



JRT PPI 8 (1) (2017)

Jurnal Riset
Teknologi Pencegahan Pencemaran Industri

Journal homepage : ejournal.kemenperin.go.id/jrtppi

Kementerian
Perindustrian
REPUBLIK INDONESIA

Metode permukaan respon dan aplikasinya pada pengolahan air limbah lindi hitam dengan menggunakan reaksi Fenton

Response surface methodology and its application for black liquor wastewater treatment using Fenton reactions

Ajeng Arum Sari^{1*}, Muryanto¹, Hasbi Yasin²

¹ Pusat Penelitian Kimia, Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia, Kawasan Puspiptek Serpong, Tangerang Selatan, Banten 15314, Indonesia

² Departemen Statistika, Fakultas Sains dan Matematika, Universitas Diponegoro, Tembalang, Semarang, Indonesia

INFO ARTIKEL

Sejarah Artikel :

Diterima 06 Februari 2017

Direvisi 21 Maret 2017

Disetujui 22 Maret 2017

Dipublikasikan online 29 Mei 2017

Keywords :

Black liquor decolorization

Fenton

Response surface method

Central composite design

ABSTRAK

Pembuatan bioetanol dari tandan kosong kelapa sawit menghasilkan lindi hitam dengan karakteristik nilai COD yang tinggi dan nilai kelarutan oksigen yang rendah. Lignin sebagai senyawa utama dalam lindi hitam dapat didegradasi dengan menggunakan oksidasi tinggi dari sistem radikal OH seperti metode Fenton. Setelah itu, lindi hitam tersebut dapat didekolorisasi. Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui kondisi optimum variabel pH, konsentrasi FeSO_4 , dan konsentrasi H_2O_2 untuk mendekolorisasi lindi hitam dengan menggunakan metode desain komposit pusat. FeSO_4 dan H_2O_2 digunakan untuk reagen Fenton. Proses pengadukan dilakukan di *jar test* dengan kecepatan 200 rpm selama 10 menit, kemudian kecepatan pengadukan diturunkan hingga 50 rpm selama 2 jam, dan disedimentasi 24 jam. Dekolorisasi tertinggi lindi hitam dengan metode Fenton diperoleh sebesar 52% pada pH 13 dengan perbandingan volume H_2O_2 dan FeSO_4 1:1. Metode permukaan respon merupakan metode yang baik untuk mengoptimasi variabel-variabel sehingga mampu meningkatkan efisiensi dekolorisasi air limbah lindi hitam. Dekolorisasi air limbah lindi hitam dapat ditingkatkan hingga mencapai 73% apabila pH, konsentrasi FeSO_4 , dan konsentrasi H_2O_2 yang digunakan masing-masing sebesar 6,64; 0,1 M, dan 3,68 M dengan menggunakan metode permukaan respon. Konsentrasi optimum ini diaplikasikan untuk mendekolorisasi air limbah lindi hitam dan didapatkan efisiensi penyisihan sebesar 68,78%. Hal ini menunjukkan bahwa metode Fenton mempunyai potensi dalam mengatasi permasalahan air limbah lindi hitam pada proses pembuatan bioetanol.

ABSTRACT

Bioethanol production from oil palm empty fruit bunches generated black liquor with high chemical oxygen demand (COD) and low dissolved oxygen (DO). Lignin as the main compound in black liquor can be destructed by using high oxidation from OH radical system such as Fenton method. Thereafter, black liquor can be decolorized. The aim of this research was to determine an optimum condition for black liquor decolorization by using central composite design. FeSO_4 and H_2O_2 were used for Fenton-like's reagent. The process was conducted in jar test at 200 rpm for 10 minutes and after that slowly mixed at (50 rpm) for 2 hours, and left for sedimentation for 24 hours. The highest decolorization of black liquor 52 % was obtained at pH 13 with volume ratio H_2O_2 and FeSO_4 1:1. Response surface methodology (RSM) was used to optimize the variables so the efficiency of wastewater decolorization of black liquor can be increased. Decolorization of black liquor can be increased up to 73% when the pH, the concentration of FeSO_4 and H_2O_2 concentrations were used by 6.64; 0.1 M, and 3.68 M, respectively, using RSM method. This optimum value was applied to decolorize black liquor wastewater and obtained removal efficiency of 68.78%. This suggests that the Fenton method has the potential to overcome the problems of black liquor wastewater in the production of bioethanol.

© 2017 BBT PPI. All rights reserved.

*Alamat korepondensi :

E-mail : ajen001@lipi.go.id/ajeng_as@yahoo.co.id (A.A. Sari)

1. PENDAHULUAN

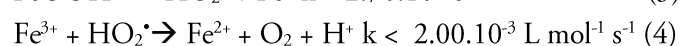
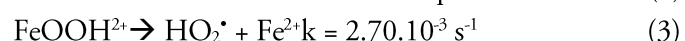
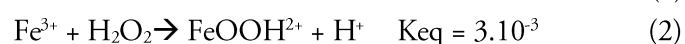
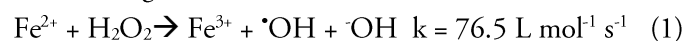
Pengembangan energi baru dan terbarukan menjadi hal serius di Indonesia karena semakin menipisnya cadangan bahan bakar minyak dari fosil. Tandan kosong kelapa sawit (TKKS) dapat digunakan sebagai bahan baku pembuatan bahan bakar cair bioetanol, dinamakan bioetanol generasi 2 atau bioetanol G2. Tahapan proses pembuatan bioetanol adalah perlakuan awal untuk menghilangkan lignin, hidrolisis selulosa untuk menghasilkan glukosa, fermentasi glukosa menjadi etanol, dan distilasi untuk mendapatkan etanol murni. Proses perlakuan awal dapat dilakukan secara kimia dengan menggunakan larutan alkali (NaOH).

