

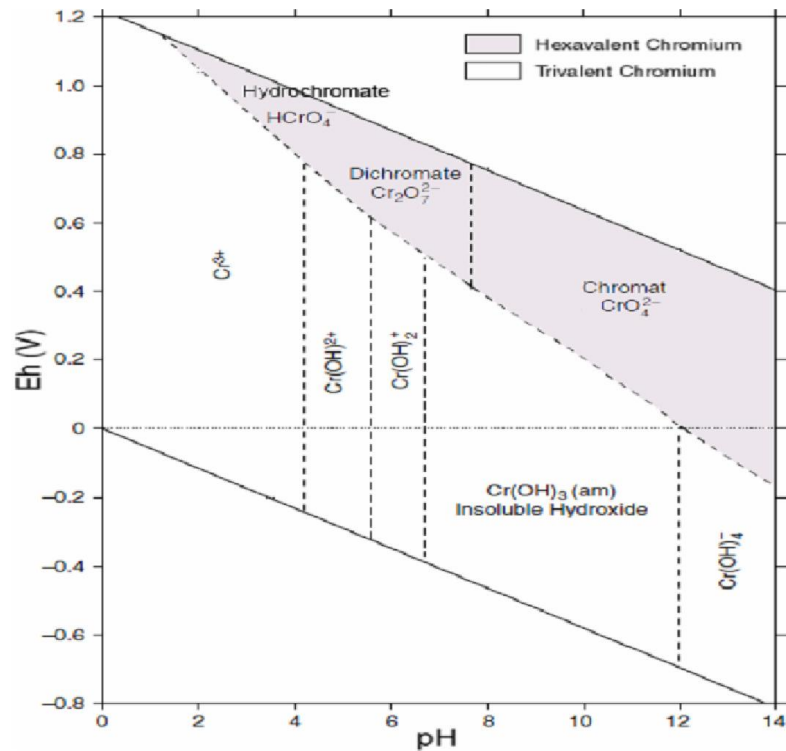
BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Kromium

Kromium merupakan logam transisi berupa senyawa kompleks yang memiliki berbagai warna, berkilau, titik lebur pada suhu tinggi serta tahan terhadap perubahan cuaca. Kromium dapat menimbulkan kerugian bagi lingkungan tanah, udara, dan terutama air apabila tidak dikendalikan dengan baik (Hariani dkk, 2009). Pada umumnya, kromium di dalam air terdapat dua bentuk oksidasi, yaitu trivalen dan heksavalen. Pada *trace element* dalam tubuh, bentuk trivalen dianggap sebagai nutrisi penting, sedangkan kromium heksavalen bersifat beracun, karsinogenik dan mutagenik di alam. Kromium trivalen bereaksi dalam kondisi tertentu dengan adanya senyawa organik dan ion mangan dalam media untuk menjadi kromium heksavalen. Selanjutnya, Cr(VI) bersifat larut dalam air dan oksidan kuat yang mampu terserap kulit. Kromium heksavalen biasanya ada di air limbah sebagai *oxyanion* seperti kromat CrO_4^{2-} dan dikromat $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dan tidak mudah mengendap menggunakan metode presipitasi konvensional (El-Sherif dkk, 2013). Senyawa krom sebagai oksida (+6) merupakan padatan yang berwarna merah, sedangkan garam kaliumnya bila berbentuk dikromat berwarna orange dan berwarna kuning dalam bentuk kromat (Hariani dkk, 2009).

Pada larutan asam, Cr(VI) memiliki potensial redoks positif yang sangat tinggi (1,38 V) menunjukkan bahwa sangat oksidatif dan tidak stabil dengan adanya donor elektron. Larutan Cr(VI) adalah agen pengoksidasi kuat dalam kondisi asam, tetapi tidak pada kondisi basa. Tergantung pada konsentrasi dan keasaman, Cr(VI) dapat sebagai ion kromat (CrO_4^{2-}) atau sebagai ion dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Pada $\text{pH} > 6,5$, akan terbentuk CrO_4^{2-} sementara pada $\text{pH} < 6,5$, HCrO_4^- mendominasi pada konsentrasi rendah ($< 0,03$ mol/L), tetapi pada konsentrasi lebih besar dari 0,001 mol/L, ion HCrO_4^- mulai berubah menjadi $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ dan menjadi dominan pada konsentrasi lebih dari 0,03 mol/L. Dalam larutan air, Cr(III) sebagai Cr^{3+} pada $\text{pH} < 3$. Meningkatnya pH, Cr(III) terhidrolisis menjadi $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ dan $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$. Pada kondisi sedikit asam hingga basa, Cr(III) mengendap sebagai *amorphous* $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (Shadreck dan Mugadza, 2013).



Gambar 2.1. Diagram Eh-pH untuk kromium (Shadreck dan Mugadza, 2013)

Berbagai industri yang menggunakan kromium antara lain produksi baja, elektroplating, penyamakan kulit, industri tekstil, pengawetan kayu, air pendingin dan preparasi kromat yang dapat menyebabkan pencemaran lingkungan. Pembuangan limbah industri tersebut mengandung konsentrasi kromium yang bervariasi antara 0,5 hingga 270.000 mg/l (El-Sherif dkk, 2013). Penghilangan kromium dari air limbah dapat dilakukan dengan beberapa metode antara lain adsorpsi, sedimentasi, proses elektrokimia, *ion exchange*, proses biologi, koagulasi/ flokulasi, dan proses filtrasi membran (Fahim dkk, 2006). Berdasarkan Peraturan Menteri Lingkungan Hidup Republik Indonesia Nomor 5 Tahun 2014 Tentang Baku Mutu Air Limbah Industri Elektroplating ditetapkan kadar maksimum krom total (Cr) sebesar 0,5 mg/l dengan kadar maksimum Cr(VI) sebesar 0,1 mg/l.

