

I. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Industri kelapa sawit adalah salah satu penyumbang pendapatan terbesar bagi negara Indonesia. Dalam lima tahun terakhir, luas area perkebunan kelapa sawit di Indonesia terus meningkat dari sekitar 11 juta ha pada tahun 2015 menjadi lebih dari 14 juta ha pada tahun 2019 (Ditjenbun, 2019). Hal ini tidak terlepas dari terus meningkatnya kebutuhan kelapa sawit yang dapat menghasilkan berbagai produk turunan dalam sektor pangan, energi, hingga kosmetik. Di sisi lain, meningkatnya jumlah produk industri kelapa sawit juga berdampak pada peningkatan total limbah yang dihasilkan. Umumnya, terdapat dua jenis limbah industri kelapa sawit yaitu limbah dalam bentuk padat dan cair (Sitorus, 2020). Limbah cair merupakan jenis limbah yang membutuhkan perhatian khusus dikarenakan potensi merusak lingkungannya tinggi. Pada industri kelapa sawit dihasilkan (5-7) ton limbah cair pabrik kelapa sawit (LCPKS) dengan produksi 1 ton minyak sawit (Iskandar *et al.*, 2018). POME adalah limbah cair dengan bau yang tidak sedap dan memiliki nilai parameter *chemical oxygen demand* (COD) dan *biochemical oxygen demand* (BOD) yang tinggi sehingga dapat menyebabkan pencemaran serius dan masalah pada berbagai sumber air (Paramitadevi *et al.*, 2017).

Sistem kolam merupakan metode paling konvensional untuk pengolahan limbah cair kelapa sawit. Lebih dari 85% pabrik kelapa sawit di Indonesia telah memakai sistem kolam untuk pengolahan limbah cair pabrik kelapa sawit (Paramitadevi *et al.*, 2017). Namun, hanya sedikit yang dioperasikan dalam skala penuh karena kinerja yang tidak memuaskan, investasi modal yang tinggi, membutuhkan area yang luas, bau busuk, emisi gas rumah kaca, dan waktu retensi hidrolis yang lama (Suryawan *et al.*, 2020). Untuk memecahkan masalah lingkungan, bermunculan metode baru untuk mengatasi limbah cair pabrik kelapa sawit. Beberapa tahun terakhir, metode alternatif telah diteliti oleh peneliti untuk mengatasi kekurangan dari sistem kolam untuk pengolahan limbah cair kelapa sawit seperti *Advanced oxidation processes* (AOPs) atau proses oksidasi lanjutan

(Saeed *et al.*, 2016), membran filtrasi (Sajjad *et al.*, 2018), koagulasi/flokulasi (Chung *et al.*, 2018), dan adsorpsi (Said *et al.*, 2016). Meskipun masih berjalan dalam skala laboratorium, namun metode-metode tersebut sudah menunjukkan potensi yang baik dibandingkan dengan metode konvensional.

Dibandingkan pengolahan limbah dengan proses fisik dan biologis, proses pengolahan LCPKS secara kimiawi relatif lebih efektif, salah satunya yaitu dengan teknologi *Advanced oxidation processes*. AOPs adalah metode yang dianggap cocok untuk pembersihan air yang terkontaminasi oleh kontaminan organik terlarut seperti senyawa aromatik, pewarna, obat-obatan, deterjen, herbisida, dan pestisida (Midik Ertoşun *et al.*, 2019). Selain cukup ekonomis karena mampu menghemat tempat dan energi, biaya investasi murah, aman, sederhana, proses pengolahannya juga cepat, dan efektif serta dapat mendegradasi senyawa-senyawa berbahaya yang bersifat *non-biodegradable* dalam limbah melalui oksidasi (DwiAsih, 2014). Salah satu jenis AOPs yang tengah dikembangkan secara intensif adalah metode Fenton dan fotokatalis. Berdasarkan kondisi tersebut maka di dalam penelitian ini dilakukan pengembangan metode pengolahan limbah cair pabrik kelapa sawit menggunakan metode Fenton fotokatalis. Dalam penelitian ini terdapat beberapa parameter yang diamati meliputi *Chemical Oxygen Demand* (COD) dan Warna. Sehingga diharapkan dari hasil penelitian ini dapat memenuhi standar baku mutu lingkungan.

1.2 Tujuan

Adapun tujuan yang ingin dicapai dari penelitian Pengolahan Limbah Cair Pabrik Kelapa Sawit (LCPKS) Menggunakan Metode Fenton Fotokatalis yaitu :

1. Mengetahui pengaruh rasio molar Fenton pada pengolahan LCPKS terhadap degradasi Warna dan COD.
2. Mengetahui pengaruh waktu reaksi pada pengolahan LCPKS terhadap degradasi Warna dan COD.
3. Mengetahui efektivitas metode Fenton fotokatalis pada pengolahan LCPKS terhadap degradasi Warna dan COD.

1.3 Kerangka Pemikiran

Indonesia adalah raja minyak sawit dunia dengan lebih dari 90 persen dari total luas lahan kelapa sawit tersebut tersebar di 190 kabupaten di Pulau Sumatera dan Pulau Kalimantan. Berawal dari Sumatera Utara, perkebunan kelapa sawit mampu menarik daerah-daerah di sekitarnya untuk mengembangkan komoditas yang sama mengingat potensi dan keunggulan yang dimilikinya. Provinsi Lampung merupakan salah satu daerah di Pulau Sumatera yang juga mengembangkan kelapa sawit sebagai pendorong pertumbuhan ekonominya. Berdasarkan data Kementerian Pertanian, luas tutupan kelapa sawit Provinsi Lampung pada tahun 2019 yaitu 268.061 hektare atau sekitar 1,64 persen dari total luas lahan sawit Indonesia.

