

TESIS

**DEGRADASI LIMBAH CAIR INDUSTRI PESTISIDA
MENGUNAKAN TEKNOLOGI *ADVANCED OXIDATION PROCESS*
*PHOTO-FENTON***

**Diajukan Kepada Universitas Islam Indonesia untuk Memenuhi Persyaratan
Memperoleh Derajat Magister (S2) Teknik Lingkungan**



**DAMAR WAHYU PRIANTO
22927019**

**PROGRAM STUDI TEKNIK LINGKUNGAN PROGRAM MAGISTER
FAKULTAS TEKNIK SIPIL DAN PERENCANAAN
UNIVERSITAS ISLAM INDONESIA
2025**

TESIS

DEGRADASI LIMBAH CAIR INDUSTRI PESTISIDA MENGUNAKAN TEKNOLOGI *ADVANCED OXIDATION PROCESS* *PHOTO-FENTON*

Diajukan Kepada Universitas Islam Indonesia untuk Memenuhi Persyaratan
Memperoleh Derajat Magister (S2) Teknik Lingkungan



DAMAR WAHYU PRIANTO

22927016

Disetujui
Dosen Pembimbing:

Ir. Hudori, S.T., M.T., Ph.D.

NIK. 015130101

Tanggal: 29 Juli 2025

Mengetahui,
Ketua Prodi Magister Teknik Lingkungan FTSP UII



Dr. Ir. Andik Yulianto, S.T., M.T.

NIK. 025100407

Tanggal: 29 Juli 2025

HALAMAN PENGESAHAN

DEGRADASI LIMBAH CAIR INDUSTRI PESTISIDA MENGUNAKAN TEKNOLOGI *ADVANCED OXIDATION PROCESS* *PHOTO-FENTON*

Telah diterima dan disahkan oleh Tim Penguji

Hari : Senin
Tanggal : 28 Juli 2025

Disusun Oleh:

DAMAR WAHYU PRIANTO
22927016

Tim Penguji :

Ir. Hudori, S.T., M.T., Ph.D

Prof. Ir. Eko Siswoyo, S.T., M.Sc.ES., Ph.D., LP.U.

Puji Lestari, S.Si., M.Sc., Ph.D.

()
()
()

PERNYATAAN

Dengan ini saya menyatakan bahwa:

1. Karya tulis ini adalah asli dan belum pernah diajukan untuk mendapatkan gelar akademik apapun, baik di Universitas Islam Indonesia maupun di perguruan tinggi lainnya.
2. Karya tulis ini adalah merupakan gagasan, rumusan dan penelitian saya sendiri, tanpa bantuan pihak lain kecuali arahan Dosen Pembimbing.
3. Dalam karya tulis ini tidak terdapat karya atau pendapat orang lain, kecuali secara tertulis dengan jelas dicantumkan sebagai acuan dalam naskah dengan disebutkan nama penulis dan dicantumkan dalam daftar pustaka.
4. Pernyataan ini saya buat dengan sesungguhnya dan apabila di kemudian hari terdapat penyimpangan dan ketidakbenaran dalam pernyataan ini, maka saya bersedia menerima sanksi akademik dengan pencabutan gelar yang sudah diperoleh, serta sanksi lainnya sesuai dengan norma yang berlaku di perguruan tinggi.

Yogyakarta, 29 Juli 2025

Tesis

Yang membuat pernyataan,



Damar Wahyu Prianto

NIM: 22927016

KATA PENGANTAR

Puji syukur saya panjatkan ke hadirat Allah SWT atas segala rahmat dan karunia-Nya, sehingga karya tulis ini yang berjudul **Degradasi Limbah Cair Industri Pestisida Menggunakan Teknologi *Advanced Oxidation Process Photo-Fenton*** dapat diselesaikan dengan baik. Penulisan ini disusun sebagai salah satu syarat untuk menyelesaikan studi magister di Program Studi Teknik Lingkungan pada Universitas Islam Indonesia.

Dalam proses penyusunan karya ini, saya banyak mendapatkan bantuan, bimbingan, dan dukungan dari berbagai pihak. Oleh karena itu, pada kesempatan ini saya ingin menyampaikan rasa terima kasih yang sebesar-besarnya kepada:

1. Ir. Hudori, S.T., M.T., Ph.D. selaku dosen pembimbing yang telah dengan sabar membimbing dan memberikan masukan yang berharga selama proses penulisan ini.
2. PT Inti Eversrping Indonesia yang telah memberikan izin dan fasilitas dalam pelaksanaan penelitian.
3. Keluarga atas doa, semangat, dan dukungan moral yang tiada henti.
4. Serta seluruh pihak yang tidak dapat saya sebutkan satu per satu, yang telah turut membantu dalam proses ini.