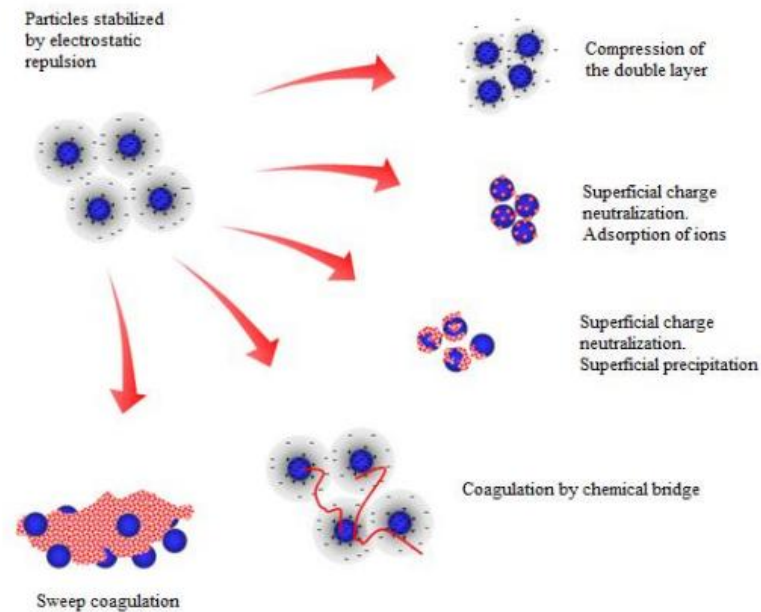
2.2 Koagulasi

Koagulasi adalah proses destabilisasi partikel koloid sehingga pertumbuhan partikel dapat terjadi sebagai akibat dari tumbukan partikel. Proses koagulasi membutuhkan bahan kimia berupa koagulan yang ditambahkan untuk mendestabilisasi partikel koloid sehingga

dapat menghasilkan pembentukan flok. Jenis koagulan yang dapat digunakan dapat berupa polimer organik alami atau sintetis, garam logam seperti alum atau feri sulfat, dan garam logam prehidrolized seperti polyaluminium chloride (PAC) dan polyiron chloride (PICI). Ukuran partikel koloid dalam air limbah antara 0,01-1,0 μm dan jumlah partikel koloid dalam air limbah bervariasi tergantung dengan lokasi dimana sampel diperoleh (Metcalf, 2003).

Alumunium dan besi banyak digunakan pada industri sebagai koagulan dalam treatment air, garam logam memproduksi ion dengan muatan tinggi yang dapat menetralkan partikel pengotor dalam air (Ukiwel, 2014). Penyisihan partikel pengotor yang terdapat pada air dapat terjadi ketika partikel tersebut mengalami interaksi dengan flok yang terbentuk. Flok akan terbentuk ketika koagulan ditambahkan pada larutan. Jenis koagulan yang digunakan berupa besi klorida (FeCl_3) dan alumunium sulfat $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Besi klorida mudah untuk larut dalam air ($K_{sp} = 27,9 \text{ mol}^4\text{L}^{-4}$). Ion OH^- memiliki peran penting pada proses koagulasi. Ion Fe^{3+} dan OH^- akan berinteraksi dan mengendap karena memiliki kelarutan yang rendah ($K_{sp} = 1.10 \cdot 10^{-38} \text{ mol}^4\text{L}^{-4}$), ketika konsentrasi dari kedua ion ini tinggi maka akan membentuk flok $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Koagulan alumunium sulfat mudah untuk larut dalam air dan ketika berinteraksi dengan ion OH^- maka akan terbentuk flok berupa $\text{Al}(\text{OH})_3$ yang memiliki kelarutan kecil dan akan mengendap (Terry, 2010).

Prinsip koagulasi adalah menggumpalkan partikel-partikel koloid dan zat-zat organik yang tersuspensi. Pada proses ini mendestabilisasi sistem koloid, pembentukan mikroflok dan aglomerasi. Keefektifan proses koagulasi dipengaruhi oleh jenis koagulan, konsentrasi, pH larutan dan kekuatan ion dari koagulan. Koagulan yang digunakan dalam proses pengolahan limbah berupa koagulan alami atau koagulan sintetis (Hariani dkk, 2009). Koagulasi menunjukkan pengaruh yang dihasilkan ketika bahan kimia tertentu ditambahkan ke air limbah dengan perlahan partikel akan mengendap atau tidak stabil. Bahan kimia akan menghidrolisis dan menetralkan muatan listrik pada partikel koloid dan mulai terbentuk aglomerasi atau flok yang dapat dihilangkan dengan klarifikasi dan filtrasi (EPA, 2002).



