



Aplikasi Metode Advance Oxidation Process (AOP) Fenton pada Pengolahan Limbah Cair Pabrik Kelapa Sawit

Application of Advanced Oxidation Process (AOP) Fenton on Palm Oil Mill Effluent Treatment

Ruka Yulia¹, Hesti Meilina², Adisalamun², Darmadi^{2*}

¹Magister Teknik Kimia, Universitas Syiah Kuala

²Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Syiah Kuala
Jl. Syech Abdurrauf No. 7, Banda Aceh, 23111

*E-mail: darmadi@unsyiah.ac.id

Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui kemampuan proses Fenton dalam menurunkan kadar chemical oxygen demand (COD) dan kadar total suspended solid (TSS) dari limbah cair pabrik kelapa sawit (PKS) dan menentukan kondisi optimum dari parameter yang digunakan dengan Response Surface Methodology menurut Box- Behnken design. Sampel diambil pada keluaran pertama kolam anaerobik ketiga dari instalasi pengolahan limbah cair kelapa sawit yang mengandung nilai COD berkisar antara 8.000 hingga 12.000 ppm. Pada penelitian ini, dilakukan pengujian pada berbagai pH, konsentrasi FeSO₄.7H₂O dan konsentrasi hidrogen peroksida. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kemampuan proses AOP dengan metode Fenton dapat menurunkan konsentrasi COD dan TSS masing-masing adalah 70,7704% dan 88,3897% pada konsentrasi FeSO₄.7H₂O 3703,52 ppm, konsentrasi H₂O₂ 5586,43 ppm, dan pH 3.

Kata Kunci: AOP, Box Behnken, Fenton, Response Surface Methodology

Abstract

The objective of this study was to evaluate a performance of Fenton Process in decreasing chemical oxygen demand (COD) and total suspended solid (TSS) in Palm Oil Mill effluent (POME) and to determine an optimum condition using Response Surface Methodology based on Box-Behnken design. Samples were taken from the first anaerobic pool effluent of the 3rd anaerobic pond of POME treatment instalation which is contain COD in the range 8,000–12,000 ppm. In this work, three different parameters, i.e pH, FeSO₄.7H₂O concentrations, and H₂O₂ concentrations were investigated. The obtained results indicate that AOP Process using fenton could reduce COD as much of 70.7704% and TSS as much of 88.3897% at FeSO₄.6H₂O concentration of 3703.52 ppm, H₂O₂ concentration of 5586.43 ppm, and pH of 3.

Keywords: AOP, Box-Behnken, Fenton, Response Surface Methodology

1. Pendahuluan

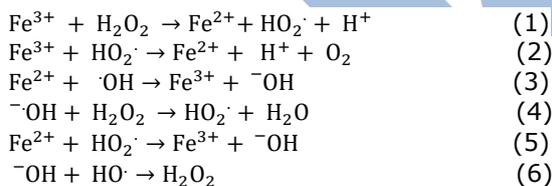
Dalam mengolah setiap ton tandan buah segar (TBS), pabrik kelapa sawit (PKS) menghasilkan sekitar 120 – 200 kg minyak kelapa sawit mentah (CPO), 230 – 250 kg tandan kosong kelapa sawit (TKKS), 130 – 150 kg serat, 60 – 65 kg cangkang, 55 – 60 kg kernel, dan 0,7 m³ air limbah (Hanum, 2009). Untuk memproduksi 1 ton CPO, PKS memerlukan 5–7,5 ton air dimana lebih dari 50 persen airnya berakhir sebagai limbah cair dan sisa airnya hilang sebagai uap (Ji dkk., 2013). Limbah yang menjadi perhatian di PKS adalah limbah cair atau yang lebih dikenal dengan limbah cair pabrik kelapa sawit (LCPKS). LCPKS merupakan air buangan yang berasal dari unit pengolahan minyak sawit yang berbeda yaitu 60 persen dari total LCPKS berasal dari stasiun klari-fikasi, 36

persen dari stasiun rebusan, dan 4 persen dari stasiun inti (Pahan, 2012). LCPKS di aliran air sangat mengganggu, karena mengandung senyawa organik berkonsentrasi tinggi, berbau tidak sedap, dan mengandung total padatan tersuspensi (TSS) yang melebihi batas normal (Lam dan Lee, 2011). Selain itu juga, LCPKS mengandung asam mineral yang menyebabkan pHnya berada dalam kondisi asam yaitu disekitar 4,3 (Kasawati, 2011). Oleh karena itu, LCPKS harus memenuhi standar baku mutu air limbah sebelum dibuang ke lingkungan. Hal ini sesuai dengan Peraturan Menteri Negara Lingkungan Hidup Nomor 03 Tahun 2010 tentang baku mutu limbah cair bagi kawasan industri minyak sawit.

Selama ini, pengolahan LCPKS yang ada di Indonesia masih secara konvensional.

Pengolahan dilakukan secara biologi yang memanfaatkan mikroba di dalam kolam *anaerobic* dan *aerobic*. Untuk kapasitas produksi 30 ton TBS per jam, metode pengolahan LCPKS secara biologi akan membutuhkan lahan yang sangat luas yaitu sekitar 7 ha dan masa retensi 120 hari. Selain itu, kolam *aerobic* membutuhkan energi yang besar dan lumpur yang dihasilkan banyak (Henny, 2012). Oleh karena itu, kolam sering mengalami pendangkalan akibatnya baku mutu limbah tidak dapat mencapai standar baku yang ditetapkan.

