

TEKNIK PENYISIHAN FENOL DARI AIR LIMBAH

Rifqi Aufa*

Abstrak

Senyawa fenolik adalah polutan yang berbahaya dengan tingkat toksisitas yang tinggi bahkan pada konsentrasi yang rendah. Dalam ulasan ini, efisiensi dari metode penanganan konvensional dan modern akan dibahas. Penerapan metode penanganan senyawa fenolik ini akan dibandingkan performanya jika diaplikasikan untuk senyawa turunan yang lain. Penanganan konvensional seperti distilasi, absorpsi, ekstraksi, oksidasi kimiawi, dan oksidasi elektrokimiawi menunjukkan tingkat efisiensi yang tinggi terhadap berbagai senyawa fenolik, sementara penanganan canggih seperti proses Fenton, ozonisasi, wet air oxidation, dan penanganan dengan fotochemical hanya membutuhkan bahan kimia yang sedikit tetapi biaya yang dikeluarkan terkait penyediaan energi sangat tinggi. Dibandingkan dengan penanganan secara kimia fisis, penanganan biologis lebih ramah lingkungan dan hemat energi, tetapi tidak bisa menangani polutan dengan konsentrasi tinggi. Penanganan dengan enzim telah terbukti menjadi cara terbaik untuk menangani berbagai senyawa fenolik dalam kondisi yang ringan dengan enzim yang beragam seperti peroksidase, lakase, dan tirosinase.

Kata kunci: *senyawa fenolik, penanganan konvensional, penanganan modern, pengolahan limbah*

*Teknik Kimia, ITB

1. Pendahuluan

Fenol atau asam karbolat, atau benzenol, adalah zat kristal tak berwarna yang memiliki bau khas. Salah satu aktivitas senyawa fenol terdapat di dalam limbah cair buangan industri pulp kertas sebagai senyawa toksik dan sumber pencemaran lingkungan. Fenol merupakan antiseptik dagang triklorofenol, atau dikenal sebagai TCP (trichlorophenol). Fenol juga berfungsi dalam pembuatan obat-obatan, pembasmi rumput liar, dan lainnya. Fenol yang terkonsentrasi dapat mengakibatkan pembakaran kimiawi pada kulit yang terbuka. Senyawa fenol juga dapat ditemukan di perairan.

Keberadaan fenol bisa menjadi sumber pencemaran yang membahayakan kehidupan manusia maupun hewan air. Sumber yang memiliki kemungkinan terbesar terpapar fenol adalah manufaktur dan lokasi limbah berbahaya. Itu sebabnya, orang-orang yang tinggal di dekat tempat pembuangan sampah, lokasi limbah berbahaya, atau tanaman yang memproduksi fenol adalah populasi yang paling mungkin terkena.

Senyawa fenolik juga terdapat pada limbah industri seperti limbah penyulingan minyak, petrokimia, farmasi, operasi batubara, plastik, cat, kertas, dan produk kayu. Pembuangan dari limbah ini tanpa penanganan dapat menimbulkan risiko kesehatan yang serius bagi manusia, hewan, dan sistem perairan. Fenol telah dinyatakan sebagai polutan prioritas oleh US

Environmental Protection Agency (EPA) dan National Pollutant Release Inventory (NPRI) Kanada. Badan pengawas internasional telah menetapkan batas yang ketat untuk pelepasan dan pembuangan fenol untuk lingkungan. Sebagai contoh, EPA telah menetapkan standar kemurnian air kurang dari 1 ppb untuk kandungan fenol untuk air bagian permukaan. Tingkat toksisitas berada di kisaran 9-25 mg/L bagi manusia dan ekosistem air. Sejumlah efek pada manusia akibat menghirup fenol di udara telah dilaporkan. Efek jangka pendek di antaranya adalah iritasi pernapasan, sakit kepala, dan mata terbakar. Sementara itu, efek berbahaya paparan tingkat tinggi fenol adalah kelemahan, nyeri otot, anoreksia, penurunan berat badan, dan kelelahan. Efek paparan tingkat rendah jangka panjang termasuk di antaranya meningkatnya kanker pernapasan, penyakit jantung, dan efek pada sistem kekebalan tubuh. Paparan tingkat rendah fenol yang terjadi secara berulang-ulang dapat menyebabkan diare dan sariawan pada manusia. Menelan fenol dengan konsentrasi tinggi dapat mengakibatkan kematian. Efek fenol melalui paparan kulit dapat menyebabkan kerusakan hati, diare, urin berwarna gelap, dan kerusakan sel darah merah.

Selain itu, Fenol memiliki efek kesehatan berbahaya yang dapat berkembang menjadi akut dan kronis. Efek jangka panjang dapat berupa gangguan pernapasan, kelemahan otot, tremor, koma, dan kematian pada manusia. Efek langsung paparan fenol adalah iritasi kulit, mata, dan selaput lendir. Efek kronis akibat paparan fenol dapat berupa anoreksia, penurunan berat badan, diare, vertigo, gangguan air liur, dan gangguan urin. Efek kronis paparan fenol menyebabkan iritasi di saluran pencernaan dan sistem saraf pusat dan hati, ginjal, dan jaringan kardiovaskular pada hewan. Penelitian pada hewan telah menunjukkan bahwa efek paparan fenol menyebabkan penurunan berat janin, retardasi pertumbuhan, dan perkembangan abnormal pada keturunannya. Dengan demikian, hal yang sangat penting untuk mengolah air limbah yang mengandung senyawa fenolik sebelum dibuang. Fenol yang mencemari limbah ini terdapat dalam bentuk turunan umumnya, seperti Bisphenol A (BPA), Chlorophenol (CP), dan senyawa fenolik endokrin. Teknologi yang dijelaskan dalam uraian ini dalam menghilangkan fenol dari air limbah industri diklasifikasikan sebagai metode konvensional dan modern. Metode konvensional yang telah diterapkan adalah distilasi uap, ekstraksi cair-cair, adsorpsi, ekstraksi fase padat, *wet air oxidation*, *catalytic wet air oxidation*, dan biodegradasi. Teknologi modern untuk menghilangkan fenol meliputi oksidasi elektrokimiawi, foto-oksidasi, ozonisasi, UV / H₂O₂, reaksi Fenton, proses membran dan penanganan enzimatik.

2. Distilasi

Teknologi distilasi untuk menghilangkan fenol dari air adalah semua jenis distilasi uap dengan syarat kebutuhan yang ekonomis. Distilasi uap atau distilasi azeotrop berdasarkan kemudahan menguap senyawa fenol mampu memurnikan air yang mengandung kotoran fenol. Dalam kajian yang lain, larutan fenol langsung dikontakkan ke suluh uap (penanganan jet uap plasma), dan fenol dapat dengan cepat terurai di jet plasma panas dengan produksi hidroksil radikal yang menyebabkan degradasi oksidatif polutan organik dalam air. Zat antara utama yang terbentuk dari fenol yang pirokatekol, hydroquinone, asam maleat, asam butandiotik, dan asam muconic dalam fase cair, sedangkan produk gas utama yang H_2 , CO , dan CO_2 . Uap dari plasma panas memiliki entalpi dan aktivitas yang tinggi, sementara ternyata mereka juga ramah lingkungan, yang membuat teknik ini populer dalam hal rehabilitasi lingkungan. Limbah penggilingan Olive (OMW) menjadi sangat terkenal karena kandungan organik yang tinggi dan keberadaan senyawa fenolik. Sklavos et al. (2015) menggunakan peralatan distilasi panas matahari untuk mengamati proses pengeringan dari OMW dan penanganan senyawa fenolik dengan antioksidan dalam distilat. Lebih dari 50 jenis senyawa fenolik telah diidentifikasi di OMW dimana kelompok hidroksitirosol dan tyrosol menjadi dua senyawa fenolik yang paling umum terdeteksi. Kedua senyawa ini memiliki kemampuan untuk melindungi partikel lipoprotein berdensitas rendah (LDL) dari kerusakan oksidatif dan telah dibenarkan oleh European Food Safety Authority. Parameter distilasi surya seperti suhu udara ambien, tekanan uap di dalam peralatan, penanganan zat fenolik, produksi retentat (*sludge*), dan radiasi matahari dipantau selama percobaan. Distilasi surya juga mengakibatkan habisnya air OMW dalam waktu yang sangat singkat. Dengan demikian, distilasi surya dinyatakan sebagai proses yang ekonomis dan ramah lingkungan.

