

STUDI KINETIKA: DEGRADASI LIMBAH ALKIL BENZEN SULFONAT (ABS) DENGAN PROSES ELEKTRO FENTON

KINETIC STUDY: DEGRADATION OF ALKYL BENZENE SULFONATE (ABS) BY ELECTRO FENTON PROCESS

Rif'an Fathoni^{1*}, Purwanto²

¹Department of Chemical Engineering, Engineering Faculty, Mulawarman University
Jl. Sambaliung No. 9, Gunung Kelua, Samarinda, Indonesia

²Department of Chemical Engineering, Engineering Faculty, Diponegoro University
Jl. Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang, Indonesia

*email : rfathoni@ft.unmul.ac.id

(Received: 7 Juni 2022; Reviewed: 11 Juni 2022; Accepted: 16 Juni 2022)

Abstrak

Penelitian ini menjelaskan kemampuan reagen fenton (H_2O_2/Fe^{2+}) untuk mendegradasi limbah alkil benzen sulfonat (ABS) dengan proses elektro fenton secara *batch* dalam skala laboratorium. Menganalisis pengaruh kondisi operasi seperti rasio berat (H_2O_2/COD), pH awal limbah dan rasio molar (H_2O_2/Fe^{2+}) terhadap degradasi limbah ABS. Semakin meningkatnya dosis rasio berat maka produksi hidroksil radikal akan semakin banyak dan tentunya akan meningkatkan laju degradasi organik. Namun menggunakan rasio berat yang melebihi perhitungan teoritis cenderung mengalami penurunan dalam mendegradasi kadar ABS. Rasio berat terbaik sebesar 2,1 menghasilkan penurunan konsentrasi ABS, COD dan BOD_5 sebesar 94,075%, 94,040% dan 81,273%. Keasaman media (pH) merupakan salah satu faktor yang paling menentukan dari proses elektro fenton, pada pH 3 menghasilkan degradasi ABS sebesar 98,093%. Penurunan konsentrasi ABS meningkat dengan meningkatnya konsentrasi besi pada rasio molar reagen fenton sehingga menghasilkan penurunan ABS, COD dan BOD_5 sebesar 99,05%, 96,64% dan 91,18% untuk waktu operasi selama 60 menit. Menganalisis kinetika reaksi yang terjadi menggunakan model kinetika reaksi orde satu. Perubahan suhu yang terjadi saat penelitian menghasilkan energi aktivasi sebesar 80,811 J/K.mol melalui persamaan arrhenius.

Kata Kunci: alkil benzen sulfonat, arrhenius, elektro fenton, kinetika reaksi, reagen fenton

Abstract

This study describes the effect of operating conditions such as weight ratio (H_2O_2/COD), the initial pH of waste, and molar ratio fenton reagent (H_2O_2/Fe^{2+}) to the degradation of waste alkyl benzene sulfonate (ABS). The degradation of ABS with the Electro Fenton process (E-Fenton) was conducted in a laboratory scale batch reactor. The increasing doses of the weight ratio, the production of hydroxyl radicals will increase, and, of course, the rate of organic degradation will increase. Using a weight ratio that exceeds the theoretical calculations tend to decrease the degradation of ABS concentration. The weight ratio of 2,1 resulted in a decrease of ABS concentration, COD and BOD_5 of 94,075%, 94,040%, 81,273%, respectively. Medium acidity (pH) is one of the most decisive factors of Electro-Fenton process, at a pH 3 yield degradation of ABS amounted to 98,093%. ABS removal efficiency increased with the increase of ferrous ion dosage at fenton's reagent molar ratio and reached the highest ABS concentration, COD, and BOD_5 of 99,05%, 96,64%, and 91,18%, respectively, for the operating time of 60 minutes. A kinetic study was carried out using the first order reaction

kinetics model. Temperature changes occur when the research generates activation energy of 80,811 J/K.mol through the Arrhenius equation.

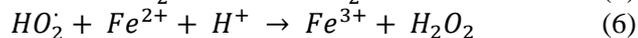
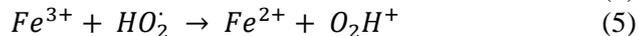
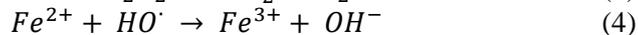
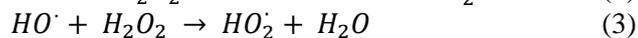
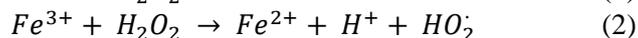
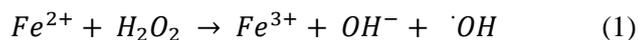
Keywords: alkyl benzene sulfonat, arrhenius, electro fenton, fenton reagent, kinetic study

1. PENDAHULUAN

Limbah domestik adalah salah satu sumber utama polusi di perairan di berbagai negara berkembang. Limbah domestik ini dihasilkan oleh limbah rumah tangga, *surface active agent* atau surfaktan selalu ada dalam jumlah yang banyak karena deterjen yang digunakan untuk semua jenis cucian (Lin dkk., 1998). Biasanya surfaktan digunakan oleh berbagai macam industri untuk menghasilkan sebuah produk. Surfaktan sangat banyak digunakan dalam bidang industri terutama jenis anionik yang biasa digunakan dalam proses pewarnaan tekstil dan sebagai formula dalam pembuatan deterjen (Aboulhassan dkk., 2006). Surfaktan yang anionik yang sering digunakan adalah *alkylbenzene sulfonate* (ABS) dan *linear alkylbenzene sulfonate* (LAS).

Proses pengolahan limbah dengan reaksi fenton telah diteliti pada berbagai limbah seperti limbah ABS dan LAS (Lin dkk., 1998), limbah minyak zaitun (Lucas dan Peres, 2009) dengan proses fenton; limbah *leachate* (Zhang dkk., 2006) dengan proses elektro fenton; dan pada limbah fenol (Babuponnusami dan Muthukumar, 2012) dengan proses fenton, elektro fenton, sono elektro fenton dan foto elektro fenton. Metode proses fenton menggunakan hidrogen peroksida (H_2O_2) dan besi sulfat ($FeSO_4$) untuk membentuk agen pengoksidasi kuat (hidroksi radikal) selama proses oksidasi yang memiliki kekuatan potensi oksidasi sebesar 2,8 V dan 2,08 untuk ozon (Metcalf, 2002).