Alternatif penanganan LCPKS dapat dilakukan dengan metode *advanced oxidation process* (AOP). Reaksi Fenton termasuk dalam salah satu sistem AOP. Reaksi Fenton melibatkan gugus reaktif yaitu radikal hidroksil yang dihasilkan dari reaksi oksidasi antara hidrogen peroksida dan garam Fe(II) (Tiwari dan Upadhyay, 2013; Alver dkk., 2015). Radikal hidroksil mempunyai potensial oksidasi yang tinggi, sehingga dapat mengurangi kadar COD dan TSS dalam limbah cair. Reaksi fenton ditunjukkan pada persamaan berikut (Hashemian, 2013):



Keuntungan proses AOP dengan reaksi Fenton adalah memiliki waktu reaksi yang pendek diantara proses AOP lainnya, reagen hidrogen peroksida yang digunakan sedikit, dan dapat mendegradasi komponen organik yang sulit terurai serta dapat mengubah senyawa organik yang terkandung menjadi karbon dioksida dan air (Alalm dan Tawfik, 2013; Bokare dan Choi, 2014). Mert dkk. (2010) menggunakan proses Fenton untuk mwngolah limbah cair industri minyak zaitun. Didapatkan bahwa penyisihan COD mencapai 81% dapat diperoleh dengan proses Fenton. Beberapa parameter yang berpengaruh pada proses Fenton adalah pH, konsentrasi besi(II), dan konsentrasi hidrogen peroksida. Desain percobaan yang dapat digunakan dalam menentukan respon paling optimum setiap variabel adalah menggunakan *response surface methodology* (RSM) yang didasarkan pada desain Box Behnken.

2. Metodologi

2.1. Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah LCPKS dari PT. Syaokath Seujahtera di Geurugok, Kecamatan Gandapura, Kabupaten Bireuen. Bahan kimia yang digunakan berasal dari Merck, yaitu FeSO₄·7H₂O, H₂O₂, NaOH, Kalium dikromat, H₂SO₄, dan indikator Ferroin dan Ferro Ammonium Sulfat (FAS). Alat yang diguna-kan pada percobaan batch ini adalah *beaker glass*, gelas ukur, labu ukur, pH meter, *Jar Test*, *Erlenmeyer*, timbangan digital, dan reaktor COD.

2.2. Prosedur Analisis

Sebelum dilakukan percobaan, sampel LCPKS yang diperoleh dari kolam pertama *anaerobic* dianalisis karakteristik awal dan diambil sebanyak 400 ml untuk dilakukan percobaan pada berbagai parameter *fenton* dan pH. pH diatur dengan menggunakan H₂SO₄ 0,1 M atau NaOH 0,1 M. Kemudian limbah tersebut diaduk selama 2 menit (120 rpm), dan 20 menit (20 rpm). Setelah pengadukan limbah didiamkan selama 4 jam dan disaring. Filtrat yang diperoleh dianalisis karakteristiknya, yaitu COD, TSS, dan pH sesuai dengan SNI masing-masing. Analisis COD dilakukan secara titrimetri refluks tertutup (SNI 6989.73.2009), TSS secara Gravimetri (SNI 06-6989.3-2004) dan pH dengan pH meter (SNI06-6989.11-2004). Percobaan ini dilakukan berdasarkan metode Box-Behnken untuk tiga parameter. Hasil *run* memberikan 15 kali perlakuan.

2.3. Desain Percobaan

Analisis data percobaan menggunakan *Box-Behnken design* yang dilakukan dengan *software Design Expert Version 7.00* untuk mengoptimasi jumlah percobaan dan menentukan pengaruh pH, konsentrasi FeSO₄·7H₂O, dan H₂O₂ pada level, tinggi (+), rendah (-) dan tengah (0). *Response surface quadratic model* digunakan untuk menginterpretasi data percobaan untuk mendapatkan persamaan regresi. Seleksi model dilakukan dengan beberapa uji, seperti *F-test* dan *lack of fit* yang bertujuan untuk menganalisis proses atau sistem terkait terhadap *response* (Y). Hubungan antara parameter *response* dan *input* parameter adalah sebagai berikut:

$$Y = f(x_1, x_2, \dots, x_k) + \varepsilon \quad (7)$$

dimana ε merupa kesalahan terhadap *response* Y. Metode regresi secara manual digunakan untuk menguji model kuadratik yang meliputi fungsi linear, hubungan dua parameter, dan/atau fungsi kuadrat yang diilustrasikan seperti pada Persamaan 8.

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (8)$$

Dimana β_0 adalah konstanta, β_i adalah pengaruh *input* faktor x_i secara *linear*, β_{ii} adalah pengaruh *input* faktor x_i secara *kuadrat*, dan β_{ij} pengaruh interaksi dua parameter antara *input* faktor x_i dan x_j (Ding dkk., 2016; Nandiwale dan Bokade, 2016).

Tabel 1. Level desain Box-Behnken

Variabel	Parameter	Level		
		Rendah (-1)	Sedang (0)	Tinggi (+1)
X ₁	pH	3	4	5
X ₂	konsentrasi FeSO ₄ ·7H ₂ O (ppm)	2000	4000	6000
X ₃	Konsentrasi H ₂ O ₂ (ppm)	3000	5000	7000

3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Hasil Karakterisasi Limbah Cair Minyak Kelapa Sawit (LCPKS)

Sampel yang digunakan dalam penelitian ini adalah LCPKS yang berasal dari limbah keluaran pertama kolam ketiga yaitu kolam anaerobik. Sifat kimia dan fisika LCPKS yaitu pH, COD dan TSS dianalisis berdasarkan SNI masing-masing. Sampel yang akan diolah terlebih dahulu dianalisis sesuai dengan SNI untuk setiap parameter. Hasil analisis awal dari LCPKS adalah kadar COD = 9600 ppm, TSS = 7700 ppm, dan pH = 6,9.