Disamping memberikan dampak positif untuk perekonomian daerah, meningkatnya produksi kelapa sawit juga dapat menyebabkan peningkatan limbah industri. Kebanyakan industri membuang limbahnya ke perairan terbuka (sungai) terutama limbah yang bersifat cair. Hal itu dapat berpengaruh buruk pada mikroorganisme sehingga berpotensi dapat merusak lingkungan dan makhluk sekitarnya (Rahardja *et al.*, 2017).

Oleh karena itu pada penelitian ini bermaksud untuk menurunkan kadar TSS, COD, BOD, dan Warna pada limbah cair pabrik kelapa sawit yang ada di Provinsi Lampung. Sehingga nilai COD dan Warna sesuai dengan baku mutu limbah cair pabrik kelapa sawit untuk di buang langsung ke sungai sekitar. Dan penelitian ini menggunakan metode Fenton Fotokatalis.

1.4 Hipotesis

Berdasarkan kerangka pemikiran maka dapat ditarik suatu hipotesis yaitu sebagai berikut :

1. Nilai COD dan warna pada limbah cair pabrik kelapa sawit dapat menurun setelah dilakukan pengolahan menggunakan metode Fenton fotokatalis.
2. Penggunaan katalis TiO_2 sangat efektif untuk metode Fenton fotokatalis.

1.5 Kontribusi

Penelitian ini di harapkan dapat bermanfaat dan berkontribusi untuk pengolahan limbah cair kelapa sawit sehingga menghasilkan limbah cair yang sesuai dengan baku mutu. Manfaat lain dari penelitian ini antara lain :

1. Bagi penulis, memberikan tambahan ilmu pengetahuan dan pengalaman yang berhubungan dengan bidang pengolahan limbah cair kelapa sawit.
2. Bagi lingkungan, diharapkan dapat menjadi solusi dalam masalah pencemaran lingkungan dan inovasi dalam pengolahan limbah cair kelapa sawit.
3. Bagi pemerintah, diharapkan dapat bermanfaat untuk inovasi dalam bidang lingkungan.

II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Kelapa Sawit

Kelapa sawit (*Elaeis*) adalah tumbuhan industri yang paling penting penghasil minyak bahan bakar (biodiesel) dan minyak masak. Pengembangan kelapa sawit di Indonesia dimulai sejak tahun 1970 dan mengalami perkembangannya yang cukup pesat terutama pada tahun 1980-an. Perkebunan kelapa sawit sangat menguntungkan bagi sebuah industri, sehingga banyak hutan-hutan di konversi menjadi perkebunan kelapa sawit. Indonesia merupakan penghasil minyak kelapa sawit terbesar di dunia. Perkebunan kelapa sawit sendiri banyak tersebar di berbagai daerah seperti; Sumatera, Jawa, Kalimantan dan Sulawesi.

Tanaman kelapa sawit secara umum waktu tumbuh rata-rata 20-25 tahun. Buah kelapa sawit yang bermutu akan menghasilkan rata-rata 22 persen minyak kelapa sawit. Kelapa sawit muda berada pada usia tiga tahun pertama dan pada usia tujuh sampai sepuluh tahun disebut sebagai periode matang, dimana pada periode tersebut mulai menghasilkan tandan buah segar (TBS). Tanaman sawit usia sebelas sampai dua puluh tahun sudah mulai mengalami penurunan produksi tandan buah segar (Sri Endang Rahayu, 2016).

Semua komponen buah sawit dapat dimanfaatkan secara maksimal dengan cara diekstrak. Buah sawit memiliki daging sawit yang dapat diolah menjadi *Crude Palm Oil* (CPO) dan biji sawit dapat diolah menjadi *Kernel Palm Oil* (KPO).



Gambar 1. Kelapa Sawit
Sumber : Astra Argo Lestari

2.2 Limbah Kelapa Sawit

Limbah merupakan suatu bahan yang terbuang atau dibuang dari suatu sumber hasil aktivitas manusia, maupun proses alam dan belum mempunyai nilai ekonomi. Aktivitas pengolahan pada pabrik kelapa sawit menghasilkan dua jenis limbah yaitu limbah padat dan limbah cair. Limbah padat berupa tandan buah kosong, serat, cangkang buah, abu bakar dan bungkil sawit. Sedangkan limbah cair kelapa sawit didapatkan dari tiga sumber yaitu air kondensat dari proses sterilisasi, sludge dan kotoran, serta air cucian hidrosiklon. Jumlah air buangan tergantung pada sistem pengolahan, kapasitas olah dan keadaan peralatan klarifikasi. Proses produksi minyak kelapa sawit kasar dari tandan buah segar kelapa sawit terdiri dari beberapa tahapan proses seperti sterilisasi buah, perontokan, pelumatan, pengepresan buah, purifikasi dan klarifikasi hal ini dikarenakan buah kelapa sawit terdiri dari beberapa bagian yaitu sabut, tempurung, dan inti atau kernel. Pengolahan tandan buah segar sampai diperoleh minyak kelapa sawit kasar (CPO = *Crude Palm Oil*) dan inti sawit dilaksanakan melalui proses yang cukup panjang.