Proses perlakuan awal dengan basa mampu menghilangkan lignin dalam TKKS secara efektif, namun proses ini juga menghasilkan air limbah lindi hitam. Produksi bioetanol di Pusat Penelitian Kimia LIPI sebanyak 76,46 kg diperoleh dari TKKS sebanyak 600 kg akan menghasilkan air limbah lindi hitam sebanyak 3000 liter (Sari dkk., 2016). Karakteristik air limbah lindi hitam secara umum terdiri dari senyawa organik dengan kandungan karbon 22,76%, hidrogen 5,16%, oksigen 31,27%, dan lignin 51,23% serta senyawa anorganik seperti NaOH 7-8% (Risanto dkk., 2014, Muryanto dkk., 2015). Air limbah lindi hitam dapat membahayakan ekosistem perairan jika langsung dibuang ke perairan karena air limbah tersebut mengandung konsentrasi *Chemical Oxygen Demand* (COD) yang tinggi, berwarna, dan *Total Suspended Solid* (TSS) yang tinggi pula (Hewitt dkk., 2006).

Beberapa metode yang umum digunakan untuk mengolah air limbah lindi hitam adalah koagulasi-flokulasi, ultrafiltrasi, *reverse osmosis* (RO), pertukaran ion, adsorpsi, karbon aktif, reaktor membran, elektrokoagulasi, sistem *lagoon*, padatan aktif, anaerob serta pengolahan jamur untuk menghilangkan TSS dan bahan organik terlarut (Bajpai, 2001; Chandra, 2001; Irfan dkk., 2013; Sari dkk., 2015; Sari dkk., 2016; Amriani dkk., 2017; Barlianti dkk., 2017; Burhani dkk., 2017). Metode konvensional seperti koagulasi-flokulasi terkadang memiliki beberapa kelemahan seperti penggunaan bahan kimia banyak, efisiensi rendah

untuk konsentrasi air limbah sangat tinggi, dan terbentuk padatan yang membutuhkan pihak ketiga untuk mengolahnya lebih lanjut. Oleh karena itu, dibutuhkan teknologi maju yang mampu mengatasi permasalahan-permasalahan di atas.

Metode oksidasi tinggi yang diperoleh dari OH radikal seperti teknologi *advanced oxidation processes* (AOPs), fotokatalisis, dan Fenton sedang menjadi salah satu teknologi yang populer digunakan untuk mengolah air limbah lindi hitam (Torrades dkk., 2011; Torrades dan Garcia-Montano, 2014; Muryanto dkk., 2017). Teknologi Fenton banyak digunakan untuk mengolah air limbah organik karena mampu mendestruksi polutan organik, pengurangan toksisitas, peningkatan efisiensi biodegradasi, penyisihan Biochemical Oxygen Demand (BOD)/COD, dan penyisihan bau serta warna (Araujo dkk., 2002). Teknologi Fenton dibutuhkan untuk menyisihkan konsentrasi tinggi COD dan mendestruksi struktur lignin yang terkandung dalam air limbah lindi hitam. Reagen Fenton yang umum digunakan adalah besi sulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) dan hidrogen peroksida karena *high reaction yields*, mudah didapat dan ekonomis. Reaksi yang berkaitan dengan radikal hidroksil dan regenerasi ion Fe^{2+} adalah sebagai berikut:



Efisiensi penyisihan COD pada *white liquor* dengan menggunakan sistem ini adalah 62,4% (Sevimli dkk., 2014). Araujo dkk. (2002) menyebutkan bahwa dengan sistem Fenton, degradasi lignin dapat mencapai 95-100%. Proses Fenton untuk menyisihkan COD dan komponen organik lainnya tergantung pada beberapa variabel proses seperti pH, temperatur serta konsentrasi Fe^{2+} dan H_2O_2 (Ahmadi dkk., 2005).

Banyaknya variabel yang mempengaruhi proses Fenton ini menyebabkan diperlukan desain eksperimen yang tepat sehingga hasil optimasi didapat dalam waktu singkat dan tidak membutuhkan banyak proses eksperimen. *Response Surface Methodology* (RSM) atau metode respon

permukaan merupakan kompilasi desain eksperimental dan beberapa metode berbasis regresi untuk menganalisa masalah di mana beberapa variabel independen mempengaruhi variabel respon dan bertujuan akhir untuk mengoptimalkan respon (Wang dkk., 2007). Metode respon permukaan menggunakan desain eksperimental seperti desain pusat komposit (*Central Composite Design / CCD*), matriks Doehlert, desain Box-Behnken, dan faktorial desain tiga tingkat penuh untuk mengoptimasi data dengan teknik kuadrat (Ferreira dkk., 2007).

Desain eksperimental menyediakan cara yang sistematis untuk memperoleh variabel kombinasi dan interaksi antara variabel dengan jumlah percobaan seminimum mungkin. Plot respon permukaan dapat digunakan untuk mempelajari permukaan dan menemukan kondisi optimum. Optimasi proses Fenton atau foto-Fenton pada air limbah sintetik zat warna seperti Acid Blue 193 dan Reaktif Black 39 dengan menggunakan metode desain pusat komposit telah banyak dilakukan (Arslan-Alaton dkk., 2009; Arslan-Alaton dkk., 2010). Di sisi lain, teknik Box-Behnken telah digunakan untuk optimasi proses Fenton dan foto-Fenton dalam mendegradasi pewarna Direct Red 28 (Ay dkk., 2008; Ay dkk., 2009).