3.2. Prediksi Kondisi Optimum

Desain Box-Behnken memberikan prediksi kondisi optimasi dari reaksi Fenton yang terdiri dari tiga faktor, tiga level, dan meliputi tiga pengulangan pada titik tengah yang dilakukan secara acak seperti yang ditunjukkan pada Tabel 2 dan Tabel 3. Berdasarkan Tabel 3, model kuadrat adalah yang paling sesuai untuk hasil eksperimen yang ditunjukkan oleh nilai R² dan *adjusted* R² masing-masing sebesar 0,9853 dan 0,9588 dan persen penurunan TSS sebesar 0,9841 dan 0,9554. Pada model kubik, R² dan *adjusted* R² nya tinggi. Akan tetapi, model kubik tidak menunjukkan adanya nilai *pre*-R²

dan PRESS yang membuat pengaruh setiap variabel yang memiliki perbedaan sinyal menjadi tidak berbeda atau *aliased* (Qiu dkk., 2013). Model kubik tidak sesuai untuk data hasil eksperimen dalam penelitian ini. Model linear dan model 2FI memiliki nilai R² dan Adj-R² yang sangat rendah, menunjukkan bahwa kedua model tidak layak untuk data eksperimen.

Zulkifli (2011) melaporkan suatu model yang baik ditandai oleh R² yang besar dan PRESS yang rendah. Dalam hal ini, model kuadrat memiliki nilai PRESS yang paling rendah dibandingkan dengan model linier dan model 2FI. Model kuadrat yang terevaluasi dalam penelitian dapat menjelaskan dengan baik reaksi yang terjadi. Analisis varian model kuadrat untuk data eksperimen penurunan COD dan penurunan TSS ditunjukkan pada Tabel 4. Dari Tabel 5 dapat disimpulkan bahwa pH, konsentrasi FeSO₄·7H₂O dan konsentrasi H₂O₂ berpengaruh signifikan. Artinya variabel-variabel tersebut memiliki pengaruh penting terhadap persen penurunan COD. Dari ketiga variabel independennya, pH yang paling signifikan pengaruhnya terhadap persen penurunan COD. Hal ini terjadi karena pH menentukan besarnya kelarutan ion Fe(II) dalam LCPKS. Dalam kondisi asam, ion Fe(II) lebih cepat larut dalam LCPKS yang ditunjukkan dari hasil eksperimen dalam penelitian ini yaitu persen penurunan COD lebih besar pada pH 3 dibandingkan pada pH 4 dan pH 5.

Model kuadrat berpengaruh signifikan terhadap persen penurunan TSS (Tabel 5). Variabel pH (*p-value* sebesar 0,0002), konsentrasi FeSO₄·7H₂O (*p-value* sebesar 0,0011) dan konsentrasi H₂O₂ (*p-value* sebesar 0,0005) berpengaruh signifikan. *Lack of fit* berada di atas nilai 0,05. Ketidaksignifikan *lack of fit* membuktikan bahwa model dan data eksperimen persen penurunan TSS Fenton bersesuaian dengan baik. Hubungan empiris antara persen penurunan COD dan persen penurunan TSS terhadap tiga variabel signifikannya ditunjukkan pada Persamaan (9) dan (10). Dimana pH (A), konsentrasi FeSO₄·7H₂O (B) berbanding terbalik dengan persen penurunan COD dan persen penurunan TSS. Sementara, konsentrasi H₂O₂ (C) berbanding lurus dengan persen penurunan COD dan persen penurunan TSS.

$$COD = 63,89 - 9,06 A - 3,02 B + 2,08 C + 2,92 AB - 0,21 AC + 4,79 BC - 2,15 A^2 - 10,49 B^2 - 3,19 C^2 \quad (9)$$

$$TSS = 81,30 - 6,62 A - 4,52 B + 5,37 C + 3,96 AB - 0,84 AC + 0,89 BC - 2,15 A^2 - 8,50 B^2 - 2,72 C^2 \quad (10)$$

Keterangan :

A : pH, B : konsentrasi FeSO₄·7H₂O, C: konsentrasi H₂O₂

Tabel 2. Hasil pengamatan penurunan COD dan penurunan TSS

Run	Batasan dan Level Variabel (X)			Penurunan COD (%)		Penurunan TSS (%)	
	X ₁ (pH)	X ₂ (FeSO ₄)	X ₃ (H ₂ O ₂)	Ekperimen	Prediksi	Ekperimen	Prediksi
1	4	2000	3000	56,67	55,94	69,22	70,13
2	4	4000	5000	63,33	63,89	79,74	81,30
3	4	2000	7000	51,67	50,52	77,60	79,08
4	4	6000	7000	53,33	54,06	72,73	71,82
5	5	2000	5000	48,33	48,12	65,84	64,59
6	5	4000	7000	50,00	51,36	74,55	73,33
7	3	6000	5000	60,00	60,21	67,53	68,79
8	4	4000	5000	63,33	63,89	81,04	81,30
9	4	4000	5000	65,00	63,89	83,12	81,30
10	3	4000	7000	70,83	69,90	89,61	89,26
11	4	6000	3000	39,17	40,32	60,78	59,30
12	5	4000	3000	46,67	47,61	64,94	65,28
13	5	6000	5000	38,33	36,25	62,34	63,47
14	3	2000	5000	58,33	60,41	86,88	85,76
15	3	4000	3000	66,67	65,32	76,62	76,84