Tahapan produksi minyak kelapa sawit secara berurutan terdiri atas pengangkutan buah ke pabrik, perebusan buah (sterilisasi), pelepasan buah dari tandan (*stripping*), pelumatan buah (*digesting*), pengeluaran minyak (pengepresan), penyaringan, pemurnian dan penjernihan minyak (klarifikasi), dan pengolahan biji (Agustine, 2011). Minyak kelapa sawit mentah diturunkan dari *mesocarpus* tandan buah segar (TBS). Pemanasan tandan buah segar (TBS) dilakukan menggunakan *sterilizer* horizontal pada tekanan 3 kg/cm^3 dan suhu 140°C selama (75-90)menit (Lang, 2007). Setelah dilakukan sterilisasi, TBS dimasukkan ke dalam *rotary drum stripper (thresher)* dimana TBS dipisahkan dari spikelet (tandan kosong). Tandan buah segar kemudian dilumatkan dalam digester di bawah kondisi pemanasan uap dengan kisaran suhu 90°C . Baling- baling kembar penekan (*twin screw presses*) biasanya digunakan untuk mengeluarkan minyak dari buah yang telah dilumatkan di bawah tekanan tinggi.

Chemical Oxygen Demand (COD) dapat meningkat disebabkan oleh proses ekstraksi minyak yang tidak lengkap. Minyak kelapa sawit mentah secara langsung dibawa ke tangki pemurni (*clarification tank*) dan suhu dipertahankan sekitar 90°C untuk memperbesar pemisahan minyak. Minyak yang sudah dimurnikan

selanjutnya dilewatkan melalui pemusing (*centrifuge*) berkecepatan tinggi dan vakum pengering (*vacuum dryer*) sebelum penyimpanan. Minyak berserat dan biji dari pengepresan (*press cake*) dibawa ke pemisah biji dan serat dengan arus udara kuat disebabkan oleh kipas penghisap (*suction fan*). Kemudian, biji dibawa ke *nut cracker* dan selanjutnya ke *hydrocyclon* untuk memisahkan cangkang dari kernel. Kernel tersebut dikeringkan sampai kelembabannya di bawah 7% untuk mencegah pertumbuhan kapang sehingga dapat memperpanjang waktu simpan (Lang, 2007).

Tabel 1. Baku Mutu Air Limbah Bagi Kegiatan Industri Minyak Sawit

Parameter	Batas Maksimum
BOD ₅	100 mg/L
COD	350 mg/L
TSS	250 mg/L
Minyak dan Lemak	25 mg/L
Nitrogen Total (sebagai N)	50 mg/L
pH	6,0 – 9,0
Debit limbah paling tinggi	2,5 m ² /Ton produk CPO

Sumber : (PERMEN-LH-5, 2014)

2.3 Limbah Cair Pabrik Kelapa Sawit (LCPKS)

Limbah cair pabrik kelapa sawit (LCPKS) adalah salah satu limbah agroindustri yang paling sering menyebabkan polusi. Limbah ini memiliki konsentrasi yang tinggi dan berwarna coklat pekat. Limbah cair pabrik kelapa sawit (LCPKS) mengandung berbagai senyawa terlarut, termasuk serat-serat pendek, hemiselulosa dan turunannya, protein, asam organik bebas dan campuran mineral-mineral. Limbah cair kelapa sawit bersuhu tinggi, berwarna kecoklatan, mengandung padatan terlarut dan tersuspensi berupa koloid dan residu minyak dengan BOD (*biological oxygen demand*) dan COD (*chemical oxygen demand*) yang tinggi (Zahara, 2014). Selain itu, Limbah cair kelapa sawit merupakan limbah berwarna kuning dan bersifat asam dengan sifat pencemar tertinggi, dengan rata-rata 25.000 mg/l *Biochemical Oxygen Demand* (BOD), 55250 mg/l *Chemical Oxygen Demand* (COD) dan 19610 mg/l *Suspended Solid* (SS) (Zahara, 2014). Limbah cair kelapa sawit memiliki komposisi dan konsentrasi dari protein, komponen nitrogen, lemak, dan mineral. Lemak adalah satu dari polutan organik utama yang terdapat dalam limbah cair kelapa sawit. Adapun karakteristik limbah

cair pabrik kelapa sawit berdasarkan hasil pengujian di Balai Standarisasi dan Pelayanan Jasa Industri Bandar Lampung dapat dilihat pada tabel 2 :

Tabel 2. Karakteristik Limbah Cair Pabrik Kelapa Sawit Tanpa Perlakuan

Parameter	Satuan	Hasil Analisa
BOD ₅	mg/L	830
COD	mg/L	1.779
TSS	mg/L	0,328
pH	-	5,2
Warna	Pt-Co	3.993