2. Adsorpsi dan Ekstraksi

Adsorpsi dan ekstraksi adalah teknologi untuk menghilangkan fenol dari air yang efektif dari konsentrasi rendah hingga tinggi, tergantung pada tingkat keekonomian (termasuk energi) dalam penggunaan dan pendaurulangan bahan sekunder yang diperlukan, adsorben, atau ekstraktan. Karbon aktif adalah zat yang paling sering digunakan dan bahan adsorpsi yang sangat efisien. Walaupun mahal tapi telah terbukti efektif untuk menghilangkan senyawa organik. Oleh karena itu, pilihan zat yang baru sedang dikembangkan termasuk modifikasi kimia dari karbon aktif, peresapan dengan partikel nano, pencarian karbon dari sumber yang lain, variasi metode aktivasi, serta substitusi dengan bioabsorbents yang murah, seperti lignoselulosa dan kitin / kitosan. Hal tersebut merupakan alternatif yang menjanjikan untuk

menghilangkan senyawa fenolik. Nadavala et al. (2014) mempelajari adsorpsi senyawa fenolik menggunakan kulit kayu pinus, limbah lignoselulosa dari hutan. PH optimal adalah 6, mencapai kesetimbangan biosorpsi dalam 120 menit, dengan total kapasitas biosorpsi untuk fenol mencapai 143 mg/g. Pilihan lain yang memungkinkan adalah mengombinasikan karbon aktif dengan biosorben. Misalnya, Huang et al. (2014) menggunakan komposit karbon aktif dan kitosan (rasio 1: 1) untuk menghilangkan fenol serta chromium (VI), mencapai hingga 95% dari kedua senyawa tersebut, dan mencapai kesetimbangan dalam 40 menit. Modifikasi kimia dari karbon aktif dikembangkan oleh Carvajal-Bernal et al. (2015). Karbon aktif dari dua jenis yang berbeda, granular dan pelet, diserapkan asam fosfat atau kalium hidroksida. Kedua cairan penyerap itu memodifikasi luas permukaan, volume mikropori, dan volume mesopori karena bereaksi dengan kelompok oksigen supervisi. Asam fosfat menunjukkan adsorpsi yang lebih baik untuk 2,4-dinitrophenol. Di sisi lain, kalium hidroksida tidak menunjukkan nilai tambah pada proses adsorpsi.

Zat seperti bahan organik alamiah dapat memengaruhi penghapusan senyawa fenolik seperti Bisphenol A (BPA). Misalnya, Park et al. (2015) meresapkan karbon aktif bubuk (PAC) dengan berbagai jenis nanopartikel besi oksida (IONPACs) untuk meningkatkan penyisihan BPA dalam bahan organik. Adsorben tersebut adalah PAC, ferihidrit / PAC, magnetit/PAC, dan hematit/PAC. Analisis mikroskopis menunjukkan bahwa turunan besi tersebut terserap di pori dalam PAC, bukan di permukaan, sekitar 12.6-17.4 mg-Fe/g-PAC. Kesetimbangan untuk BPA dan *Natural Organic Matter* (NOM) pada IONPACs ini dicapai pada 150 menit. Adsorpsi BPA menunjukkan hasil yang serupa dengan semua adsorben; tapi untuk NOM, adsorpsi lebih baik dengan IONPACs. The Freundlich isoterm untuk kedua senyawa menunjukkan adsorpsi yang lebih besar untuk adsorben IONPAC daripada PAC. Sebagai contoh, koefisien isoterm Freundlich (KF; yang sebanding dengan kapasitas adsorpsi terhadap konsentrasi BPA dalam kesetimbangan) untuk PAC adalah 94,1 dan untuk IONPACs berada di kisaran 119-270, yang berarti kapasitas penyerapan untuk IONPACs lebih besar daripada PAC. Dapat disimpulkan juga bahwa jika konsentrasi NOM ditingkatkan, BPA yang diserap PAC akan menurun. Namun, pada IONPAC, kapasitas adsorpsi hampir selalu sama di kondisi yang terdapat sejumlah besar NOM, yang membuatnya lebih stabil dengan adanya bahan organik dan meningkatkan kemampuan menghilangkan NOM dan BPA.

Ekstraksi cair-cair, juga dikenal sebagai ekstraksi pelarut konvensional, adalah metode standar dan non-destruktif untuk penghilangan senyawa fenolik, yang juga cocok pada berbagai konsentrasi fenol; Biaya metode ini sangat efektif dalam beberapa keadaan. Liu et

al. (2013) menyelidiki efisiensi menggunakan cumene sebagai ekstraktan untuk fenol dalam air limbah. Percobaan dilakukan dengan 100 mg / L fenol larutan dan tiga parameter (suhu, pH, dan waktu ekstraksi) dipelajari. Di satu sisi, waktu ekstraksi tidak berpengaruh banyak pada penyisihan fenol, sedangkan perubahan suhu berdampak cukup tinggi pada penyisihan fenol, misalnya, penyisihan fenol dapat meningkat 5% dengan 30 ° C kenaikan suhu . Proses ekstraksi cumene sangat bergantung pada pH, karena fenol terionisasi pada pH tinggi. Metode menunjukkan hasil yang baik pada berbagai konsentrasi fenol (50-2200 mg/L). Ekstraksi titik awan (CPE) merupakan metode ekstraksi berdasarkan pemisahan surfaktan menjadi dua fase (coacervate dan larutan bulk) ketika larutan mencapai suhu tertentu, yang dikenal sebagai titik awan. Senyawa fenolik akan berkumpul di coacervate dan dapat dipisahkan dari surfaktan dengan perubahan pH. El-Abbassi et al. (2014) menggunakan CPE untuk menghilangkan senyawa fenolik dari pretreatment limbah penggilingan Olive. Dengan Triton X-100 sebagai surfaktan, ditemukan bahwa penyisihan fenol tergantung pada konsentrasi surfaktan dan temperatur. Pada suhu tertentu di atas titik awan (67°C), kemampuan penyisihan fenol hanya sedikit berpengaruh pada konsentrasi surfaktan ketika konsentrasi Triton X-100 lebih tinggi dari 5% (w/w). Namun, peningkatan suhu meningkatkan kemampuan penyisihan, misalnya, ketika suhu dinaikkan hingga 70-90°C, penghapusan meningkat 20% dengan Triton X-100 pada konsentrasi yang sama, yang didasarkan perubahan kelarutan fenol. penghapusan fenol sejumlah 66,5% (konten fenolik awal 9150 mg / L) sedang diamati menggunakan 10% Triton X-100 pada 90°C.

2. Penyisihan Fenol melalui Proses Berbasis Membran

Teknologi membran adalah teknologi yang handal dan ekonomis untuk penyisihan fenol dan memiliki banyak keuntungan seperti konsumsi daya yang rendah, efluen kualitas tinggi, dan mudah diterapkan dengan modul membran. Namun, pertimbangan harus diberikan pada kemungkinan terjadinya fouling yang dapat terjadi karena adanya partikel dan koloid dalam aliran umpan. teknologi membran yang paling penting yang akan digunakan untuk menyisihkan fenol dari air limbah yakni membran ekstraktif bioreaktordan membran hollow fiber; membran reaktor fotokatalitik; proses membran bertekanan tinggi seperti nanofiltrasi, reverse osmosis, dan pervaporasi; dan membran distilasi.

a. Membran Bioreaktor Ekstraktif (EMBR) dan Membran Hollow Fiber

EMBR menggabungkan proses membran ekstraktif cair-cair dan biodegradasi untuk menunjukkan potensi tinggi dalam penyisihan fenol dalam air limbah.

Loh et al. (2016) mempersiapkan komposit membran hollow fiber dengan berbagai tingkat intrusi polydimethylsiloxane (PDMS) dengan cara melapiskan lapisan PDMS pada polyetherimide (PEI) substrat hollow fiber untuk menyisihkan fenol. Praveen dan Loh et al. (2013) menyelidiki penghilangan fenol dari air limbah dengan membran hollow fiber yang diresapi dengan trioctylphosphine oksida (TOPO), yang bergerak dalam membran hollow fiber untuk menghilangkan fenol. Keuntungan dari proses ini meliputi desain padat dan konfigurasi peralatan yang fleksibel yang membuatnya populer di bidang teknik lingkungan.

b. Membran Reaktor Fotokatalitik (PMR)

PMRs adalah reaktor hibrid di mana fotokatalisis digabungkan dengan pemisah pada membran yang bertindak sebagai penghalang sederhana untuk fotokatalis dan, pada saat yang sama, sebagai penghalang selektif untuk molekul yang akan terdegradasi. Hal ini diperlukan untuk menghilangkan partikel fotokatalis dari air yang diolah setelah degradasi. Dalam praktik yang lain, Vaiano et al. (2014) mempelajari degradasi bahan organik yang hadir dalam pembersihan air limbah dengan menggunakan katalis komersial TiO₂, Degussa P25, dan N-doped nanopartikel titania di bawah penyinaran UV atau cahaya tampak, berturut-turut. Diamati bahwa P25 hanya aktif di daerah sinar UV sedangkan titania N-doped sangat ampuh dalam penyisihan pembersihan air limbah di daerah cahaya tampak yang dipancarkan oleh LED.