Mekanisme dekomposisi H_2O_2 dalam larutan asam dan tanpa adanya senyawa organik terdiri dari urutan reaksi 1-8. Urutan reaksi tersebut disebut sebagai reaksi fenton termal, yang berarti bahwa reaksi terjadi akibat adanya dorongan energi panas dari lingkungan daripada fotokimia (Pignatello dkk., 2006).



Elektro fenton menggunakan prinsip dari teknologi elektrokimia yang merupakan kombinasi dari proses elektrokimia dan oksidasi fenton. Hal ini didasarkan pada kenyataan bahwa hidrogen peroksida (H_2O_2) dapat digunakan sebagai oksidan dalam proses oksidasi lanjutan untuk menguraikan limbah beracun (Khoufi dkk., 2006). Selain itu kelebihan dari metode elektro fenton adalah laju reaksi yang sangat cepat, menghasilkan desinfektan, dapat diproses secara *batch* maupun kontinyu dan dapat dioperasikan secara otomatis (Grote, 2012).

Proses E-Fenton diklasifikasikan ke dalam empat katagori tergantung pada model penambahan reagen fenton. Tipe pertama, hidrogen peroksida dan ion besi digenerasi secara elektro menggunakan anoda dan sebuah *oxygen sparging* pada katoda (Ting dkk., 2008). Tipe 2, hidrogen peroksida ditambahkan dari luar sedangkan ion besi dihasilkan dari anoda (Kurt dkk., 2007). Tipe 3, ion besi ditambahkan dari luar sedangkan hidrogen peroksida dihasilkan melalui *oxygen sparging* di katoda (Boye dkk., 2002). Tipe 4, radikal hidroksil diproduksi menggunakan reagen fenton dalam sel elektrolit dan ion besi diregenerasi melalui pengurangan ion besi pada katoda (Zhang dkk., 2006; Babuponnusami dan Muthukumar, 2014). Tujuan dari penelitian ini adalah menganalisis pengaruh variabel operasi seperti rasio berat (H_2O_2/COD), pH awal limbah dan rasio molar dari reagen fenton terhadap degradasi ABS menggunakan proses elektro fenton tipe keempat. Aspek kinetika reaksi oksidasi yang terjadi juga diteliti berdasarkan data yang diamati. Hasil yang diperoleh dari penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi yang signifikan untuk aplikasi di industri.

2. METODOLOGI

2.1. Material

Sampel limbah sintetik alkil benzen sulfonat (ABS) 99% diperoleh dari CV. Multi Kimia Raya, Semarang, Indonesia, digunakan dalam penelitian ini. H₂SO₄ grade analisis 98% dan NaOH grade analisis 95% dari PT. Merk Tbk. digunakan sebagai pengatur pH limbah. Reagen fenton yang digunakan berupa seperti H₂O₂ *analytical grade* (50%, w/w), Fe₂SO₄.7H₂O *analytical grade* 99% dari PT. Global dan *COD Digestion Reagent Vials LR* dari PT. Merc Tbk. digunakan untuk menganalisa kadar COD.

2.2. Penelitian

Sampel limbah ABS sebanyak 1000 ml dimasukkan ke dalam glass batch reactor yang dilengkapi dengan magnetic stirrer. pH diatur menggunakan larutan asam sulfat (H₂SO₄) 2M dan sodium hidroksida (NaOH) 1M. Elektroda yang digunakan adalah batang karbon dengan luas penampang sebesar 5,7 cm² yang dipasang dengan jarak 4 cm dihubungkan dengan DC power supply dengan tegangan 32V. Reagen fenton ditambahkan sesuai dengan rasio yang ditentukan dimana Fe₂SO₄.7H₂O ditambahkan dalam satu tahap, sedangkan hidrogen peroksida dalam 4 tahap dengan interval waktu 10 menit. Sampel dikeluarkan dari reaktor sesuai dengan waktu yang ditentukan dan reaksi dihentikan dengan menaikkan pH hingga 10.

2.3. Metode Analisa

Penambahan metilen biru pada sampel ABS digunakan untuk menganalisis konsentrasi ABS sebelum dilakukan analisa melalui UV/Vis spektrofotometer model Shimizu 1601 dengan panjang gelombang 625nm (SNI 06-6989.51-2005). Analisa COD dilakukan dengan metode pemanasan *COD Digestion Reagent Vials LR* dan diperoleh konsentrasi menggunakan Spektrofotometer Hach DR2010. Sedangkan untuk analisa BOD₅ menggunakan metode SNI 6989.72:2009.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Oksidasi kimia dari limbah ABS dengan reagen fenton ini dianalisis untuk meminimalkan dampak dari debit ABS di perairan dan pabrik pengolahan air limbah kota. Seperti yang dapat diamati pada Tabel 1, konversi ABS untuk percobaan setelah 90 menit reaksi terletak antara 89,083% dan 98,182% tergantung dari kondisi operasinya. Hasil ini dapat diperoleh dari hubungan antara konsentrasi ABS awal (C_{ABS0}) dan akhir (C_{ABSf}) yang didefinisikan sebagai:

$$XC_{ABS} = \frac{C_{ABS0} - C_{ABS}}{C_{ABS0}} \times 100\% \quad (9)$$

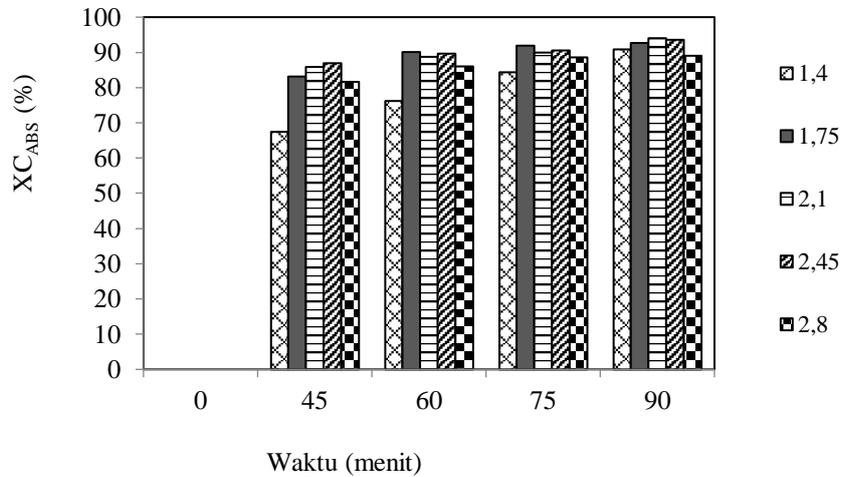
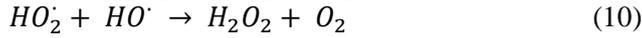
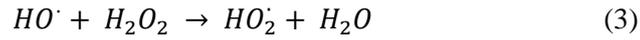
Konversi C_{ABS} ini dapat dikaitkan dengan daya reaktifitas yang tinggi dari senyawa organik dengan hidroksil radikal. Reaksi oksidatif ini menyebabkan intermediet yang kecil sehingga molekul pencemar menjadi kurang.

Dalam proses fenton, rasio berat dapat dihitung secara stoikiometri antara dosis H₂O₂ dan COD dengan asumsi oksidasi menyeluruh terhadap COD (Lucas dan Peres, 2009):

$$\begin{aligned} 1 \text{ g COD} &= 1 \text{ g O}_2 = 0,03125 \text{ mol O}_2 = 0,0625 \text{ mol H}_2\text{O}_2 \\ &= 2,125 \text{ g H}_2\text{O}_2 \end{aligned}$$

3.1. Pengaruh Rasio Berat

Konsentrasi awal dari hidrogen peroksida memainkan peran yang sangat penting dalam proses elektro fenton tergantung tingkat generasi dan konsumsinya (Li dkk., 2007). Pengaruh rasio berat pada gambar 1 menjelaskan konversi konsentrasi ABS terhadap waktu pada tegangan 32V, pH awal 3 dan rasio molar H₂O₂/Fe²⁺ sebesar 12:1 dengan rasio berat H₂O₂/COD yang berbeda, sesuai dengan perhitungan stoikiometri. Semakin meningkatnya dosis rasio berat maka produksi hidroksil radikal akan semakin banyak dan tentunya akan meningkatkan laju degradasi organik. Hasil terbaik diperoleh pada R = 2,1 dengan konversi ABS sebesar 94,075%. Menurut hasil dari gambar 1, menggunakan rasio berat yang melebihi perhitungan teoritis (R = 2,1) cenderung mengalami penurunan dalam mendegradasi kadar ABS, hal ini diakibatkan terjadinya reaksi (3) dan juga reaksi (Muruganandham dan Swaminathan, 2004):

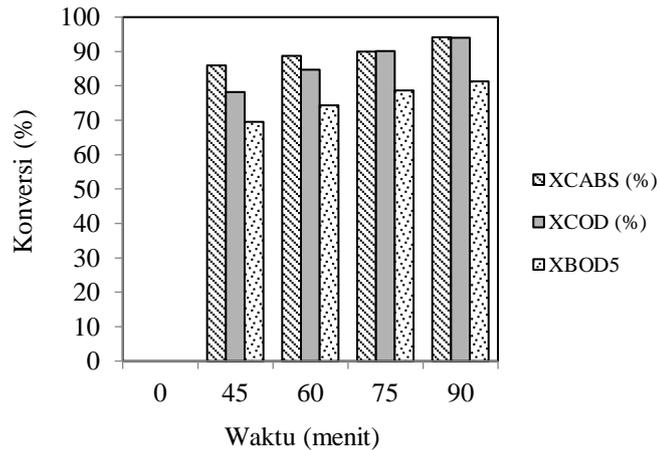


Gambar 1. Pengaruh rasio berat (H₂O₂/COD) terhadap pengurangan ABS

Tabel 1. Data Hasil

Run	Rasio Berat (H ₂ O ₂ /COD)	pH	Rasio Molar H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	XC _{ABS} (%)	Nilai <i>k</i> (men ⁻¹)	R ²
1	1.4	3	12:1	90.882	0.025	0.993
2	1.75	3	12:1	92.649	0.032	0.929
3	2.1	3	12:1	94.075	0.033	0.933
4	2.45	3	12:1	93.633	0.034	0.907
5	2.8	3	12:1	89.084	0.029	0.896
6	2.1	2	12:1	95.791	0.038	0.965
7	2.1	3	12:1	98.093	0.053	0.824
8	2.1	4	12:1	96.759	0.044	0.833
9	2.1	5	12:1	95.504	0.041	0.779
10	2.1	3	12:1	98.182	0.051	0.893
11	2.1	3	6:1	96.666	0.042	0.942
12	2.1	3	1:1	99.046	0.083	0.974

Konsentrasi awal hidrogen peroksida memainkan peran penting dalam proses E-Fenton. Semakin tinggi konsentrasi hidrogen peroksida maka semakin tinggi efisiensi dari proses E-Fenton, tetapi efisiensi hidrogen peroksida untuk menghilangkan bahan organik menurun dengan meningkatnya dosis reagen fenton. Semakin tingginya dosis hidrogen peroksida akan menghasilkan hidroperoksi radikal (persamaan 3) yang memiliki energi oksidasi yang lemah dan juga akan terjadi rekombinasi hidroksil bebas (Zhang dkk., 2006; Ting dkk., 2009). Tingginya dosis hidrogen peroksida juga meningkatkan biaya produksi yang merupakan komponen utama dari reaksi fenton dan meningkatkan toksisitas (Bautista dkk., 2007).