Tabel 3. Model statistik penurunan COD (%) dan penurunan TSS (%) LCPKS dengan proses fenton

Response	Source	Std. Dev	R-Square	Adj-R ²	Pre-R ²	PRESS
Persen Penurunan COD	Linear	7,25	0,5695	0,4520	0,2376	1023,7905
	2FI	7,52	0,6633	0,4108	0,1217	1506,2840
	Quadratic	1,99	0,9853	0,9588	0,7838	290,3890
	cubic	0,96	0,9986	0,9903		+
Persen Penurunan TSS	Linear	5,85	0,6645	0,5730	0,4219	647,8943
	2FI	6,20	0,7259	0,5203	0,1304	974,5543
	Quadratic	1,89	0,9841	0,9554	0,8161	206,1511
	cubic	1,70	0,9948	0,9638		+

Tabel 4. ANOVA untuk model kuadrat hasil eksperimen COD proses fenton

Source	Sum of Square	Df	Mean Square	F value	P-value Prob>F	Karakteristik
Model	1323,16	9	147,02	37,24	0,0005	Signifikan
A-pH	657,03	1	657,03	166,41	< 0,0001	
B-FeSO ₄	73,02	1	73,02	18,50	0,0077	
C-H ₂ O ₂	34,68	1	34,68	8,78	0,0314	
AB	34,05	1	34,05	8,62	0,0324	
AC	0,17	1	0,17	0,04	0,8428	
A ²	91,84	1	91,84	23,26	0,0048	
B ²	17,14	1	17,14	4,34	0,0917	
C ²	406,06	1	406,06	102,85	0,0002	
Residual	37,62	5	37,62	9,53	0,0273	
Lack of Fit	19,74	5	3,95			
Pure Error	17,89	3	5,96	6,44	0,1374	
Cor Total	1,85	2	0,93			
	1342,90	14				Tidak signifikan

R² = 0,9853; Adj-R² = 0,9588.

Tabel 5. ANOVA untuk model kuadrat hasil eksperimen TSS proses fenton

Source	Sum of Square	Df	Mean Square	F value	P-value Prob>F	Karakteristik
Model	1102,86	9	122,54	34,29	0,0006	Signifikan
A-pH	350,95	1	350,95	98,19	0,0002	
B-FeSO ₄ ·7H ₂ O	163,52	1	163,52	45,75	0,0011	
C-H ₂ O ₂	230,28	1	230,28	64,43	0,0005	
AB	62,76	1	62,76	17,56	0,0086	
AC	2,85	1	2,85	0,80	0,4128	
BC	3,19	1	3,19	0,89	0,3883	
A ²	17,08	1	17,08	4,78	0,0805	
B ²	266,66	1	266,66	74,61	0,0805	
C ²	27,30	1	27,30	7,64	0,0003	
Residual	17,87	5	3,57	1,39	0,0397	
Lack of Fit	12,07	3	4,02		0,4450	
Pure Error	5,80	2	2,90			
Cor Total	1120,73	14				

$$R^2 = 0,9841; \text{Adj-}R^2 = 0,9554$$

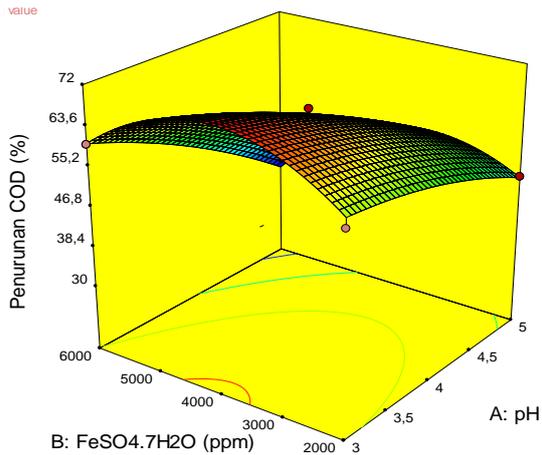
3.3. Pengaruh Konsentrasi FeSO₄·7H₂O dan H₂O₂, serta pH terhadap Penurunan COD

Gambar 1 menunjukkan pengaruh pH dan konsentrasi FeSO₄·7H₂O terhadap penurunan COD pada konsentrasi H₂O₂ tetap 5000 ppm. Persen penurunan COD meningkat seiring dengan menurunnya pH. Persen penurunan COD yang paling tinggi diperoleh pada pH 3 yaitu 65,04 persen. Tiwari dan Upadhyay (2013) menyatakan bahwa reaksi Fenton efektif dalam kondisi asam dimana ion Fe(II) yang dilepaskan ke dalam larutan lebih banyak. Ion Fe(II) ini bertindak sebagai katalis dalam dekomposisi H₂O₂ menghasilkan radikal hidroksil.