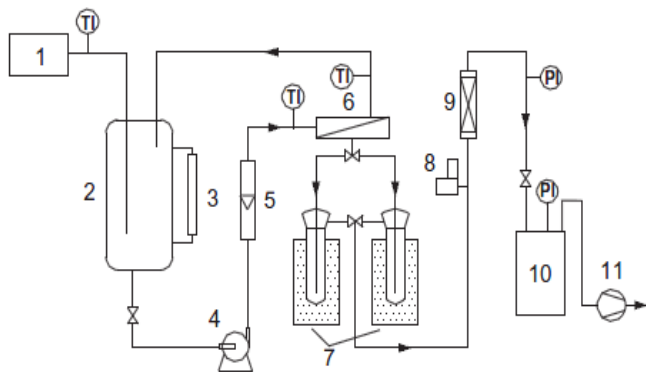
c. Reverse Osmosis dan Nanofiltration

RO adalah teknik demineralisasi berbasis membran yang digunakan untuk memisahkan padatan terlarut, terutama ion, sebagian besar dari larutan air sedangkan NF secara luas digunakan untuk menghilangkan polutan organik, garam anorganik, warna, dan kekerasan dari larutan air. NF cocok untuk digunakan sebelum unit RO untuk mengurangi tekanan RO terkait dengan bahan organik. Sun et al. (2015) menyelidiki pretreatment oleh mikrofiltrasi (MF) atau ultrafiltrasi (UF) membran sebelum NF atau sistem RO untuk menghindari fouling membran. Mnif et al. (2015) mempelajari penyisihan dan adsorpsi fenol dari larutan air menggunakan film tipis komposit membran RO poliamida. Efek dari parameter seperti konsentrasi umpan, kekuatan ion, tekanan transm membran, dan pemulihan pada penghapusan fenol dipelajari. Khazaali et al. (2014) mempelajari penyisihan Bisphenol A (BPA) dari larutan air menggunakan sistem tekanan RO rendah, perbaikan atas RO konvensional, mengkonsumsi lebih sedikit energi, memiliki persyaratan tekanan rendah, rejeksi yang baik, dan aliran air yang lebih tinggi. Kumar et al. (2013) mempelajari penyisihan fenol dari air limbah kokas-oven oleh membran nanofiltrasi cross-flow. Empat

jenis produk komersial poliamida komposit (Sepro, USA) diuji di bawah kondisi operasi yang berbeda seperti tekanan transmembran, pH, dan tingkat pemulihan. Disimpulkan bahwa nanofiltrasi telah meningkatkan efisiensi dalam penyisihan fenol dari air limbah industri.

d. Pervaporasi

Belakangan ini, pervaporasi telah menarik perhatian sebagai alternatif sarana penyisihan zat organik dengan volatilitas yang rendah dari air limbah. Fitur karakteristik pervaporasi antara lain konsumsi minimal energi, tidak ada kontaminasi sekunder, efisiensi tinggi, dan pengoperasian yang mudah. Umumnya, senyawa organik dan air terposisikan di umpan dan sisi permeal membran, berturut-turut, dengan penguapan secara simultan dari senyawa yang mudah teruapkan. Membran seperti PDMS, polimer urethane, dan poli (eter blok amida) (peba) membran telah digunakan untuk penyisihan fenol. Penelitian sebelumnya juga menunjukkan bahwa pervaporasi menggunakan membran PEBA 2533 dapat menjadi cara alternatif untuk mengambil fenol dari aliran limbah. Membran ini menunjukkan selektivitas yang baik untuk fenol dibandingkan dengan PDMS dan membran PDMS dengan isian zeolit.



Keterangan: 1. Control termal; 2. Reservoir larutan; 3. Level gauge; 4. Pompa cairan; 5. Rotameter; 6. Sel membran; 7. Penangkap dingin; 8. Sensor tekanan; 9. Pengering; 10. Tangki buffer; 11. Pompa vakum

Gambar 1. Skema alat pervaporasi (Wu dkk, 2013).

d. Membran Distilasi

Proses Membran Distilasi adalah pemisahan berbasis membran secara non isothermal yang sangat bersaing dengan teknologi lain seperti RO, yang memiliki keterbatasan pada tekanan osmotik. Dalam pekerjaan lain, Mohammadi et al. (2014) telah mempelajari pengolahan air limbah fenolik dengan distilasi membran vakum (VMD) menggunakan pendekatan optimasi Taguchi. Sebuah membran Polytetrafluoroethylene (PTFE) dengan ukuran pori 0,22 pm digunakan untuk proses ini. Fouling pada membran dan pori terbasahi adalah kelemahan utama dari proses Membran Distilasi.

Optimasi proses ini dilakukan dengan memodifikasi kondisi operasi. Nilai respon rata-rata yang lebih tinggi menunjukkan tingkatan terbaik untuk masing-masing faktor dan dapat diinterpretasikan sebagai faktor optimal penyisihan fenol. Berdasarkan ketidakbergantungan faktor terhadap tekanan vakum, 60 mbar dipilih sebagai titik optimum. Hal ini dikarenakan semakin rendah tekanan vakumnya, flux permeal melewati membran berkurang. Dengan demikian, kondisi optimum dipilih sebagai berikut: suhu 45°C, konsentrasi umpan 1000 mg/L, pH umpan 13, dan tekanan vakum 60 mbar.

4. Oksidasi Kimiawi

Zat oksida kimia memberikan perawatan dengan cara merusak larutan fenol. Proses membutuhkan biaya reagen dan energi yang rendah, beroperasi di bawah kondisi ringan (suhu dan pH) yang paling umum di batasan ppm dan atau lebih tinggi lagi. Ozon, klorin, klorin dioksida, chloramines, ferrate [Fe (VI)], dan permanganat [Mn (VII)] adalah bahan kimia yang paling umum diterapkan dalam pengolahan oksidatif dari air limbah. Permanganat dan ferrate telah banyak dipelajari dan digunakan karena potensial reduksi yang tinggi E $KMnO_4$:68V; E K_2FeO_4 : 2V. Ferrate memiliki kemampuan untuk mengoksidasi berbagai kontaminan dalam jangkauan pH yang besar. Ferrate akan tereduksi ke hidroksida besi yang memiliki sifat koagulasi/flokulasi, sehingga memberikan efisiensi yang lebih baik. Di sisi lain, permanganat relatif murah, mudah ditangani (termasuk lumpur mangan dioksida yang dihasilkan), stabil, dan tidak membentuk byproduct terklorinasi/terbrominasi. Peings et al. (2015) menyelidiki mekanisme oksidasi fenol dengan sulfatoferrate (VI) dan dibandingkan dengan permanganat dan hipoklorit. Percobaan dilakukan dengan 30 mg / L fenol dalam larutan alkali (pH 9) untuk menghindari degradasi ferrate. Transformasi yang sempurna dari fenol dapat dicapai hanya dengan oksidan berlebih. Misalnya, rasio molar 10 (oksidan untuk fenol) menurunkan TOC sekitar 57% untuk K_2FeO_4 , 70% untuk permanganat, dan 61% untuk $Ca(ClO)_2$. Reaksi ferrate (VI) dan fenol mengikuti kinetika orde pertama terhadap kedua reaktan dan tidak dipengaruhi oleh adanya kotoran. Data dari studi spin-trapping diketahui tentang pembentukan fenoksi radikal dan tahapan reaksi radikal. Dalam penggunaan hipoklorit, sejumlah byproduct klorofenolik diamati ketergantungannya pada rasio molar reaktan. Pembentukan polimer terbrominasi oleh Mn(VII) dievaluasi selama penanganan air yang mengandung bromophenols (BrPs) oleh Jiang et al. (2014) Sebuah studi kinetik yang diamati pada larutan BRP konsentrasi sangat kecil dengan $[MnO_4^{2-}] / [BRP] = 15-40$ menunjukkan ketergantungan pH terhadap konstanta laju reaksi orde dua, menunjukkan konsistensi dengan pembentukan produk mengikuti mekanisme yang

ditunjukkan oleh Du et al. (2012), untuk Chlorophenol. analisis produk melihat bahwa gabungan ikatan C-O dan C-C pada radikal bromophenoxyl terbentuk melalui oksidasi satu elektron dari BrPs oleh Mn (VII) [37]. Pengaruh ABTS (2,2 -azino-bis (3-ethylbenzothiazoline-6- asam sulfonat)) sebagai katalis atau mediator pada oksidasi penyisihan fenol oleh Mn (VII) dipelajari oleh kelompok yang sama. Reaksi terjadi melalui mekanisme transfer satu elektron yang memproduksi ABTS+ dan Mn (VI). ABTS+ sangat cepat mengoksidasi fenol dengan dibanding Mn(VII). ABTS juga mempercepat reaksi Fe(VI) dengan fenol, tetapi tidak akan berpengaruh pada oksidan yang lebih ringan seperti HOCl [39]. Oksidasi dengan permanganat telah menunjukkan hasil sangat efektif dalam menghilangkan bahan kimia endokrin seperti Bisphenol A (BPA). Lebih dari 99% dari 5 mikroM BPA berhasil dimusnahkan menggunakan 100 M KMnO₄ pada pH 7. Laju reaksi menunjukkan ketergantungan yang kuat terhadap suhu dan pH. Mekanisme reaksi yang diusulkan adalah mirip dengan Ozonisasi BPA, dengan cincin benzena menjadi situs reaksi pada tahap awal oksidasi.

5. Oksidasi Elektrokimiawi

Oksidasi elektrokimiawi adalah penanganan secara destruktif alternatif fenol pada limbah yang tidak memiliki persyaratan dan biaya untuk zat kimia, tetapi sarat peralatan dan biaya energi. Seperti tinjauan sebelumnya oleh Martinez-Huitle et al. (2006) dan Tasic et al. (2014), teknik oksidasi elektrokimia dibagi menjadi oksidasi langsung dan tidak langsung. penanganan langsung atau penanganan anodik terjadi melalui mekanisme adsorpsi polutan ke permukaan anoda. Berbagai bahan anoda dapat digunakan dengan Pt, PbO₂, SnO₂, IrO₂, dan BDD (boron-doped diamond) menjadi yang paling dipelajari. Parameter seperti rapat arus, pH, bahan anoda, dan elektrolit yang digunakan mempengaruhi efisiensi penanganan. Degradasi fenol mengikuti mekanisme kinetika orde satu dan efektivitas proses dipengaruhi oleh efisiensi arus, indeks oksidasi elektrokimia, atau efisiensi arus sesaat. oksidasi tidak langsung memiliki keuntungan dari reagen redoks antara untuk mempengaruhi transfer elektron antara elektroda dan polutan, sehingga mencegah fouling pada elektroda oleh kontaminan. Kehadiran ion klorida meningkatkan penyisihan senyawa fenolik melalui pembentukan Cl₂ atau ClO⁻ dalam proses yang disebut oksidasi elektrokimia klorin aktif. Rabaoui et al. (2013) menyelidiki oksidasi elektrokimia o-nitrofenol pada elektroda BDD, yang memiliki potensi paling tinggi untuk evolusi oksigen dibanding elektroda konvensional lainnya. Untuk Nitrophenol, terlepas dari posisi gugus -OH dan -NO₂, setelah 8 jam, 96% penyisihan mineral tercapai untuk semua sampel pada 60 mA/cm² dan pH 3. Kelompok ini menemukan bahwa degradasi o-nitrofenol adalah yang tercepat dengan adanya Na₂SO₄