Di dalam penelitian ini, metode desain pusat komposit dengan model linier kuadratik (*Full Quadratic*) dalam bentuk 17 desain faktorial penuh digunakan untuk mengembangkan persamaan matematika, dalam rangka dekolonisasi air limbah lindi hitam dengan menggunakan metode Fenton. Metode ini dipilih karena data pengamatan yang diperlukan untuk membuat model tidak terlalu banyak tanpa menghilangkan informasi tentang efek utama. Selain itu, titik optimum yang diperoleh tidak dipengaruhi oleh range percobaan.

Konsentrasi hidrogen peroksida, konsentrasi besi sulfat, dan pH larutan digunakan sebagai parameter yang mempengaruhi dekolonisasi telah dievaluasi. Ini merupakan penelitian pertama tentang optimasi proses degradasi lindi hitam dengan menggunakan mekanisme Fenton. Studi ini bertujuan untuk mengidentifikasi kondisi optimum proses dekolonisasi lindi hitam dengan menggunakan CCD.

2. METODE PENELITIAN

2.1. Degradasi air limbah lindi hitam dengan metode Fenton

Air limbah lindi hitam diambil dari proses perlakuan awal pembuatan bioetanol dari TKKS di *pilot plant* Pusat Penelitian Kimia LIPI, Serpong, Tangerang Selatan. Saat akan digunakan, air limbah lindi hitam diaduk hingga tercampur rata. Besi sulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) dan hidrogen peroksida (H_2O_2) digunakan sebagai reagen Fenton yang menghasilkan hidroksil radikal. Parameter optimasi proses yang digunakan dalam penelitian ini tertera pada Table 1. Variasi pH lindi hitam dilakukan dengan menambahkan H_2SO_4 76% ke dalam lindi hitam. Campuran ini diaduk pada *jar test* dalam 2 tahap. Tahap pertama yaitu putaran cepat 200 rpm selama 10 menit, sedangkan tahap kedua yaitu putaran lambat 50 rpm selama 2 jam. Campuran kemudian didiamkan selama 24 jam untuk kemudian dipisahkan larutan dan endapannya dengan cara sentrifugasi pada 10.000 rpm selama 10 menit. Sebagai kontrol, disertakan pula lindi hitam yang ditambahkan H_2O_2 atau FeSO_4 saja

2.2. Analisis sampel lindi hitam

Endapan yang masih basah dikeringkan di dalam oven bertemperatur 100°C selama 24 jam untuk kemudian diukur massanya. Dekolorisasi lindi hitam dan degradasi lignin pada supernatan yang telah disaring diukur dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis (Agilent Technology Inc Cary 60 UV/Vis, US) pada panjang gelombang masing-masing 575 nm dan 430 nm.

2.3. Desain eksperimen dan analisis data

Metode yang digunakan adalah desain pusat komposit dengan model linier kuadratik (*Full Quadratic*) sebagai berikut:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 \quad (5)$$

Proses Fenton ini akan mengoptimasi 3 jenis variabel yaitu pH, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ dan $[\text{Fe}^{2+}]$ (Tabel 2).

Tabel 1. Parameter Proses Fenton

pH	Rasio volume	Reagen Fenton	
		0.7M FeSO ₄ .7H ₂ O	3M H ₂ O ₂
7	1 : 3	1.25 mL	3.75 mL
	1 : 1	2.5 mL	2.5 mL
	3 : 1	3.75 mL	1.25 mL
10	1 : 3	1.25 mL	3.75 mL
	1 : 1	2.5 mL	2.5 mL
	3 : 1	3.75 mL	1.25 mL
13	1 : 3	1.25 mL	3.75 mL
	1 : 1	2.5 mL	2.5 mL
	3 : 1	3.75 mL	1.25 mL

Tabel 2. Kode Level dan Nilai Level dari Variabel Optimasi Proses Fenton

Variabel	Kode Variabel				
	-1.68	-1	0	+1	+1,68
pH	6.64	8	10	12	13.36
[Fe ²⁺] (M)	0.10	0.20	0.35	0.50	0.60
[H ₂ O ₂] (M)	0.32	1	2	3	3.68

Tabel 3. Variabel Optimasi Proses Fenton

pH (x1)	[Fe ²⁺](x2)	[H ₂ O ₂](x3)
-1 (8.00)	-1 (0.20)	-1 (1.00)
-1 (8.00)	-1 (0.20)	+1 (3.00)
-1 (8.00)	+1 (0.50)	-1 (1.00)
-1 (8.00)	+1 (0.50)	+1 (3.00)
+1 (12.00)	-1 (0.20)	-1 (1.00)
+1 (12.00)	-1 (0.20)	+1 (3.00)
+1 (12.00)	+1 (0.50)	-1 (1.00)
+1 (12.00)	+1 (0.50)	+1 (3.00)
-1.68 (6.64)	0 (0.35)	0 (2.00)
+1.68 (13.36)	0 (0.35)	0 (2.00)
0 (10.00)	-1.68 (0.10)	0 (2.00)
0 (10.00)	+1.68 (0.60)	0 (2.00)
0 (10.00)	0 (0.35)	-1.68 (0.32)
0 (10.00)	0 (0.35)	+1.68 (3.68)
0 (10.00)	0 (0.35)	0 (2.00)
0 (10.00)	0 (0.35)	0 (2.00)
0 (10.00)	0 (0.35)	0 (2.00)

Berdasarkan 3 variabel tersebut, maka banyaknya percobaan yang akan dilakukan (N) adalah 15 buah ($N=3^2+3+3$ dengan C0 sebanyak 3). Selain itu, pada proses ini juga ditambahkan 2 buah titik diluar variabel yang dibatasi. Variabel optimasi proses Fenton ini dapat dilihat pada Tabel 3.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Pemilihan konsentrasi Reagen Fenton

