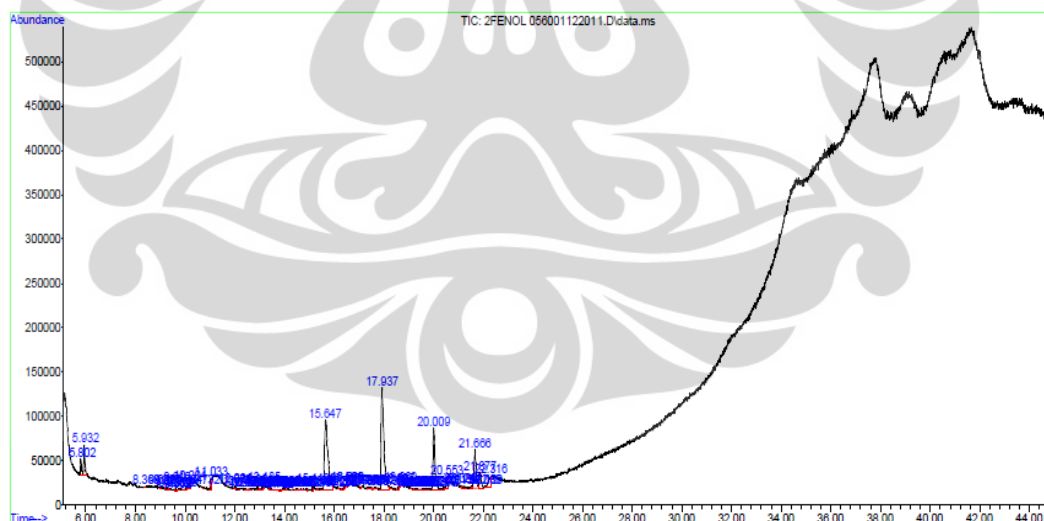
Produk oksidasi yang dominan pada urutan kedua adalah asam oktadekanoat. Asam oktadekanoat atau asam stearat merupakan asam lemak jenuh dengan 18 rantai karbon ($C_{18}H_{36}O_2$) dan memiliki nama komersil asam stearat. Asam stearat merupakan salah satu asam lemak jenuh yang paling umum ditemukan secara alamiah selain asam palmitat. Asam stearat umumnya ditemukan dalam bentuk padatan (*waxy solid*) dan berguna sebagai bahan baku

pembuatan lilin, palstik, sabun, pastel minyak dan ksometik. Aplikasi dari asam stearat biasanya memanfaatkan karakter bifungsionalnya, dengan gugus polar yang dapat terikat dengan kation logam dan rantai nonpolar yang dapat memberikan kelarutan dalam pelarut organik. Kombinasi ini memungkinkan penggunaan asam stearat sebagai surfaktan dan agen pelunak. Asam stearat mengalami reaksi yang khas dari asam karboksilat jenuh, terutama reduksi stearyl alkohol dan esterifikasi dengan berbagai alkohol.

Pada konfigurasi ini, produk oksidasi yang dominan terbentuk adalah produk dengan rantai karbon alifatik C_{18} . Berdasarkan penjelasan sebelumnya, pada saat pemecahan rantai siklis menjadi rantai alifatik terjadi penggabungan antara dua molekul rantai siklis yang terbuka (C_6) menjadi rantai alifatik C_{12} . Selanjutnya, rantai alifatik C_{12} bergabung kembali dengan C_6 membentuk C_{18} .

4.3.2. Ozonasi/Sonikasi

Spektra hasil pengukurannya adalah sebagai berikut:

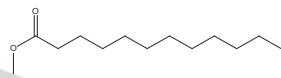
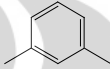
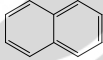
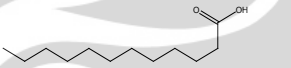

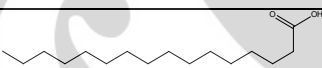
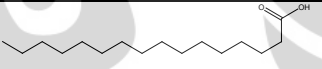
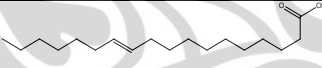
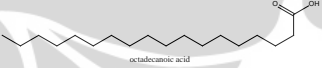
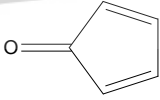


Gambar 4.7. Spektra GC-MS Konfigurasi Ozonasi/Sonikasi

Pada variasi ozonasi/sonikasi, hasil pengukuran memberikan data sebanyak 100 jenis senyawaan yang rata-rata konsentrasinya sangat rendah (di

bawah 1%). Puncak-puncak spektra yang memiliki kemurnian di atas 70 % beserta nama senyawanya ditabulasikan seperti Tabel 4.3. berikut ini:

Tabel 4.3. Hasil Analisis GC-MS Konfigurasi Ozonasi/Sonikasi

| No <i>Peak</i> | Konsentrasi (% v/v) | Nama Senyawa | Rumus Molekul | Kemurnian (%) |
|-------------------|------------------------|------------------------------------|--|------------------|
| 1 | 1,759 | Metil laurat |  | 74 |
| 2 | 4,54 % | m-xylene |  | 93 |
| 16 | 1,818 % | Naftalen |  | 87 |
| 55 | 24,947 % | Asam Dodekanoat |  | 98 |
| 71 | 27,686 % | Asam tetradekanoat |  | 98 |
| 87 | 12,353 % | Asam Heksadekanoat |  | 99 |
| 91 | 2,093 % | Asam Heksadekanoat |  | 62 |
| 96 | 7,394 % | Asam 11- oktadekanoat |  | 99 |
| 97 | 2,953 % | Asam Oktadekanoat |  | 96 |
| 100 | 3,283 | Iron, Trikarbonil (2,3,4,5-ETA) |  | 83 |

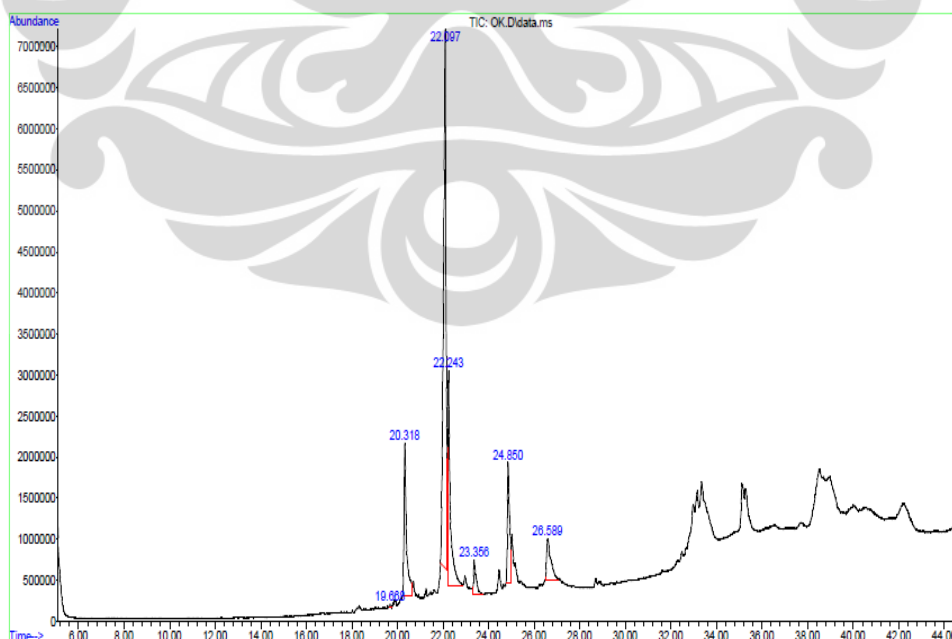
Dari tabel di atas, senyawa yang paling dominan dalam hasil pengukuran untuk variasi ozonasi adalah asam tetradekanoat dengan konsentrasi 27,686 % (v/v). Asam tetradekanoat disebut juga asam miristat, merupakan asam lemak jenuh umum dengan rumus molekul $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$. Asam miristat ditemukan dalam minyak kelapa sawit, minyak kelapa dan lemak mentega dan merupakan

komponen minor dalam kebanyakan lemak hewani. Ester dari isopropil miristat digunakan dalam kosmetik dan persiapan pengobatan topikal yang membutuhkan penyerapan yang baik melalui kulit.s

Asam dodekanoat atau dikenal juga dengan asam laurat, merupakan asam lemak jenuh dengan 12 rantai karbon, sehingga menempatkan asam lemak ini dalam golongan asam lemak berantai medium dengan wujud padatan halus dengan bau mirip sabun. Asam laurat merupakan komponen utama pembentuk trigliserida dan hampir separuh dari kandungan asam lemak dalam minyak kelapa. Asam lemak ini juga ditemukan dalam susu manusia, susu sapi dan susu kambing. Asam laurat biasa digunakan dalam sabun dan sampo, karena dapat berinteraksi dengan pelarut polar sehingga memungkinkan untuk melarutkan lemak.