Sumber : Balai Standarisasi dan Pelayanan Jasa Industri, 2023



Gambar 2. Limbah Cair Pabrik Kelapa Sawit
Sumber : Pt. Kharisma sawit

2.4 Teknologi *Advanced Oxidation Processes* (AOPs)

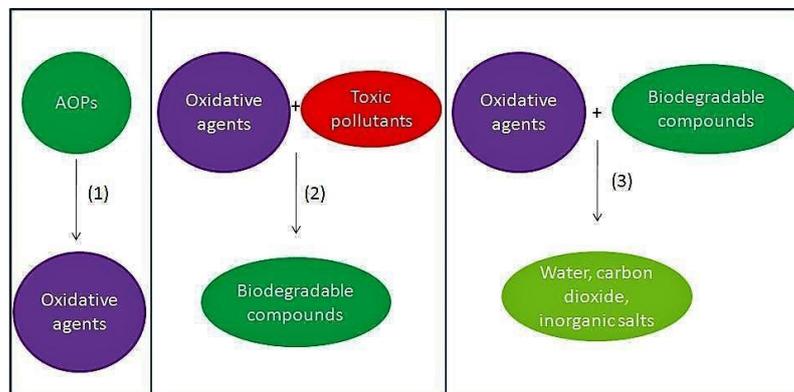
Proses oksidasi lanjut atau sering dikenal dengan teknologi *Advanced Oxidation Processes* (AOPs) dalam arti luas mengacu pada suatu rangkaian prosedur pengolahan air limbah secara kimia yang dirancang untuk menguraikan zat organik dalam air dan air limbah dengan proses oksidasi melalui reaksi dengan radikal hidroksil (Deng, 2015). Aplikasi proses AOPs sering digunakan pada pengolahan air limbah dan lebih khusus mengacu pada proses kimia dan merupakan salah satu teknologi alternatif pengolahan air limbah yang cukup ekonomis karena mampu menghemat tempat dan energi, biaya investasi murah, aman, sederhana, proses pengolahan cepat, efektif, mudah dalam pengoperasiannya, dan perawatannya yang tidak sulit. Kelebihan lain dari teknologi AOPs adalah dapat mendegradasi atau menguraikan senyawa-senyawa berbahaya yang bersifat non-biodegradable dalam limbah melalui oksidasi (Agustina, 2016).

AOPs merupakan proses generasi radikal bebas yang sangat reaktif dalam menghancurkan kimia organik. Salah satu AOPs yang efektif adalah Sistem Fenton, yang terdiri atas reaksi H_2O_2 dengan Fe^{2+} membentuk OH. Reaksi Fenton melibatkan beberapa tahapan dimana radikal bebas hidroksil (OH) dan hidroksiperoksil (HO_2) merupakan hasil antara yang menjadi kunci. Sistem Fenton dapat dikombinasikan dengan sinar UV menjadi proses foto-Fenton, dimana sinar UV dapat mempercepat proses Fenton (Sholeh, 2014)

AOPs merupakan sebuah terobosan teknologi terapan yang menjadi sebuah solusi terhadap permasalahan air limbah karena menyajikan serangkaian proses yang melibatkan produksi oksigen reaktif yang mampu menghancurkan berbagai senyawa organik. Selain itu, teknologi AOPs ditunjang oleh sumber energi eksternal seperti tenaga listrik, radiasi ultraviolet atau sinar matahari. Saat ini, teknologi AOPs menjadi metode terapan yang paling banyak diteliti serta dicoba untuk mengolah berbagai jenis limbah cair khususnya limbah berat dan beracun yang tidak bisa diolah dengan sistem biologi biasa. Bahan kontaminan sebagian besar dikonversi menjadi senyawa anorganik stabil seperti air, karbondioksida, dan garam yang akan mengalami mineralisasi. Tujuan dari pemurnian air limbah dengan cara AOPs adalah pengurangan kontaminan kimia dan toksisitas sedemikian rupa sehingga air limbah dapat dibersihkan kembali untuk digunakan lagi atau setidaknya menjadi pengolahan limbah konvensional. AOPs berbeda dari proses pengolahan lain, dimana dalam AOPs komponen dalam air limbah didegradasi dan bukan diubah menjadi fase lain. Oleh karena itu, pada proses ini tidak terbentuk buangan sekunder dan tidak diperlukan pembuangan atau regenerasi material (Adriansyah, 2019). Teknologi *Advanced Oxidation Processes* (AOPs) secara khas adalah proses pembentukan dan penggunaan radikal bebas hidroksil ($\text{OH}\cdot$) sebagai oksidator kuat untuk menguraikan senyawa-senyawa yang tidak dapat dioksidasi oleh oksidator konvensional seperti oksigen, ozon, dan chlorine yang didasarkan pada sifat oksidatif yang sangat kuat dari radikal hidroksil ($\text{OH}\cdot$). Adapun mekanisme dari teknologi *Advanced Oxidation Processes* (AOPs), yaitu :

1. Pembentukan oksidan yang kuat (misalnya radikal hidroksil)
2. Reaksi oksidan tersebut dengan senyawa organik dalam air memproduksi *biodegradable intermediat* (Kommineni *et al.*, 2008)

3. Reaksi *biodegradable intermediat* dengan oksidan yang disebut sebagai mineralisasi (produksi air, karbondioksida, dan garam anorganik)



Gambar 3. Mekanisme Teknologi AOPs Pada Air Limbah
Sumber : Genesiswatertech

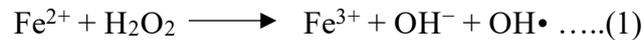
Salah satu metode dari teknologi *Advanced Oxidation Processes* (AOPs) yang terkenal adalah dengan menggunakan reagen Fenton.