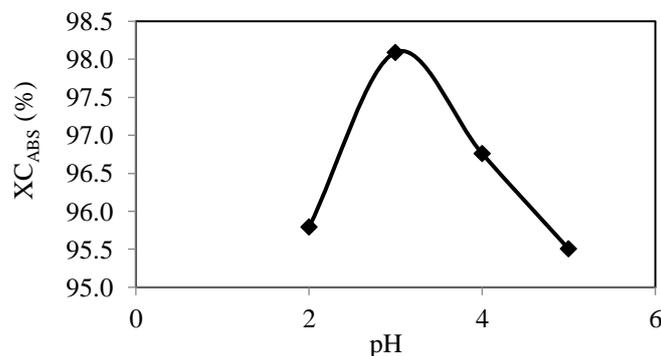


Gambar 2. Pengaruh rasio berat (H₂O₂/COD) terhadap pengurangan ABS, COD dan BOD₅

Umumnya penetapan ambang batas terhadap beban organik dari air limbah ditetapkan dalam hal COD. Hubungan antara penurunan konsentrasi ABS, COD dan BOD₅ tiap waktu pada rasio molar yang sesuai dengan stoikiometri dapat dilihat pada gambar 2. Hasil penurunan konsentrasi ABS didukung dengan menurunnya jumlah COD dan BOD₅ sebesar 94,040 % dan 81,273 %. Hal ini menunjukkan kemampuan reagen fenton untuk menurunkan sejumlah besar bahan organik yang terdapat dalam limbah ABS.

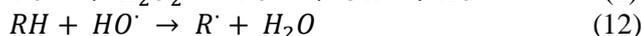
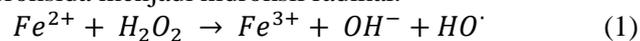
3.2. Pengaruh pH Awal

Keasaman media (pH) merupakan salah satu faktor yang paling menentukan dari proses E-Fenton. Tingkat keasaman dalam larutan mengontrol produksi hidroksil radikal dan konsentrasi ion besi (Muruganandham dan Swaminathan, 2004; Pignatello dkk., 2006). Umumnya proses fenton dilakukan dalam media asam (Ranjit dkk., 2008; Babuponnusami dan Muthukumar, 2012) dengan pH optimal antara 3-6. Oleh karena itu, generasi yang signifikan dari radikal bebas pada kondisi asam meningkatkan oksidasi organik (Ma dkk., 2009). Pada gambar 3 penurunan konsentrasi ABS sebesar 98,093% pada pH 3 dengan rasio berat dan rasio molar sebesar 2,1 dan 12:1. Beberapa peneliti juga melaporkan bahwa pH 3 merupakan pH optimum untuk proses fenton (Boye dkk., 2002; Ai dkk., 2007; Zhou dkk., 2007; Wang, 2008; Özcan dkk., 2009). Peningkatan pH 3 hingga 5 mengurangi degradasi alkil benzen sulfonat, hal ini diduga terjadinya penurunan potensial oksidasi dari hidroksil radikal. Pada degradasi fenol nilai potensial oksidasi hidroksil radikal berkisar antara 2,65-2,80 V pada pH 3 dan 1,90 V pada pH 7 (Babuponnusami dan Muthukumar, 2012).



Gambar 3. Pengaruh pH terhadap penurunan konsentrasi ABS

Apabila larutan dalam keadaan asam, maka fero sulfat akan bertindak sebagai katalis untuk memecah rantai dari hidrogen peroksida menjadi hidroksil radikal.

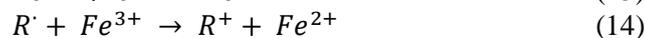


Reaksi tersebut dapat dilihat bahwa hidroksi radikal akan mengikat gugus hidrogen dari senyawa organik menjadi air (Muruganandham dan Swaminathan, 2004). Ketika pH larutan < 3 besi akan membentuk senyawa kompleks yang stabil dengan H_2O_2 menyebabkan deaktivasi katalis sehingga proses oksidasi menjadi kurang efisien. Senyawa kompleks yang terbentuk adalah $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ yang bereaksi lambat dengan peroksida bila dibandingkan dengan $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ (Lucas dan Peres, 2009). Peroksida juga akan larut dengan adanya konsentrasi tinggi ion H^+ untuk membentuk ion stabil perokson $[H_3O_2]^+$ yang akan mengarah perilaku elektrolit untuk meningkatkan stabilitas dari hidrogen peroksida dan secara substansial mengurangi reaktifitas dengan ion besi (Kwon dkk., 1999; Bautista dkk., 2007; Lucas dan Peres, 2009; Ghoneim dkk., 2011).

Ketika pH larutan ≥ 5 terjadi penurunan hasil oksidasi karena H_2O_2 akan lebih cepat terurai menjadi oksigen dan air karena terjadi reaksi dengan ion Fe^{3+} dan $Fe(OH)_3$. Adanya endapan ion Fe^{3+} sebagai $Fe(OH)_3$ akan menghambat laju reaksi dan menurunkan produksi hidroksil radikal karena dekomposisi hidrogen peroksida (Bautista dkk., 2007; Lucas dan Peres, 2009; Ghoneim dkk., 2011; Nidheesh dan Gandhimathi, 2012) dan senyawa kompleks besi hidroksida ini akan lanjut membentuk $[Fe(OH)_4]^-$ saat pH lebih besar dari 9 (Abo-Farha, 2010). Fenomena ini dapat dilihat pada gambar 3, ketika pH 2 dan pH 5 penurunan ABS mencapai 95,791% dan 95,504%.