Pada konfigurasi ini, produk oksidasi yang dominan terbentuk adalah produk dengan rantai karbon alifatik C_{12} . Berdasarkan penjelasan sebelumnya, pada saat pemecahan rantai siklis menjadi rantai alifatik terjadi penggabungan antara dua molekul rantai siklis yang terbuka (C_6) menjadi rantai alifatik C_{12} .

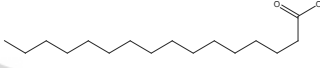
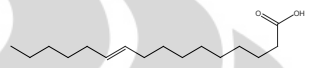
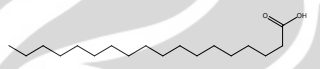

4.3.3. Ozonasi/Kavitasi



Gambar 4.8. Spektra GC-MS Konfigurasi Ozonasi/Kavitasi

Pada variasi ini, diperoleh 5 puncak spektra yang konsentrasi dan nama senyawanya ditabulasikan sebagai berikut:

Tabel 4.4. Hasil Analisis GC-MS Konfigurasi Ozonasi/Kavitasi

| No <i>Peak</i> | Konsentrasi (v/v) | Nama Senyawa | Rumus Molekul | Kemurnian (%) |
|-------------------|----------------------|--|--|------------------|
| 2 | 13,38 % | Asam Heksadekanoat |  | 99 |
| 3 | 49,94 % | Asam 9- Oktadekanoat |  | 98 |
| 4 | 16,94 % | Asam Oktadekanoat |  | 97 |
| 6 | 10,09 % | Lynoleyl alcohol |  | 95 |
| 7 | 6,40 % | Asam 9- oktadekanoat (Z)-, 2,3- dihidroksipropil ester | | 90 |

Dari tabel di atas, senyawa yang paling dominan dalam hasil pengukuran untuk variasi ozonasi adalah asam 9-oktadekanoat dengan konsentrasi 49,937 % (v/v). Asam 9-oktadekanoat dikenal juga dengan nama asam oleat dengan rumus molekul $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$. Dalam istilah kimia, asam oleat digolongkan sebagai asam lemak omega-9 tak jenuh tunggal. Penggunaan dominan asam oleat adalah dalam bentuk garam natriumnya, yang merupakan komponen utama dari berbagai jenis sabun.

(<http://www.chemicaland21.com/industrialchem/organic/OLEIC%20ACID.htm>)

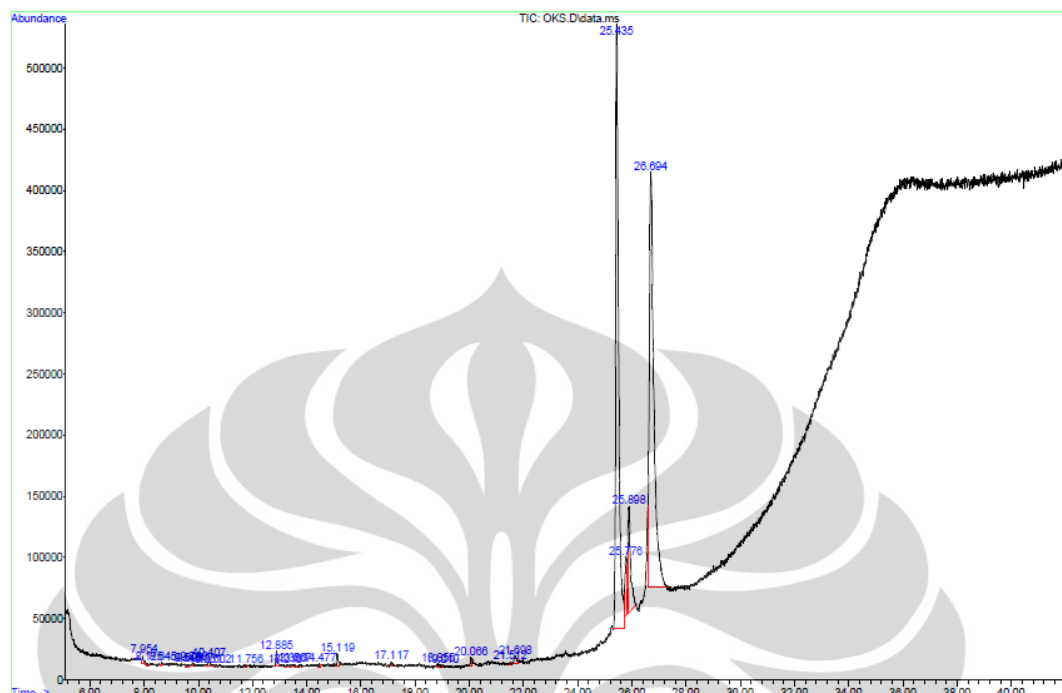
Asam oktadekanoat atau asam stearat merupakan asam lemak jenuh dengan 18 rantai karbon ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$) dan memiliki nama komersil asam stearat.

Asam stearat merupakan salah satu asam lemak jenuh yang paling umum ditemukan secara alamiah selain asam palmitat. Asam stearat umumnya ditemukan dalam bentuk padatan (*waxy solid*) dan berguna sebagai bahan baku pembuatan lilin, palstik, sabun, pastel minyak dan ksometik. Aplikasi dari asam stearat biasanya memanfaatkan karakter bifungsionalnya, dengan gugus polar yang dapat terikat dengan kation logam dan rantai nonpolar yang dapat memberikan kelarutan dalam pelarut organik. Kombinasi ini memungkinkan penggunaan asam stearat sebagai surfaktan dan agen pelunak. Asam stearat mengalami reaksi yang khas dari asam karboksilat jenuh, terutama reduksi stearyl alkohol dan esterifikasi dengan berbagai alkohol.

(<http://chemicaland21.com/industrialchem/organic/stearic%20acid.htm>)

Pada konfigurasi ini, produk oksidasi yang dominan terbentuk adalah produk dengan rantai karbon alifatik C_{16} dan C_{18} . Berdasarkan penjelasan sebelumnya, pada saat pemecahan rantai siklis menjadi rantai alifatik terjadi penggabungan antara dua molekul rantai siklis yang terbuka (C_6) menjadi rantai alifatik C_{12} . Selanjutnya, rantai alifatik C_{12} bergabung kembali dengan C_6 membentuk C_{18} . Sedangkan pada rantai karbon alifatik C_{16} , setelah dua molekul C_6 bergabung menjadi C_{12} , satu molekul C_6 mengalami pemutusan rantai karbon menjadi C_4 yang selanjutnya bereaksi dengan C_{12} membenuk C_{16} .

4.3.4. Ozonasi/Kavitasi/Sonikasi



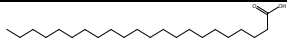
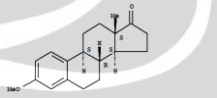
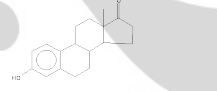
Gambar 4.9. Spektra GC-MS Konfigurasi Ozonasi/Kavitasi/Sonikasi

Sama halnya seperti variasi ozonasi/sonikasi, pada variasi ozonasi/sonikasi/kavitasi diperoleh 26 puncak spektra dengan mayoritas konsentrasinya dibawah 1%. Berikut tabulasi puncak spektra yang memiliki kemurnian di atas 70% beserta nama senyawanya:

Tabel 4.5. Hasil Analisis GC-MS Konfigurasi Ozonasi/Kavitasi/Sonikasi

| No <i>Peak</i> | Konsentrasi (v/v) | Nama Senyawa | Rumus Molekul | Kemurnian (%) |
|-------------------|----------------------|--|---------------|------------------|
| 1 | 0,20 % | N-(4,4-diduterio-4-fenil-butyl)ftalamida | | 91 |
| 3 | 0,06 % | Benzaldehid, 2-nitro-, diaminomethyliden-hydrazone | | 50 |

Tabel 4.5. Hasil Analisis GC-MS Konfigurasi Ozonasi/Kavitasi/Sonikasi (lanjutan)

| No <i>Peak</i> | Konsentrasi (v/v) | Nama Senyawa | Rumus Molekul | Kemurnian (%) |
|-------------------|----------------------|--|--|------------------|
| 8 | 0,38 % | Cyclopentasiloxane decamethyl | | 53 |
| 20 | 0,32 % | Docosanoic acid |  | 72 |
| 23 | 42,77 % | 3-(4-metoksibenzil)- 1H-pirazolon(3,4- d)pirimidone-4,6- diamin | | 55 |
| 24 | 2,58 % | Estrone metil ester |  | 91 |
| 25 | 7,11 % | 3-metoksiestra-1,3,5 (10),15-tetra-17-On3 | | 93 |
| 26 | 46,58 % | Crinovaryl |  | 51 |