2.5 Reagen Fenton

Reagen Fenton merupakan salah satu pengembangan dari teknologi AOPs. Proses Fenton terjadi dari reaksi antara hidrogen peroksida (H_2O_2) dengan ion besi (Fe^{2+} atau Fe^{3+}) guna menghasilkan gugus hidroksi radikal yang dapat mengoksidasi senyawa organik maupun anorganik. Reagen Fenton merupakan larutan yang berisi campuran hidrogen peroksida dan katalis garam besi [II] atau besi [III] pada pH asam, digunakan dalam proses Fenton sebagai sumber radikal hidroksil. Diantara metode AOPs, metode Fenton adalah metode yang paling efektif karena mampu menghemat tempat dan energi, biayanya murah, mudah di aplikasikan, aman, sederhana, proses pengolahan cepat dan efektif. Metode ini juga dapat menguraikan senyawa-senyawa berbahaya yang bersifat *non-biodegradable* dalam limbah melalui oksidasi (Guo *et al.*, 2018)

Reagen Fenton merupakan campuran larutan dari hidrogen peroksida (H_2O_2) dan katalis besi (Fe^{2+}) yang memiliki kemampuan oksidasi tinggi dalam mengoksidasi kontaminan atau air limbah. Oksidator kuat satu ini relatif murah dan mudah diperoleh di pasaran serta dapat dimanfaatkan sebagai pengoksidasi pada proses oksidasi tingkat lanjut sehingga dapat digunakan untuk menghancurkan senyawa organik. Oksidasi dengan reagen Fenton merupakan metode oksidasi dengan menggunakan hidrogen peroksida (H_2O_2) sebagai pengoksidasinya dan besi

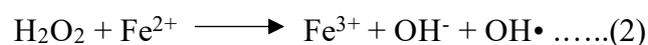
sebagai katalis. Reaksi oksidasi ini merupakan reaksi kompleks yang melibatkan dekomposisi H_2O_2 dengan bantuan katalis Fe^{2+} . Mekanisme reaksinya dimulai dengan Fe^{2+} menginisiasi reaksi dan mengkatalisis reaksi dekomposisi H_2O_2 sehingga dihasilkan radikal hidroksil ($\text{OH}\cdot$) sesuai dengan persamaan reaksi berikut (Zhao *et al.*, 2017):



Reagen Fenton difungsikan sebagai pendegradasi senyawa-senyawa kontaminan yang sulit terurai dalam suatu air limbah. Proses yang terjadi pada reagen Fenton merupakan proses oksidasi, dimana reagen Fenton mengoksidasi senyawa kontaminan pada air limbah. Kondisi optimum untuk reaksi oksidasi reagen Fenton telah diamati berada pada lingkungan asam yaitu pada pH 3-5. Pada pH lebih rendah efektifitas dari penghilangan polutan organik akan turun karena tidak terjadinya dekomposisi H_2O_2 dan konsentrasi ion H^+ menjadi tinggi sehingga menyebabkan ion hidrogen akan bertindak sebagai aseptor utama dari radikal hidroksil.

Reagen Fenton merupakan larutan yang berisi campuran hidrogen peroksida (H_2O_2) dan katalis garam besi [II] pada pH asam, digunakan dalam proses Fenton sebagai sumber radikal hidroksil ($\text{OH}\cdot$). Proses Fenton didasarkan pada perpindahan elektron H_2O_2 dan aktivitas Fe^{2+} sebagai katalis homogen. Proses oksidasinya didasarkan pada campuran hidrogen peroksida (H_2O_2) dan garam besi ($\text{Fe}[\text{II}]$) untuk menghasilkan radikal hidroksil ($\text{OH}\cdot$) pada pH asam, dan radikal hidroksil ini bereaksi dengan cepat dalam lingkungan air, dimana dari reaksi tersebut menghasilkan hidroksi (OH) radikal.

Pada kondisi normal, jika proses Fenton dalam mengoksidasi bahan organik (RH) berlangsung secara sempurna, maka molekul organik akan terurai menjadi karbondioksida (CO_2) dan air (Zhao *et al.*, 2017). Namun proses reaksi Fenton sangat kompleks, beberapa reaksi yang terjadi adalah pembentukan radikal hidroperoksil ($\text{HO}_2\cdot$) yang relatif kurang sensitif dalam menyerang bahan organik dibanding radikal hidroskil (Sholeh, 2014) :



Proses Fenton terdapat regenerasi ion Fe^{2+} ke ion Fe^{3+} atau sebaliknya. Fe^{2+} maupun Fe^{3+} merupakan ion besi yang dapat bertindak sebagai katalis oleh dekomposisi H_2O_2 untuk pembentukan radikal hidroskil (Sholeh, 2014)



Kelebihan pengolahan air dengan proses Fenton yaitu tidak menghasilkan emisi gas sehingga tidak memerlukan pengolahan gas buangan dan membutuhkan energi yang lebih. Disisi lain, kekurangan dari proses Fenton yaitu bekerja pada kondisi asam (pH 3).