dibandingkan dengan NaCl dan KCl, dan lebih efisien dalam media asam. Berdasarkan data kromatografi ion, kelompok ini menyatakan jalur penyisihan mineralisasi melalui pembentukan asam karboksilat oleh hidroksil radikal (OH•) dan mengubah seluruh nitrogen organik menjadi ion NH₄⁺ dan NO₃⁻. Gupta et al. (2015) mempelajari interaksi dari parameter yang paling berpengaruh pada degradasi 2,4-dinitrophenol di kedua reaktor baik batch dan kontinu menggunakan elektroda PbO₂ yang dilapisi baja. Optimasi dari segi statistik ditunjukkan pada keadaan pH 6,59, kadar NaCl 1,12 g / L, dan rapat arus 1,44 mA / cm², diperkirakan 94,2% penyingkiran oksigen kimia (COD) dalam reaktor batch, yang ditunjukkan dengan eksperimental sebanyak 93,9%. Reaktor kontinu menunjukkan tingkat penyingkiran COD yang sama menggunakan 0,5 g / L elektrolit dengan 500 aliran / h mL pada rapat arus 58 mA / cm² [44]. Hurwitz et al. (2014) merancang reaktor foto elektrokimia (UVEL) dengan BDD dan ruthenium oksida pada titanium (DSA-Cl₂) sebagai anoda untuk mempelajari pengaruh dari proses oksidasi tingkat lanjut (AOP) dan teknik elektrokimia hybrid dalam penanganan fenol. Penelitian dilakukan menggunakan dan tidak menggunakan klorin selama 6 jam pada rapat arus 20 mA / cm². DSA Cl₂ menunjukkan pembentukan klorin bebas dan penghapusan TOC dari BDD yang lebih tinggi. Dengan tidak menggunakan klorin, BDD menunjukkan penyisihan 71% TOC menggunakan UVEL sedangkan DSA-Cl₂ menunjukkan hanya 43% penyisihan. Penambahan klorin meningkatkan penyisihan TOC pada DSA-Cl₂ hingga 96% tetapi tidak berpengaruh dengan BDD. UVEL memiliki efek yang baik pada penyisihan fenol TOC baik dengan DSA-Cl₂ ataupun dengan BDD [45]. Berdasarkan hasil Chu et al. (2013), Proses oksidasi elektro-Fenton dapat meningkatkan biodegradabilitas m-kresol dengan menggunakan Ti/SnO₂-Sb₂O₅-IrO₂ sebagai anoda, dan karbon PTFE komposit berpori sebagai katoda. Penyisihan m-kresol bergantung pada (OH•) yang dihasilkan dalam larutan melalui reaksi Fenton seperti yang terbentuk di anoda. Penyisihan total 100 mg / L m-kresol dicapai pada pH 3 dengan 22,4 mg / L dari Fe₂⁺ dalam 2 jam.

6. Proses Oksidasi Lanjut (AOP)

Proses oksidasi tingkat lanjut (AOP) adalah sebuah rangkaian dari penanganan senyawa fenolik dengan pembentukan hidroksil radikal (OH•) in situ dan radikal bebas ini akan mampu memineralisasi zat organik, termasuk fenolat. Teknik AOP dibahas di bawah ini, teknik UV / H₂O₂, Fenton, oksidasi udara, dan ozon, yang berlaku di berbagai konsentrasi senyawa fenolik.

Penyisihan Fenol dengan Penanganan UV/H₂O₂

Radiasi gelombang mikro (MW) adalah penanganan tambahan yang berguna dalam pengolahan air limbah dengan metode UV/H₂O₂ ini. Gelombang

mikro membuat waktu reaksi menjadi lebih pendek, menurunkan energi aktivasi, hanya membutuhkan ukuran peralatan yang lebih kecil, proses operasinya yang lebih mudah, dan perolehan produknya yang tinggi. Misalnya, iradiasi 1 MW pada 2,5 GHz yang dikombinasikan dengan sistem UV / H₂O₂ meningkatkan performa dekomposisi oksidatif senyawa fenol. Meskipun jumlah H₂O₂ diperlukan lebih banyak untuk proses mineralisasi dalam larutan cair, efisiensi dan konversi penyisihan fenol dan TOC meningkat hingga 50%. Dalam studi lain, Karci et al. (2013) mempelajari degradasi dan detoksifikasi senyawa turunan fenol yang juga penting dalam air di skala industri dengan proses fotolisis langsung UV-C dan dengan proses UV-C / H₂O₂. 2,4-Dichlorophenol (2, 4-DCP) dan surfaktan industri, yakni non-ionik nonilfenol decaethoxylate (NP-10) dibandingkan dalam dua proses tersebut dengan memperhatikan perubahan polutan induk, jumlah karbon organik (TOC), produk oksidasi, dan tingkat toksisitas dengan *Photobacterium Vibrio fischeri*. Proses UV-C / H₂O₂ lebih baik daripada fotolisis langsung UV-C dalam hal senyawa polutan induk dan penyisihan TOC. Pengamatan yang lebih mendalam lagi menunjukkan bahwa penanganan UV-C / H₂O₂ selama 90 menit dapat mendegradasi secara sempurna senyawa polutan induk. Penanganan ini juga memberikan hasil 95% dan 78% penyisihan TOC untuk 2,4-DCP dan NP-10, berturut-turut. Studi lain dilakukan oleh Zhang dan Li (2014) dalam hal menghilangkan senyawa fenolik endokrin yang dapat mengganggu (EDC) seperti estrogen steroid, 17 β -estradiol, estriol, 17 α -etinilestradiol, xenoestrogens fenolik (seperti 4-nonylphenols, 4-NP), dan Bisphenol A (BPA) dari limbah lumpur aktif (WAS) menggunakan UV, H₂O₂, dan UV/H₂O₂. Diamati bahwa proses gabungan UV / H₂O₂ lebih efisien dalam mendegradasi micropollutants organik dan melarutkan WAS dalam air, dibandingkan radiasi UV atau oksidasi H₂O₂ saja. Hal ini terjadi karena perbedaan kemampuan fotolisis H₂O₂ dalam menghasilkan senyawa hidroksil radikal.

Proses Fenton dan Fenton-Like

Reagen Fenton, H₂O₂, dan ion besi pada pH rendah, adalah teknik AOP yang mampu mengoksidasi senyawa polutan aromatik. Fe (II) bereaksi dengan hidrogen peroksida untuk membentuk Fe (III) dan senyawa radikal hidroksil. Fe (III) diregenerasi menjadi Fe (II) dengan hidrogen peroksida dalam lingkungan asam. Juga, proses Fenton memiliki berbagai variasi, seperti Fenton-Like, foto-Fenton, dan proses Fenton elektro untuk meningkatkan performanya.

Proses Fenton klasik dapat digunakan sebagai metode *pretreatment* untuk mengurangi toksisitas polutan. Amor et al. (2015) menyelidiki kombinasi proses Fenton dan proses biologis anaerobik untuk menangani air limbah pabrik zaitun (OMW). OMW terlalu beracun untuk ditangani langsung dengan proses

biologis. Hal ini dikarenakan adanya polifenol dan senyawa fenolik dengan konsentrasi yang tinggi (2 sampai 80.000 mg/L). Dengan metode *pretreatment* Fenton, polifenol berhasil disisihkan hingga 82,5% pada pH 3,5 setelah reaksi 8 jam. Produk ini cocok untuk penanganan biologis anaerobik. Dalam studi lain yang dilakukan oleh Madani et al. (2015), pengaruh PH, suhu, dan konsentrasi hidrogen peroksida diselidiki dalam proses Fenton dengan OMW. PH yang cocok adalah 3-4; jika pH rendah (<3), sejumlah Fe (II) akan membentuk Fe(OH)²⁺ yang memperlambat pembentukan radikal hidroksil; ketika pH lebih tinggi (> 4), regenerasi Fe (II) menjadi lebih lambat karena pengendapan oxyhydroxides besi dan pembentukan buffer- Fe (II) kompleks yang memperlambat pembentukan radikal hidroksil [49]. Suhu hanya memiliki sedikit efek, sementara konsentrasi hidrogen peroksida bisa menjadi faktor yang penting, tergantung pada konsentrasi garam besinya. Dalam kedua studi yang menggunakan proses Fenton untuk menangani OMW, ditemukan bahwa ketika rasio molar H₂O₂/Fe²⁺ berada di sekitar 15, proses mencapai penyisihan optimum untuk COD dan total konsentrasi fenol.