Reagen Fenton dipengaruhi oleh beberapa variabel, diantaranya adalah pH proses, konsentrasi H_2O_2 dan konsentrasi Fe^{2+} (Torrades dkk., 2011). Variasi konsentrasi Fe^{2+} dan H_2O_2 serta pH berkontribusi pada proses pembentukan radikal hidroksil (Neyens dan Baeyens, 2003). Pengaruh konsentrasi H_2O_2 dan $FeSO_4$ dilakukan dengan variasi rasio 1:3, 1:1, dan 3:1. Pengaturan pH larutan dilakukan dengan penambahan H_2SO_4 kedalam lindi hitam sebelum reagen Fenton dimasukkan ke dalam lindi hitam. Pemilihan pH berkisar antara 7-13 dilakukan untuk menjaga pH air limbah lindi hitam setelah diolah berada di kisaran pH netral. Proses Fenton umumnya membutuhkan pH asam (Muryanto dkk., 2017) Akan tetapi, proses netralisasi dibutuhkan setelah proses Fenton tersebut. Hal ini dapat menimbulkan masalah lain berupa emisi gas serta berdampak negatif bagi ekologi tanah maupun air tanah (Lipczynska-Kochany and Kochany, 2008). Hasil dekolorisasi lindi hitam, degradasi lignin, dan pengukuran endapan kering ditampilkan pada gambar 1 a-c.

Pengaruh konsentrasi H_2O_2 dan $FeSO_4$ diamati untuk menentukan rasio optimal perbandingan reagen Fenton. Gambar 1a menunjukkan bahwa dekolorisasi lindi hitam pada rasio volume H_2O_2 dan $FeSO_4$ 1:3 tidak terjadi. Hal ini disebabkan oleh rendahnya konsentrasi H_2O_2 dan tingginya konsentrasi $FeSO_4$. Keberadaan $FeSO_4$ yang berlebih berakibat pada sedikitnya radikal hidroksida yang dihasilkan sehingga menurunkan kemampuan pereaksi Fenton untuk mendegradasi lignin terlarut. Ahmadi dkk. (2005) menyebutkan bahwa senyawa fenolik kurang

mampu didegradasi oleh proses Fenton dengan konsentrasi $FeSO_4$ rendah.

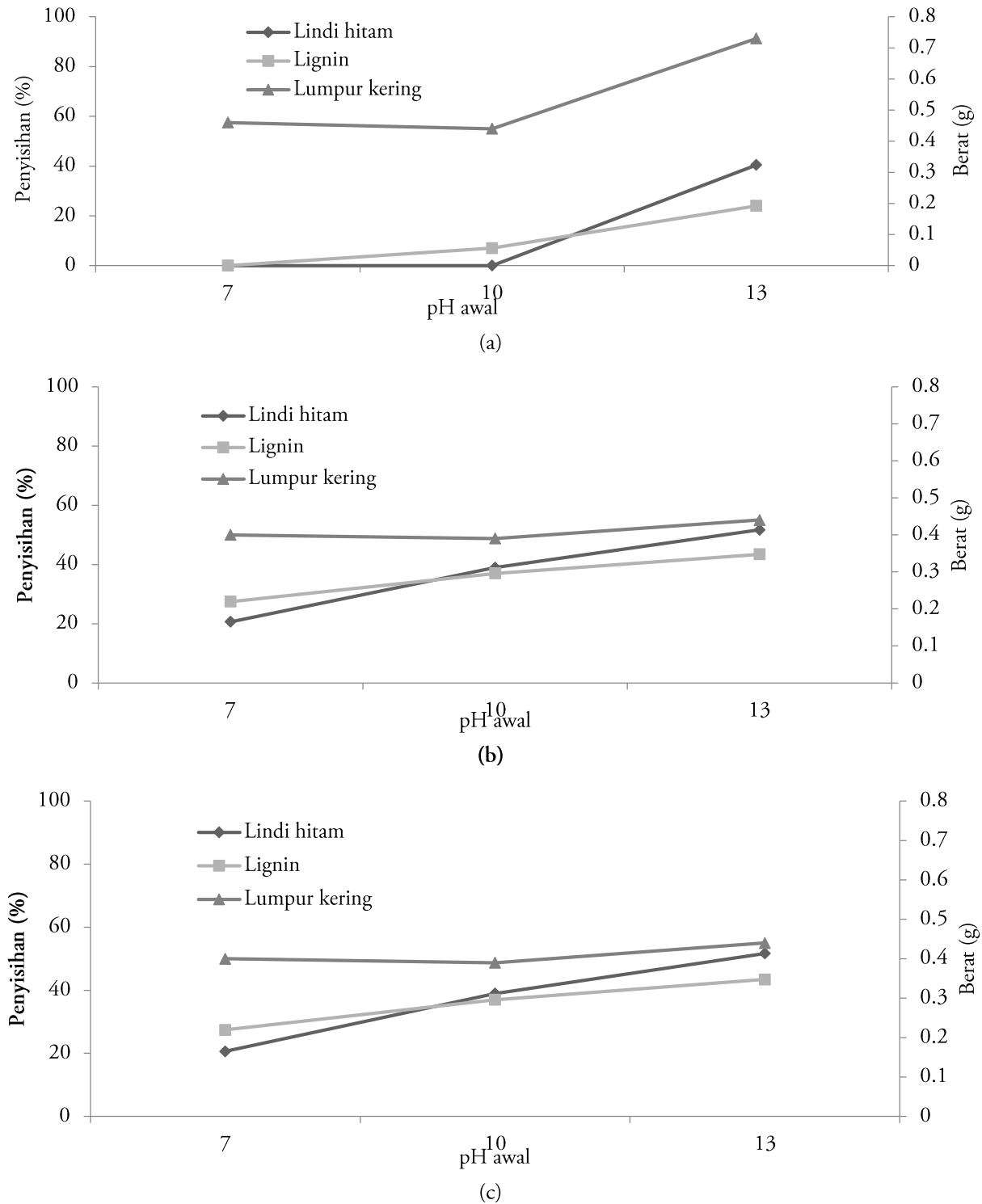
Dekolorisasi lindi hitam terbaik didapat saat proses Fenton dilakukan pada pH 13 dengan rasio volume H_2O_2 dan $FeSO_4$ 1:1, yaitu sebesar 52% (Gambar 1b). Semakin tinggi konsentrasi H_2O_2 maka dekolorisasi lindi hitam dan degradasi lignin semakin meningkat. Penambahan H_2O_2 telah mempengaruhi dekomposisi senyawa organik kompleks karena peningkatan radikal OH yang tersedia saat reaksi Fenton (Cortez dkk., 2011). Selain itu, penambahan H_2O_2 menyebabkan pH menurun karena adanya fragmentasi bahan organik menjadi asam organik (Araujo dkk., 2002). $FeSO_4$ diperlukan dalam reagen Fenton karena ion $Fe^{2+/3+}$ mampu menguraikan oksidan-oksidan menjadi radikal bebas sehingga meningkatkan konsentrasi radikal hidroksil yang dapat meningkatkan laju degradasi. Kemampuan metode Fenton untuk mendegradasi lignin sejalan dengan mendekolorisasi lindi hitam meskipun degradasi lignin kurang dari 30%. H_2O_2 mampu menyerang grup fenol pada lignin, akan tetapi kompleksitas lindi hitam menyebabkan degradasi lignin kurang maksimal.