Gambar 2.2 Mekanisme koagulasi koloid (Cabrales, 2014)

Mekanisme koagulasi partikel koloid dilakukan dengan menetralkan partikel koloid bermuatan dengan meningkatnya konsentrasi ion berlawanan pada *diffuse layer*, sehingga menurunkan kekuatan gaya tolak menolak (repulsi). Untuk melakukan koagulasi dengan netralisasi biasanya digunakan spesies terhidrolisis seperti ion Al^{3+} dan Fe^{3+} pada kondisi asam menghasilkan ion kompleks yang larut. Ion-ion kompleks ini juga dapat diendapkan pada permukaan koloid dengan netralisasi muatan (*superficial precipitation*). Hal ini juga memungkinkan untuk menggunakan koagulan dengan densitas muatan tinggi yang secara elektrostatis berlawanan muatan dengan koloid sehingga terjadi koagulasi dengan mekanisme *chemical bridge*. Alternatif lain adalah menghasilkan spesies *amorf* yang tidak larut dengan *high superficial area* sehingga diperoleh flok tebal yang menangkap dan mengendapkan koloid dengan mekanisme *sweep coagulation* (Cabrales, 2014)

2.3 Elektrokoagulasi

2.3.1 Proses elektrokoagulasi

Elektrokoagulasi merupakan teknologi alternatif untuk penanganan limbah cair yang mengkombinasikan proses elektrokimia dengan koagulasi kimia konvensional. Dalam elektrokoagulasi arus listrik digunakan untuk menambah ion logam ke dalam air limbah yang

kemudian dihidrolisis menghasilkan spesies koagulan. Kation dalam teknik elektrokoagulasi dihasilkan secara *in situ* melalui penguraian anoda dalam larutan, biasanya plat elektroda yang digunakan berupa besi atau aluminium (Cabrales dan Machuca-Martinez, 2014). Penggunaan sumber arus pada proses elektrokoagulasi akan menghasilkan pembentukan ion logam pada anoda dan ion hidroksida serta gas hidrogen pada katoda. Pembentukan ion hidroksida mengarah pada pembentukan gumpalan, yang membantu dalam pengendapan polutan dan dapat dihilangkan dengan sedimentasi. Sedangkan, pembentukan gelembung gas akan menuju ke permukaan limbah yang dapat dihilangkan dengan flotasi (Verma dkk, 2013).

Prinsip kerja elektrokoagulasi yaitu adanya proses elektrolisis, di mana terjadi reaksi oksidasi dan reduksi dengan menggunakan arus listrik dalam larutan elektrolit. Elektrokoagulasi didasarkan pada penguraian bahan elektroda yang digunakan sebagai anoda (Kuokkanen dkk, 2013). Adanya aliran listrik dapat menyebabkan destabilisasi senyawa seperti senyawa logam, hidrokarbon dan organik. Ketika senyawa tidak stabil dalam larutan, muatan partikel akan menarik unsur senyawa lain hingga terbentuk senyawa stabil (Triwulandari dkk, 2012). Proses elektrokoagulasi dapat dilakukan melalui pembentukan koagulan dengan oksidasi elektrolit dari anoda. Potensial yang diterapkan pada anoda logam, biasanya logam besi atau aluminium menyebabkan pembentukan ion logam, kemudian terhidrolisis menjadi besi atau aluminium hidroksida (El-Taweel dkk, 2015). Reaksi umum yang terjadi pada proses elektrokoagulasi yaitu

Anoda:



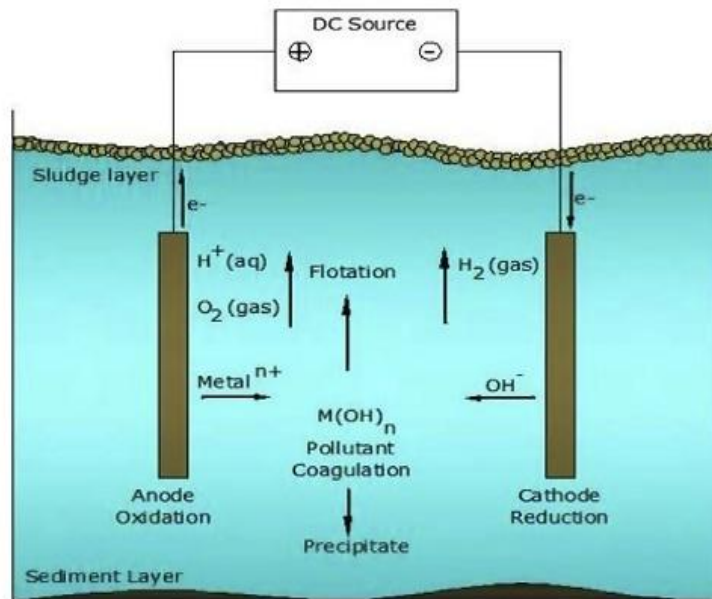
Atau,



Katoda:



(Cabrales, 2014)



Gambar 2.3 Skema Proses Elektrokoagulasi (El-Taweel dkk, 2015)

Pada kondisi proses elektrokoagulasi, besi dapat larut dalam bentuk divalent Fe(II) dan trivalen Fe(III), sedangkan aluminium hanya dalam bentuk trivalen Al(III). Fe(II) dapat teroksidasi menjadi Fe(III) jika pH sesuai yaitu pada pH diatas 5 (Sasson, 2009). Jumlah kation logam terlarut selama reaksi pada anoda dapat diperhitungkan dengan menggunakan hukum Faraday, persamaannya adalah

$$m = \frac{I \times t \times M_w}{z \times F} \quad (2.5)$$

dimana, I adalah arus (A), t adalah waktu operasi (detik), M_w adalah berat molekul dari substansi (g/mol), F adalah konstanta Faraday (96485 C/ mol), z adalah jumlah elektron dalam reaksi (2 untuk Fe^{2+} dan 3 untuk Fe^{3+} dan Al^{3+}) dan m adalah massa logam terlarut (g) (Cabralles dan Machuca-Martinez, 2014).

