

INTISARI

Vinasse merupakan limbah cair hasil produksi bioetanol dengan kandungan bahan organik tinggi. Jumlah *vinasse* sangat melimpah karena dari setiap liter bioetanol yang diproduksi dihasilkan *vinasse* sebanyak 10 hingga 15 kali lipat. Akan tetapi, konsentrasi COD yang terlalu tinggi pada *vinasse* (lebih dari 100.000 mg/L) membuat limbah ini tidak dapat dibuang secara langsung karena dapat membahayakan lingkungan. Ditinjau dari karakteristiknya, *vinasse* berpotensi untuk dijadikan substrat dalam produksi biogas dengan memanfaatkan bahan organik dan nutrisi yang terkandung di dalamnya, sehingga limbah yang sifatnya merugikan ini dapat dikonversi menjadi sesuatu yang lebih bermanfaat.

Namun, tingginya konsentrasi COD pada *vinasse* dapat menghambat proses fermentasi anaerob selama produksi biogas karena terjadi inhibisi substrat. Konsentrasi COD yang tinggi tersebut juga menyebabkan rasio BOD/COD atau *biodegradability index* (BI) *fresh vinasse* cukup rendah (0,2–0,4) sehingga limbah ini tidak mudah untuk didegradasi secara biologis, sementara suatu bahan dapat dikatakan lebih *biodegradable* jika nilainya berada pada kisaran 0,4 hingga 0,8. Konsentrasi COD yang disarankan agar tidak menghambat fermentasi anaerob adalah pada kisaran 50.000–77.000 mg/L. Oleh karena itu, perlakuan awal (*pretreatment*) pada *vinasse* dipandang perlu untuk dilakukan sebelum dikonversi menjadi biogas sehingga *vinasse* menjadi lebih siap untuk didegradasi secara biologis dan lebih layak untuk dijadikan bahan baku biogas. Metode yang dipilih untuk mendetoksifikasi *vinasse* agar dapat memenuhi syarat sebagai substrat biogas adalah reaksi Fenton.

Penelitian ini bertujuan untuk mendetoksifikasi *vinasse* dan mengurangi sifat-sifat toksiknya menggunakan metode Fenton, kemudian dilanjutkan ke tahap produksi biogas sebagai upaya verifikasi untuk menguji efektivitas proses perlakuan awal metode Fenton terhadap *vinasse* tersebut. Selain itu, pengaruh berbagai variabel operasi reaksi Fenton sebagai metode perlakuan awal *vinasse* yaitu pH, rasio massa $[H_2O_2]/[COD]$, dan rasio massa $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ terhadap karakteristik *vinasse* juga dipelajari dalam penelitian ini sehingga dapat ditentukan variabel optimalnya. Untuk memahami proses reaksi Fenton dan produksi biogas yang terjadi juga dicari parameter kinetika reaksi melalui pendekatan matematis.

Vinasse yang digunakan pada penelitian ini diperoleh dari industri bioetanol berbahan baku molase, sementara inokulum yang digunakan berasal dari *sludge* atau lumpur dari digester biogas kotoran sapi dari instalasi biogas di Desa Boyong, Pakem, Kabupaten Sleman. Metode penelitian terdiri dari dua (2) tahap, yaitu (i) tahap perlakuan awal reaksi Fenton terhadap *vinasse* dan (ii) tahap produksi biogas dari *vinasse* yang telah diberi perlakuan awal.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa reaksi Fenton sebagai metode perlakuan awal *vinasse* dapat menurunkan nilai COD serta mereduksi kandungan senyawa sulfat (SO_4^{2-}) yang terkandung dalam *vinasse*. Pemberian perlakuan awal metode Fenton terhadap *vinasse* juga terbukti meningkatkan produksi biogas ditinjau dari *yield* biogas, *yield* CH_4 dan kadar CH_4 pada biogas yang dihasilkan. Kondisi optimum untuk produksi biogas dari *vinasse* yang telah diberi perlakuan awal Fenton diperoleh pada kondisi pH 3,8, rasio massa $[H_2O_2]/[COD]=0,47$ (g/g) dan rasio massa $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]=50$ (g/g) yang menghasilkan *yield* kumulatif CH_4 sebesar 80,09 mL/g sCOD, jauh lebih tinggi dibandingkan dengan *vinasse* tanpa perlakuan Fenton yang hanya menghasilkan CH_4 sebanyak 1,1 mL/g sCOD. Selain itu, kadar CH_4 yang dihasilkan juga mengalami peningkatan sebesar lebih dari empat kali lipat (52,59%) dibandingkan dengan kadar CH_4 pada *vinasse* tanpa perlakuan awal Fenton (11,32%). Akan tetapi, kondisi optimum



yang diperoleh pada penelitian ini masih jauh di bawah *yield* kumulatif stoikiometris CH_4 (350 mL/g sCOD). Hal ini menunjukkan bahwa proses produksi biogas yang terjadi belum optimal dan penelitian ini masih perlu dikembangkan untuk dipelajari lebih lanjut.