Saya menyadari bahwa tulisan ini masih jauh dari sempurna. Oleh karena itu, saya terbuka terhadap kritik dan saran yang membangun demi perbaikan di masa yang akan datang. Semoga karya ini dapat memberikan manfaat dan menjadi bahan referensi bagi siapa pun yang membacanya.

ABSTRAK

Ketahanan pangan tinggi menjadi target Indonesia dalam menghadapi permintaan hasil tani yang berakibat tingginya produksi dan penggunaan pestisida. Limbah yang dihasilkan dari produksi pestisida bersifat toksik terhadap manusia dan lingkungan. Metode pengolahan limbah yang efektif adalah *Advanced Oxidation Process (AOP) photo-fenton* yang menggunakan hidroksil radikal sebagai oksidator dengan Fe^{2+} sebagai katalis pembentukan hidroksil radikal. Tujuan dari penelitian ini adalah mengevaluasi efektivitas metode *AOP photo-fenton* terhadap limbah cair pestisida methomyl. Lingkup proses dilakukan dengan tanpa perubahan pH awal, menggunakan $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sebagai sumber Fe^{2+} dan lampu uv 254 nm. Rasio berat $\text{H}_2\text{O}_2:\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (10:3; 30:3; 50:3) digunakan untuk membandingkan efektivitas radikal hidroksil yang dihasilkan. Perbandingan terbaik didapatkan oleh rasio 50:3 dengan pengurangan COD sebesar 64,87% dari 1387 mg/L menjadi 487 mg/L namun TSS mengalami peningkatan 208% dari 61 mg/L menjadi 188 mg/L. Parameter lainnya menunjukkan perubahan pH dari 8.57 menjadi 1.96 dan konduktivitas dari 196.9 $\mu\text{S}/\text{cm}$ menjadi 5239 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Belum optimalnya skema alat berimbas pada berkurangnya efektivitas proses yang menyebabkan penyinaran hanya terkontak selama 43.42 menit dari 3 jam atau terkontak selama 24,12% selama proses berlangsung. Peningkatan TSS diduga diakibatkan oleh intermediate produk yang berlebih. Optimalisasi terhadap skema reaktor dan rasio reaktan diperlukan untuk hasil yang lebih baik.

Kata Kunci: *Advanced oxidation process*, penurunan COD, *photo-fenton*, limbah cair pestisida

ABSTRACT

Indonesia targeted high food security in response to increasing demand for agricultural products, which has led to high levels of pesticide production and use. Pesticide manufactures generate waste that is toxic to both humans and the environment. An effective treatment method is the photo-Fenton Advanced Oxidation Process (AOP), which utilizes hydroxyl radicals as oxidants with Fe^{2+} acting as a catalyst for radical formation. This study aims to evaluate the effectiveness of the photo-Fenton AOP in treating methomyl pesticide liquid waste. The process was conducted without initial pH adjustment, using $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ as the Fe^{2+} source and a UV lamp at 254 nm. Various $\text{H}_2\text{O}_2:\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ weight ratios (10:3; 30:3; and 50:3) were used to compare the effectiveness of hydroxyl radical generation. The best performance was observed at a 50:3 ratio, which resulted in a 64.87% reduction in COD from 1387 mg/L to 487 mg/L, although TSS increased by 208% to 188 mg/L from 61 mg/L. Other parameters showed a final pH changed from 8.57 became 1.96 and conductivity from 196.6 $\mu\text{S}/\text{cm}$ to 5239 $\mu\text{S}/\text{cm}$. The suboptimal reactor setup reduced process efficiency, with only 24.12% of the total 3-hour treatment time effectively exposed to UV light. The TSS increase is suspected to result from excessive formation of intermediate products. Optimization of both reactor design and reactant ratios is necessary to achieve better treatment outcomes.

Keywords: Advanced oxidation process, COD removal, pesticide wastewater, photo-fenton