Proses Fenton-Like menggunakan Fe (III) sebagai katalis untuk mengubah reaksi dari homogen ke heterogen, menjadikan lebih murah, dan lebih efisien dibandingkan dengan proses Fenton klasik walaupun memiliki mekanisme yang sama. Menurut Pariente et al. (2015), dengan Santa Barbara Amorf-15 (SBA-15) oksida besi silika-supported (Fe₂O₃ / SBA-15) sebagai katalis, hampir 99% dari fenol dapat disisihkan menggunakan proses ini pada 160 ° C di lingkungan asam. Mereka juga menemukan bahwa absorpsi besi berkurang karena peningkatan suhu reaksi. Dalam penelitian lain, Kuan et al., Menggunakan FeOx / TiO₂ sebagai katalis untuk penanganan 4-klorofenol (4-CP), menyatakan bahwa meskipun katalis itu dalam bentuk heterogen, reaksi sebenarnya terjadi dalam larutan homogen. Setelah reaksi 6,5-jam dalam lingkungan asam, konsentrasi ion Fe meningkat dari 0,8 menjadi 30 pM, konsentrasi 4-CP menurun dari 0,4 mM hingga menjadi hampir 0.

Perubahan katalis dalam proses Fenton-Like dapat mengurangi ketergantungannya terhadap pH. Kuan et al. juga mempelajari CuFe₂O₄ sebagai katalis dalam penanganan 4-CP. Dengan penambahan tembaga, penyisihan 4-CP setelah reaksi 30 menit pada pH 7,4 adalah 99%. Mereka mengatakan bahwa pH netral memungkinkan leaching Cu²⁺ dan Fe³⁺ dari katalis, yang kemudian mengonversi 4-CP secara homogen. Namun, mereka menunjukkan bahwa dalam penggunaan sistem buffer, leaching tidak menjadi masalah bagi efluen karena konsentrasi ion logam akan menurun setelah penyisihan 4-CP. Mereka menyatakan bahwa H⁺ yang dihasilkan dari degradasi 4-CP adalah penyebab pemisahan ion Fe dan Cu; ketika 4-CP sepenuhnya

terdegradasi, konsentrasi H^+ berkurang dan menyebabkan reaksi balik pelepasan ikatan $CuFeO_2$, yang dalam sistem bukan baffle tidak dapat terjadi.

Proses foto-Fenton, kombinasi UV dengan kondisi Fenton atau Fenton-Like, adalah metode penanganan yang lebih efisien dan bergantung pH. Hidrogen peroksida dapat menghasilkan hidroksil radikal di bawah sinar UV dan Fe (III) dapat menerima foton UV untuk meregenerasi ion Fe (II). Menurut Mofrad et al (2015), reaksi foto-Fenton kurang bergantung pada pH dibanding proses Fenton; tingkat penyisihan fenol adalah 60% pada pH 2 dan 70% pada pH 5. Panjang gelombang UV juga memainkan peran penting dalam proses foto-Fenton. Hadjltaief et al. (2015) menunjukkan bahwa penggunaan UV-C ($\lambda = 254$ nm) dan UV-A ($\lambda = 365$ nm) dapat mencapai tingkat 100% degradasi fenol, tapi UV-C lebih efisien daripada UV-A karena waktu reaksi UV-C adalah 30 menit dan UV-A adalah 60 menit. Katalis untuk leaching tidak signifikan diamati dalam percobaan ini dan konsentrasi ion logam hanya 0,5 ppm dalam efluen.

Oksidasi Udara Basah dan Oksidasi Udara Basah dengan Katalis

Oksidasi udara basah (WAO) dapat digunakan untuk mengolah zat organik beracun pada air limbah, yang sangat bandel untuk penanganan biologis, hanya dapat dilakukan dengan suhu tinggi dan tekanan tinggi (WAO) atau dengan kombinasi suhu tinggi, tekanan tinggi, dan katalis (CWAO). Dalam proses ini, zat organik yang dapat teroksidasi, seperti fenol dan senyawa fenolik dalam air, bercampur dengan gas oksigen (udara normal atau oksigen murni) pada suhu 150-400°C dan tekanan 2-40 MPa. Konsentrasi oksigen dalam air jauh lebih tinggi dari pada konsentrasi pada tekanan atmosfer, dan air tetap dalam fase cair. Reaksi oksidasi pada metode WAO mengubah senyawa fenolik menjadi produk akhir yang kurang beracun, seperti asam karboksilat, karbon dioksida, atau produk tidak berbahaya lainnya dengan berat molekul yang kecil [55].

WAO adalah proses yang bergantung pada suhu. Weber et al. menemukan bahwa penyisihan resorsinol dalam pengolahan limbah kayu meningkat dari 27-97,5% ketika suhu dinaikkan 150-230°C. Chen dan Cheng (2013) menggunakan baik WAO dan CWAO untuk menangani limbah pengilangan (konsentrasi fenol yang mudah menguap adalah 36,8 g / L). Sebagai contoh, pada tekanan udara 2 MPa dalam reaktor tangki, WAO hanya mencapai konversi senyawa fenolik sebesar 13 dan 42% pada 150 dan 200 ° C, berturut-turut. Dengan katalis $MnOx-CeOx / \gamma-Al_2O_3$ di bawah kondisi yang sama, penyisihan fenolat meningkat dari 42-74%.

Dua jenis katalis yang digunakan dalam CWAO, oksida logam transisi dan logam mulia-supported. Espinosa de Los Monteros et al. (2015) menyelidiki TiO_2-CeO_2 yang ditopang logam mulia (Ru, Pt) dalam

sebuah proses CWAO untuk fenol pada 190 ° C dan tekanan oksigen 0,2 MPa. Katalis berbasis Pt mencapai konversi fenol hampir lebih 50% dalam 20 menit dibanding katalis berbasis Ru pada senyawa penopang yang sama, yang dipercaya bahwa hal ini dipengaruhi oleh jumlah site asam Lewis pada dua logam ini. Namun, senyawa CeO_2 pada senyawa penopang memiliki dampak negatif yang lebih besar pada katalis berbasis Pt dari pada katalis berbasis Ru, dikarenakan perubahan dalam kapasitas penyimpanan oksigen (OSC) dari senyawa penyokong. Dinyatakan juga bahwa peningkatan jumlah CeO_2 , OSC meningkat dan menyebabkan polimerisasi fenol, sehingga meracuni katalis.

Dalam studi lain, Tu et al. (2014) menyelidiki katalis dengan senyawa pendukung besi oksida pada senyawa turunan karbon di limbah lumpur (Fesc) sebagai katalis dalam CWAO untuk degradasi 2-klorofenol (2-CP). Mereka mengamati peningkatan tingkat penyisihan 80% 2-CP dengan Fesc dibandingkan dengan hanya karbon limbah karbon lumpur. Juga, Fesc menunjukkan konversi lebih 20% untuk 2-CP daripada katalis Ru / ZrO_2 klasik setelah reaksi 5 jam. Namun, Fesc mengalami beberapa leaching, sebagai akibat mengubah reaksi heterogen menjadi homogen. Proses CWAO membentuk lingkungan asam (pH 2) yang menghasilkan 7% berat besi yang tercuci. Sistem Buffer pada pH 4,5 mengakibatkan hanya 0,2% berat besi yang tercuci.; Namun, penyisihan 2-CP turun dari 100-42%.

Ozon

Ozonisasi melibatkan reaksi langsung antara molekul ozon (O_3) dan senyawa terlarut ataupun transformasi lanjutan dari O_3 menjadi oksidan seperti ($OH\bullet$), radikal hydroperoxyl ($HO_2\bullet$), dan spesi seperti $O_3\bullet^-$ dan $HO_3\bullet$, yang kemudian bereaksi dengan senyawa target[58].

Kuosa et al. (2015) mempelajari ozonisasi dari p-nitrofenol pada pH 2, 7, dan 10, dengan menggunakan t-butanol sebagai penangkap pada pH 2 untuk memastikan jalur reaksi langsung. Hydroquinone intermediet, katekol, 4- nitrocatechol, asam oksalat, asam maleat, dan asam fumarat terdeteksi. Pada pH dasar (pH 10), produksi asam oksalat intermediet berlangsung cepat, sementara pada pH 7 itu lebih lambat. Ditemukan juga bahwa dekomposisi p-nitrofenol berlangsung lebih banyak oleh jalur ozon molekuler dibanding zat radikal dan dipraktikkan pada kondisi yang sama pada pH 7 dan 10. Konsumsi ozon merupakan fungsi dari p-nitrofenol yang terdekomposisi dan menghasilkan nilai tertinggi saat t-butanol yang digunakan pada 2,25 mikroM. Felis dan Miksch (2015) menentukan efektivitas beberapa proses oksidasi lanjutan (UV, UV / H_2O_2 , O_3 , dan UV / O_3) untuk nonylphenols (NP). Proses O_3 dan UV / O_3 dilakukan sebagai reaksi homogen larutan dalam sistem aliran. Dalam kedua proses, efisiensi dekomposisi tergantung pada konsentrasi ozon awal. Selama

ozonolysis homogen, konsentrasi awal NP adalah 10 mg / L dan kadar ozon 0,8, 1,0, dan 2,0 mg / L, mencapai penghilangan NP dari 45, 52, dan 60%, berturut-turut, dengan 3 min 'reaksi. Untuk sistem UV / O₃ dengan tiga konsentrasi ozon yang sama, penyisihan mencapai 60, 62, dan 75%, berturut-turut. Harufmi et al. (2015) juga menggunakan AOP (O₃-UV-TiO₂) untuk degradasi fenol dalam air. ozon dihasilkan dari radiasi UV dari oksigen di udara (panjang gelombang 175-242 nm), yang memungkinkan untuk penghematan energi. Dalam proses O₃-UV, dekomposisi fenol dicapai dengan radiasi larutan sampel dengan sinar UV serta mengumpulkan ozon. Di sisi lain, dalam proses O₃-UV-TiO₂, penyisihan fenol dicapai dengan melapisi bagian dalam tabung kaca kuarsa dengan TiO₂, dan mengumpulkan ozon sambil menyinari dengan sinar UV. Dekomposisi 50 mg / L dan 100 mg / L fenol tercapai dalam 120 dan 240 menit, berturut-turut, menggunakan proses O₃-UV-TiO₂, dan penghapusan COD mencapai 100% dalam waktu 240 menit. Lebih jauh lagi, 200 mg/L tingkat dekomposisi fenol mencapai 84,3% setelah 240 menit.