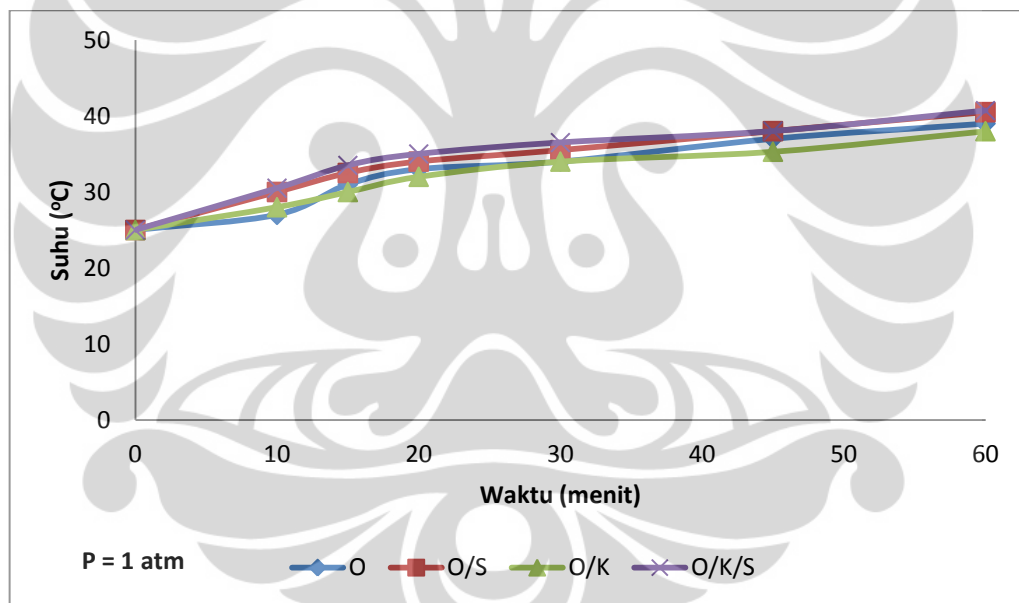
Dari tabel di atas, senyawa yang paling dominan dalam hasil pengukuran untuk variasi ozonasi adalah crinovaryl dengan konsentrasi 46,58 % (v/v). Pada konfigurasi ini, produk yang dominan terbentuk berupa rantai siklis yang cukup kompleks meskipun dengan kemurnian yang rendah. Produk ini dapat dihasilkan dari reaksi antara produk-produk intermediet, terutama yang masih berbentuk siklis.

Secara umum, hasil analisis GC-MS menunjukkan hasil produk oksidasi fenol yang terbentuk berupa rantai alifatik yang cukup panjang ($> C_{12}$), dan tidak ada rantai alifatik yang pendek atau rantai siklis sederhana (benzena, fenol). Panjangnya rantai karbon pada produk hasil oksidasi dapat disebabkan karena adanya kecenderungan membentuk dimer. Molekul yang mengandung gugus fungsi COO dan CHO hadir sebagai dimer di dalam larutan karena adanya pembentukan ikatan hidrogen antara dua molekul yang berdekatan. Adanya dimer

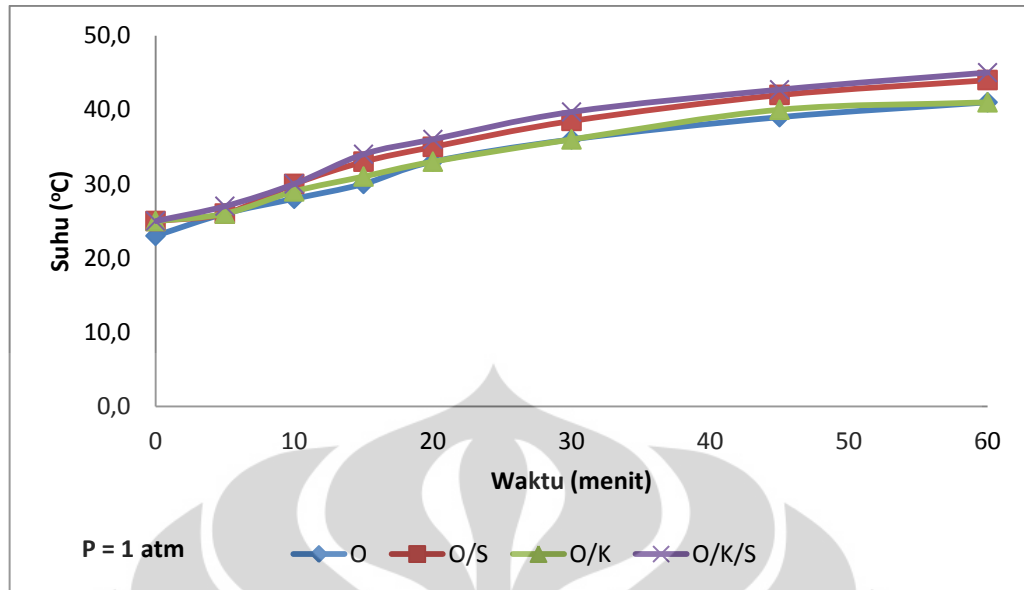
ini menyebabkan terbentuknya konfigurasi yang lebih kuat dan stabil, sehingga degradasi akan berkurang karena menghambat difusi pada interfasa gelembung (Vassilakis et.al., 2004). Dengan terbentuknya produk antara berantai panjang, maka proses degradasi menjadi lebih sulit karena banyaknya ikatan karbon yang harus diputus. Oleh karena itu, reaksi yang akan cenderung terjadi adalah degradasi fenol menjadi produk antaranya, bukan degradasi produk antara yang sudah terbentuk.

4.4. Pengaruh Waktu Terhadap Suhu

Suhu sangat berpengaruh pada dekomposisi ozon. Peningkatan suhu akan mempercepat dekomposisi ozon karena stabilitas ozon dalam larutan dipengaruhi oleh suhu.

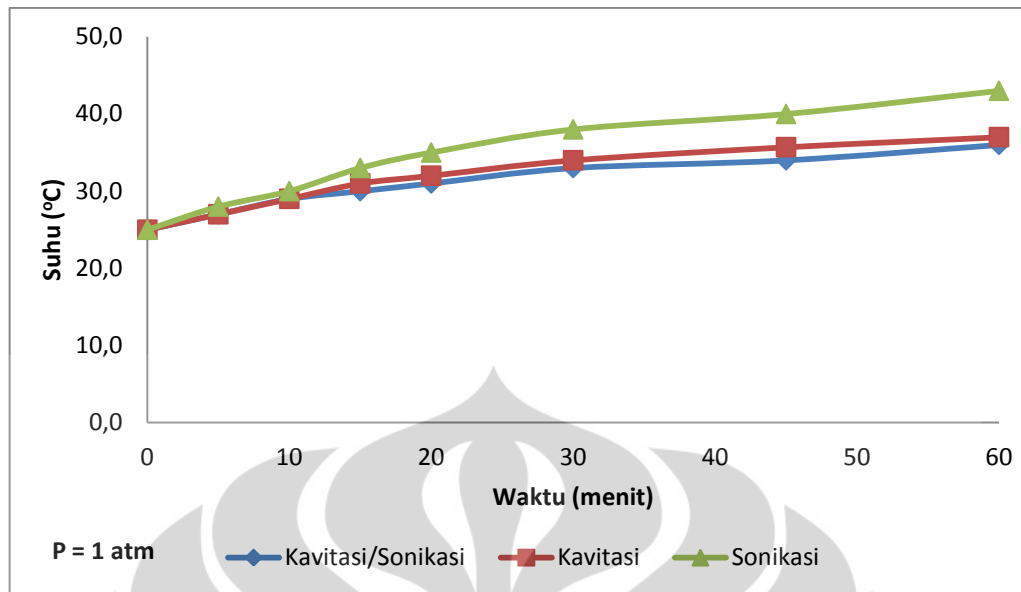


Gambar 4.10. Peningkatan Suhu Pada Penyisihan Fenol Tanpa *Radical Scavenger*



Gambar 4.11. Peningkatan Suhu Pada Penyisihan Fenol Dengan *Radical Scavenger*

Berdasarkan Gambar 4.10 – 4.11 yang ditunjukkan di atas, nilai suhu akan meningkat seiring bertambahnya waktu dengan nilai peningkatan terbesar pada konfigurasi O/S pada proses penyisihan tanpa radical scavenger dan konfigurasi O/K/S pada penyisihan fenol dengan radical scavenger dengan nilai peningkatan masing-masing 19 °C dan 20 °C . Hal ini disebabkan adanya gaya mekanik dari pompa dan gesekan dari injektor yang berubah menjadi energi panas (untuk tiap konfigurasi), dan juga suhu keluaran ozon dari plasma yang akan masuk ke dalam sistem menyebabkan peningkatan suhu bertambah.