2.6 Titanium Dioksida (TiO_2)

Titanium dioksida (TiO_2) atau titania adalah material nanopartikel yang telah banyak diaplikasikan menjadi material alternatif dalam berbagai aspek. Titanium dioksida anatase adalah bentuk TiO_2 yang dijual secara bebas untuk digunakan sebagai katalis pada proses fotokatalis karena mempunyai aktifitas fotokatalis yang tinggi. TiO_2 anatase dapat bekerja baik dengan bantuan sinar UV-C dengan menyerap cahaya yang diberikan sinar UV-C dimana akan diubah dalam bentuk energi untuk mendegradasi pencemar. Titanium dioksida menjadi sangat sering digunakan dalam proses fotokatalis karena TiO_2 bersifat semikonduktor yang baik. Semikonduktor merupakan material yang memiliki konduktivitas listrik antara logam dan isolator yang baik (Santi, 2009).

Secara komersial serbuk TiO_2 mudah didapat dan biaya pembuatannya relatif rendah. Selain itu, serbuk TiO_2 secara luas digunakan dalam proses fotokatalisis, karena bersifat inert baik secara kimia maupun biologi, non toksik, memiliki sifat optik serta aktivitas fotokatalitik yang baik, dan harganya relatif murah (Setyowati dan Putri, 2013 dan Rahman, 2014). TiO_2 juga memiliki kemampuan menyerap sinar yang tinggi ditandai dengan nilai energi celah pita (E_g) yaitu sebesar 3,2 eV untuk struktur anatase. Berdasarkan keunggulan sifat dari TiO_2 tersebut maka TiO_2 merupakan fotokatalis yang paling efektif digunakan. Selain itu TiO_2 juga bisa digunakan kembali (*reuse*). TiO_2 tidak menyerap cahaya tampak namun mampu menyerap radiasi sinar UV sehingga dapat menyebabkan terjadinya reaksi hidroskil pada pigmen sebagai fotokatalisis.

Titanium dioksida adalah salah satu katalis yang sering digunakan pada proses fotokatalis karena bersifat ramah lingkungan, harga yang tidak terlalu mahal, dan juga mudah untuk didapatkan, selain itu TiO_2 juga bisa digunakan kembali (Agustina dkk, 2016). Penggunaan TiO_2 sebagai senyawa desinfektan alternatif atas karena TiO_2 bersifat ramah lingkungan, stabil, non toksik, dan dapat meminimalkan efek karsinogen.



Gambar 3. Titanium Dioksida
Sumber : IndiaMART

Tabel 3. Sifat Fisika Titanium Dioksida

No	Sifat	Keterangan
1.	Rumus Kimia	TiO_2
2.	Massa molar	79,866 g/mol
3.	Penampilan	Putih padat
4.	Bau	Tidak berbau
5.	Densitas	4,23 g/cm ³ (rutil) 3,78 d/cm ³ (anatase)
6.	Titik lebur	1.843 °C (3.349 °F; 2.116 K)
7.	Titik didih	2.972 °C (5.382 °F; 3.245 K)
8.	Kelarutan dalam air	Tidak larut air
9.	Celah pita	3,05 eV (rutil)
10.	Suseptibilitas magnetik (χ)	+5,9.10 ⁻⁶ cm ³ /mol
11.	Indeks bias (n_D)	2,488 (anatase) 2,583 (brookite) 2,609 (rutil)

Sumber : Siti Utari Rahayu, 2021

Secara kimiawi, TiO_2 murni dibuat dari TiCl_4 yang telah dimurnikan secara destilasi bertingkat. TiO_2 merupakan semikonduktor yang memiliki fotoaktivitas dan stabilitas kimia tinggi serta tahan terhadap korosi dalam semua kondisi larutan kecuali pada larutan yang sangat asam atau mengandung fluoride. TiO_2 juga bersifat nontoksik, memiliki sifat redoks yaitu mampu mengoksidasi polutan organik dan mampu mereduksi sejumlah ion logam dalam larutan.

2.7 Metode Fotokatalis

Fotokatalis adalah gabungan dua kata foto dan katalis, sehingga dapat diartikan sebagai suatu proses kombinasi reaksi fotokimia yang memerlukan unsur cahaya dan katalis untuk mempercepat terjadinya transformasi kimia. Transformasi tersebut terjadi pada permukaan katalis. Katalis yang digunakan disebut sebagai fotokatalis. Salah satu contoh material fotokatalis yang sering digunakan adalah semikonduktor oksida. Yang termasuk semikonduktor oksida adalah TiO_2 , ZnO , CuO , dan SnO_2 .

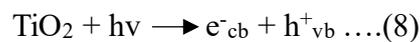
Reaksi Fenton dapat meningkat berkali lipat apabila diradiasikan dengan UV (*visible light*) dan penggunaan semikonduktor seperti TiO_2 . Proses Fenton dan fotokatalis sama-sama menghasilkan OH radikal, sehingga OH radikal dapat mendegradasi zat warna dan polutan organik. Proses Fenton Proses kombinasi memiliki kelebihan yaitu waktu pengolahan yang relatif singkat, mudah pengoperasiannya dan bahan baku yang mudah didapatkan.