3.3. Pengaruh Rasio Molar H_2O_2/Fe^{2+}

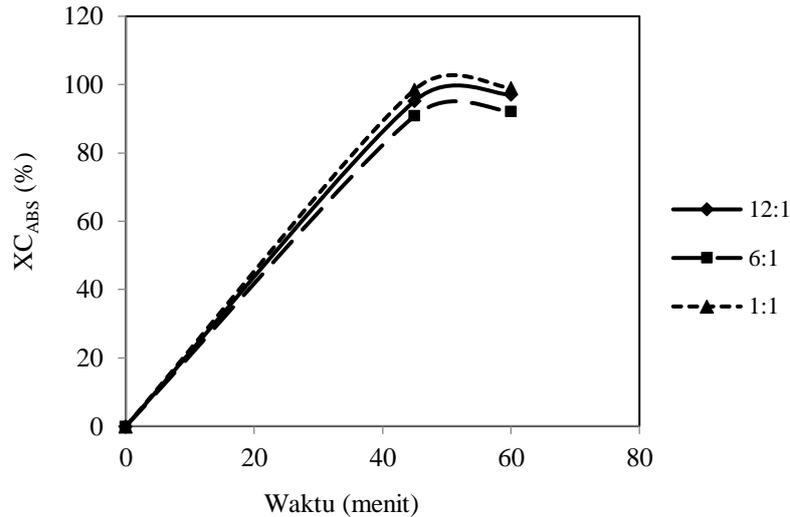
Penentuan rasio molar H_2O_2/Fe^{2+} sangat diperlukan untuk mendapatkan hasil yang baik didasari dengan pertimbangan ekonomi dan limbah yang akan dihasilkan. Secara teoritis ketersediaan ion Fe^{2+} sangat diperlukan dalam reaksi ini untuk memproduksi jumlah hidroksil radikal (Lei dkk., 2010; Nidheesh dkk., 2014) yang banyak sehingga meningkatkan laju reaksi dan konversi senyawa organik. Meningkatnya konsentrasi awal ion besi, tingkat generasi hidroksil radikal meningkat. Selain itu, Fe^{3+} dalam persamaan (1) dapat berkurang menjadi Fe^{2+} menurut persamaan (13) (Masomboon dkk., 2011). Gambar 4 menunjukkan bahwa rasio molar mempengaruhi konversi dari ABS. Tingginya konsentrasi dari bahan organik akan digunakan sebagai regenerasi Fe^{2+} sehingga mengurangi terbentuknya endapan dari Fe^{3+} .



Namun ketika ion Fe^{2+} berlebihan, maka akan terjadi reaksi dengan hidroksi radikal menghasilkan Fe^{3+} sehingga efek dari peningkatan dosis Fe^{2+} menjadi kurang efektif (Bautista dkk., 2007). Selain itu menurut (Wang dkk., 2008) adanya ion Fe^{3+} yang memiliki kecenderungan untuk menempati situs aktif pada permukaan katoda akan mengurangi jumlah produksi hidroksil radikal karena permukaan situs katoda tertutupi.



Konsentrasi Fe^{2+} berkurang seiring bertambahnya waktu elektrolisis karena memproduksi hidroksida besi dan menyerap pada permukaan katoda. Senyawa kompleks besi yang terbentuk tersebut adalah $[Fe(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$, $[Fe_2(OH)_3(H_2O)_7]^{3+}$, $[Fe_2(OH)_4(H_2O)_7]^{5+}$ (Neyens dan Baeyens, 2003) tidak larut dan mengurangi jumlah ion aktif besi dalam sistem elektrolit sehingga mengarah pada penurunan efisiensi dalam sistem fenton. Menurut Nidheesh dkk. (2014), penurunan efisiensi penghilangan bahan organik menggambarkan adanya teori “tumbukan”, karena masa hidup hidroksil radikal sangat pendek (hanya beberapa nano detik) dan harus segera bereaksi dengan molekul organik di tempat pembentukannya.

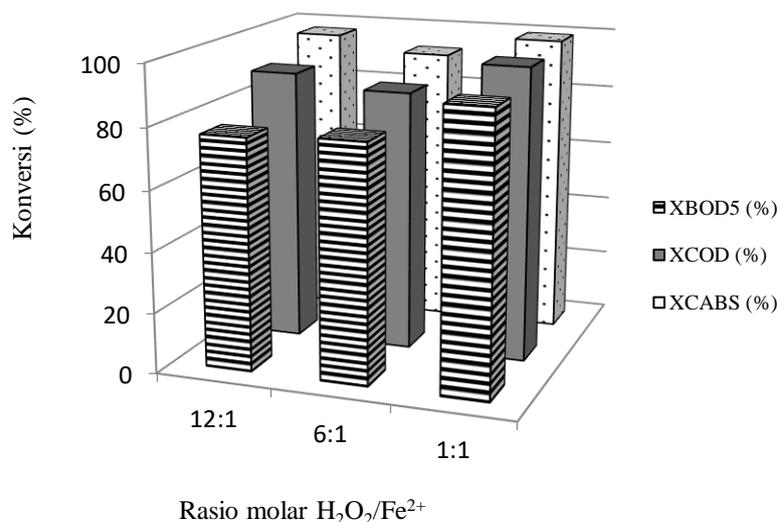


Gambar 4. Pengaruh rasio molar H₂O₂/Fe²⁺ terhadap penurunan konsentrasi ABS

Apabila menurunkan rasio molar seperti pada gambar 4 (rasio 6:1), maka akan menyebabkan reaksi samping antara hidrogen peroksida dengan hidroksil radikal, seperti persamaan (3). Hasil reaksi ini menghasilkan hidroperoksil radikal yang seperti dijelaskan sebelumnya memiliki daya oksidasi yang jauh lebih lemah dibanding hidroksi radikal (Zhang dkk., 2006). Oleh karena itu rasio molar yang optimum harus ditentukan untuk memperoleh hasil yang diharapkan.

Pada rasio molar (H₂O₂/Fe²⁺) 1:1, jumlah konsentrasi Fe²⁺ dinaikkan dengan hidrogen peroksida tetap. Hasil tersebut menunjukkan pentingnya ketersediaan jumlah Fe²⁺ dalam reaksi ini dengan menghasilkan penurunan konsentrasi ABS sebesar 99,05% dibandingkan rasio molar 12:1 sebesar 97,07% dengan waktu reaksi selama 60 menit.

Penggabungan hasil analisa konsentrasi ABS, COD dan BOD₅ tiap rasio molar dengan waktu reaksi selama 60 menit dapat dilihat melalui gambar 5. Terlihat bahwa pengaruh rasio molar pun memberi dampak terhadap peningkatan degradasi COD dan BOD₅. Hasil yang terbaik memang didapat dari rasio 1:1 dengan konversi penurunan ABS, COD dan BOD₅ sebesar 99,05%, 96,64% dan 91,18%, namun tingginya jumlah besi yang digunakan akan menghasilkan endapan Fe(OH)₃ yang banyak juga.