Gambar 4.12. Peningkatan Suhu Pada Penyisihan Fenol Tanpa Proses Ozonasi

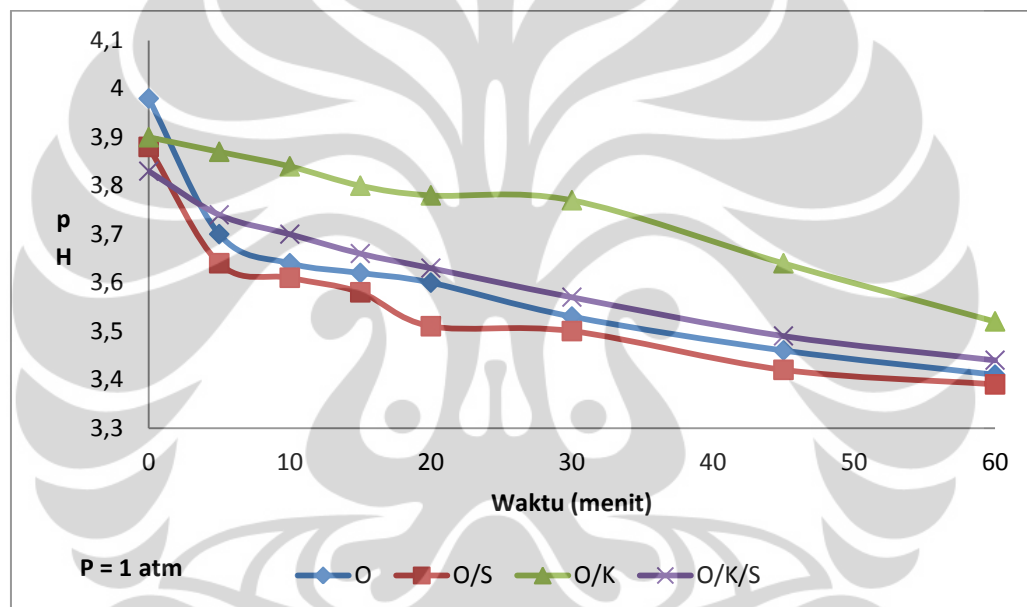
Pada penyisihan fenol tanpa proses ozonasi, peningkatan suhu paling tinggi ditunjukkan pada konfigurasi sonikasi saja dengan nilai 18 °C. Faktor utama penyebab peningkatan suhu pada kasus ini adalah adanya proses sonikasi yang menimbulkan fenomena hot-spot karena pecahnya gelembung kavitasi yang terbentuk. Secara teori, fenomena *hot-spot* hanya akan menaikkan suhu lokal saja, namun ternyata efek *hot-spot* ini juga ikut menaikkan suhu fasa ruah. Fenomena hot spot terjadi karena semakin banyak gelembung yang pecah sehingga meningkatkan laju pemanasan.

Penggunaan kavitasi ultrasonik akan mengakibatkan terjadinya *transient cavitation*. *Transient cavitation* terjadi akibat 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.

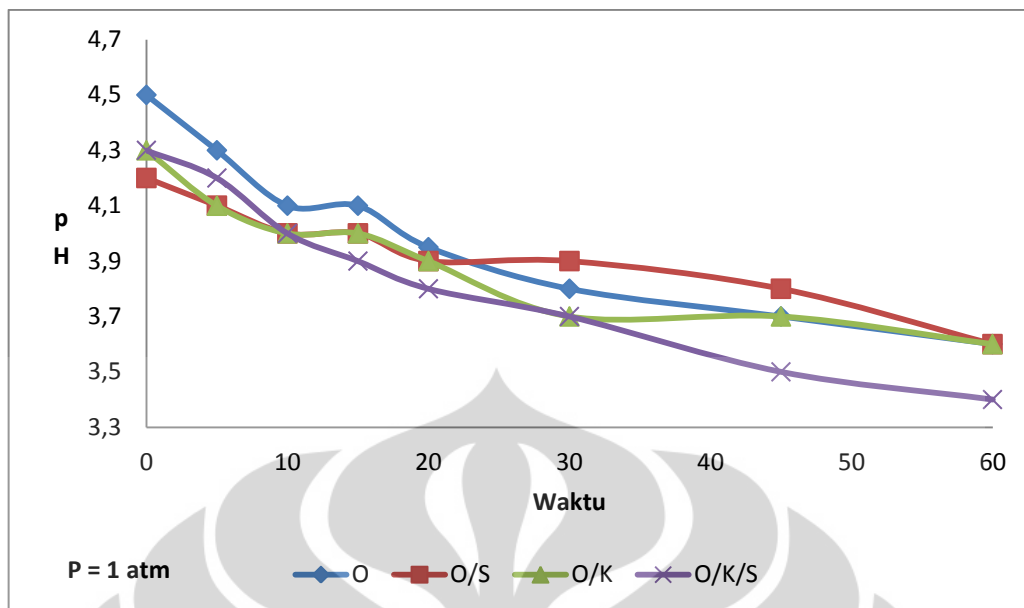
4.5. Pengaruh Waktu terhadap pH

Degradasi fenol berlangsung baik dalam kondisi pH asam. Pada pH basa, fenol akan berubah menjadi ion fenoksida yang lebih hidrofilik secara alamiah dan hanya akan mengalami reaksi tidak langsung dengan radikal hidroksil sedangkan molekul fenol akan terdegradasi melalui reaksi dengan radikal bebas maupun jalur reaksi pirolisis (Chowdury, 2009).

Pada penelitian ini pH awal larutan diatur dengan menambahkan larutan H_2SO_4 6 M sehingga diperoleh kondisi asam pada sistem (pH berkisar 4).



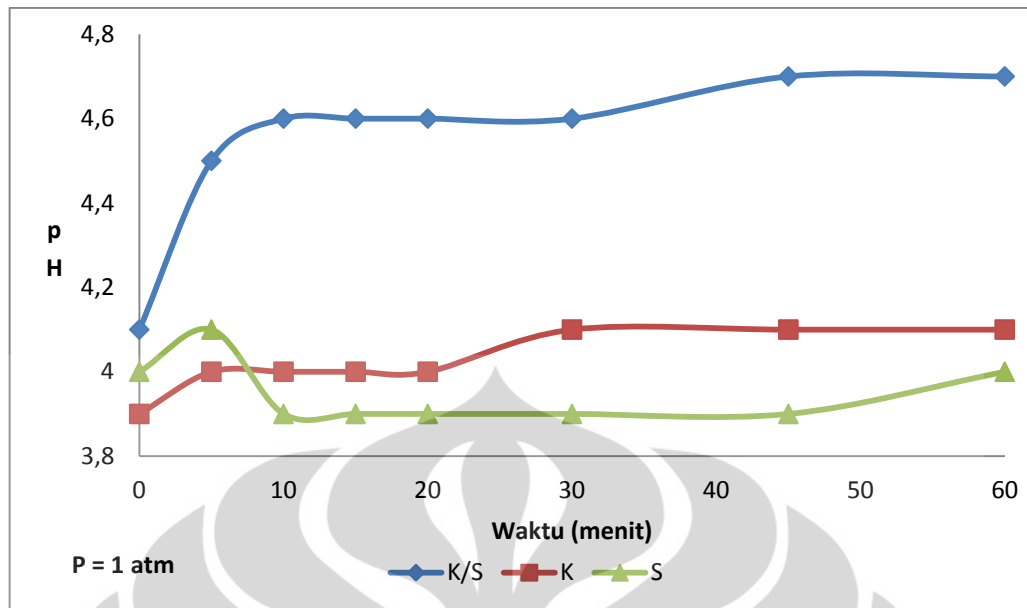
Gambar 4.13. Pengaruh Waktu Terhadap pH pada Penyisihan Fenol Tanpa *Radical Scavenger*



Gambar 4.14. Pengaruh Waktu Terhadap pH pada Penyisihan Fenol dengan *Radical Scavenger*

Berdasarkan Gambar 4.13.- 4.14. di atas terlihat bahwa untuk masing-masing variasi proses kecenderungan yang sama untuk pH, yaitu pH akan terus mengalami penurunan dengan nilai penurunan terbesar ditunjukkan oleh konfigurasi ozonasi (O) pada penyisihan fenol tanpa *radical scavenger* sebesar 0,57; sedangkan pada penyisihan fenol dengan *radical scavenger* penurunan pH paling besar ditunjukkan oleh konfigurasi O dan O/K/S sebesar 0,9.

Penyisihan fenol dengan proses ozonasi maupun gabungan antara ozonasi dengan 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. Pada menit-menit akhir penurunan pH tidak terlalu signifikan bahkan cenderung stabil. Hal ini menunjukkan bahwa produk antara pada proses penyisihan fenol tersebut semakin menurun seiring dengan lamanya proses karena teroksidasi oleh radikal hidroksil. Penurunan nilai pH juga diakibatkan oleh konsentrasi DO_3 di dalam larutan yang semakin banyak, karena sifat ozon yang asam.