Dalam bentuk yang paling sederhana, reaktor elektrokoagulasi dapat terdiri dari sel elektrolit dengan satu anoda dan satu katoda. Ketika terhubung pada sumber daya eksternal, material anoda secara elektrokimia akan terjadi korosi akibat reaksi oksidasi, sedangkan katoda akan mengalami pasivasi. Pada umumnya, proses elektrokoagulasi melibatkan beberapa tahap antara lain membentuk koagulan melalui oksidasi elektrolitik dari *sacrificial anode*, destabilisasi kontaminan, suspensi partikel, dan pemecahan emulsi, agregasi (penggumpalan) dari fase terdestabilisasi untuk membentuk flok. Mekanisme destabilisasi

kontaminan, suspensi partikel, dan pemecahan emulsi dapat disimpulkan sebagai berikut: (Mollah dkk, 2001):

1. Kompresi dari difusi *double-layer* di sekitar spesies bermuatan dicapai oleh interaksi ion yang dihasilkan dari *sacrificial anode* karena adanya aliran arus yang melalui larutan.
2. Muatan netralisasi dari spesies ionik dalam air limbah disebabkan adanya ion berlawanan yang dihasilkan oleh *sacrificial anode*. Ion berlawanan ini mengurangi gaya tolak-menolak antar partikel namun, meningkatkan terjadinya gaya van der Waals sehingga menyebabkan koagulasi.
3. Pembentukan flok sebagai hasil dari koagulasi *sludge* partikel koloid yang belum dikomplekskan.

Menurut Holt dkk (2006) terdapat beberapa macam interaksi spesies dalam larutan pada proses elektrokoagulasi, yaitu:

1. Migrasi ke elektroda yang bermuatan berlawanan dan penggabungan untuk membentuk senyawa netral.
2. Kation atau ion hidroksil (OH^-) membentuk endapan dengan polutan.
3. Logam kation berinteraksi dengan OH^- membentuk hidroksil, yang mempunyai sisi untuk mengadsorpsi polutan.
4. Hidroksil membentuk struktur besar dan membersihkan polutan.
5. Penghilangan polutan dengan cara flotasi.

2.3.2 Faktor-faktor yang mempengaruhi proses elektrokoagulasi

Berbagai parameter yang mempengaruhi efisiensi proses elektrokoagulasi untuk menghilangkan polutan dalam air antara lain pH larutan, konsentrasi awal polutan, jarak antara elektroda, densitas arus, material elektroda, waktu proses dan pasivasi elektroda (Vepsalainen, 2012).

2.3.2.1 pH larutan

pH larutan berpengaruh pada konduktivitas larutan, *dissolution* elektroda, dan bentuk hidroksida. Pada kondisi basa, ion $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ dan $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ terbentuk dan ion ini memiliki hasil koagulasi yang rendah. Meningkatnya pH selama proses elektrokoagulasi menyebabkan

parameter berubah. Pada kondisi asam akan terjadi dissolution elektroda yang bereaksi dengan ion hidroksil membentuk koagulan (Vepsalainen, 2012). Penelitian Verma dkk (2013) menunjukkan bahwa dalam medium asam terjadi reaksi penyisihan Cr(VI) yang optimum, dimana pada kondisi tersebut akan terbentuk koagulan yang berfungsi dalam pengendapan senyawa krom.

2.3.2.2 Konsentrasi awal polutan

Konsentrasi awal polutan dapat mempengaruhi proses elektrokoagulasi. Pada konsentrasi awal polutan yang meningkat dapat menyebabkan menurunnya pembentukan flok dan laju penguraian elektroda, juga dapat meningkatkan pasivasi permukaan logam. Menurut hukum Faraday, ketika kepadatan arus konstan, jumlah Fe^{2+} yang dilepaskan ke dalam larutan adalah konstan. Sebagai Hasilnya, ion Fe^{2+} yang dihasilkan pada konsentrasi kromium heksavalen awal tinggi tidak cukup untuk mengurangi semua ion kromium heksavalen (El-Taweel dkk, 2015).

2.3.2.3 Jarak antar elektroda

Pada proses elektrokoagulasi, ion yang dihasilkan dari anoda dan katoda akan membentuk flok. Ion yang dihasilkan dalam reaksi elektrokoagulasi akan meningkat dengan menurunnya jarak antar elektroda, sehingga menghasilkan efisiensi penyisihan lebih tinggi pada durasi waktu elektrolisis yang lebih rendah (Verma dkk, 2013).

Meningkatnya jarak antar elektroda pada sistem elektrokoagulasi akan menurunkan arus listrik pada sistem, untuk mencapai kerapatan arus yang diinginkan maka voltase harus ditingkatkan. Meningkatnya jarak antar elektroda berakibat pada berkurangnya ion yang dihasilkan oleh elektroda dan juga melambatnya interaksi ion limbah cair (Daneshvar dkk, 2002).

Ketika jarak antar elektroda tetap dan tegangan ditingkatkan maka pengurangan material akan meningkat. Adanya peningkatan presentase pengurangan material dapat disebabkan juga oleh peningkatan arus listrik. Pengurangan material juga dipengaruhi ketika jarak antar elektroda diperbesar. Ketika jarak antar elektroda diperkecil maka presentase pengurangan material akan meningkat, hal ini berkaitan dengan menurunnya hambatan antar elektroda dan mengakibatkan meningkatnya arus listrik pada sistem (Mahrous dkk, 2010). Menurunnya jarak antar elektroda akan mengurangi konsumsi energi dari sistem elektrokoagulasi seiring dengan menurunnya hambatan listrik (Drouiche dkk, 2012).