Degradasi lindi hitam dan lignin juga terjadi pada rasio volume H_2O_2 dan $FeSO_4$ 3:1, meskipun hasilnya tidak sebaik rasio volume H_2O_2 dan $FeSO_4$ 1:1 (Gambar 1c). Ketika konsentrasi H_2O_2 ditambahkan lagi melebihi proses optimum, akan terjadi penurunan laju degradasi karena radikal hidroperoksil (HO_2^*) kurang reaktif saat menyerang senyawa *recalcitrant* dalam fase cair (Cortez dkk., 2011). Hal ini disebabkan karena terjadinya proses rekombinasi dari radikal hidroksil yang berlebih (Devi dkk., 2010). Selain itu, penambahan H_2O_2 berlebihan mengakibatkan penumpukan sisa H_2O_2 yang dapat meningkatkan COD (Ahmadi dkk., 2005).

Hasil pengukuran dari berat endapan kering menunjukkan hasil yang semakin besar seiring naiknya pH awal lindi hitam. Setelah ditetesi H_2SO_4 , lindi hitam dengan pH 13 akan mengandung ion H^+ . Ketika pereaksi Fenton yang menghasilkan radikal hidroksida ditambahkan ke dalam larutan tersebut, ion H^+ tersebut akan bereaksi dengan radikal hidroksida terlebih dahulu sehingga degradasi lignin

pada lindi hitam oleh pereaksi Fenton menjadi tidak optimal. Hal ini dibuktikan dengan pH akhir yang tidak berubah, yaitu pH 7-8. Di sisi lain, proses Fenton dapat bekerja optimal pada lindi hitam yang tidak mengalami

perubahan pH awal. Hal ini ditunjukkan dengan perubahan pH akhir, yaitu pH 10-11 serta produksi lumpur kering yang lebih banyak.



Gambar 1. Rasio volume H₂O₂ dan Fe SO₄ (a) 1:3, (b) 1:1, dan (c) 3:1

Gambar 1a-c menunjukkan bahwa semakin besar berat lumpur kering seiring dengan naiknya rasio volume FeSO_4 . Hal ini dikarenakan endapan yang didapat dari proses ini tidak hanya berasal dari senyawa-senyawa hasil degradasi lignin, tetapi juga sisa FeSO_4 yang tidak bereaksi sehingga terbentuk endapan di dalam lindi hitam. Oleh sebab itu, diperlukan analisa komponen lebih lanjut pada lumpur kering.

3.2. Desain pusat komposit dan model regresi untuk dekolonisasi lignin

Variasi konsentrasi H_2O_2 , FeSO_4 , dan pH larutan proses dipelajari untuk mengetahui pengaruhnya terhadap dekolonisasi lindi hitam. Gambar 1a-c menunjukkan bahwa masing-masing variabel tersebut berpengaruh terhadap hasil dekolonisasi lindi hitam dan degradasi lignin. Oleh karena itu, perlu dilakukan optimasi untuk menentukan kondisi optimal dari seluruh variabel terhadap dekolonisasi lindi hitam. Desain pusat komposit digunakan untuk mendapatkan persamaan matematika sehingga didapatkan nilai dekolonisasi lindi hitam terhadap fungsi konsentrasi

H_2O_2 (x_1), konsentrasi FeSO_4 (x_2) dan pH larutan (x_3) (Tabel 3).