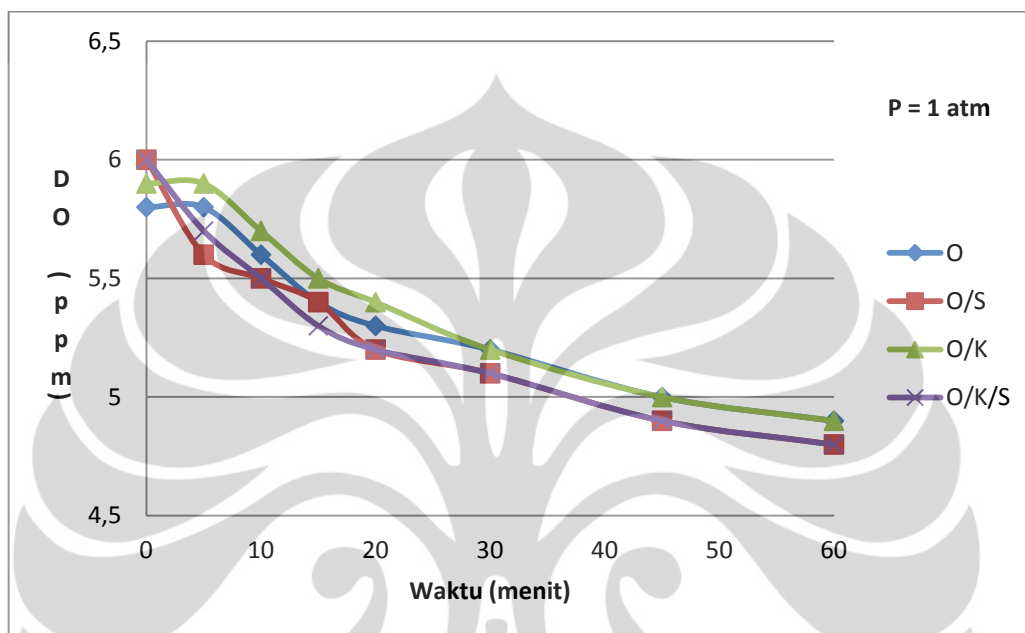


Gambar 4.15. Pengaruh Waktu Terhadap pH pada Penyisihan Fenol Tanpa Proses Ozonasi

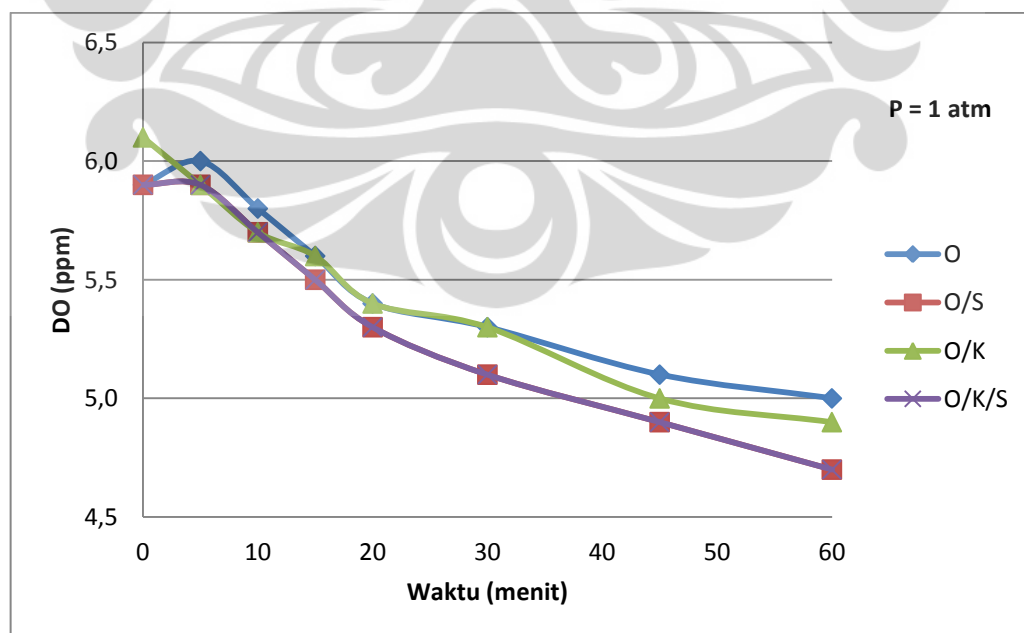
Pada proses penyisihan fenol tanpa adanya ozonasi seperti yang ditunjukkan Gambar 4.15. di atas, perubahan pH yang terjadi bukan berupa penurunan melainkan kenaikan. Kecenderungan yang berbeda ini disebabkan oleh ketidakhadiran ozon di dalam sistem, sedangkan ozon sendiri memiliki sifat asam. Dengan tidak adanya ozon di dalam sistem, dekomposisi yang terjadi hanya berasal dari reaksi tidak langsung radikal hidroksil yang dihasilkan dari proses kavitasi (hidrodinamik dan ultrasonik) dengan fenol dalam bentuk ion fenoksi.

4.6. Pengaruh Waktu terhadap DO (*Dissolved Oxygen*)

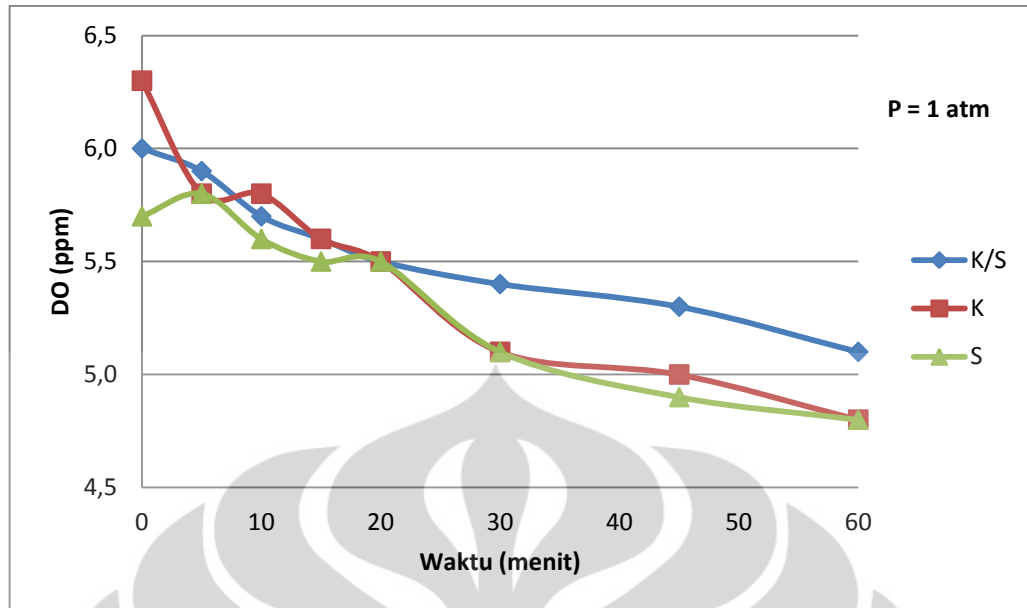
Dissolved Oxygen menyatakan jumlah oksigen yang terlarut di dalam sistem. Dari Gambar 4.16 – 4.18 di bawah ini dapat dilihat bahwa seiring bertambahnya waktu, nilai DO semakin menurun.



Gambar 4.16. Pengaruh Waktu Terhadap DO pada Penyisihan Fenol Tanpa *Radical Scavenger*



Gambar 4.17. Pengaruh Waktu Terhadap DO pada Penyisihan Fenol Dengan *Radical Scavenger*



Gambar 4.18. Pengaruh Waktu Terhadap DO pada Penyisihan Fenol Tanpa Proses Ozonasi

Ada beberapa analisis yang menjelaskan penurunan konsentrasi oksigen terlarut yaitu:

- Terjadi dekomposisi termal oksigen

Adanya proses kavitasi menyebabkan kenaikan temperatur dalam sistem, sehingga reaksi dekomposisi termal oksigen sebagai berikut (Adewuyi, 2001):

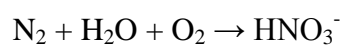


Berdasarkan reaksi di atas, dekomposisi termal ternyata akan menghasilkan radikal hidroksil yang membuat proses ozonasi/kavitasi (hidrodinamik dan ultrasonik) menjadi semakin efektif.

- Bereaksi dengan N_2 bebas pada udara

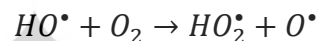
Reservoir yang digunakan pada sistem adalah reservoir terbuka, sehingga memungkinkan terjadinya kontak cairan dengan udara (Lesko, 2004).

Reaksi antara oksigen dengan N_2 bebas adalah sebagai berikut:



- 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).



- 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, yang pada kasus ini mungkin saja inti gelembung berasal dari oksigen.