7. Penanganan Biologis

Penanganan biologis adalah penanganan yang paling umum diterapkan untuk larutan fenol dan menjadi dasar atau acuan yang performanya akan dibandingkan dengan metode lain. Penanganan ini tergolong murah, sederhana dalam perancangan dan pemeliharaan, dan dapat mengubah larutan fenolik menjadi produk akhir yang sederhana. Jalayeri et al. (2013) menyelidiki penyisihan fenol dalam sistem batch menggunakan sejumlah kecil lumpur aktif yang sudah tercampur. Mereka juga mempelajari efek dari beberapa faktor seperti volume inokulan, pH, suhu, dan konsentrasi awal fenol. Padatan tersuspensi liquor mula – mula (MLSS) adalah 2000 mg/L, rentang pH dari 3 sampai 11, suhu dalam kisaran 25 sampai 40 ° C, konsentrasi fenol 400-1500 mg / L serta 1, 3, dan 5 ml lumpur aktif tercampur; untuk semua sampel volume total adalah 100 mL (termasuk lumpur). Pada konsentrasi fenol dari 100, 200, dan 400 mg/L, volume inokulan optimal adalah 5 mL pada 30 ° C. penyisihan optimal adalah pada pH 7 (6 jam reaksi) untuk 200 mg / L fenol pada 30 ° C; pada pH lain waktu penyisihan bertambah. Penghapusan fenol maksimum adalah pada 30°C. mikroorganisme menunjukkan tahap penghambatan saat menggunakan 1.500 mg/L fenol karena toksisitas fenol. Dengan Menggunakan lumpur aktif yang diaklimatisasi, 1500 mg / L fenol telah disisihkan dalam 80 jam dibandingkan dengan lumpur aktif yang tidak diaklimatisasi yang membutuhkan lebih dari 200 jam.

Dalam studi lain, Rafiei et al. (2014) menggunakan membran hybrid bioreaktor (H-MBRs) untuk menangani sintesis fenolik air limbah (1000 mg / L) dalam waktu retensi hidrolis dalam 13 jam. H-MBRs adalah membran bioreaktor yang dikombinasikan dengan

zat lain; yang dapat mengurangi fouling membran sebagai kelemahan utama dari proses membran konvensional dan meningkatkan jangka waktu operasi. Dalam penelitian ini, lumpur aktif yang diaklimatisasi dicampur dengan polypropylene (BF-MBR) atau zat polyurethane (BE-MBR); mereka menggunakan pencampuran pasif (bio-film di permukaan) dan penangkakan (menangkap sel dalam busa poliuretan). Untuk MBR konvensional, dalam 5 hari (waktu membran fouling pada 0,6 bar), konsentrasi akhir dari fenol dan COD adalah 301 mg/L (penyisihan 71% dari fenol) dan 822 mg/L terdeteksi. Untuk BF-MBR, saat membran fouling dalam 9 hari, sebanyak 258 mg/L fenol dan 700 mg /L COD terdeteksi, yang berarti penyisihan fenol 73%. Untuk BE-MBR, saat membran fouling adalah 21 hari, konsentrasi fenol adalah 3 mg/L (99% removal) dan COD adalah 200 mg/L. Juga, BE-MBR diuji di bawah shock loading fenol dan ditemukan bahwa pemulihan sempurna dari penyisihan fenol setelah penghilangan shock.

Senyawa lain seperti Bisphenol A (BPA) secara efisien dihilangkan dengan penanganan biologis seperti dengan lumpur aktif. Misalnya, Zielińska et al. (2014) mempelajari penyisihan BPA menggunakan konsorsium campuran dari mikroorganisme bergerak dalam sistem nitrifikasi. Sistem yang didominasi oleh bakteri heterotrofik ini bisa menjadi metode yang efektif untuk menghilangkan BPA. Penghapusan BPA menjadi lebih dari 92% dari 10 mg / L konsentrasi awal dengan 1,5 jam waktu retensi hidrolis. Ditemukan juga bahwa konsentrasi BPA yang lebih tinggi mengakibatkan penurunan aktivitas nitrifikasi.

8. Penanganan Enzimatik

Penanganan enzimatik, yang terinspirasi dari penanganan biologis, menggunakan biokatalis, enzim, untuk melaksanakan transformasi pada senyawa fenolik yang menuju ke penyisihan senyawa tersebut dari air. Proses ini dapat memiliki keuntungan yang signifikan (termasuk efektivitas biaya) selama perawatan biologi dan kimia konvensional, selama enzim tersebut tersedia sebagai komoditas dengan harga yang murah. Pada awal 1980-an, Klibanov (2013) dan rekannya memulai penanganan enzimatik aromatik menggunakan horseradish peroxidase (HRP). Teknik ini dapat diterapkan sebagai penanganan primer atau dalam kombinasi dengan unit biologis. Kemudahan dalam kontrol, volume lumpur yang sedikit, efektifitas untuk kisaran luas konsentrasi substrat, pH, salinitas, waktu kontak yang singkat, dan tidak terbatasnya shock loading adalah keuntungan utama dari metode ini. Di antara semua enzim, Oxidoreductase seperti laccase, tyrosinases, dan peroksidase memiliki kemampuan untuk mengkatalisis penyisihan senyawa fenolik [68]. Berbeda dengan pengolahan biologis, strategi ini melibatkan polimerisasi senyawa sasaran, tidak merusak, sampai

produk mencapai batas kelarutannya dan mengendap. Dalam banyak kasus, konsentrasi enzim ditentukan sebagai satuan standar aktivitas (U) per volume.

Tyrosinases dan lakase adalah enzim yang mengandung tembaga. Tyrosinases mengkatalisis o-hidroksilasi monophenols menjadi o-- diphenols yang diikuti dengan oksidasi o-diphenols menjadi o-kuinon. polimerisasi non-enzimatik dari kuinon membentuk produk yang tidak larut. Pencampuran tirosinase secara kovalen pada membran nilon, magnetik, atau yang ditopang silika dapat meningkatkan stabilitas dan aplikasi industrial dari enzim.

Laccasa diaktivasi oleh molekul oksigen (empat elektron), sementara peroksidase heme-protein diaktivasi oleh hidrogen peroksida (dua elektron). Zat tersebut masing-masing kemudian melakukan oksidasi satu elektron berturut-turut untuk mengurangi substrat seperti fenol dengan membentuk zat fenoksi radikal yang sesuai, dan radikal ini bergabung secara non-enzimatik untuk membentuk dimer. siklus enzimatik tambahan dengan dimer ini menyebabkan pembentukan polimer.

Meskipun HRP adalah peroksidase heme-protein yang paling dipelajari, peroksidase kedelai (SBP) telah mengundang banyak perhatian karena banyaknya keuntungan melebihi HRP. SBP telah terbukti menjadi enzim efektif untuk menyisihkan fenol. teknik pencampuran seperti support-atau carrier- binding melalui interaksi kimia fisik, enkapsulasi yang menangkap enzim di dalam pori-pori penyangga, atau cross-linking secara kovalen kelompok fungsional enzim telah diteliti untuk memperluas skala penanganan enzimatik.

Rezvani et al. (2015) mencampurkan SBP dalam membran alginat semi-permeabel dalam packed bed bioreaktor dan mempelajari pengaruh berbagai faktor seperti laju aliran, suhu, dan konsentrasi H_2O_2 pada penyisihan fenol. Untuk konsentrasi fenol awal 1 mM dan 2,25 enzim U / mL, kondisi optimal yang diperoleh untuk penyisihan sebanyak 97% adalah $56^\circ C$, 14 mM H_2O_2 dan 5,5 mL / menit laju alir.

Kelemahan dalam penanganan enzimatik adalah inaktivasi enzim, dan salah satu pendekatan untuk mengatasi ini adalah penggunaan aditif. Misalnya, Torres et al. (2016) mempelajari pengaruh aditif polietilen glikol dan Triton X-100 pada penyisihan fenol dan senyawa lain dari air limbah produksi kopi menggunakan kedelai dan lobak peroksidase. Efek hanya terjadi pada penyisihan fenol dengan menggunakan aditif (perubahan oksidasi fenol dari 50%) pada pH 7 menggunakan lobak peroksidase. Pada pH 3 dengan lobak peroksidase, hanya Triton X-100 yang menunjukkan efek dalam oksidasi asam caffeic dengan peningkatan 22%. Namun, tidak ada pengaruh pada oksidasi senyawa fenolik lainnya dengan penambahan aditif ini menggunakan SBP karena penelitian sebelumnya telah menunjukkan bahwa aditif menghambat deaktivasi enzim dengan mengadsorpsi

menjadi produk polimer padat dan dalam proses ini menjadikan tidak ada endapan yang terbentuk; sesuai dengan mekanisme adsorpsi yang diusulkan untuk deaktivasi. Penelitian terbaru telah lebih jauh mengarakterisasi efek Triton X-100 dan menjadikannya sebuah keuntungan, di satu sisi, melalui daur ulang dari endapan yang membawa SBP aktif, sementara di sisi lain, memanfaatkan adsorpsi untuk memekatkan SBP dari ekstrak hull yang encer sebagai jalur untuk mengefektifkan biaya produksi dari SBP untuk aplikasi pengolahan air limbah.