Oksidasi anoda akan dimulai ketika aliran listrik diberikan pada sistem elektrokoagulasi. Seiring berjalannya waktu akan terbentuk lapisan halus dari hidroksida hasil oksidasi logam yang terletak pada anoda sehingga menghasilkan tambahan hambatan yang memungkinkan bertambah saat jarak antar elektroda diperbesar. Sehingga pada hasilnya akan menurunkan arus listrik pada sistem elektrokoagulasi, untuk menjaga arus listrik tetap pada level yang diinginkan maka tegangan listrik harus diperbesar. Atau dengan kata lain dengan adanya peningkatan pada jarak antar elektroda akan mengakibatkan meningkatnya hambatan listrik yang juga mempengaruhi penurunan arus listrik pada sistem elektrokoagulasi. Hal ini berbanding lurus dengan terhambatnya laju oksidasi anoda. Ketika laju oksidasi anoda menurun maka akan berpengaruh pada menurunnya jumlah kation yang dihasilkan oleh anoda. Kation ini yang nantinya akan berperan sebagai koagulan pada sistem elektrokoagulasi. Oleh karena itu pada jarak antar elektroda yang besar laju pengendapan dari partikel dari kontaminan akan menjadi rendah. Sehingga hal ini sangat berpengaruh pada menurunnya efisiensi penyisihan kontaminan pada sistem elektrokoagulasi. Pada jarak antar elektroda yang kecil atau rendah akan menghasilkan hambatan listrik pada sistem elektrokoagulasi yang rendah sehingga meningkatkan arus listrik dan akan mempercepat proses elektrokoagulasi. Hambatan listrik pada sistem elektrokoagulasi yang dipengaruhi oleh jarak antar elektroda dapat dirumuskan sebagai berikut (Brahmi dkk, 2015):

$$R = \frac{d}{A \times k} \quad (2.6)$$

dengan,

R : hambatan (ohm)

d : jarak antar elektroda (cm)

A : luas permukaan elektroda (cm²)

k : konduktivitas larutan (S/cm)

Jarak antar elektroda dapat berpengaruh pada konsumsi energi sistem elektrokoagulasi. Ketika sistem elektrokoagulasi memiliki kerapatan arus yang konstan maka dalam penanganan limbah dengan konduktivitas yang relatif tinggi, penurunan konsumsi energi dapat dicapai dengan menggunakan jarak antar elektroda yang lebih besar. Limbah dengan konduktivitas rendah, konsumsi energi dapat diminimalkan dengan mengurangi jarak antara elektroda. Efisiensi maksimum penyisihan polutan diperoleh dengan menjaga jarak

optimal antar elektroda. Pada jarak minimum antar elektroda efisiensi penyisihan polutan rendah. Hal ini disebabkan bahwa logam hidroksida yang dihasilkan bertindak sebagai flok dan menghilangkan polutan dengan pengendapan oleh tumbukan partikel karena daya tarik elektrostatik tinggi. Efisiensi penyisihan polutan meningkat dengan peningkatan jarak antar elektroda dari minimum sampai jarak optimal antar elektroda. Hal ini disebabkan bahwa dengan lebih meningkatkan jarak antara elektroda, ada penurunan efek elektrostatik yang menghasilkan gerakan lebih lambat dari ion-ion yang dihasilkan. Hal ini memberikan lebih banyak waktu untuk logam hidroksida yang dihasilkan menggumpal untuk membentuk flok yang mengakibatkan peningkatan efisiensi penyisihan polutan dalam larutan. Pada peningkatan jarak elektroda yang lebih dari jarak optimum antar elektroda dapat menyebabkan penurunan efisiensi penyisihan polutan. Hal ini disebabkan bahwa waktu tempuh dari ion meningkat dengan peningkatan jarak antara elektroda. Hal ini menyebabkan penurunan daya tarik elektrostatik menghasilkan berkurangnya pembentukan flok yang dibutuhkan untuk koagulasi polutan (Bazrafshan dkk, 2015).

Peningkatan efisiensi proses elektrokoagulasi dapat dilakukan dengan menurunkan jarak antar elektroda. Ketika jarak antar elektroda menurun maka hambatan antara elektroda akan menurun sehingga aliran arus akan meningkat pada proses elektrokoagulasi. Hal ini sesuai dengan persamaan dibawah ini (Harris, 2007):

$$V = I \cdot R \quad (2.7)$$

dengan,

V : tegangan (volt)

I : arus (ampere)

R : hambatan (ohm)

Arus listrik tidak hanya menentukan produksi koagulan logam hidroksida, tetapi juga mempengaruhi pembentukan gas hidrogen dan ion hidroksida. Selain itu, arus listrik memiliki pengaruh langsung terhadap konsumsi energi pada proses elektrokoagulasi. Konsumsi energi merupakan faktor penting yang mempengaruhi kinerja elektrokoagulasi. Persamaan dari konsumsi energi sebagai berikut (Heidmann, 2010):

$$E = \frac{V \times I \times t}{1000 \times U} \quad (2.8)$$

dengan,

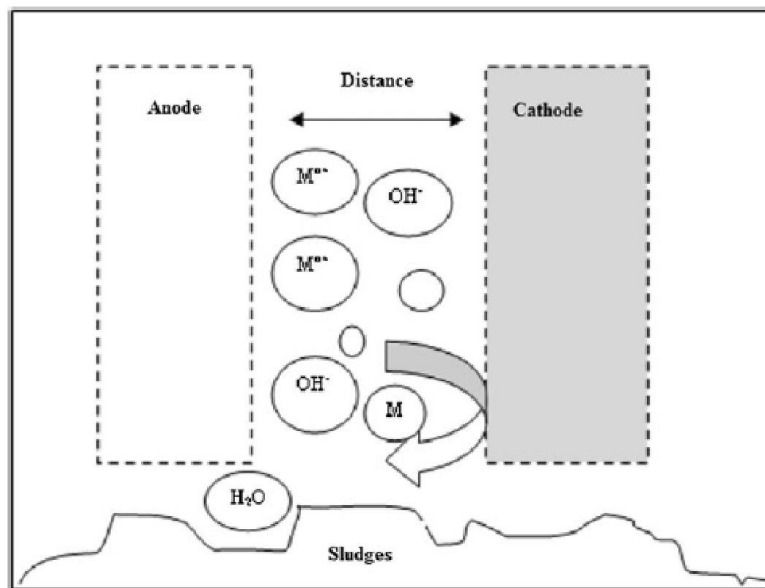
E : konsumsi energi (kWh/m^3)