Data yang diolah dengan menggunakan Minitab ditunjukkan pada Tabel 4 dan 5. Berdasarkan output ANOVA tersebut, dapat disimpulkan bahwa model yang tepat untuk kasus ini adalah model orde kedua (*Square*). Hal ini dilihat dari nilai *p-value* untuk model orde kedua (*Square*) kurang dari α (5%). Nilai *p-value* dari regresi pada Tabel 5 adalah 0,000, lebih kecil dari derajat signifikansi $\alpha = 5\%$. Hal ini berarti variabel-variabel independen x_i memberikan sumbangan yang berarti dalam model. Selain itu, dapat dilihat pula *p-value* untuk komponen *Linear*, *Square* dan *Interaction* menunjukkan nilai yang kurang dari α (5%), sehingga model orde kedua *Full Quadratic* sangat cocok untuk analisis model metode permukaan respon pada data ini. Hal ini juga didukung dengan nilai koefisien determinasi (R^2) yang sangat tinggi yaitu 97,52%, artinya semua prediktor yang digunakan dalam model memberikan kontribusi terhadap respon sebesar 97,52% sedangkan 2,48% ditentukan oleh variabel lain diluar variabel penelitian.

Tabel 4. Estimasi Koefisien Model untuk Respon y

The analysis was done using coded units.				
Estimated Regression Coefficients for y1				
Term	Coef	SE Coef	T	P
Constant	0.412575	0.003546	116.364	0
x1	-0.05655	0.001665	-33.965	0
x2	-0.03064	0.001665	-18.399	0
x3	0.019671	0.001665	11.814	0
x1*x1	0.030292	0.001833	16.53	0
x2*x2	-0.00069	0.001833	-0.374	0.711
x3*x3	0.009677	0.001833	5.281	0
x1*x2	0.008404	0.002175	3.863	0
x1*x3	0.007256	0.002175	3.335	0.002
x2*x3	-0.00742	0.002175	-3.412	0.001
S = 0.0106575 PRESS = 0.00729236				
R-Sq = 97.97% R-Sq(pred) = 96.82% R-Sq(adj) = 97.52%				

Tabel 5. ANOVA Model untuk Respon y

Analysis of Variance for y1						
Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	9	0.224418	0.224418	0.024935	219.54	0
Linear	3	0.185331	0.185331	0.061777	543.89	0
x1	1	0.131027	0.131027	0.131027	1153.59	0
x2	1	0.038451	0.038451	0.038451	338.53	0
x3	1	0.015853	0.015853	0.015853	139.57	0
Square	3	0.034807	0.034807	0.011602	102.15	0
x1*x1	1	0.031174	0.031034	0.031034	273.23	0
x2*x2	1	0.000465	0.000016	0.000016	0.14	0.711
x3*x3	1	0.003167	0.003167	0.003167	27.89	0
Interaction	3	0.004281	0.004281	0.001427	12.56	0
x1*x2	1	0.001695	0.001695	0.001695	14.92	0
x1*x3	1	0.001264	0.001264	0.001264	11.12	0.002
x2*x3	1	0.001322	0.001322	0.001322	11.64	0.001
Residual Error	41	0.004657	0.004657	0.000114		
Lack-of-Fit	5	0.00075	0.00075	0.00015	1.38	0.254
Pure Error	36	0.003907	0.003907	0.000109		
Total	50	0.229075				

Uji kesesuaian model regresi (*Lack of Fit*) dilakukan berdasarkan hipotesis H_0 : Model regresi cocok (tidak ada *lack of fit*) dan H_1 : Model regresi tidak cocok (ada *lack of fit*). Hasil uji ini terhadap model diperoleh *p-value* = 0,254 atau lebih besar dibandingkan derajat signifikansi $\alpha=0,05$ sehingga berarti model regresi yang digunakan cocok. Uji parameter regresi secara serentak dilakukan berdasarkan hipotesis: $H_0: \beta_i = 0, i = 1, 2, 3, \dots, k$ dan H_1 : Paling tidak ada satu β_i yang tidak sama dengan nol. Hasil pada Tabel 5 terlihat bahwa F-hitung = 219,54, dengan *p-value* = 0,000 lebih kecil dari derajat signifikansi $\alpha = 5\%$. Hal ini berarti bahwa variabel-variabel independen x_i memberikan sumbangan yang berarti terhadap model.

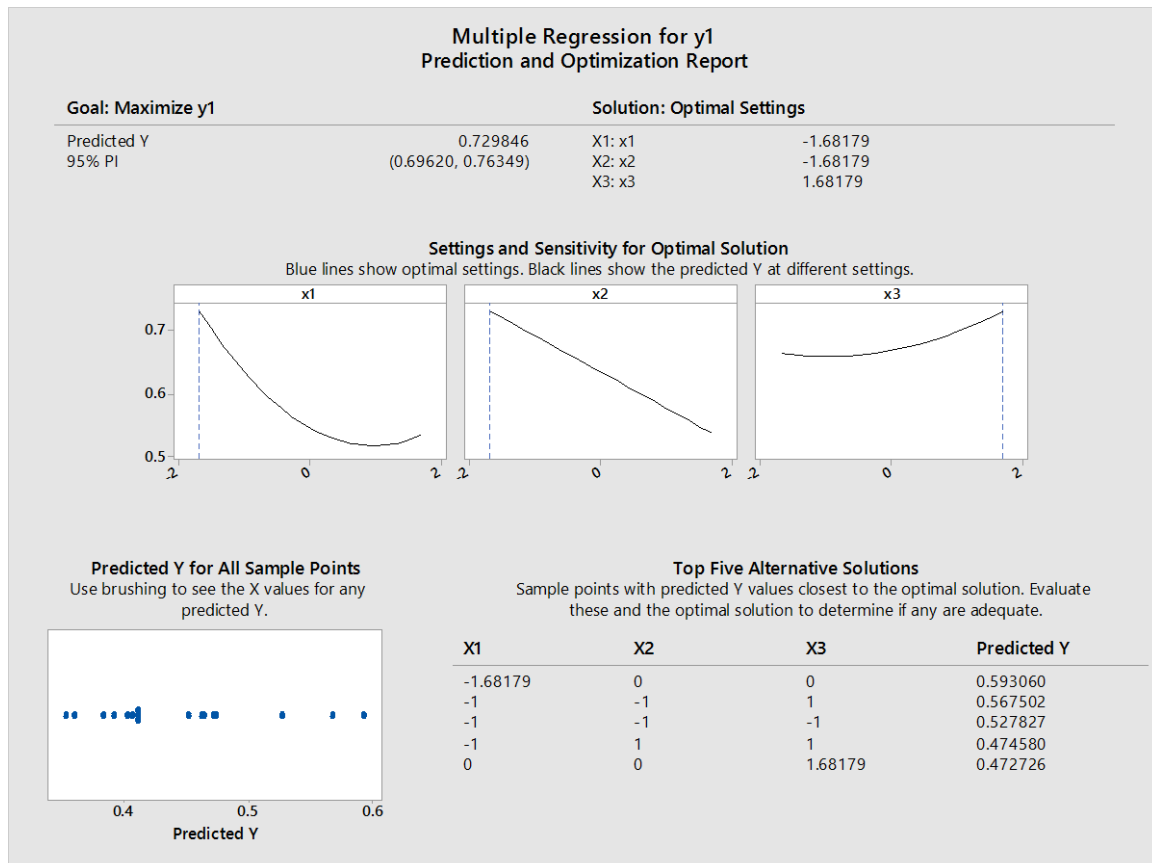
Tabel 5 juga menunjukkan hasil taksiran parameter model. Berdasarkan hasil analisis, diperoleh model untuk variabel yang dikodekan adalah sebagai berikut :