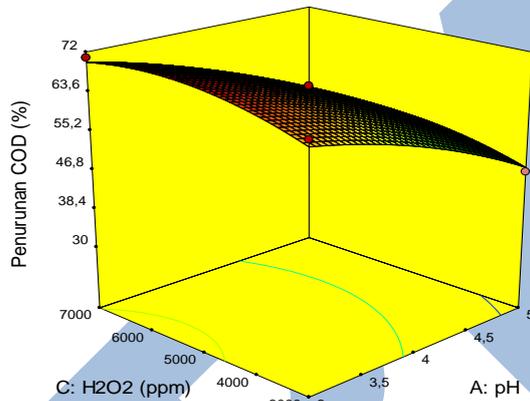
Pada pH yang sangat rendah, H₂O₂ membentuk ion oksonium, H₃O₂⁺. Ion oksonium meningkatkan kestabilan H₂O₂ dan mengurangi kereaktifitasnya dengan ion Fe(II). Sehingga reaksi antara ion Fe(II) dan H₂O₂ berjalan dengan lebih lambat. Menurut Hasan dan Hameed (2011), kondisi sangat asam juga menghasilkan spesi kompleks [Fe(H₂O)₆]²⁺ dan [Fe(H₂O)₆]³⁺ yang bereaksi lambat dengan peroksida. Pada pH 5, persen penurunan COD diperoleh hanya 42 persen. Hal ini terjadi karena FeSO₄·7H₂O terpresipitasi menjadi kompleks ferri hidroksida, [Fe(OH)₄] (Mandal dkk., 2010). Sedangkan pada konsentrasi FeSO₄·7H₂O 4000 ppm, persen penurunan COD maksimum dicapai. Pada konsentrasi tersebut, ion Fe(II) yang berada dalam larutan lebih banyak sehingga ion-ion Fe(II) mempercepat proses dekomposisi hidrogen peroksida yang menyebabkan laju oksidasi lebih cepat.

Menurut Qiu dkk. (2013), peningkatan konsentrasi FeSO₄·7H₂O melewati konsentrasi kritisnya, reaksi Fenton tidak mampu mengoksidasi lebih lanjut karena keberadaan ion Fe(II) dalam larutan sudah berlebih. Kondisi ini menyebabkan terjadinya kompetisi antara ion Fe(II) yang berlebih dengan komponen-komponen organik untuk bereaksi dengan radikal hidroksil. Kondisi ini disebut rekombinasi radikal hidroksil (Kumar dkk., 2012).

Gambar 2 menunjukkan pengaruh pH dan konsentrasi H₂O₂ terhadap penurunan COD pada konsentrasi FeSO₄·7H₂O tetap 4000 ppm. Persen penurunan COD meningkat seiring dengan naiknya konsentrasi H₂O₂. Saat konsentrasi H₂O₂ berada di atas konsentrasi kritisnya, persen penurunan COD mulai terjadi pengurangan. Pada konsentrasi H₂O₂ antara 5000 dan 6000 ppm dicapai persen penurunan COD maksimal yaitu 67 persen. Menurut Mandal dkk. (2010), semakin banyak hidrogen peroksida yang bereaksi dengan FeSO₄·7H₂O maka akan semakin banyak radikal hidroksil yang dihasilkan untuk mengoksidasi komponen organik dalam LCPKS. Akan tetapi, saat konsentrasi H₂O₂ di atas 6000 ppm, persen penurunan CODnya menjadi lebih sedikit. Hal ini disebabkan oleh adanya efek *scavenging* yang ditimbulkan dari konsentrasi H₂O₂ yang berlebih (Qiu dkk., 2013). H₂O₂ akan berperan sebagai antioksidan untuk hidroksil radikal. Sedangkan pH memiliki hubungan yang berbanding terbalik dengan persen penurunan COD, dimana semakin besar pH dalam LCPKS maka semakin rendah persen penurunan yang terjadi (Nannan dkk., 2015).



Gambar 1. Pengaruh pH dan konsentrasi $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ terhadap penurunan COD (waktu reaksi 4 jam, konsentrasi H_2O_2 5000 ppm).



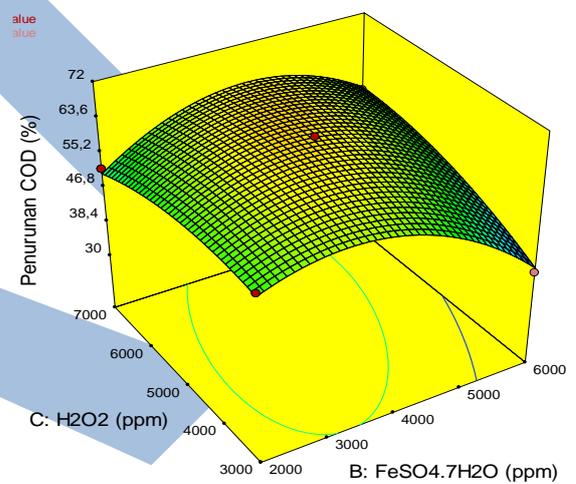
Gambar 2. Pengaruh pH dan konsentrasi H_2O_2 terhadap penurunan COD (Waktu Reaksi 4 Jam, Konsentrasi $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 4000 ppm).

3.4. Pengaruh Konsentrasi $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dan H_2O_2 terhadap Penurunan COD dan TSS

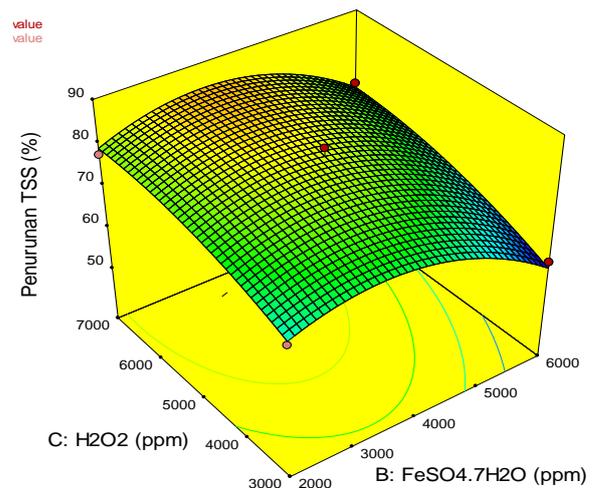
Pengaruh Konsentrasi $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dan konsentrasi H_2O_2 terhadap penurunan COD pada pH tetap 4 dapat dilihat pada Gambar 3. Konsentrasi $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dan konsentrasi H_2O_2 memiliki kecenderungan yang hampir sama terhadap persen penurunan COD, dimana semakin besar konsentrasi keduanya, maka akan semakin tinggi persen penurunan COD yang terjadi.