Pabrik peroksidase lainnya, dari bubur kentang telah berhasil digunakan oleh Kurnik et al. (2015) untuk menyisihkan lebih dari 90% dari fenol dari air limbah industri manufaktur dalam reaksi 2 jam, dengan 2,59 mM H_2O_2 , untuk fenol dalam kisaran 0,02-0,1 mM. Reaksi dilakukan melalui berbagai pH (4-8); Namun, efisiensi penyisihan fenol menurun tajam ketika reaksi dilakukan pada pH 10. Selain pH, beberapa konsentrasi enzim, fenol, dan H_2O_2 , serta rentang suhu dipelajari.

9. Kesimpulan

Studi mendalam terus berkembang terkait isu penyisihan fenol dari air, mulai dari teknologi konvensional hingga teknologi mutakhir. Peningkatan efisiensi proses dan pengurangan biaya operasi menjadi indikator yang ingin dicapai dalam pengembangan metode-metode ini. Metode konvensional adalah metode yang murah dalam hal adsorben, kemudahan modifikasi adsorben untuk mencapai luas permukaan yang tinggi. Metode teknologi mutakhir dapat meningkatkan efisiensi penyisihan hingga nilai yang sangat tinggi. Teknologi ini terus berkembang hingga suatu saat didapatkan metode yang murah, mudah diaplikasikan, serta efisiensi yang tinggi dalam penyisihan fenol untuk menjaga keberlangsungan siklus air yang tak pernah berhenti berlangsung.

Daftar Pustaka

1. Sun X, Wang C, Li Y, Wang W, We J. Treatment of phenolic wastewater by combined UF and NF/RO processes. *Desalination*. 2015; 355:68–74.
2. Kazemi P, Peydayesh M, Bandegi A, Mohammadi T, Bakhtiari O. Stability and extraction study of phenolic wastewater treatment by supported liquid membrane using tributyl phosphate and sesame oil as liquid membrane. *Chem Eng Res Des*. 2014; 92:375–83.
3. Mohammadi S, Kargari A, Sanaeepur H, Abbassian K, Najafi A, Mofarrak E. Phenol removal from industrial wastewaters: a short review. *Desalin Water Treat*. 2015; 53:2215–34.

4. Kulkarni SJ, Kaware JP. Review on research for removal of phenol from wastewater. *Int J Sci Res Publ.* 2013; 3:1–4.
5. EPA 2008 Toxic Release Inventory National Analysis, accessed December 2015. Available from: <http://www.epa.gov/>.
6. Mukherjee S, Basak B, Bhunia B, Dey A, Mondal B. Potential use of polyphenol oxidases (PPO) in the bioremediation of phenolic contaminants containing industrial wastewater. *Rev Environ Sci Biotechnol.* 2013; 12:61–73.
7. Khazaali F, Kargari A, Rokhsaran M. Application of low-pressure reverse osmosis for effective recovery of Bisphenol A from aqueous wastes. *Desalin Water Treat.* 2014;52(40–42):7543–51.
8. Zhang A, Li Y. Removal of phenolic endocrine disrupting compounds from waste activated sludge using UV, H₂O₂ and UV/ H₂O₂ oxidation processes. Effects of reaction conditions and sludge matrix. *Sci Total Environ.* 2014; 493:307–23.
9. El-Ashtoukhy ESZ, El-Taweel YA, Abdelwahab O, Nassef EM. Treatment of petrochemical wastewater containing phenolic compounds by electrocoagulation using a fixed bed electrochemical reactor. *Int J Electrochem Sci.* 2013; 8:1534–50.
10. Ni G, Zhao G, Jiang Y, Li J, Meng Y, Wang X. Steam plasma jet treatment of phenol in aqueous solution at atmospheric pressure. *Plasma Process Polym.* 2013; 10:353–63.
11. Sklavos S, Gatidou G, Stasinakis AS, Haralambopoulos D. Use of solar distillation for olive mill wastewater drying and recovery of polyphenolic compounds. *J EnvironManag.* 2015; 162:46–52. This article used a solar distillator to investigate the simultaneous solar drying of olive mill wastewater and recovery of phenolic compounds in the distillate.
12. Mukherjee R, De S. Adsorptive removal of phenolic compounds using cellulose acetate phthalate–alumina nanoparticle mixed matrix membrane. *J Hazard Mater.* 2014; 265:8–19.
13. Park H, Koduru JR, ChooK, Lee B. Activated carbons impregnated with iron oxide nanoparticles for enhanced removal of Bisphenol A and natural organic matter. *J HazardMater.* 2015; 286:315–24.
14. Wenten, I. G., Khoiruddin, K., Hakim, A. N., & Himma, N. F. (2017). The Bubble Gas Transport Method. *Membrane Characterization*, 199.
15. Sianipar, M., Kim, S. H., Iskandar, F., & Wenten, I. G. (2017). Functionalized carbon nanotube (CNT) membrane: progress and challenges. *RSC Advances*, 7(81), 51175–51198
16. Aryanti, P. T. P., Sianipar, M., Zunita, M., & Wenten, I. G. (2017). Modified membrane with antibacterial properties. *Membrane Water Treatment*, 8(5), 463–481
17. Tran VS, Ngo HH, GuoW, Zhang J, Liang S, Ton-That C. Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water. *Bioresour Technol.* 2015;182: 353–63.
18. Nadavala SK, Che Man H, Woo HS. Biosorption of phenolic compounds from aqueous solutions using pine (*Pinus densiflora* Sieb) bark powder. *BioResources.* 2014; 9(3):5155–74.
19. Masomi M, Ghoreyshi AA, Najafpour GD, Mohamed ARB. Adsorption of phenolic compounds onto the activated carbon synthesized from pulp and paper mill sludge: equilibrium isotherm, kinetics, thermodynamics and mechanism studies. *Int J Eng Trans A Basics.* 2014; 27(10):1485–94.
20. Carvajal-Bernal AM, Gómez F, Giraldo L, MorenoPirajá JC. Chemical modification of activated carbons and its effect on the adsorption of phenolic compounds. *Ing Compet.* 2015; 17(1):109–19.
21. Aryanti, P. T. P., Yustiana, R., Purnama, R. E. D., & Wenten, I. G. (2015). Performance and characterization of PEG400 modified PVC ultrafiltration membrane. *Membrane Water Treatment*, 6(5) 379-392
22. Himma, N. F., Wardani, A. K., & Wenten, I. G. (2017). Preparation of Superhydrophobic Polypropylene Membrane Using Dip-Coating Method: The Effects of Solution and Process Parameters. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 56(2), 184-194.
23. Wardani, A. K., Hakim, A. N., Khoiruddin & Wenten, I. G. (2017). Combined ultrafiltration-electrodeionization technique for production of high purity water. *Water Science and Technology*, 75(12): 2891-2899.
24. Huang R, Yang B, Liu Q, Liua Y. Multifunctional activated carbon/ chitosan composite preparation and its simultaneous adsorption of Sustainable Energy. 2014; 33(3):814–23.
25. Rahmanian N, Jafari SM, Galanakis CM. Recovery and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater. *J Am Oil Chem Soc.* 2014; 91:1–18.
26. Liu J, Xie J, Ren Z, Zhang W. Solvent extraction of phenol with cumene from wastewater. *Desalin Water Treat.* 2013; 51:3826–31.
27. El-Abbassi A, Kiai H, Raiti J, Hafidi A. Cloud point extraction of phenolic compound from pretreated olive mill wastewater. *J Environ Chem Eng.* 2014; 2:1480–6.
28. Loh CH, Zhang Y, Goh S, Wang R, Fane AG. Composite hollow fiber membranes with different poly (dimethylsiloxane) intrusions into substrate for phenol removal via extractive membrane bioreactor. *J Membr Sci.* 2016; 500:236–44.
29. Praveen P, Loh KC. Trioctylphosphine oxide-impregnated hollow fiber membranes for removal of