$$y1 = 0.41258 - 0.05655 x 1 - 0.03063 x 2 + 0.01967 x 3 + 0.03029 x 1^2 - 0.00069 x 2^2 + 0.00968 x 3^2 + 0.00840 x 1 x 2 + 0.00726 x 1 x 3 - 0.00742 x 2 x 3$$

3.3. Penentuan Respon Optimum

Dengan menggunakan bantuan MINITAB diperoleh respon optimum untuk variabel respon y1 adalah seperti terlihat pada Gambar 4.

Gambar 4 menunjukkan bahwa kondisi optimum untuk respon y adalah 0,729846 dengan interval keyakinan 95% antara 0,69620 sampai 0.76349. Kondisi optimum ini diperoleh pada level faktor x_1 (pH) = -1.68 (6.64), x_2 ($[Fe^{2+}]$) = -1,68 (0.10) dan x_3 ($[H_2O_2]$) = 1.68 (3.68). Hal ini berarti bahwa dekolonisasi air limbah lindi hitam dapat ditingkatkan hingga mencapai 73% apabila pH, konsentrasi $FeSO_4$, dan konsentrasi H_2O_2 yang digunakan masing-masing sebesar 6,64; 0,1 M, dan 3,68 M. Konsentrasi optimum ini diaplikasikan untuk mendekolorisasi air limbah lindi hitam. Efisiensi penyisihan air limbah lindi hitam tersebut sebesar 68,78%.



Gambar 2. Kondisi Optimum untuk Respon y

4. KESIMPULAN

Metode Fenton mampu mendekolorisasi air limbah lindi hitam dari proses bioetanol sebesar 52% pada pH 13 dengan rasio volume H_2O_2 dan $FeSO_4$ 1:1. Metode permukaan respon merupakan metode yang baik untuk mengoptimasi variabel-variabel sehingga mampu meningkatkan efisiensi dekolorisasi air limbah lindi hitam. Dengan menggunakan metode permukaan respon, dekolorisasi air limbah lindi hitam dapat diprediksi meningkat. Percobaan statistika menggunakan metode permukaan respon menghasilkan nilai dekolorisasi air limbah lindi hitam sebesar 73% apabila pH, konsentrasi $FeSO_4$, dan konsentrasi H_2O_2 yang digunakan masing-masing sebesar 6,64; 0,1 M, dan 3,68 M. Konsentrasi optimum ini diaplikasikan untuk mendekolorisasi air limbah lindi hitam dan didapatkan efisiensi penyisihan sebesar 68,78%. Hal ini menunjukkan bahwa metode Fenton mempunyai potensi dalam mengatasi permasalahan

air limbah lindi hitam pada proses pembuatan bioetanol. Meskipun lumpur kering yang dihasilkan dari proses Fenton tidak berjumlah banyak, analisis komponen lumpur kering tetap perlu dilakukan untuk mengetahui produk metabolit lindi hitam yang terkandung di dalam lumpur kering.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini didanai oleh Program Insentif Riset Sistem Inovasi Nasional (**Insinas**) Kementerian Riset dan Pendidikan Tinggi Tahun Anggaran 2016-2017. Penulis mengucapkan terima kasih kepada Widda Rahmah, Universitas Pendidikan Indonesia, Bandung yang telah membantu dalam eksperimen.