Fotokatalis dengan Titanium dioksida didefinisikan sebagai proses reaksi kimia yang didasarkan pada pembentukan pasangan *electron-hole* (e^- / h^+). pada permukaan TiO_2 dapat dijelaskan sebagai berikut. Jika suatu semikonduktor dikenai cahaya ($h\nu$) dengan energi yang sesuai, maka elektron (e^-) pada pita valensi (vb) akan pindah ke pita konduksi (cb), dan meninggalkan lubang positif (h^+) pada pita valensi, proses ini disebut eksitasi. Sebagian besar (e^- / h^+) ini akan berkombinasi kembali, baik di permukaan ataupun di dalam bulk partikel, proses ini disebut deeksitasi. Sedangkan sebagian lain dari (e^- / h^+) dapat bertahan sampai pada permukaan semikonduktor, dimana pada akhirnya (h^+) dapat menginiasi reaksi oksidasi dan dilain pihak (e^-) akan menginiasi reaksi reduksi zat kimia yang ada di sekitar permukaan semikonduktor (Suheryanto, 2012).

Pembentukan radikal OH• sebagian besar terjadi pada proses foto-Fenton, terjadi reduksi Fe³⁺ menjadi Fe²⁺, dalam proses ini Fe³⁺ mengkatalisis pembentukan radikal OH• dengan penyinaran sinar UV (Segura *et al.*, 2019).



Lubang positif mengoksidasi substrat organik teradsorpsi atau bereaksi dengan air menyebabkan pembentukan hidroksil radikal atau OH•. Hidroksil radikal sangat reaktif, dan cepat bereaksi dan non-selektif terhadap senyawa organik, menghasilkan total mineralisasi substrat organik pada langkah terakhir dari reaksi (Widiantini, 2013).



2.8 Chemical Oxygen Demand (COD)

Chemical oxygen demand (COD) atau kebutuhan oksigen kimiawi yaitu jumlah oksigen yang dibutuhkan agar bahan buangan yang ada didalam air dapat teroksidasi melalui reaksi kimiawi atau banyaknya oksigen-oksigen yang dibutuhkan untuk mengoksidasi zat organik menjadi CO₂ dan H₂O. COD merupakan salah satu parameter kunci sebagai pendeteksi tingkat pencemaran air. Semakin tinggi COD, maka semakin buruk kualitas air yang ada (Andara, 2014). Pada reaksi oksigen ini sekitar 85% zat organik yang ada didalam air teroksidasi menjadi CO₂ dan H₂O dalam suasana asam, sedangkan penguraian secara biologi (BOD) tidak semua zat organik dapat diuraikan oleh bakteri.

Secara khusus COD sangat bernilai apabila BOD tidak dapat ditentukan karena terdapat bahan-bahan beracun. Waktu pengukuran COD juga lebih singkat dibandingkan pengukuran BOD. Namun demikian BOD dan COD tidak menentukan hal yang sama dan karena nilai-nilai secara langsung COD tidak dapat dikaitkan dengan BOD. Hasil dari pengukuran COD tidak dapat membedakan antara zat organik yang stabil dan yang tidak stabil. Angka COD juga merupakan ukuran bagi pencemaran air oleh zat-zat organik yang secara ilmiah dapat dioksidasikan melalui proses

mikrobiologis dan mengakibatkan berkurangnya oksigen terlarut dalam air (Estikarini, 2016)

2.9 Penelitian Terdahulu

Beberapa penelitian mengenai penggunaan reagen Fenton yang dilakukan sebelumnya dapat dilihat pada tabel berikut :

Tabel 4. Penelitian terkait reagen Fenton

No	Nama	Judul dan Tahun Penelitian	Hasil Penelitian
1.	Tuty Emilia Agustina, Ahmad Bustomi, dan Jantan Manalaoon	Pengaruh Konsentrasi TiO_2 Dan Konsentrasi Limbah Pada Proses Pengolahan Limbah Pewarna Sintetik <i>Procion Red</i> dengan Metode UV/Fenton/ TiO_2 (2016)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Semakin besar konsentrasi katalis TiO_2 pada pengolahan limbah <i>procion red</i> dengan metode UV-Fenton-TiO_2 maka semakin tinggi degradasi warna dan penurunan COD yaitu pada konsentrasi TiO_2 0,4% degradasi warna mencapai 100% dan penurunan COD sebesar 91,4%. 2. Konsentrasi limbah <i>procion red</i> dengan konsentrasi 150-300 ppm tidak terlalu berpengaruh pada degradasi warna dan penurunan COD pada pengolahan limbah <i>procion red</i> dengan metode UV-Fenton-TiO_2. (Agustina dan Bustomi, 2016)
2.	Ruka Yulia, Hesti Meilina, Adisalamun, Darmadi	Aplikasi Metode <i>Advance Oxidation Process</i> (AOP) Fenton pada Pengolahan Limbah Cair Pabrik Kelapa Sawit (2016)	Reaksi Fenton mengikuti model persamaan kuadrat yang berkontribusi pada kemampuan pH, konsentrasi $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, konsentrasi $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan konsentrasi H_2O_2 untuk menurunkan COD dan TSS dalam LCPKS. Kondisi optimum Fenton berada pada pH 3, konsentrasi $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sebesar 3703,52 ppm dan konsentrasi H_2O_2 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. (Yulia dan Meilina, 2016)
3. Tuty Emilia Agustina, Budi Sulistyono, Rendotian Anugrah Pengolahan *Palm Oil Mill Effluent* (Pome) Dengan Metode Fenton Dan Kombinasi Adsorpsi-Fenton (2016)
1. Peningkatan rasio molar Fenton dan waktu pengadukan pada proses Fenton tidak berpengaruh signifikan terhadap penurunan COD. Pada proses Fenton dan kombinasi adsorpsi-Fenton, kondisi terbaik didapat pada rasio molar Fenton 1:60 dan waktu pengadukan 30 menit.
 2. Perbandingan pengolahan dengan proses Fenton dan kombinasi adsorpsi-Fenton tidak menunjukkan perbedaan yang signifikan. Penurunan COD, BOD dan TSS pada proses Fenton antara 73-80%, 71-75% dan 81,36% sedangkan untuk proses kombinasi adsorpsi-Fenton terjadi penurunan COD, BOD dan TSS antara 70- 78%, 79-82% dan 91,21%. (Agustina *et al.*, 2016)
-