Gambar 5. Pengaruh rasio molar terhadap konversi ABS, COD dan BOD₅

Aplikasi di lapangan, penggunaan konsentrasi Fe²⁺ yang tinggi juga tidak dianjurkan, bukan hanya karena memerlukan biaya yang lebih mahal dari pereaksi tetapi juga memerlukan proses yang lebih

lanjut untuk menghilangkan konsentrasi sisa besi dalam limbah (Bautista dkk., 2007; Lucas dan Peres, 2009; Nidheesh dan Gandhimathi, 2012). Oleh karena itu penulis memilih kondisi terbaik rasio molar sebesar 12:1 dengan konversi penurunan ABS, COD dan BOD₅ sebesar 97,068%, 89,933% dan 76,387% untuk waktu operasi selama 60 menit.

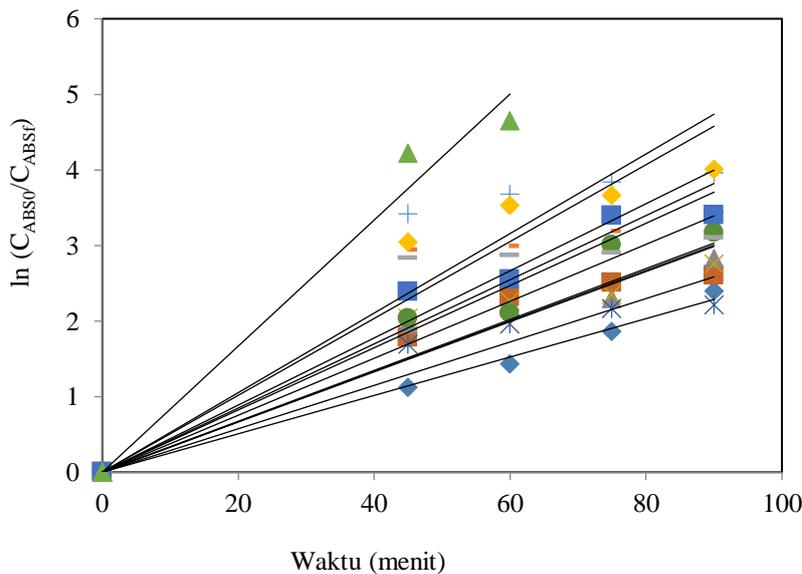
3.4. Kinetika Reaksi

Transformasi secara fisik maupun reaksi kimia dan biokimia pada rekayasa lingkungan banyak menggunakan pendekatan laju reaksi orde satu (Purwanto, 2005). Kinetika reaksi oksidasi fenton dapat dihitung melalui pendekatan kinetika reaksi orde satu (Lin dkk., 1998; Bautista dkk., 2007; Lucas dan Peres, 2009; Babuponnusami dan Muthukumar, 2012; Nidheesh dan Gandhimathi, 2012). Secara sederhana reaksi penurunan konsentrasi ABS ini dapat ditulis sebagai berikut:



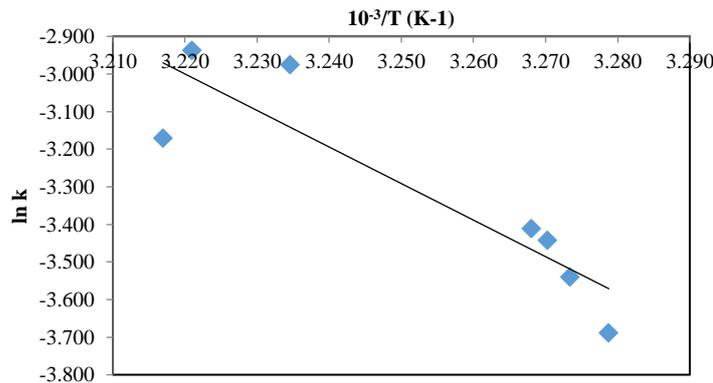
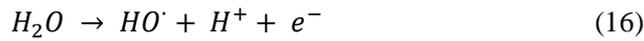
Dengan P merupakan produk antara yang terbentuk dalam proses degradasi.

Melalui gambar 6 dapat diperoleh nilai k tiap percobaan dan ditampilkan dalam Tabel 1. Kinetika reaksi fenton ini umumnya dipengaruhi oleh hidroksi radikal yang terbentuk dengan memperhatikan spesifikasi air limbah yang akan digunakan. Nilai k yang terdapat pada Tabel 1 meningkat seiring bertambahnya rasio berat H₂O₂/COD karena meningkatnya jumlah hidroksil radikal yang terbentuk. Fenomena ini juga dinyatakan oleh Bautista dkk. (2007); Lucas dan Peres (2009); Babuponnusami dan Muthukumar (2012) masing masing menggunakan limbah kosmetik, limbah minyak zaitun, dan limbah fenol. Adapun untuk R sebesar 1,4; 1,75 dan 2,1 memperoleh nilai k sebesar 0,026; 0,030 dan 0,031. Namun setelah nilai R melebihi dari perhitungan teoritis, nilai k mengalami penurunan karena tingginya dosis hidrogen peroksida menghasilkan hidroperoksi radikal yang memiliki energi oksidasi yang lemah (Zhang dkk., 2006; Ting dan Huang, 2009).



Gambar 6. Penentuan nilai k

Keasaman media (pH) juga mempengaruhi laju reaksi dari proses elektro fenton, ini dapat dilihat dari perubahan nilai k yang terdapat pada Tabel 1. Ketika pH awal 2, laju reaksi menjadi lambat karena ion besi akan membentuk senyawa kompleks yang stabil dengan H₂O₂ menyebabkan deaktivasi katalis sehingga proses oksidasi menjadi kurang efisien. Namun ketika pH >3, diduga melambatnya laju reaksi disebabkan oleh adanya endapan ion Fe³⁺ sebagai Fe(OH)₃ akan menghambat laju reaksi dan menurunkan produksi hidroksil radikal karena dekomposisi hidrogen peroksida (Bautista dkk., 2007; Lucas dan Peres, 2009; Nidheesh dan Gandhimathi, 2012), sehingga nilai k terbaik dihasilkan pada pH 3 sebesar 0,053/menit. Meningkatnya laju reaksi juga dapat dihubungkan dengan meningkatnya kemampuan oksidasi dari sistem elektrolit karena tingginya produksi dari OH[•] di anoda karena reaksi persamaan (16) (Boye dkk., 2002).