Kinetika reaksi Fenton pada penelitian ini dapat dijelaskan menggunakan model *pseudo* orde satu dengan nilai R^2 untuk variasi pH, rasio massa $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{COD}]$, dan rasio massa $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{3+}]$ terbaik adalah 0,98; 0,63; dan 0,63. Pemodelan matematis untuk produksi biogas secara *anaerobic digestion* yang dikembangkan pada penelitian ini didasarkan pada dua tahap: (i) konversi bahan organik menjadi VFA oleh *fast-growing bacteria*, dan (ii) konversi VFA menjadi biogas oleh *slower-growing bacteria*. Spesies mikroorganisme yang berperan didekati dengan bakteri asidogenik sebagai representasi tahap (i) dan bakteri metanogenik sebagai representasi tahap (ii). Hasil simulasi pemodelan menghasilkan nilai $\text{MAPE}_{\text{Total}}$ pada kisaran 10-20% yang artinya model ini cukup baik dan mampu untuk menjelaskan kinetika produksi biogas dari *vinasse* dengan perlakuan awal metode Fenton. Nilai parameter kinetika reaksi yang diperoleh pada proses produksi biogas dari *vinasse* dengan perlakuan awal metode Fenton lebih tinggi dibandingkan dengan produksi biogas dari *vinasse* tanpa perlakuan Fenton.

Kata kunci: *vinasse*, COD, reaksi Fenton, perlakuan awal, biogas, metana

ABSTRACT

Vinasse is a liquid waste from the bioethanol industry which contains high organic matter. For each liter of bioethanol produced, it would generate 10 to 15 times of vinasse. However, the high value of COD from vinasse (more than 100.000 mg/L) causes this wastewater could not be disposed directly as it could harmful the environment. Based on its characteristics, vinasse has a potential to be used as biogas substrate by utilizing its organic matter and nutrient content, so that this detrimental waste can be converted into something more beneficial.

Nevertheless, vinasse's high value of COD can hinder the anaerobic digestion during biogas production because it causes substrate inhibition. The value of BOD/COD ratio or biodegradability index (BI) from fresh vinasse is also quite low (0,2–0,4). Thus, this wastewater is not easy to be degraded biologically. A material could be easily degraded biologically if its value of BOD/COD ratio are in the range of 0,4 to 0,8. In order not to inhibit anaerobic digestion, it is recommended that the COD concentration is in the range of 50.000 – 77.000 mg/L. Therefore, pretreatment of vinasse is suggested to be conducted so that vinasse can be more appropriate to be used as biogas substrate. In this study, Fenton reaction is chosen as a pretreatment method and detoxification of vinasse so that it can be used as biogas substrate.

The aims of this study are to detoxifying vinasse and reducing its toxic characteristics using Fenton reaction, followed by biogas production as a verification step to examine the effectiveness of Fenton reaction on vinasse. The effect of Fenton reaction operation variables, which are pH, mass ratio of $[H_2O_2]/[COD]$, and mass ratio of $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$, on the characteristics of vinasse also studied in this research in order to determine its optimum condition. In order to understand the processes of Fenton reaction and biogas production, kinetic parameters were also investigated using mathematical modeling.

Vinasse used in this study was obtained from a bioethanol industry using molasses as raw material. The inoculum was sludge or effluent from cow dung digester installation in Boyong Village, Pakem, Sleman Regency. The research method consisted of two (2) stages: (i) pretreatment stage of Fenton reaction on vinasse and (ii) biogas production from pre-treated vinasse.

Results showed that Fenton reaction as a vinasse pretreatment method reduced the value of COD and sulfate (SO_4^{2-}) in vinasse. Fenton pretreatment also increased biogas production in terms of biogas yield, CH_4 yield and CH_4 content in the biogas. The optimum condition for biogas production from vinasse with Fenton pretreatment was obtained at pH of 3.8, mass ratio of $[H_2O_2]/[COD]=0.47$ and mass ratio of $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]=50$ which resulted in a cumulative yield of CH_4 of 80.09 mL/g sCOD. This value is higher compared to CH_4 yield from vinasse without Fenton pretreatment, which yielded only 1.1 mL/g sCOD. In addition, the CH_4 content also increased more than four times (52.59%) compared to CH_4 content in vinasse without Fenton pretreatment (11.32%). Nevertheless, this optimum condition is still far from theoretical methane yield (350 mL/g sCOD). This indicates that biogas production from this study is not optimum yet and it needs to be studied and developed further.

The kinetics of Fenton reaction in this study can be described by pseudo first-order kinetic model. The R^2 values for the best variation of pH, mass ratio of $[H_2O_2]/[COD]$, and mass ratio of $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ are 0,89; 0,59; dan 0,59. Mathematical modeling of biogas production by anaerobic digestion developed in this study is based on two stages: (i) conversion of organic matter to VFA by fast-growing bacteria, and (ii) conversion of VFA to biogas by slower-growing bacteria. The species



UNIVERSITAS
GADJAH MADA

Studi Pengaruh Perlakuan Awal Metode Fenton terhadap Produksi Biogas dari Vinasse

DHIAS CAHYA HAKIKA, Dr. Ir. Sarto, MSc, IPU; Dr. Ir. Aswati Mindaryani, MSc, IPU; Ir. Muslikhin Hidayat, ST, MT, P

Universitas Gadjah Mada, 2021 | Diunduh dari <http://etd.repository.ugm.ac.id/>

of microorganisms that playing the key role were approached as acidogenic bacteria as a representation of stage (i) and methanogenic bacteria as a representation of stage (ii). The simulation resulted $MAPE_{Total}$ in the range of 10-20%, which reflects that this model is satisfactory and able to explain the kinetics of biogas production from vinasse with Fenton pretreatment. The value of kinetic parameters obtained from biogas production of vinasse with Fenton pretreatment were higher than the parameters from biogas production of vinasse without Fenton pretreatment.

Keywords: *vinasse, COD, Fenton reaction, pretreatment, biogas, methane*