Gambar 4 menunjukkan pengaruh konsentrasi $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dan konsentrasi H_2O_2 terhadap penurunan TSS pada pH tetap 4. semakin besar konsentrasi $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ maka semakin tinggi persen penurunan TSS hingga pada konsentrasi $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tertentu yaitu

4000 ppm. Saat konsentrasi $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ di atas 4000 sampai 6000 ppm, persen penurunan TSS yang diperoleh berkurang, karena Fe^{3+} bereaksi dengan HO_2^\cdot sehingga reaksi terhadap $^\cdot\text{OH}$ berkurang (Hashemian, 2013). Sedangkan semakin tinggi konsentrasi H_2O_2 maka semakin besar penurunan TSS yang terjadi dari 3000 sampai 7000 ppm. Hal ini disebabkan oleh peran Fe^{+3} dalam mendegradasi H_2O_2 menjadi $^\cdot\text{OH}$ pada proses fenton. Plot konturnya menunjukkan bahwa persen penurunan TSS maksimal diperoleh pada konsentrasi $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mendekati 4000 ppm dan konsentrasi H_2O_2 berada antara 6000 – 7000 ppm dengan penurunan TSS sebesar 80,16 persen.



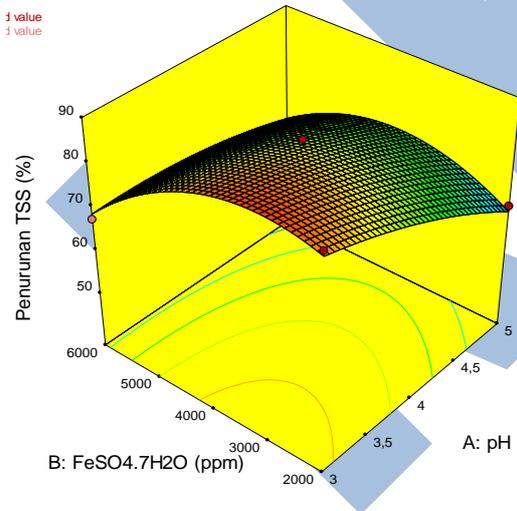
Gambar 3. Pengaruh konsentrasi $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dan konsentrasi H_2O_2 terhadap Penurunan COD (Waktu Reaksi 4 Jam, pH 4).



Gambar 4. Pengaruh konsentrasi $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dan konsentrasi H_2O_2 terhadap penurunan TSS (waktu reaksi 4 jam, pH 4).

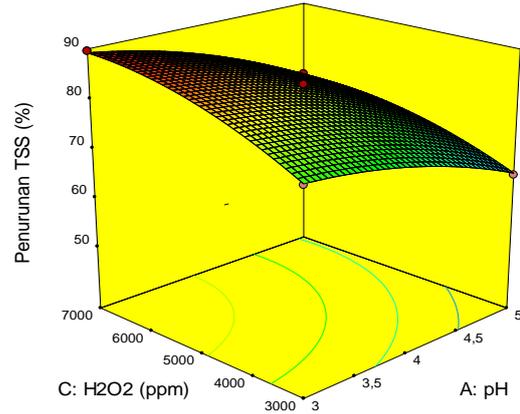
3.5. Pengaruh pH, Konsentrasi $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dan H_2O_2 terhadap Penurunan TSS

Gambar 5 memperlihatkan pengaruh pH dan konsentrasi $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ terhadap persen penurunan TSS pada konsentrasi H_2O_2 tetap 5000 ppm. Persen penurunan TSS semakin meningkat dengan turunnya pH. Dalam penurunan TSS, pH berpengaruh pada stabilisasi suspensinya. Pada pH 3, flok-flok lebih banyak terbentuk sehingga kadar padatan tersuspensi dalam LCPKS lebih besar penurunannya. Pada pH 5, persen penurunan TSS masih rendah dalam LCPKS. Menurut Saifuddin dan Dinara (2011), hal ini terjadi karena *dissolution* dari flok yang terbentuk yang dapat menaikkan kembali kadar padatan tersuspensi. Kondisi tersebut membuat penurunan TSS yang terjadi hanya sedikit. Sedangkan semakin besar konsentrasi $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (dari 2000 ppm ke 3500 ppm) maka semakin besar penurunan TSS. Saat konsentrasi $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ di atas 3500 ppm, persen penurunan TSS mulai berkurang. Hal ini terjadi karena koloid terdispersi kembali ke dalam LCPKS.