V : tegangan listrik (volt)

I : arus listrik (ampere)

t : waktu (jam)

U : volume (m^3)



Gambar 2.4 Jarak antara elektroda (Sahu, 2013)

2.3.2.5 Jenis elektroda

Pada proses elektrokoagulasi pemilihan material elektroda yang sering digunakan berupa aluminium dan besi. Hal ini disebabkan karena material tersebut mudah diperoleh, harga material yang murah, dan efektif pada penggunaan dalam proses elektrokoagulasi. Elektroda akan larut selama proses elektrokoagulasi yang bertindak sebagai koagulan dengan membentuk logam hidroksida. Logam anoda akan terurai disertai dengan pembentukan gas hidrogen pada katoda, gelembung yang dihasilkan pada proses akan menyebabkan terjadinya proses flotasi padatan tersuspensi yang terbentuk sehingga akan menghilangkan kontaminan (Ozyonar dan Karagozoglo, 2011). Dalam air, logam aluminium akan terbentuk sebagai Al(III) dan besi sebagai Fe(II) dan Fe(III) . Fe(II) akan teroksidasi dalam larutan menjadi Fe(III) jika terdapat oksigen pada larutan. Fe(II) adalah koagulan yang buruk dibandingkan dengan Fe(III) karena kelarutan hidroksida lebih tinggi dan memiliki muatan positif lebih

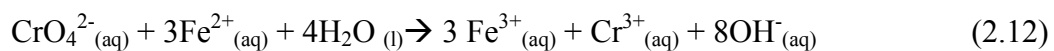
rendah. Pemilihan material yang optimal tergantung pada polutan yang akan dihilangkan dan sifat-sifat kimia dari elektrolit. Elektroda besi atau kombinasi elektroda besi dan aluminium menghasilkan efisiensi penghilangan krom, arsenik, dan nikel lebih tinggi (Vepsalainen, 2012). Penggunaan Fe sebagai anoda dapat menghilangkan logam dan efisiensi arus lebih tinggi dan konsumsi energi lebih rendah (Beyazit, 2014).

Anoda aluminium memproduksi senyawa monomer kation seperti Al^{3+} dan $Al(OH)_2^+$ lalu akan menjadi $Al(OH)_3$ dan pada akhirnya menjadi senyawa polimer $Al_n(OH)_{3n}$. Hal ini ditunjukkan pada reaksi dibawah ini (Reddithota dkk, 2007) :

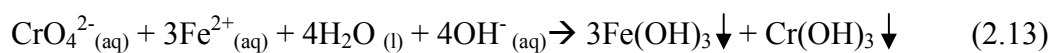


Pada kondisi tersebut, dapat terbentuk berbagai macam bentuk senyawa hidroksil Al^{3+} . Akan tetapi, hasil dominan berupa senyawa kompleks hidroksil Al^{3+} dan senyawa polimer hidroksil Al^{3+} . Kedua senyawa tersebut merupakan senyawa bermuatan yang efisien dalam menyisihkan Cr(VI) pada permukaannya selama proses elektrokoagulasi berlangsung (Reddithota dkk, 2007).

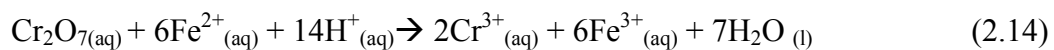
Anoda besi menghasilkan besi hidroksida selama proses elektrolisis berlangsung, $Fe(OH)_n$ dengan nilai n adalah 2 atau 3. Ion Fe^{2+} yang dihasilkan dari oksidasi anoda besi dapat mereduksi Cr(VI) menjadi Cr(III) pada kondisi basa, dan ion Fe^{2+} dapat teroksidasi secara sendirinya menjadi ion Fe^{3+} .

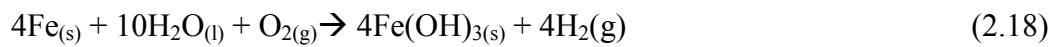
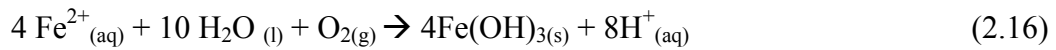


Atau

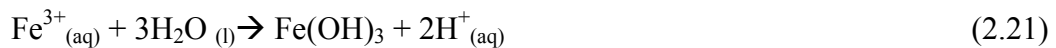
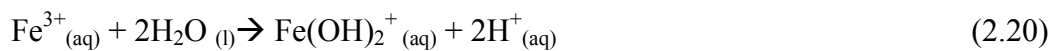
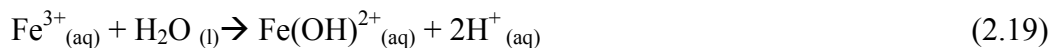


Ion $Cr^{3+}_{(aq)}$ kemudian terendapkan menjadi $Cr(OH)_3(s)$ dengan adanya kenaikan pH pada larutan. Ion Fe^{2+} juga dapat mereduksi $Cr_2O_7^{2-}_{(aq)}$ pada kondisi asam. Sesuai dengan reaksi berikut (Reddithota dkk, 2007) :