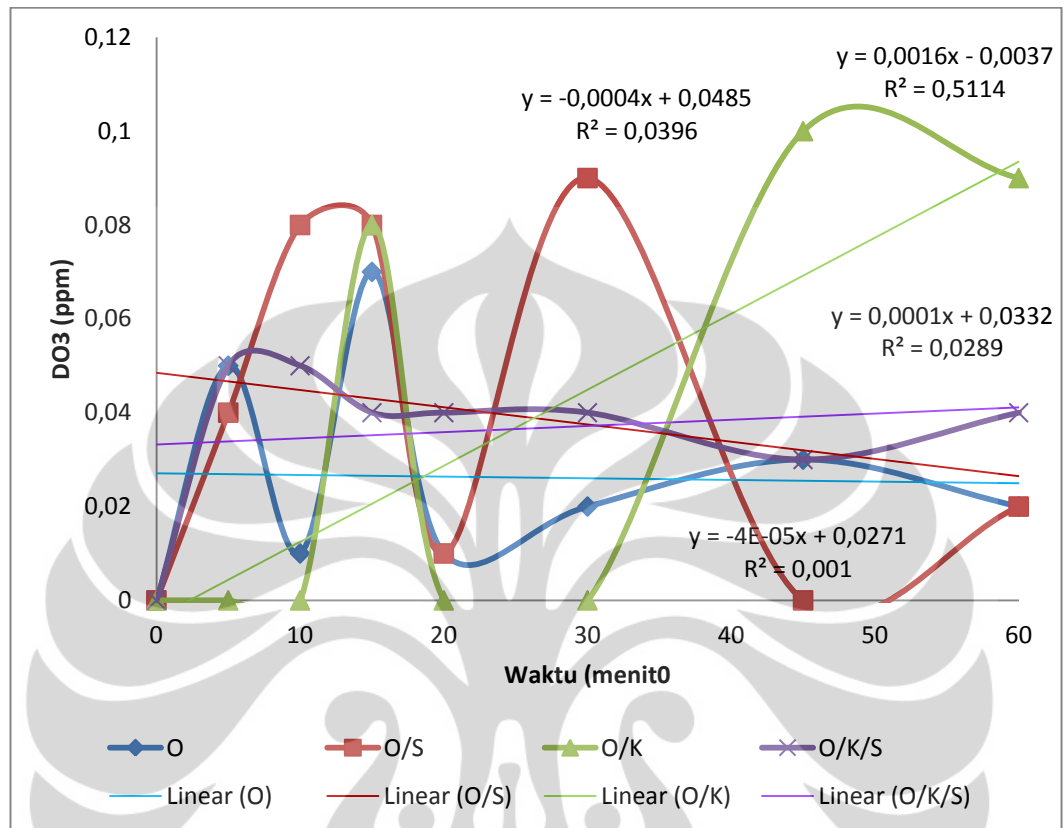
4.7. Konsentrasi Ozon Terlarut (DO₃)

Dissolved ozone menyatakan jumlah ozon yang berada di dalam larutan. Secara teori, jumlah DO₃ sebelum bereaksi dengan polutan di dalam air limbah akan lebih besar daripada sesudah bereaksi.

Konsentrasi ozon terlarut pada penelitian ini memiliki korelasi dengan penyisihan fenol. Pada dasarnya, proses berbasis ozonasi yang dilakukan pada pH rendah akan mengakibatkan ozon sulit terdekomposisi menjadi radikal OH (sehingga penyisihan fenol kurang efektif). Seperti yang telah dijelaskan sebelumnya, hal ini disebabkan karena ketidakhadiran ion OH⁻. Namun, dengan adanya penambahan kavitasi maka dekomposisi ozon di dalam air akan meningkat.

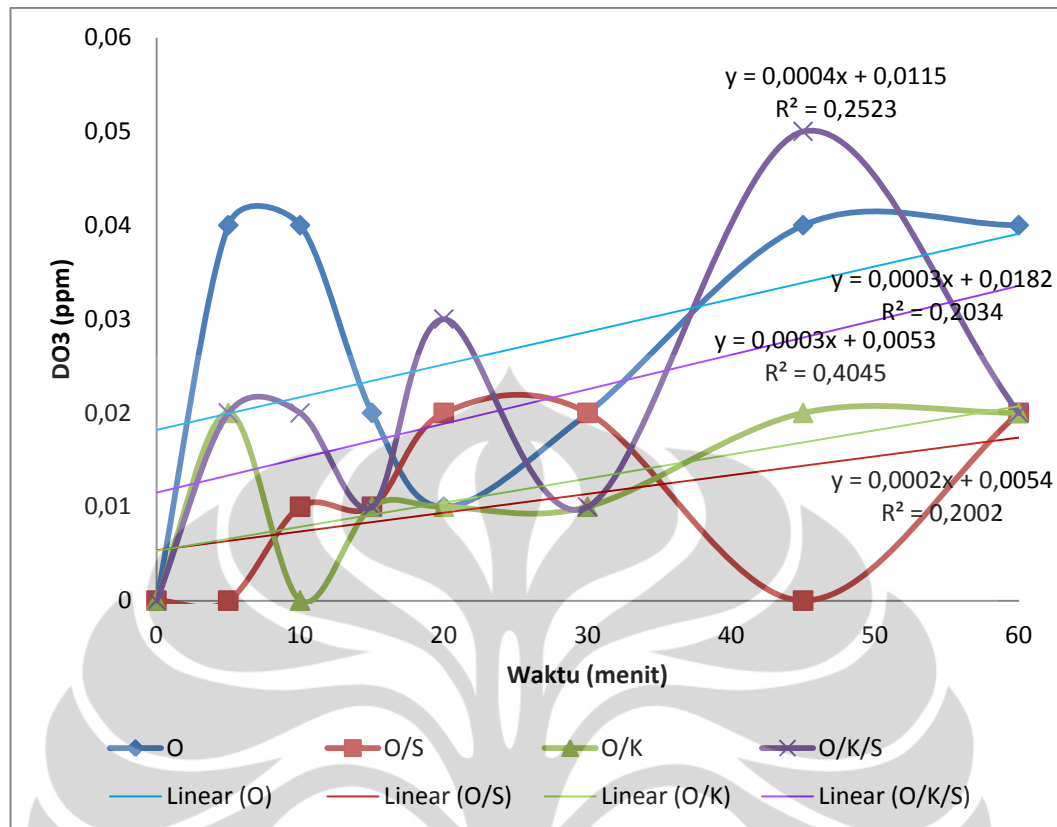
Berdasarkan Gambar 4.19 dan 4.20, nilai DO₃ untuk semua proses menunjukkan hasil yang tidak stabil. Hal tersebut terjadi karena reaksi yang terjadi pada penyisihan fenol ini melibatkan komponen-komponen yang dapat terdegradasi menjadi radikal hidroksil (O₃, O₂, H₂O). Seperti yang dijelaskan

sebelumnya, radikal hidroksil merupakan senyawa yang memiliki sifat tidak stabil, berumur pendek dan sulit diukur.



Gambar 4.19. Pengaruh Waktu Terhadap DO₃ Pada Proses Penyisihan Fenol Tanpa Radical Scavenger.

Pada penyisihan fenol tanpa menggunakan *radical scavenger*, kecenderungan data hasil penelitian untuk linear yang paling tinggi ditunjukkan oleh konfigurasi O/K dengan nilai $R^2 = 0,5114$; sedangkan yang terendah adalah konfigurasi O/ dengan nilai $R^2 = 0,001$. Pada penyisihan fenol dengan menggunakan *radical scavenger*, kecenderungan linear paling tinggi ditunjukkan oleh data konfigurasi O/K dengan nilai $R^2 = 0,4045$ dan yang terendah ditunjukkan oleh data konfigurasi O/S dengan nilai $R^2 = 0,2002$.



Gambar 4.20. Pengaruh Waktu Terhadap DO₃ Pada Proses Penyisihan Fenol Dengan *Radical Scavenger*.

Untuk mengevaluasi efektivitas proses penyisihan fenol, dilakukan perhitungan neraca massa untuk mengetahui seberapa banyak O₃ yang bereaksi dengan fenol. Pada proses penyisihan fenol tanpa radical scavenger, jumlah O₃ yang bereaksi adalah:

$$O_{3(\text{gas}) \text{ in}} + DO_{3(\text{gas}) \text{ in}} - O_{3 \text{ off-gas}} - DO_{3 \text{ out}} = O_{3 \text{ reaksi}}$$

Sedangkan untuk penyisihan fenol dengan radical scavenger, jumlah O₃ yang bereaksi adalah:

$$O_{3(\text{gas in})} - O_{3 \text{ off-gas}} - DO_{3(\text{gas}) \text{ out}} = O_{3 \text{ reaksi}}$$

Perhitungan lengkap mengenai neraca massa dapat dilihat pada lampiran.

Berdasarkan perhitungan neraca massa, pada proses penyisihan fenol tanpa menggunakan radical scavenger jumlah O₃ yang bereaksi lebih besar

dibandingkan dengan jumlah O_3 yang bereaksi pada proses penyisihan fenol dengan menggunakan *radical scavenger*. Hal ini disebabkan pada penyisihan fenol tanpa *radical scavenger* ozon yang terlibat dalam reaksi degradasi terbagi menjadi dua, yaitu yang bereaksi langsung dengan fenol dan yang terdekomposisi menjadi radikal hidroksil baru kemudian mendekomposisi fenol. Sedangkan pada penyisihan fenol dengan menggunakan *radical scavenger*, ozon yang bereaksi merupakan jumlah ozon yang bereaksi langsung dengan fenol karena adanya *radical scavenger* yang akan bereaksi dengan radikal OH yang terbentuk namun tidak reaktif terhadap ozon.