- phenol from wastewater. *J Membr Sci.* 2013; 437:1–6.
30. Vaiano V, Sacco O, Stoller M, Chianese A, Ciambelli P, Sannino D. Influence of the photoreactor configuration and of different light sources in the photocatalytic treatment of highly polluted wastewater. *Int J Chem React Eng.* 2014;12(1):63–75.
 31. Jin X, Li E, Lu S, Qiu Z, Sui Q. Coking wastewater treatment for industrial reuse purpose: combining biological processes with ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis. *J Environ Sci.* 2013;25(8):1565–74.
 32. Mnif A, Tabassi D, Ali MBS, Hamroun B. Phenol removal from water by AG reverse osmosis membrane. *Environ Prog Sustain Energy.* 2015; 34:982–9.
 33. Kumar R, Pal P. Removal of phenol from coke-oven wastewater by cross-flow nanofiltration membranes. *Water Environ Res.* 2013;85(5):447–55.
 34. Wu Y, Tian G, Tan H, Fu X. Pervaporation of phenol wastewater with PVDF–PU blend membrane. *Desalin Water Treat.* 2013;51: 5311–8.
 35. Shirazi MMA, Kargari A. A review on application of membrane distillation (MD) process for wastewater treatment. *J Membr Sci Res.* 2015; 1:101–12.
 36. Mohammadi T, Kazemi P. Taguchi optimization approach for phenolic wastewater treatment by vacuum membrane distillation. *Desalin Water Treat.* 2014; 52:1341–9.
 37. Yates BJ, Zboril R, Sharma VK. Engineering aspects of ferrate in water and wastewater treatment—a review. *J Environ Sci Health Part A: Tox Hazard Subst Environ Eng.* 2014;49(14):1603–14.
 38. Guan X, He D, Ma J, Chen G. Application of permanganate in the oxidation of micropollutants: a mini review. *Front Environ Sci Eng China.* 2010;4(4):405–13.
 39. Jiang JQ, Durai HB, Winzenbacher R, Petri M, Seitz W. Drinking water treatment by in situ generated ferrate (VI). *Desalin Water Treat.* 2015;55(3):731–9.
 40. Peings V, Frayret J, Pigot T. Mechanism for the oxidation of phenol by sulfatoferrate (VI): comparison with various oxidants. *J Environ Manag.* 2015; 157:287–96.
 41. Jiang J, Gao Y, Pang SY, et al. Oxidation of bromophenols and formation of brominated polymeric products of concern during water treatment with potassium permanganate. *Environ Sci Technol.* 2014;48(18):10850–8.
 42. Du J, Sun B, Zhang J, Guan X. Parabola-like shaped pH-rate profile for phenols oxidation by aqueous permanganate. *Environ Sci Technol.* 2012; 46(16):8860–7.
 43. Song Y, Jiang J, Ma J, et al. ABTS as an electron shuttle to enhance the oxidation kinetics of substituted phenols by aqueous permanganate. *Environ Sci Technol.* 2015; 49(19):11764–71.
 44. Zhang J, Sun B, Guan X. Oxidative removal of Bisphenol A by permanganate: kinetics, pathways and influences of co-existing chemicals. *Sep Purif Technol.* 2013; 107:48–53.
 45. Martinez-Huitle CA, Ferro S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chem Soc Rev.* 2006;35(12):1324–40.
 46. Tasic Z, Gupta VK, Antonijevic MM. The mechanism and kinetics of degradation of phenolics in wastewaters using electrochemical oxidation. *Int J Electrochem Sci.* 2014; 9:3473–90.
 47. Rabaoui N, Saad ME, Moussaoui Y, Allagui MS, Bedoui A, Elaloui E. Anodic oxidation of o-nitrophenol on BDD electrode: variable effects and mechanisms of degradation. *J Hazard Mater.* 2013; 250:447–53.
 48. Pillai IM, Gupta AK. Batch and continuous flow anodic oxidation of 2,4-dinitrophenol: modeling, degradation pathway and toxicity. *J Electroanal Chem.* 2015; 756:108–17.
 49. Hurwitz G, Pornwongthong P, Mahendra S, HoekEM. Degradation of phenol by synergistic chlorine-enhanced photo-assisted electrochemical oxidation. *Chem Eng J.* 2014; 240:235–43.
 50. Chu Y, Zhang D, Liu L, Qian Y, Li L. Electrochemical degradation of m-cresol using porous carbon-nanotube-containing cathode and Ti/SnO₂–Sb₂O₅–IrO₂ anode: kinetics, byproducts and biodegradability. *J Hazard Mater.* 2013; 252:306–12.
 51. Khoiruddin, K., Hakim, A. N., & Wenten, I. G. (2014). Advances in electrodeionization technology for ionic separation—A review. *Membrane Water Treatment*, 5(2), 87–108.
 52. Khoiruddin, Widiasta, I. N., & Wenten, I. G. (2014). Removal of inorganic contaminants in sugar refining process using electrodeionization. *Journal of Food Engineering*, 133, 40–45.
 53. Khoiruddin, Ariono, D., Subagjo, & Wenten, I.G. 2017. Surface modification of ion-exchange membranes: Methods, characteristics, and performance. *Journal of Applied Polymer Science*. DOI:10.1002/app.45540.
 54. Himma, N. F., Wardani, A. K., & Wenten, I. G. (2017). The effects of non-solvent on surface morphology and hydrophobicity of dip-coated polypropylene membrane. *Materials Research Express*, 4(5), 054001.
 55. Karci A, Alaton IA, Hanci TO, Bekbole M. Degradation and detoxification of industrially important phenol derivatives in water by direct UV-

- C photolysis and H/UV-C process: a comparative study. *Chem Eng J.* 2013;224(1):4–9.
56. Amor C, Lucas MS, García J, Dominguez JR, Heredia JB, Peres JA. Combined treatment of olive mill wastewater by Fenton's reagent and anaerobic biological process. *J Environ Sci Health.* 2015; 50:161–8.
 57. Madani M, Aliabadi M, Nasernejad B, Abdulrahman RK, Kilic MY, Kestioglu K. Treatment of olive mill wastewater using physico-chemical and Fenton processes. *Desalin Water Treat.* 2015;53(8):2031–40.
 58. Pariente MI, Molina R, Melero JA, Botas JÁ, Martínez F. Intensified-Fenton process for the treatment of phenol aqueous solutions. *Water Sci Technol.* 2015; 71(3):359–65.
 59. Kuan CC, Chang SY, Schroeder SLM. Fenton-like oxidation of 4-chlorophenol: homogeneous or heterogeneous? *Ind Eng Chem Res.* 2015; 54(33):8122–9.
 60. Mofrad MR, Nezhad ME, Akbari H, Atharizade M, Miranzadeh MB. Evaluation of efficacy of advanced oxidation processes Fenton, Fenton-like and photo-Fenton for removal of phenol from aqueous solutions. *J Chem Soc Pak.* 2015; 37(2):266–71.
 61. Hadjitaief HB, Zina MB, Galvez ME, Costa PD. Photo-Fenton oxidation of phenol over a Cu-doped Fe-pillared clay. *C R Chim.* 2015;18(10):1161–9.
 62. Chen C. Wet air oxidation and catalytic wet air oxidation for refinery spent caustics degradation. *J Chem Soc Pak.* 2013;35(2):244–50.
 63. Weber B, Chavez A, Mejia JM, Eichenauer S, Stadlbauer EA, Almanza R. Wet air oxidation of resorcinol as a model treatment for refractory organics in wastewaters from the wood processing industry. *J Environ Manag.* 2015; 161:137–43.
 64. Espinosa de Los Monteros A, Lafaye G, Cervantes A, Angel GD, Barbier Jr J, Torres G. Catalytic wet air oxidation of phenol over metal catalyst (Ru, Pt) supported on TiO₂-CeO₂ oxides. *Catal Today.* 2015;258(2):564–9.
 65. Tu Y, Xiong Y, Tian S, Kong L, Descorme C. Catalytic wet air oxidation of 2-chlorophenol over sewage sludge-derived carbonbased catalysts. *J Hazard Mater.* 2014; 276:88–96.
 66. Kuosa M, Kallas J, Häkkinen A. Ozonation of p-nitrophenol at different pH values of water and the influence of radicals at acidic conditions. *J Environ Chem Eng.* 2015; 3(1):325–32.
 67. Felis E, Miksch K. Nonylphenols degradation by means of UV, UV/H₂O₂, O₃ and UV/O₃. *Water Sci Technol.* 2015; 71:446–53.
 68. Harufumi S, Sadao A, Hideki Y. Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O₃, UV, and TiO₂ for the degradation of phenol in water. *J Water Process Eng.* 2015; 7:54–60.
 69. Jalayeri H, Doulati Ardejani F, Marandi R, Rafiepur S. Biodegradation of phenol from a synthetic aqueous system using acclimatized activated sludge. *Arab J Geosci.* 2013; (10):3847–52.
 70. Moussavi G, Ghodrati S, Mohseni-Bandpei A. The biodegradation and COD removal of 2-chlorophenol in a granular anoxic baffled reactor. *J Biotechnol.* 2014; 184:111–7.
 71. Rafiei B, Naeimpoor F, Mohammadi T. Bio-film and bio-entrapped hybrid membrane bioreactors in wastewater treatment: comparison of membrane fouling and removal efficiency. *Desalination.* 2014; 337(1):16–22.
 72. Pookpoosa I, Jindal R, Morknoy D, Tantrakarnapa K. Occurrence and efficacy of Bisphenol A (BPA) treatment in selected municipal wastewater treatment plants, Bangkok, Thailand. *Water Sci Technol.* 2015;72(3):463–71.
 73. Ferro Orozco AM, Contreras EM, Zaritzky NE. Biodegradation of Bisphenol A and its metabolic intermediates by activated sludge: stoichiometry and kinetics analysis. *Int Biodeterior Biodegrad.* 2016; 106:1–9.
 74. Zielińska M, Cydzik-Kwiatkowska A, Bernat K, Bułkowska K, Wojnowska-Baryła I. Removal of Bisphenol A (BPA) in a nitrifying system with immobilized biomass. *Bioresour Technol.* 2014; 171:305–13.
 75. Steevensz A, Cordova Villegas LG, Feng W, Taylor KE, Bewtra JK, Biswas N. Soybean peroxidase for industrial wastewater treatment: a mini review. *J Environ Eng Sci.* 2014;9(3):181–6.
 76. Xu DY, Yang Z. Cross-linked tyrosinase aggregates for elimination of phenolic compounds from wastewater. *Chemosphere.* 2013; 92(4):391–8.
 77. Mukherjee S, Basak B, Bhunia B, Dey A, Mondal B. Potential use of polyphenol oxidases (PPO) in the bioremediation of phenolic contaminants containing industrial wastewater. *Rev Environ Sci Biol.* 2013; 12(1):61–73.