Gambar 7. Grafik Arrhenius, hubungan antara $\ln k$ dengan suhu

Nilai k mengalami penurunan dan kenaikan ketika adanya variasi rasio molar (*run* 10 dan 11). Laju reaksi mengalami penurunan diakibatkan oleh kurang banyaknya produksi dari hidroksil radikal yang mengakibatkan senyawa organik masih banyak yang belum terdegradasi, tetapi ketika jumlah Fe^{2+} meningkat (*run* 12) laju reaksi meningkat karena ketersediaan jumlah katalis meningkat sehingga meningkatkan produksi dari hidroksil radikal (Lei dkk., 2010). Hal ini dapat dijelaskan karena ion besi yang berlebih dapat dengan cepat mengkonsumsi hidroksil radikal (Daneshvar dkk., 2008; Panizza dan Cerisola, 2009). Selain itu ketika konsentrasi ion besi lebih tinggi akan menghambat efisiensi proses karena laju reaksi akan melambat akibat ion besi bereaksi dengan OH^\cdot (persamaan (4) (Brillas dkk., 2009; Oturan dkk., 2011). Sangat penting diperhatikan dalam reaksi ini khususnya ketika konsentrasi organik lebih rendah dalam larutan akan sangat merugikan dalam proses oksidasi senyawa organik (Yahya dkk., 2014). Namun, seperti penjelasan sebelumnya, pilihan kondisi terbaik tetap rasio molar 12:1 dengan pH 3 dan rasio berat 2,1.

Melalui data di Tabel 1 memungkinkan dapat menghitung energi aktivasi (E_a), faktor frekuensi (A) dengan mengkorelasikan nilai k dengan rumus arrhenius. Data pada Tabel 1 dapat menghitung orde pada masing-masing reaktan dengan penggabungan persamaan (17 dan 18). Hubungan antara nilai k dengan $1/T$ dapat dilihat melalui Gambar 7. dengan menggunakan persamaan:

$$k = k_0 [H_2O_2]_0^x [FeSO_4]_0^y \quad (17)$$

$$k_0 = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (18)$$

$$\ln k_0 = -\frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} + \ln A \quad (19)$$

Sehingga, dari persamaan tersebut diperoleh nilai E_a sebesar 80,811 J/K.mol dan A sebesar $1,944 \times 10^{12}$. Selain itu, dengan data pada Tabel 1 dapat menghitung orde pada masing-masing reaktan dengan penggabungan persamaan (14 dan 15):

$$k = 1,944 \times 10^{12} \exp\left(\frac{-80,811}{T}\right) [H_2O_2]_0^{0,212} \times [Fe^{2+}]_0^{2,092} \quad (20)$$

4. KESIMPULAN

Hasil keseluruhan penelitian ini menunjukkan bahwa penerapan reagen Fenton adalah suatu metode yang layak untuk penguraian sebagian akil benzen sulfonat air limbah yang memungkinkan mencapai penurunan yang signifikan dari konsentrasi ABS, COD dan BOD_5 . Reagen Fenton pada rasio berat $R = H_2O_2/COD = 2,1$, pH awal 3, rasio molar $H_2O_2: Fe^{2+} = 12:1$, mengarah pada penurunan konsentrasi ABS, COD dan BOD_5 dari 97.068%, 89.933% dan 76.387% dengan waktu operasi selama 60 menit. Analisis kinetik sederhana berdasarkan konsentrasi ABS dilakukan. Persamaan kinetik orde pertama menggambarkan proses yang terjadi dengan baik dan dapat menentukan parameter kinetik yang berguna untuk desain reaktor industri. Nilai dari 80.811 J/K.mol diperoleh untuk energi aktivasi (E_a) dan $1,944 \times 10^{12}$ (min^{-1}) untuk faktor frekuensi (A).