DAFTAR PUSTAKA

Ahmadi M., Vahabzadeh F., Bonakdarpour B., Mofarrah E., Mehranian M., 2005, Application of the central

- composite design and response surface methodology to the advanced treatment of olive oil processing wastewater using Fenton's peroxidation, *J Hazard Mater*, 123: 187-195.
- Amriani F., Sari AA., Anggraini RIF., Abimanyu H., Tachibana S., 2017, Evaluation of lignin-based black liquor decolorization by *Trametes versicolor* U80, *AIP Conf Proc* 1803, doi:10.1063/1.4973128.
- Araujo E., Rodriguez-Malaver AJ., Gonzalez AM., Rojas OJ., Penaloza N., Bullon J., Lara MA., Dmitrieva N., 2002, Fenton's reagent-mediated degradation of residual Kraft black liquor, *Appl Biochem Biotech* 97(2): 91-103.
- Arslan-Alaton I., Tureli G., Olmez-Hanci T., 2009, Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology, *J Photochem Photobiol A Chem* 202 (2-3): 142-153.
- Arslan-Alaton I., Gursoy BH., Akyol A., Kobya M., Bayramoglu M., 2010, Modeling and optimization of acid dye manufacturing wastewater treatment with Fenton's reagent: comparison with electrocoagulation treatment results and effects on activated sludge inhibition, *Water Sci Technol* 62 (1): 209-216.
- Ay F., Catalkaya EC., Kargi F., 2008, Advanced oxidation of Direct Red (DR 28) by Fenton treatment, *Environ Eng Sci* 25 (10): 1455-1462.
- Ay F., EC., Kargi F., 2009, A statistical experiment design approach for advanced oxidation of Direct Red azo-dye by photo-Fenton treatment, *J Hazard Mater* 162 (1): 230-236.
- Bajpai P., 2001, Microbial degradation of pollutants in pulp mill effluents, *Adv. Appl. Microbiol.*, 48: 79-134.
- Barlianti V., Triwahyuni E., Waluyo J., Sari AA., 2017, Decolorization of black liquor from bioethanol G2 production using iron oxide coating sands, *AIP Conf Proc* 1803, doi: 10.1063/1.4973130.
- Burhani D., Winarni A., Sari AA., 2017, Effect of coagulant/flocculant dosage and pH to water recovery of black liquor wastewater in bioethanol production from oil palm empty fruit bunch using response surface methodology, *AIP Conf Proc* 1803, doi: 10.1063/1.4973131.
- Chandra R., 2001, Microbial decolourisation of pulp mill effluent in presence of nitrogen and phosphorous by activated sludge process, *J. Environ. Biol.* 22(1): 23
- Cortez S., Teixeira P., Oliveira R., Mota M., 2011, Evaluation of Fenton and ozone-based advanced oxidation processes as mature landfill leachate pretreatments, *J Environ Manage* 92(3): 749-755.
- Devi LG., Kumar SG., Raju KSA., Rajashekhar, KE., 2010, Photo-Fenton and photo-Fenton-like processes for the degradation of methyl orange in aqueous medium: Influence of oxidation states of iron, *Chem Pap* 64 (3): 378-385.
- Ferreira SLC., Bruns RE., da Silva EGP., dos Santos WNL., Quintella CM., David JM., de Andrade JB., Breitekreitz MC., Jardim ICSF., Neto BB., 2007, Statistical design and response surface techniques for the optimization of chromatographic systems, *J Chromatogr A* 1158: 2-14.
- Hewitt L., Parrott JL., McMaster ME., 2006, A decade of research on the environmental impacts of pulp a paper mill effluents in Canada: sources and characteristics of bioactive substances, *J Toxicol Env Heal B* 9:341-356.
- Irfan M., Butt T., Imtiaz N., Abbas N., Khan RA., Shafique A., 2013, The removal of COD, TSS and colour of black liquor by coagulation-flocculation process at optimized pH, settling and dosing rate, *Arab J Chem* <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.08.007>
- Lipczynska-Kochany E., Kochany J., 2008, Effect of humic substances on the Fenton treatment of wastewater at acidic and neutral pH, *Chemosphere*, 73(5): 745-750.
- Muryanto, Triwahyuni E., Abimanyu H., Cahyono A., Cahyono ET., Sudiyani Y., 2015, Alkaline delignification of oil palm empty fruit bunch using black liquor from pretreatment, *Procedia Chem* 16: 99-105.
- Muryanto M., Sari AA., Abimanyu H., 2017, Degradation

- of black liquor from bioethanol process using coagulation and fenton-like methods, AIP Conf Proc 1803, doi: 10.1063/1.4973134.
- Neyens E., Baeyens J., 2003, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *J Hazard Mater* 98: 33-50.
- Risanto L., Hermiati E., Sudiyani Y., 2014, Properties of lignin from oil palm empty fruit bunch and its application for plywood adhesive, *Makara J. Technol.* 18(2): 67-75.
- Sari AA., Kurniawan HH., Nurdin M, Abimanyu H., 2015, Decolorization of black liquor wastewater generated from bioethanol process by using oil palm empty fruit bunches, *Energy Procedia* 68: 254-262. doi:10.1016/j.egypro.2015.03.254.
- Sari AA., Amriani F., Anggraini RIF., 2016, Performance of *Ceriporiopsis* sp . in the Treatment of Black Liquor Wastewater, *J Teknol Lingkungan* 17:58-65.
- Sari AA., Ibadurrahman AF., Waluyo J., Muryanto, Amriani F., Burhani D., Sudiyani Y., Abimanyu H., 2017, Effective production of second generation bioethanol: Perspective study on wastewater pretreatment, In Press 'Toward the Future of Asia: Volume 3.
- Sevimli MF., Deliktas E., Sahinkaya S., Guclu D., 2014, A comparative study for treatment of white liquor by different applications of Fenton process, *Arab J Chem* 7(6): 1116-1123.
- Torades F., Saiz S., Garcia-Hortal JA., 2011, Using central composite experimental design to optimize the degradation of black liquor by Fenton reagent, *Desalination* 268: 97-102.
- Torrades F., Garcia-Montano J., 2014, Using central composite design to optimize the degradation of real dye wastewater by Fenton and photo-Fenton reactions, *Dyes Pigments*, 100: 184-189.
- Wang JP., Chen YZ., Ge XW, Yu HQ., 2007, Optimization of coagulation-flocculation process for a paper-recycling wastewater treatment using response surface methodology, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 302: 204-210.