H₂ yang dihasilkan dari reaksi redoks dapat menghilangkan senyawa organik yang terlarut atau material yang tersuspensi dengan cara flotasi. Namun ion Fe³⁺ dapat terhidrasi yang bergantung pada pH larutan. Fe(OH)₂⁺, Fe(OH)₂⁺ dan Fe(OH)₃ dapat terbentuk ketika larutan bersifat asam, hal ini ditunjukkan pada reaksi berikut (Reddithota dkk, 2007) :



Pada kondisi basa, ion Fe(OH)₆⁻ dan Fe(OH)₄⁻ juga akan terbentuk. Oleh karena itu pada proses elektrokoagulasi pada spesien anionik dan kationik dapat terjadi dengan menggunakan pelat besi sebagai *sacrifical anode*. Penggunaan anoda Fe selama proses elektrolisis akan menghasilkan ion Fe²⁺ yang dapat berfungsi sebagai agen flokulasi pada proses pengolahan air limbah. Penggunaan anoda Fe lebih menguntungkan dibandingkan penggunaan anoda Al yang menghasilkan ion Al³⁺ karena menimbulkan beberapa efek beracun (Reddithota dkk, 2007).

Perbedaan potensial antara elektroda dan larutan pada sistem setengah sel disebut perbedaan potensial elektroda. Potensial elektroda didasarkan pada nilai potensial reduksi. Pada sel elektrolisis nilai potensialsel (E_{sel}) bernilai negatif dan konsumsi energi bernilai positif. Pada proses elektrolisis ini terjadi reaksi sel yang non-spontan dengan transformasi energi dari energi listrik menjadi energi kimia (Pletcher dan Walsh, 1993). Potensial reduksi standar (E^o) dapat ditunjukkan pada tabel berikut ini:

Tabel 2.1 Potensial Reduksi Standard

Reaksi	E ^o (volts)
$\text{Pt}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Pt}_{(\text{s})}$	1,18
$\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}_{(\text{s})}$	0,339
$\text{H}^{+}_{(\text{aq})} + \text{e}^{-1/2} \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{g})}$	0,0
$\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Ni}_{(\text{s})}$	-0,236

Reaksi	E ⁰ (volts)
$\text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Cd}_{(\text{s})}$	-0,402
$\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}_{(\text{s})}$	-0,44
$\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Zn}_{(\text{s})}$	-0,762
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_{2(\text{g})} + \text{OH}^{-}_{(\text{aq})}$	-0,828
$\text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Mn}_{(\text{s})}$	-1,182
$\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Al}_{(\text{s})}$	-1,677
$\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Ca}_{(\text{s})}$	-2,868
$\text{K}^{+}_{(\text{aq})} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{K}_{(\text{s})}$	-2,936

(Sumber: Harris, 2007)

2.3.2.4 Kerapatan Arus

Penggunaan arus merupakan parameter penting yang mempengaruhi kinerja dan ekonomi dari proses elektrokoagulasi. Kerapatan arus menentukan laju pembentukan koagulan, pembentukan gelembung dan ukuran flok yang dapat mempengaruhi penyisihan polutan. Meningkatnya arus pada proses elektrokoagulasi akan meningkatkan pembentukan jumlah gelembung hidrogen pada katoda yang menghasilkan fluks ke atas lebih besar, penghilangan polutan dan flotasi *sludge* lebih cepat (El-Taweel dkk, 2014).

Kerapatan arus berbanding lurus dengan laju reaksi elektrokimia yang terjadi pada permukaan elektroda dan juga memiliki pengaruh pada potensial elektroda. Pada anoda besi dan aluminium, reaksi *dissolution* adalah reaksi utama dan reaksi lainnya tidak signifikan pada kerapatan arus khusus dan potensi elektroda pada pH netral atau asam (Vepsalainen, 2012).

2.3.2.6 Waktu proses

Waktu elektrolisis mempengaruhi efisiensi proses elektrokoagulasi yang dapat menentukan laju penguraian elektroda (El-Taweel dkk, 2015). Terjadinya penguraian elektroda pada anoda dapat menghasilkan spesies koagulan. Ketika waktu proses meningkat maka akan menghasilkan konsentrasi ion logam dan logam hidroksida yang meningkat sehingga dapat mempengaruhi proses elektrokoagulasi (Hussein dkk, 2014). Meningkatkan waktu elektrolisis mengakibatkan meningkatnya konsentrasi koagulan yang berkaitan dengan mengurangi densitas flok yang dihasilkan dan mengurangi kecepatan pengendapan dari flok tersebut (Zodi dkk, 2009).