DAFTAR PUSTAKA

- Abo-Farha, S.A. (2010) 'Comparative Study of Oxidation of Some Azo Dyes by Different Advanced Oxidation Processes: Fenton, Fenton-Like, Photo-Fenton and Photo-Fenton-Like', *Journal of American Science*, 6(10), pp. 1545–1003.
- Aboulhassan, M. A., Souabi, S., Yaacoubi, A., dan Baudu, M. (2006) 'Removal of surfactant from industrial wastewaters by coagulation flocculation process', *International Journal of Environmental Science and Technology*, 3(4), pp. 327–332.
- Ai, Z., Mei, T., Liu, J., Li, J., Jia, F., Zhang, L., dan Qiu, J. (2007) 'Fe@Fe₂O₃ core-shell nanowires as an iron reagent. 3. Their combination with CNTs as an effective oxygen-fed gas diffusion electrode in a neutral electro-fenton system', *Journal of Physical Chemistry C*, 111(40), pp. 14799–14803.
- Babuponnusami, A., dan Muthukumar, K. (2012) 'Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes', *Chemical Engineering Journal*. Elsevier B.V., 183, pp. 1–9.
- Babuponnusami, A., dan Muthukumar, K. (2014) 'A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment', *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Elsevier B.V., 2(1), pp. 557–572.
- Bautista, P., Mohedano, A. F., dan Gilarranz, M. A. (2007) 'Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment', *Journal of Hazardous Materials*, 143(1–2), pp. 128–134.
- Boye, B., Dieng, M. M. dan Brillas, E. (2002) 'Degradation of herbicide 4-chlorophenoxyacetic acid by advanced electrochemical oxidation methods', *Environmental Science and Technology*, 36(13), pp. 3030–3035.
- Brillas, E., Sirés, I. dan Oturan, M. A. (2009) 'Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry', *Chemical Reviews*, 109(12), pp. 6570–6631.
- Daneshvar, N., Aber, S., Vatanpour, V., dan Rasoulifard, M.H. (2008) 'Electro-Fenton treatment of dye solution containing Orange II: Influence of operational parameters', *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 615(2), pp. 165–174.
- Ghoneim, M. M., El-Desoky, H. S., dan Zidan, N. M. (2011) 'Electro-Fenton oxidation of Sunset Yellow FCF azo-dye in aqueous solutions', *Desalination*. Elsevier B.V., 274(1–3), pp. 22–30.
- Grote, B. (2012) 'Application Of Advanced Oxidation Processes (Aop) In Water Treatment Paper Presented by : Dr Bill Grote Author: SkillsTech Australia 37th Annual Qld Water Industry Operations Workshop Application Of Advanced Oxidation Processes (AOP)', (17).
- Khoufi, S., Aloui, F., dan Sayadi, S. (2006) 'Treatment of olive oil mill wastewater by combined process electro-Fenton reaction and anaerobic digestion', *Water Research*, 40(10), pp. 2007–2016.
- Kurt, U., Apaydin, O., dan Gonullu, M. T. (2007) 'Reduction of COD in wastewater from an organized tannery industrial region by Electro-Fenton process', *Journal of Hazardous Materials*, 143(1–2), pp. 33–40.
- Kwon, B.G., Lee, D.S., Kang, N.M., dan Yoon, J. (1999) 'Characteristics of P -Chlorophenol Oxidation By Fenton ' S Reagent', 33(9), pp. 2110–2118.
- Lei, H., Li, H., Li, Z., Li, Z., Chen, K., Zhang, X., dan Wang, H. (2010) 'Electro-Fenton degradation of cationic red X-GRL using an activated carbon fiber cathode', *Process Safety and Environmental Protection*. Institution of Chemical Engineers, 88(6), pp. 431–438.
- Li, X. Z., Zhao, B. X. dan Wang, P. (2007) 'Degradation of 2,4-dichlorophenol in aqueous solution by a hybrid oxidation process', *Journal of Hazardous Materials*, 147(1–2), pp. 281–287.
- Lin, S. H., Lin, C. M. dan Leu, H. G. (1998) 'Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by fenton oxidation', *Water Research*, 33(7), pp. 1735–1741.
- Lucas, M. S. dan Peres, J. A. (2009) 'Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent: Kinetic study', *Journal of Hazardous Materials*, 168(2–3), pp. 1253–1259.
- Ma, H., Zhang, X., Ma, Q., dan Wang, B. (2009) 'Electrochemical catalytic treatment of phenol wastewater', *Journal of Hazardous Materials*, 165(1–3), pp. 475–480.
- Masomboon, N., Ratanatamskul, C., dan Lu, M. C. (2011) 'Kinetics of 2,6-dimethylaniline oxidation by various Fenton processes', *Journal of Hazardous Materials*. Elsevier B.V., 192(1), pp. 347–353.

- Metcalf dan Eddy Inc. 2002. *Wastewater Engineering Treatment, Disposal and Reuse*. 4rd ed. McGraw-Hill. New York. USA.
- Muruganandham, M., dan Swaminathan, M. (2004) 'Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology', *Dyes and Pigments*, 63(3), pp. 315–321.
- Neyens, E., dan Baeyens, J. (2003) 'A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique', *Journal of Hazardous Materials*, 98(1–3), pp. 33–50.
- Nidheesh, P. V., dan Gandhimathi, R. (2012) 'Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview', *Desalination*. Elsevier B.V., 299, pp. 1–15.
- Nidheesh, P. V., Gandhimathi, R., dan Sanjini, N. S. (2014) 'NaHCO₃ enhanced Rhodamine B removal from aqueous solution by graphite-graphite electro Fenton system', *Separation and Purification Technology*. Elsevier B.V., 132, pp. 568–576.
- Oturan, M. A., Oturan, N., Edelahe, M.C., Podvorica, F.I., dan El Kacemi, K. (2011) 'Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes', *Chemical Engineering Journal*. Elsevier B.V., 171(1), pp. 127–135.
- Özcan, A., Şahin, Y., Koparal, A.S., dan Oturan, M.A. (2009) 'A comparative study on the efficiency of electro-Fenton process in the removal of protham from water', *Applied Catalysis B: Environmental*, 89(3–4), pp. 620–626.
- Panizza, M., dan Cerisola, G. (2009) 'Electro-Fenton degradation of synthetic dyes', *Water Research*. Elsevier Ltd, 43(2), pp. 339–344.
- Pignatello, J. J., Oliveros, E., dan MacKay, A. (2006) 'Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the fenton reaction and related chemistry', *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36(1), pp. 1–84.
- Ranjit, P. J. D., Palanivelu, K., dan Lee, C.-S. (2008) 'Degradation of 2,4-dichlorophenol in aqueous solution by sono-Fenton method', *Korean Journal Chemical Engineering*, 25(1), pp. 112–117.
- Ting, W. P., Lu, M. C., dan Huang, Y. H. (2008) 'The reactor design and comparison of Fenton, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes for mineralization of benzene sulfonic acid (BSA)', *Journal of Hazardous Materials*, 156(1–3), pp. 421–427.
- Ting, W. P., Lu, M. C., dan Huang, Y. H. (2009) 'Kinetics of 2,6-dimethylaniline degradation by electro-Fenton process', *Journal of Hazardous Materials*, 161(2–3), pp. 1484–1490.
- Wang, C. T., Hu, J.L., Chou, W.L., dan Kuo, Y.M. (2008) 'Removal of color from real dyeing wastewater by Electro-Fenton technology using a three-dimensional graphite cathode', *Journal of Hazardous Materials*, 152(2), pp. 601–606.
- Wang, S. (2008) 'A Comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater', *Dyes and Pigments*, 76(3), pp. 714–720.
- Yahya, M. S., Oturan, N., El Kacemi, K., El Karbane, M., Aravindakumar, C.T., dan Oturan, M.A. (2014) 'Oxidative degradation study on antimicrobial agent ciprofloxacin by electro-fenton process: Kinetics and oxidation products', *Chemosphere*. Elsevier Ltd, 117(1), pp. 447–454.
- Zhang, H., Zhang, D. dan Zhou, J. (2006) 'Removal of COD from landfill leachate by electro-Fenton method', *Journal of Hazardous Materials*, 135(1–3), pp. 106–111.
- Zhou, M., Yu, Q., Lei, L., dan Barton, G. (2007) 'Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system', *Separation and Purification Technology*, 57(2), pp. 380–387.