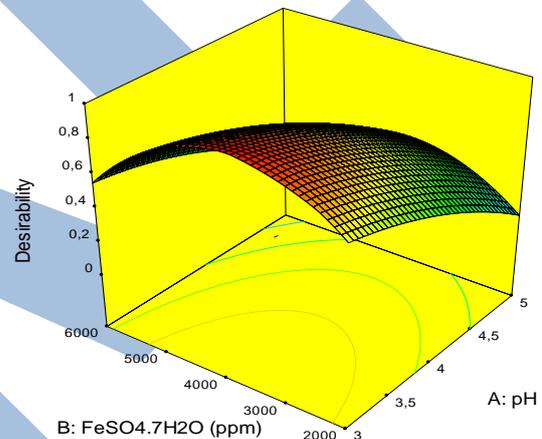


Gambar 5. Pengaruh pH dan konsentrasi $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ terhadap persen penurunan TSS (waktu reaksi 4 jam, konsentrasi H_2O_2 5000 ppm).

Pengaruh pH dan konsentrasi H_2O_2 terhadap penurunan TSS pada konsentrasi $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tetap 4000 ppm dapat dilihat pada Gambar 6. Persen penurunan TSS meningkat tajam dengan naiknya konsentrasi H_2O_2 . Sementara itu, semakin tinggi pH maka semakin rendah persen penurunan TSS yang terjadi. Selanjutnya plot kondisi optimum proses Fenton secara 3D diperlihatkan pada Gambar 7.



Gambar 6. Pengaruh pH dan konsentrasi H_2O_2 terhadap persen penurunan TSS (waktu reaksi 4 jam, konsentrasi $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 4000 ppm).



Gambar 7. Plot 3D *response surface* pada kondisi optimum Fenton.

3.6. Optimasi Fenton

Hasil optimasi memberikan delapan solusi proses Fenton yang dapat dipilih untuk menghasilkan prediksi respon yang optimal yang ditunjukkan Tabel 6. Solusi nomor lima dipilih sebagai prediksi kondisi optimum karena tingkat desirabilitasnya tinggi yaitu 0,992 dan persen penurunan COD yang dihasilkan juga tinggi. Solusi nomor 6 menghasilkan persen penurunan COD yang lebih rendah dari solusi nomor 5. Sedangkan solusi nomor 7 memiliki desirabilitas yang lebih rendah dari solusi nomor 5 dan 6. Oleh karena itu, prediksi kondisi optimum proses Fenton dalam penelitian ini berada pada pH 3,00, konsentrasi $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sebesar 3741,96 ppm dan konsentrasi H_2O_2 sebesar 6314,69 ppm dengan persen penurunan COD sebesar 70,3551% dan persen penurunan TSS dan sebesar 89,5548%. Desirabilitas kondisi optimum sebesar 0,992.

Tabel 6. Solusi optimasi pengolahan LCPKS fenton

No.	pH	FeSO ₄ ·7H ₂ O	H ₂ O ₂	Penurunan COD (%)	Penurunan TSS (%)	Desirabilitas
1	3,00	3731,55	6335,30	70,2983	89,6099	0,992
2	3,00	3739,22	6353,19	70,2972	89,6100	0,992
3	3,00	3722,85	6306,04	70,3103	89,5976	0,992
4	3,00	3745,77	6368,58	70,2959	89,6099	0,992
5	3,00	3741,96	6314,66	70,3551	89,5548	0,992
6	3,00	3704,14	6275,48	70,2927	89,6095	0,992
7	3,00	3687,27	6156,26	70,3803	89,4897	0,991
8	3,00	3703,52	5586,43	70,7704	88,3897	0,978

Plot 3D menunjukkan desirabilitas tertinggi berada pada pH 3, konsentrasi FeSO₄·7H₂O 4000 ppm yaitu sebesar 0,978. pH optimum yang diperoleh dalam penelitian ini sesuai dengan penelitian Zazouli dkk. (2012), Sievers (2011), Mert dkk. (2010), Ertugay dan Malkoc (2013) dan Yan dkk. (2014). Hasil verifikasi pada kondisi optimum pH 3,00, konsentrasi FeSO₄·7H₂O sebesar 3703,52 ppm dan konsentrasi H₂O₂ sebesar 5586,43 ppm diperoleh penurunan COD sebesar 70,7704% dan penurunan TSS sebesar 88,3897%. Dari kedua hasil optimasi di atas, maka dapat diasumsikan bahwa model kuadrat yang diperoleh dapat menentukan kondisi optimum untuk pengolahan LCPKS dengan Fenton.

4. Kesimpulan

Reaksi Fenton mengikuti model persamaan kuadrat yang berkontribusi pada kemampuan pH, konsentrasi FeSO₄·7H₂O, konsentrasi FeCl₃·6H₂O dan konsentrasi H₂O₂ untuk menurunkan COD dan TSS dalam LCPKS. Kondisi optimum Fenton berada pada pH 3,00, konsentrasi FeSO₄·7H₂O sebesar 3703,52 ppm dan konsentrasi H₂O₂ sebesar 5586,43 ppm diperoleh penurunan COD sebesar 70,7704% dan penurunan TSS sebesar 88,3897%. Penelitian membuktikan bahwa desain Box-Behnken dapat mengoptimalkan penurunan COD dan penurunan TSS, sehingga dapat meminimumkan jumlah eksperimen dan biaya.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terimakasih kepada pimpinan PT. Pupuk Iskandar Muda (PT. PIM) Lhokseumawe yang telah memberikan fasilitas laboratorium untuk pelaksanaan penelitian ini dan PT. Syaukath Sejahtera yang telah memberikan izin pengambilan sampel.