2.3.2.7 Pasivasi Elektroda

Pasivasi Elektroda dapat terjadi ketika terdapat akumulasi dari lapisan inhibitor biasanya berupa lapisan oksida pada anoda, lapisan kalsium karbonat dan lapisan magnesium hidroksida pada katoda (Osipenko dan Pogorelyi, 1977). Pasivasi tidak diinginkan pada proses elektrokoagulasi dan mengganggu proses oksidasi atau pelarutan logam pada anoda. Arus dan voltase tergantung pada hambatan sistem, hambatan yang dihasilkan oleh lapisan pasivasi pada elektroda akan mengakibatkan meningkatnya kebutuhan voltase dalam sistem. Penggunaan *deionized water* akan mengurangi kontaminan seperti karbonat yang dapat mengakibatkan pasivasi pada elektroda. Elektroda harus dibersihkan secara berkala untuk menghilangkan lapisan pasif yang timbul selama proses. Pembersihan secara mekanik dilakukan untuk menjaga mutu dari elektroda dan memastikan proses oksidasi pada anoda laju yang konstan. Lapisan inhibitor yang menyebabkan pasivasi elektroda tersebut juga menyebabkan terhambatnya aliran arus pada anoda dan katoda dalam proses elektrokoagulasi (Khandegar dan Saroha, 2013). Pasivasi elektroda sering terjadi pada elektroda jenis alumunium yang mengakibatkan menurunnya performa dari reaktor yang digunakan. Terbentuknya lapisan inhibitor, biasanya lapisan oksida pada permukaan elektroda akan membatasi pelarutan logam yang dihasilkan oleh anoda dan transfer ion, dengan demikian maka koagulan yang dihasilkan akan terbatas (Thella dkk, 2008). Untuk menghilangkan lapisan oksida atau lapisan pasif pada elektroda maka elektroda digosok menggunakan kertas amplas sebelum digunakan pada proses elektrokoagulasi (Yadav dkk, 2012).

2.3.3 Kelebihan dan Kekurangan Elektrokoagulasi

Beberapa kelebihan dan kekurangan proses elektrokoagulasi. Adapun kelebihan dan kekurangan elektrokoagulasi sebagai berikut (Cabrales dan Machuca-Martinez, 2014) :

2.3.3.1 Kelebihan elektrokoagulasi

1. Pada proses elektrokoagulasi dapat menghasilkan limbah dengan *total dissolved solid* (TDS) rendah dibandingkan dengan koagulasi. Jika air ini digunakan kembali, biaya *recovery* air rendah karena tingkat TDS yang dihasilkan rendah.
2. Proses elektrolisis pada sel elektrokoagulasi dikontrol dengan listrik tanpa ada bagian yang berpindah sehingga rendah dalam hal perawatan.
3. Pemisahan kontaminan lebih cepat dan efektif daripada proses koagulasi.
4. Kontrol pH tidak diperlukan.

5. Tidak ada penambahan bahan koagulan/ flokulan pada proses.
6. Jumlah lumpur yang dihasilkan lebih kecil (50-70%) dibandingkan dengan koagulasi.

2.3.3.2 Kekurangan elektrokolagulasi

1. Biaya penggunaan listrik mahal pada beberapa tempat.
2. Proses elektrokoagulasi dapat melibatkan tegangan besar.
3. Memerlukan konduktivitas tinggi dari suspensi air limbah. Overpotential disebabkan oleh hambatan suspensi yang dapat diminimalkan jika konduktivitas suspensi ditingkatkan dengan menggunakan sebuah dukungan elektrolit, mengurangi tegangan dan mengurangi jarak antar elektroda.
4. Memerlukan penghilangan konsentrasi ion besi atau aluminium yang tinggi dalam air limbah.

2.4 Penelitian Terdahulu

Penelitian yang dilakukan oleh penulis didasarkan pada beberapa penelitian sebelumnya. Penelitian terdahulu dapat diamati pada tabel 2.2:

Tabel 2.2 Penelitian Terdahulu

Referensi	Elektroda (anoda-katoda)	Jarak	Penelitian	Jenis ion yang Dihilangkan	Hasil Penelitian
<i>Nickel Removal From Wastewater by Electrocoagulation With Aluminum Electrode</i> (Dermentzis dkk, 2011)	Al/Al	1,5 cm	Pada suhu ruang, konsentrasi awal 50 mg/L, kerapatan arus 20 mA/cm ² dengan variasikan pH antara 2-10	Ni(II)	Penghilangan nikel efisien pada pH 4-10, efisiensi paling tinggi pada pH 8 sebesar 99,6%
<i>Removal of Chromium from Electroplating Industry Effluent Using</i>	Fe/Fe	1,5 cm	Larutan Cr (VI) dengan konsentrasi 100 mg/L, memvariasikan	Cr(VI)	Efisiensi penghilangan sebesar 100% pada pH 4 dan waktu

Referensi	Elektroda (anoda- katoda)	Jarak	Penelitian	Jenis ion yang Dihilangkan	Hasil Penelitian
<i>Electrocoagulation</i> (Verma dkk, 2013)			pH 3-8 dan waktu 0-60 menit		elektrolisis 15 menit
<i>Study of the Electrocoagulation of Electroplating Industry Wastewaters Charged By Nickel (II) and Chromium (VI)</i> (Lekhlif dkk, 2014)	Al/Al	1 cm	Menginvestigasi pengaruh tegangan 6 V dan 12 V	COD, Ni(II) dan Cr(VI)	Efisiensi penghilangan (COD), Ni (II), Cr (VI) berturut- turut pada tegangan 6 V sebesar 57%, 63%, dan 42%; tegangan 12 V sebesar 77%, 88%, dan 66%
<i>Removal of Cr (VI) Ions From Wastewater by Electrocoagulation Using Iron Electrode</i> (El- Taweel dkk, 2014)	Fe/Fe	0,87 cm	Memvariasikan konsentrasi awal Cr (VI) sebesar 40-200 mg/L	Cr(VI)	Konsentrasi awal Cr (VI) 40 mg/L telah mengendap seluruhnya dan 200 mg/L telah mengendap 93 mg/L
<i>Simultaneous removal of chromium (VI) and fluoride by electrocoagulation- electroflotation: application of a hybrid Fe/Al anode</i> (Aoudj dkk, 2015)	Fe/Al	1 cm	Memvariasikan pH 2-11 dan kerapatan arus 300, 400, 500, 600 mA	Cr(VI) dan Fluorida	Optimal penghilangan pada pH 3 dan meningkatnya kerapatan arus, mempercepat penghilangan kontaminan