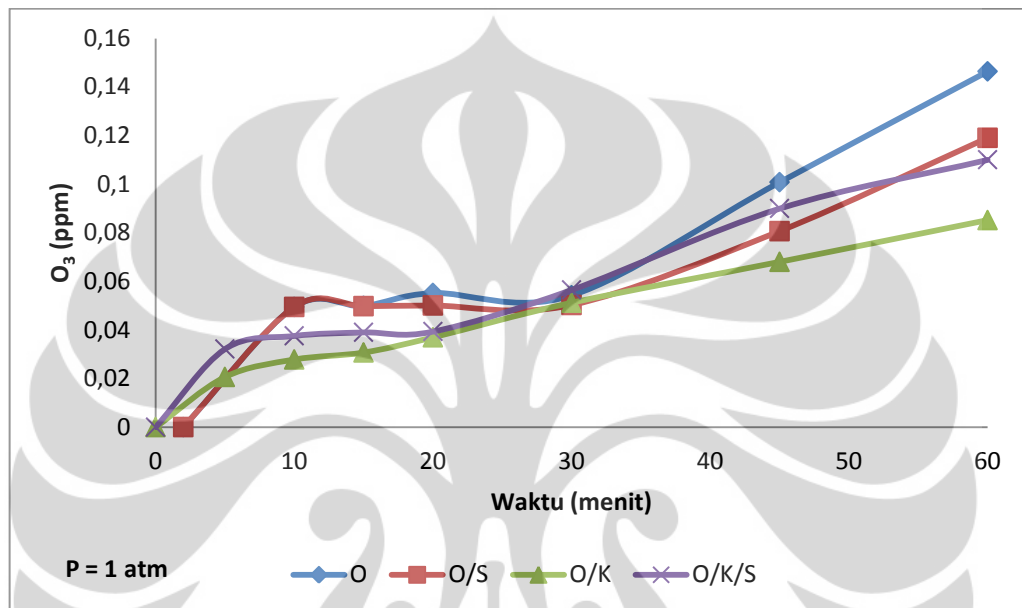
Perpindahan ozon di dalam larutan berkaitan langsung dengan area *interface* antara gas dan liquid. Area tersebut sangat dipengaruhi oleh adanya turbulensi larutan akibat gelombang ultrasonik, sehingga akan meningkatkan konsentrasi ozon terlarut meskipun juga akan terbentuk dalam fasa gas walau dalam konsentrasi yang sangat kecil.

Dengan adanya kavitasi, sebagian dari ozon yang terlarut dalam sistem akan terdekomposisi menjadi radikal OH. Penggabungan proses kavitasi hidrodinamika dan ultrasonik pada proses berbasis ozonasi akan memiliki efek kavitasi yang lebih besar dibandingkan dengan ozonasi dengan ultrasonik atau ozonasi dengan kavitasi. Karena penambahan kavitasi selain memberi efek kimia (memperbanyak dekomposisi ozon menjadi radikal OH) juga memberi efek fisika (memperbesar laju perpindahan massa gas-cair) pada proses berbasis ozon.

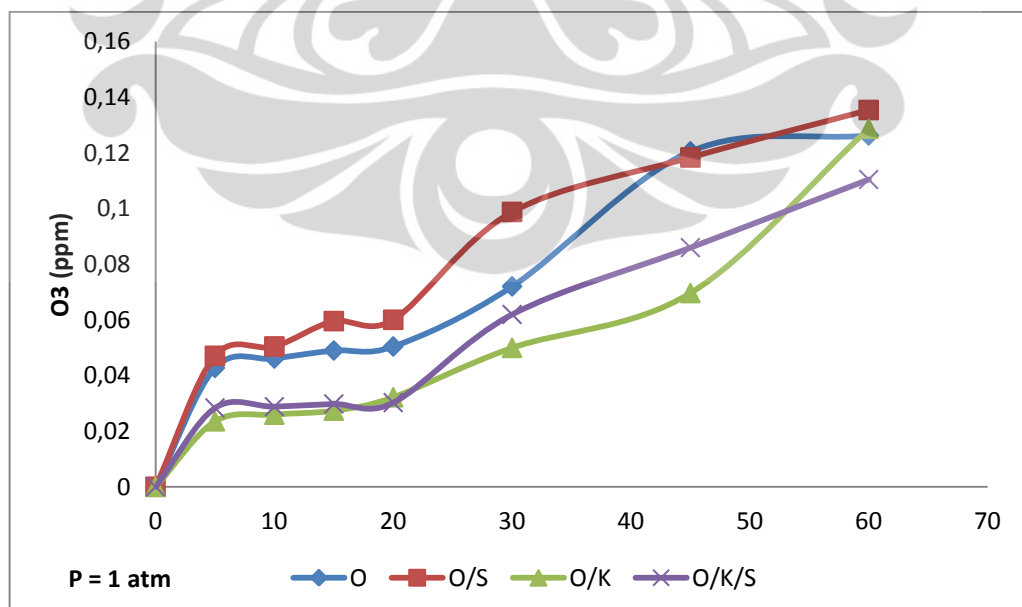
Penggunaan kavitasi ultrasonik akan mengakibatkan terbentuknya gelembung yang tidak seragam karena proses ekspansi dan kompresi gelembung terjadi lebih ekstrim karena amplitudo dari kavitasi ultrasonik cukup tinggi. Efek dari fenomena ini adalah peningkatan suhu yang menyebabkan meningkatnya dekomposisi 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.

4.8. Konsentrasi O₃ Off-gas

Konsentrasi O₃ pada keluaran gas (*off-gas*) menyatakan jumlah ozon yang tidak bereaksi dengan polutan atau tidak terabsorpsi ke dalam larutan sehingga ikut terbawa aliran menuju keluaran dalam fasa gas. Grafik di bawah ini menunjukkan konsentrasi O₃ *off-gas* pada penyisihan fenol.



Gambar 4.21. Konsentrasi O₃ Off-Gas Pada Penyisihan Fenol Tanpa *Radical Scavenger*



Gambar 4.22. Konsentrasi O₃ Off-Gas Pada Penyisihan Fenol dengan *Radical Scavenger*

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. Jadi, semakin rendah konsentrasi *off-gas* maka proses penyisihan yang dilakukan semakin efisien.

Berdasarkan Gambar 4.21 dan 4.22., pada menit-menit awal (5 – 20 menit) peningkatan konsentrasi *off-gas* tidak terlalu besar. Hal itu disebabkan masih banyak ozon yang bereaksi dengan fenol atau yang pecah menjadi radikal hidroksil. Namun, pada menit-menit selanjutnya ditunjukkan peningkatan yang cukup berarti. Fakta tersebut disebabkan waktu pengambilan yang lebih lama (10 dan 15 menit) jika dibandingkan pengambilan sampel sebelumnya (tiap 5 menit). Semakin lama waktu injeksi ozon maka jumlah ozon semakin besar, padahal pada menit-menit akhir jumlah fenol yang ada dalam air limbah sudah berkurang sehingga larutan jenuh oleh ozon.

Pada proses penyisihan fenol tanpa *radical scavenger*, nilai konsentrasi *off-gas* paling besar ditunjukkan oleh konfigurasi ozonasi (O). Tingginya *off-gas* pada proses ozonasi karena jumlah ozon yang masuk ke dalam sistem berlebih dari kebutuhan ozon untuk mendekomposisi fenol. Indikatornya adalah warna larutan O₃ *trap* (KI 2%) yang berwarna pekat dan bau khas ozon yang tercium lebih tajam jika dibandingkan menit-menit selanjutnya dalam interval yang sama.

Pada proses penyisihan ozon dengan adanya *radical scavenger*, nilai konsentrasi terbesar ditunjukkan oleh konfigurasi ozonasi/sonikasi (O/S). Penyebabnya adalah 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.

Secara umum, nilai konsentrasi *off-gas* yang paling kecil ditunjukkan oleh kombinasi ozonasi dan kavitasi. Hal ini terjadi karena kavitasi meningkatkan dekomposisi ozon menjadi radikal OH sehingga lebih banyak radikal OH yang terbentuk dan secara sinergis meningkatkan efisiensi penyisihan fenol.