Daftar Pustaka

- Alalm, M. G., Tawfik, A. (2013) Fenton and solar photo fenton oxydation of industrial waste containing pepticides, *International Water Technology Conference, IWTC 17, Istanbul*, 1 – 10.
- Alver, A., Basturk, T., Ahmed, K., Karatas, M. (2015) Biodegradability of olive-oil mill effluent through advanced oxidation process, *process safety and environment Protection*, 98, 319 – 324.
- Bokare, A. D., Choi, W. (2014) Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes, *Journal of Hazardous Materials*, 275, 121 – 135.
- Ding, Y., Zheng, J., Xia, X., Ren, T., Kan, J. (2016) Box-Behnken design for the optimization of nanoscale retrograded starch formation by high-power ultrasonication, *LWT – Food Science and Technology*, 67, 206 – 213.
- Ertugay, N., Malkoc, E. (2013) Removal of acid red 92 by homogeneous and heterogenous fenton and fenton like processes, *ICOEST 2013-CAPPADOCIA. Urgup, Turkey*, 18 – 21.
- Hanum, F. (2009) Pengolahan limbah cair pabrik kelapa sawit dari unit deoiling ponds menggunakan membran mikro-filtrasi, *M.S. Tesis*, Universitas Sumatra Utara, Medan.
- Hasan, H., Hameed, B. H. (2011) Fenton-like oxidation of acid red 1 solutions using heterogeneous catalyst based on ball clay, *International Journal of Environmental Science and Development*, 3, 218 – 222.

- Hashemian, S. (2013) Fenton like oxidation of malachite green solutions: kinetic and thermodynamic study, *Journal of Chemistry*, 13, 1 – 7.
- Henny, C. (2012) Kajian pengolahan limbah olahan kelapa sawit dengan sistem lahan basah buatan untuk pengendalian pencemaran di riau workshop teknologi industri kimia dan kemasan, *Laporan Program Insentif Peningkatan Kemampuan Peneliti dan Perekayasa*, LIPI, Jakarta.
- Ji, C. M., Eong, P. P., Ti, T. B., Seng, C. E., Ling, C. K. (2013) Biogas POME: opportunities and challenges from Malaysia's perspective, *Renewable and Sustainable Energy Review*, 26, 717 – 726.
- Kasnowati (2011) Penggunaan limbah sabut kelapa sawit sebagai bahan untuk mengolah limbah cair, *Jurnal ILTEK*, 6(12), 891 – 898.
- Kumar, M., Ulavi, S. U., Ramesh, H. S., Asha, G. (2012) Pre-treatment of coffee pulping wastewater by fenton's reagent, *Indian Journal of Chemical Technology*, 19, 213 – 217.
- Lam, M. K., Lee, K. T. (2011) Renewable and sustainable bioenergies production from palm oil mill effluent (POME): win-win strategies toward better environmental protection, *Journal of Biotechnology Advances*, 29, 124 – 141.
- Mandal, T., Maity, S., Dasgupta, D., Datta, S. (2010) Advanced oxidation process and biotreatment: their roles in combined industrial wastewater treatment, *Journal of Desalination*, 250, 87 – 94.
- Mert, B. K., Yonar, T., Yalili, M., Kestioglu, K. (2010) Pre-Treatment studies on olive mill effluent using physicochemical, fenton and fenton-like oxidations processes, *Journal of Hazardous Materials*, 174, 122 – 128.
- Nandiwale, K. Y., Bokade, V. V. (2016) Optimization by Box-Behnken experimental design for synthesis of *n*-hexyllevulinate biolubricant over hierarchical H-ZSM-5: An effort towards agricultural waste minimization, *Process Safety and Environmental Protection*, 99, 159 – 166.
- Nannan, W., Zheng, T., Zhang, G., Wang, P. (2015) A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 762 – 787.
- Pahan, I. (2012) *Panduan Lengkap Kelapa Sawit: Manajemen Agribisnis dari Hulu Hingga Hilir*, Penebar Swadaya, Jakarta.
- Peraturan Menteri Negara Lingkungan Hidup Nomor 03 Tahun 2010 tentang Baku Mutu Limbah Cair Bagi Kawasan Industri Minyak Sawit.
- Qiu, P., Cui, M., Kang, K., Park, B., Sun, Y., Khim, E., Jang, M., Khim, J. (2013) Application of Box-Behnken design with response surface methodology for modelling and optimizing ultrasonic oxidation of arsenite with H₂O₂, *Central European Journal of Chemistry*, 12, 164 – 172.
- Saifuddin, N., Dinara, S. (2011) Pretreatment of palm oil mill effluent (POME) using magnetic chitosan, *E-Journal of Chemistry*, 8(1), 67 – 78.
- Sievers, M. (2011) *Advanced Oxidation Processes*, CUTEC Institut, Germany.
- Tiwari, A. K., Upadhyay, V. K. (2013) Fenton reagent dose calculation with respect to COD value and the process requirement optimization for effective oxidation of aqueous mother liquor effluent of api manufacturing industry at large scale, *International Journal of Advanced Research*, 1, 158 – 164.
- Yan, L., Wang, Y., Li, J., Ma, H., Li, T., Zhang, Y. (2014) Comparative study of different electrochemical methods for petroleum refinery wastewater treatment, *Desalination*, 341, 87 – 93.
- Zazouli, M. A., Yousefi, Z., Eslami, A., Ardebilian, M. B. (2012) Municipal solid waste landfill leachate treatment by fenton, photo-fenton and fenton-like processes, effect of some variables, *Journal Iranian Environment Health Science Engineering*, 9(3), 1 – 9.
- Zulkifli (2011) Optimasi proses densifikasi jerami padi sebagai bahan bakar alternatif, *Jurnal Teknologi*, 11(1), 1 – 7