-
- | | | | |
|----|--------------------------------------|---|--|
| 4. | Lie Hwa, Lieke Riadi | Simulasi Pengolahan Limbah Cair Berwarna Dengan Foto Fenton Pada Sistem Kontinyu (2018) | Berdasarkan waktu yang diperlukan untuk mencapai keadaan tunak dalam reaktor kontinyu, proses penghilangan warna dalam limbah kopi merupakan reaksi cepat. Apabila digunakan empat buah reaktor alir kontinyu berpengaduk yang dihubungkan secara seri, konversi yang dihasilkan adalah 90% dengan waktu tinggal tiap reaktor = 100 menit. Namun, dibutuhkan waktu tinggal reaktor berpengaduk tunggal sebesar 1100 menit untuk mencapai konversi yang sama. (Hwa dan Riadi, 2018) |
| 5. | Aditya Rahmat Fauzi dan Tuhu Agung R | Kombinasi Fenton Dan Fotokatalis Sebagai Alternatif Pengolahan Limbah Batik (2018) | <p>1. Efisiensi penyisihan COD, TSS, Warna pada limbah batik yang dihasilkan menggunakan kombinasi proses Fenton - fotokatalis TiO_2 masing-masing sebesar 83,3%, 92,5%, 84,6% pada perbandingan rasio molar $\text{H}_2\text{O}_2:\text{FeSO}_4$ 10:0,25 dengan waktu kontak 120 menit dan dalam kondisi pH 5.</p> <p>2. Hasil penelitian menunjukkan proses kombinasi menunjukkan bahwa Penyisihan parameter terbaik pada perbandingan rasio molar 10:0,25. Hal ini membuktikan bahwa penambahan perbandingan molar FeSO_4 akan mempercepat reaksi sehingga dapat meningkatkan persen penyisihan.</p> |

Perbandingan rasio molar FeSO_4 yang terlalu tinggi akan menyebabkan ion besi terlarut dan menurunkan persen penyisihan warna, tetapi jika perbandingan rasio molar FeSO_4 terlalu rendah akan berakibat *self saving* OH, sehingga

perbandingan rasio molar $\text{H}_2\text{O}_2:\text{FeSO}_4$ harus dalam keadaan yang seimbang.

3. Proses kombinasi pengolahan oksidasi tingkat lanjut (Fenton – Fotokatalis) dapat meningkatkan persen penyisihan COD, TSS dan warna. Persen penyisihan COD pada proses Fenton meningkat sebesar 6,7%, TSS sebesar 4,8% dan warna 3,1%. Sedangkan pada proses fotokatalis proses kombinasi dapat meningkatkan persen. (Fauzi dan R., 2018)

6. Diana Novita Sari, Dea Amelia, Muhammad David Ramadhon, dan Yuant Tiandhoa Pemanfaatan Metode Fenton Dalam Pengolahan Limbah Cair Industri Sawit (2021) Setelah dilakukan penelitian ini maka dapat disimpulkan bahwa semakin tinggi dosis FeSO_4 dalam metode Fenton maka semakin rendah nilai derajat keasaman dan tingkat kekeruhan air limbah kelapa sawit namun semakin tinggi nilai TDS air limbah. Berdasarkan parameter-parameter yang telah diperoleh dapat dinyatakan bahwa metode Fenton dapat memperbaiki tingkat

- kekeruhan air limbah kelapa sawit secara signifikan. (Sari *et al.*, 2021)
7. Diana Novita Sari, Dea Amelia, Muhammad David Ramadhon, dan Yuant Tiandhoa Pemanfaatan Besi Bekas untuk Pengolahan Limbah Cair Industri Kelapa Sawit Melalui Proses Fenton dan Foto-Fenton (2022)
- Melalui perendaman dalam H_2SO_4 , $FeSO_4$ berhasil disintesis dari besi bekas. Mekanisme Fenton sangat efektif dalam pengolahan POME. Hal ini dikarenakan proses Fenton dapat menyisihkan COD mencapai 99,91%, sedangkan efisiensi penyisihan BOD mencapai 99,93%. Semakin banyak $FeSO_4$ yang ditambahkan ke dalam air limbah, semakin efektif perlakuan Fenton. Secara umum, perlakuan foto-Fenton lebih efektif dibandingkan dengan Fenton. Melalui komparasi dengan standar baku mutu limbah cair industri minyak pada PERMENLH KEP 51-/MENLH/10/1995 maka dapat dinyatakan bahwa setelah dilakukan perlakuan Fenton dan foto-Fenton maka limbah POME telah memenuhi standar baku mutu. (Sari *et al.*, 2022)
-