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1. Kesimpulan

Dari hasil penelitian dengan judul “ Signifikansi Kavitasi Ultrasonik dan Hidrodinamik Terhadap Karakteristik Produk Oksidasi Penyisihan Limbah Fenol dengan Proses Oksidasi Lanjut Berbasis Ozon”, diperoleh kesimpulan sebagai berikut:

1. Dari hasil penelitian yang dilakukan, besarnya persentase penyisihan limbah fenol adalah sebagai berikut:
 - Tanpa *radical scavenger*: Ozonasi/Sonikasi (29,17 %) < Ozonasi (32,67%) < Ozonasi/Kavitasi (34,02%) < Ozonasi/Kavitasi/Sonikasi (44,44%).
 - Dengan *radical scavenger*: Ozonasi/Kavitasi (17,71%) < Ozonasi/Sonikasi (19,59%) < Ozonasi (22,12%) < Ozonasi/Kavitasi/Sonikasi (27,45%).
2. Degradasi TOC menunjukkan banyaknya senyawa organik yang termineralisasi sempurna menjadi CO₂ dan H₂O. Dari hasil penelitian nilai TOC yang diperoleh cenderung tetap, artinya fenol tidak mengalami mineralisasi sempurna. Hasil ini dapat dikonfirmasi dengan hasil analisis GC-MS yang menunjukkan banyaknya senyawa intermediet yang terbentuk dan persentase penyisihan fenol yang tidak mencapai 50%.
3. Dari hasil analisis GC-MS terhadap produk oksidasi fenol, terdapat beragam jenis senyawaan sebagai produk intermedietnya. Hal itu menunjukkan bahwa terjadi dekomposisi senyawa organik akibat proses ozonasi dan kavitasi (hidrodinamik dan ultrasonik). Dekomposisi yang terjadi dimulai dengan dekomposisi fenol menjadi rantai siklik yang kemudian terdekomposisi lebih lanjut menjadi rantai alifatik.
4. Produk oksidasi fenol yang melibatkan proses kavitasi ultrasonik (sonikasi) jumlahnya sangat beragam, mulai dari rantai alifatik hingga rantai siklis. Hal tersebut dipengaruhi oleh efek *degassing* dan peningkatan suhu yang lebih tinggi jika dibandingkan dengan kavitasi hidrodinamik (kavitasi). Pada kavitasi hidrodinamik (kavitasi), produk oksidasi yang terbentuk terbatas pada rantai alifatik.
5. Kombinasi teknik kavitasi ultrasonik dan hidrodinamik memberikan hasil degradasi yang paling tinggi, karena kavitasi hidrodinamik meningkatkan kelarutan ozon dan menurunkan efek *degassing* yang timbul akibat kavitasi ultrasonik (sonikasi).

5.2. Saran

1. Untuk mengetahui terjadinya mineralisasi sempurna dari limbah fenol, perlu penambahan waktu operasi penelitian.
2. Pengukuran ozon dengan cepat dan akurat perlu dilakukan mengingat sifat ozon yang tidak stabil.
3. Penggunaan APD dan reservoir tertutup selama penelitian perlu dilakukan untuk menghindari terjadinya kontaminasi.



DAFTAR PUSTAKA

- Adewuyi, Yusuf G. (2001). Sonochemistry: environmental science and engineering application. *Industrial Engineering Chemistry*, 4681-4715.
- Anonim. (n.d.). (29 Desember 2011). Material Safety Data Sheet 1,2-Benzoquinone. <http://www.sciencelab.com>
- Anonim. (n.d.). (29 Desember 2011). Material Safety Data Sheet 1,4-Benzoquinone. <http://www.sciencelab.com>
- Anonim. (n.d.). (29 Desember 2011). Material Safety Data Sheet Catechol. <http://www.sciencelab.com>
- Anonim. (n.d.). (29 Desember 2011). Material Safety Data Sheet Formic Acid. <http://www.sciencelab.com>
- Anonim. (n.d.). (29 Desember 2011). Material Safety Data Sheet Hydroquinone. <http://www.sciencelab.com>
- Anonim. (n.d.). (29 Desember 2011). Material Safety Data Sheet Maleic Acid. <http://www.sciencelab.com>
- Anonim. (n.d.). (29 Desember 2011). Material Safety Data Sheet Oxalic Acid. <http://www.sciencelab.com>
- Anonim. (n.d.). (20 Oktober 2011). Ozone Reaction Mechanisms. <http://www.lenntech.com>
- Bapat, Pratap S., Parag R. Gogate, Aniruddha B. Pandit. (2007). Theoretical analysis of sonochemical degradation of phenol and its chloro-derivatives. *Ultrasonic Sonochemistry*, 15, 564-570.
- Beltran, Fernando J. (2004). *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Treatments*. Florida: Lewis Publishers; 1-75.
- Chand, Rashmi., Nilsun H. Ince, Parag R. Gogate, David H. Bremner. (2009). Phenol degradation using 20, 300 and 520 kHz ultrasonic reactors with hydrogen peroxide, ozone and zero valent metals. *Separation and Purification Technology*.
- Chowdury, Pankaj., T. Viraraghavan. (2009). Sonochemical degradation of chlorinated organic compounds, phenolics compounds and organic dyes – A review. *Science of the Total Environment*, 407; 2474-2495.

- Destailats, Hugo., A.J. Colussi, Jiju M. Joseph, and Michael R. Hoffmann. (2000). Synergistic effects of sonolysis combined with ozonolysis for the oxidation of azobenzene and methyl orange. *The Journal of Physical Chemistry*, 104; 8930-8935.
- Dionissios Mantzavinos. (1 May 2009). Advanced oxidation processes for treatment of industrial effluents: Fundamental & Case Studies. Available at: URL: www.remtavares.es/ResumenesWorkshop.pdf.
- Fessenden, Ralph J., Fessenden, Joan.S. (1990). *Kimia Organik Jilid 2 Edisi Ketiga*. Penerbit Erlangga. Jakarta, 65-89.
- Gogate, Parag R. (2007). Treatment of wastewater streams containing phenolic compounds using hybrid techniques based on cavitation: A review of the current status and the way forward. *Ultrasonic Sonochemistry*, 15; 1-15.
- Hoigné, J. and Bader, H. (1985). Ozonation of Water: Role of Hydroxyl Radicals as Oxidizing Intermediates. *Science*, Vol. 190.
- Ince, N.H., G. Tezcanli, R.K. Belen, I.G. Apikyan. (2001). Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*; 29, 167-176.
- Jyoti, K.K., Pandit A.B., (2003). Hybrid cavitation methods for water disinfection: simultaneous use of chemicals with cavitation. *Ultrasonics Sonochemistry* ;10;255-264.
- Kidak, R and N.H. Ince. (2007). Catalysis of advanced oxidation reactions by ultrasound: A case study with phenol. *Journal of Hazardous Materials*; 146; 630-635.
- Lesko, T., Agustin J Colussi and Michael R. Hoffmann. (2006). Sonochemical decomposition of phenol: evidence for a synergistic effect of ozone and ultrasound for the elimination of total organic carbon from water. *Environment Science Technology*; 40; 6818-6823.
- Lesko, Timothy Michael. (2004). *Chemical Effects of Acoustic Cavitation*. Institute of Technology Pasadena, California; 144-186.
- Li-Bing Chu, Xin-Hui Xing, An-Feng Yu, Yu-Nan Zhou, Xu-Lin Sun. (2007). Enhanced ozonation of simulated dyestuff wastewater by microbubbles. *Chemosphere*; 68; 1854-1860.
- Mahwi, AH. (2009). Application of ultrasonic technology for water and wastewater treatment. *Iranian Journal Public Health*; 38; 1-17.

- Metcalf and Eddy. (2003). *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*. McGraw Hill. USA; 1196-1202.
- Pandit, A.B. and Moholkar V.S. Harness. (1996). Cavitation to improve processing. *Chemical Engineering Progress*; 92(7); 57-69.
- Peraturan Menteri Negara Lingkungan Hidup Nomor 3 Tahun 2010. Baku Mutu Air Limbah bagi Kawasan Industri.
- Peraturan Pemerintah Nomor 82 Tahun 2001. Pengelolaan Kualitas Air dan Pengendalian Pencemaran Air.
- Petrier, Christian., Anne Francony. (1997). Ultrasonic waste-water treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation. *Ultrasonic Chemistry*; 4; 295-300.
- Rodriguez, A., R. Rosa, J. A. Perdigon-Melon, M. Mezcuca, A. Aguera, M.D. Hernando, P. Leton, A.R. Fernandez-Alba, E. Garcia-Calvo. (2008). *Ozone-based technologies in water and wastewater treatment. Handbook Environmental Chemistry Volume 5, 127-175*. Berlin. Springer-Verlag.
- Setiana, Friadi Cahya. (2011). Identifikasi radikal hidroksil pada penyisihan fenol dengan proses oksidasi lanjut ozonasi dan kavitasi. FT UI; hal.46.
- Sivasankar, Thirugnanasambandam dan Vijayanand S. Moholkar. (2009). Mechanistic approach to intensification of sonochemical degradation of phenol. *Chemical Engineering Journal*; 149; 57-69.
- Thomas, O, H. El Khorassani, E. Touraud, H. Bitar. (1999). TOC versus UV spectrophotometry for wastewater quality monitoring. *Talanta* 50; 743-749.
- Turhan, Kadir and Suheyla Uzman. (2007). Removal of phenol from water using ozone. *Desalination*; 229; 257-263.
- Vassilakis, Contantinos., Ariadni Pantidou, Elefteria Psillakis, Nicolas Kalogerakis, Dionissions Mantzavinos. (2004). Sonolysis of natural phenolic compounds in aqueous solutions: degradation pathways and biodegradability. *Water Research*; 38; 3110-3118.
- Von Gunten, Urs. (2003). Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water research*; 37;1443-1467.
- Wu, Zhilin., Marcus Franke, Bernd Ondruschka, Yongchun Zhang, Yanze Ren, Patrick Braeutigam, Weimin Wang. (2011). Enhanced effect of suction-cavitation on the ozonation of phenol. *Journal of Hazardous Materials*; 190; 375-380.