DAFTAR ISI

KATA PENGANTAR	v
ABSTRAK	vi
<i>ABSTRACT</i>	vii
DAFTAR ISI.....	viii
DAFTAR TABEL.....	x
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR LAMPIRAN.....	xii
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	3
1.3 Tujuan	5
1.4 Manfaat Penelitian	5
1.5 Ruang Lingkup Penelitian.....	6
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	7
2.1 Pestisida	7
2.2 Methomyl.....	7
2.3 Teknologi Pengolahan Limbah Pestisida	9
2.4 Advanced Oxidation Process	9
2.5 <i>Advanced Oxidation Process Photo-fenton</i>	11
BAB III METODE PENELITIAN.....	13
3.1 Metodologi Penelitian	13
3.2 Studi Pustaka.....	17
3.3 Prosedur Penelitian.....	17
3.4 Perhitungan Analisis	21
BAB IV PEMBAHASAN.....	25
4.1 Karakteristik awal limbah sebelum perlakuan	25
4.2 Pengaruh AOP terhadap COD	26
4.3 Perubahan pH selama AOP	27
4.4 Perubahan TSS selama AOP	29
4.5 Pengaruh AOP terhadap konduktivitas	31
4.6 Korelasi antar parameter	33
4.7 Korelasi antara rasio.....	37
4.8 Hubungan waktu dengan perubahan konsentrasi COD	41

4.9	Degradasi kimia	46
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....		53
5.1	Kesimpulan	53
5.2	Saran.....	54
DAFTAR PUSTAKA		55
LAMPIRAN.....		60

DAFTAR TABEL

Tabel 3. 1 Pengujian Parameter Sampel	21
Tabel 3. 2 Perbandingan Reaksi Orde dalam Format Linier.....	22
Tabel 4. 1 Karakteristik Awal	26
Tabel 4. 2 Korelasi COD dengan Parameter Lain Setiap Rasio	33
Tabel 4. 3 Korelasi Antara Rasio Setiap Parameter	38
Tabel 4. 4 Perhitungan Regresi Linier, Regresi Eksponensial, Konstanta Laju Reaksi, dan Waktu Paruh	41
Tabel 4. 5 Perbandingan Nilai R^2 Orde Kinetik.....	42

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2. 1 Grafik Perbandingan Hasil AOP dengan Reaktan Berbeda	11
Gambar 3. 1 <i>Diagram Alir Metodologi Penelitian</i>	13
Gambar 3. 2 Diagram Alir Persiapan Sampel, Bahan, dan Peralatan	14
Gambar 3. 3 Diagram Alir Analisis Karakteristik Sampel	14
Gambar 3. 4 Diagram Alir Pengujian AOP	15
Gambar 3. 5 Skema Reaktor	16
Gambar 3. 6 Reaktor Skala Laboratorium Eksisting	17
Gambar 4. 1 Reaktor <i>Advanced Oxidation Process</i> Skala Lab Eksisting.....	25
Gambar 4. 2 Perbandingan Nilai COD pada Setiap Rasio di Setiap Jam	27
Gambar 4. 3 Perbandingan pH Pada Setiap Rasio Setiap Jam.....	28
Gambar 4. 4 Perbandingan TSS Pada Setiap Rasio Setiap Jam.....	30
Gambar 4. 5 Perbandingan Konduktivitas Pada Setiap Rasio Setiap Jam.....	32
Gambar 4. 6 Korelasi COD dengan TSS	34
Gambar 4. 7 Korelasi COD dengan pH	35
Gambar 4. 8 Korelasi COD dengan Konduktivitas.....	35
Gambar 4. 9 Korelasi TSS dengan pH	36
Gambar 4. 10 Korelasi TSS dengan Konduktivitas	37
Gambar 4. 11 Perbandingan Korelasi Antara Rasio TSS	38
Gambar 4. 12 Korelasi Antara Rasio COD	39
Gambar 4. 13 Korelasi Antara Rasio pH	40
Gambar 4. 14 Korelasi Antara Rasio Konduktivitas.....	40
Gambar 4. 15 Grafik Regresi Rasio 10:3	43
Gambar 4. 16 Grafik Regresi Rasio 30:3	43
Gambar 4. 17 Grafik Regresi Rasio 50:3	44
Gambar 4. 18 Grafik Nilai Regresi Linier dengan Eksponensial	45
Gambar 4. 19 Grafik Perbandingan Konstanta Laju Reaksi Setiap Rasio	45
Gambar 4. 20 Perbandingan Waktu Paruh Setiap Rasio.....	46
Gambar 4. 21 Grafik Persentase Degradasi COD	47
Gambar 4. 22 Grafik Perbandingan Waktu Penyinaran dengan Waktu Terkontak	51

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran A. Hasil Pengujian Parameter.....	60
Lampiran B. Perhitungan Regresi Orde 0;1;2 Rasio 50:3 menggunakan <i>Microsoft Excel</i>	64
Lampiran C. Perhitungan Regresi Setiap Rasio	65
Lampiran D. Prosedur Pengujian Parameter.....	71
Lampiran E. Gambar Sampel setelah Pengolahan AOP Photo-fenton	78

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Salah satu kebutuhan primer yang harus dipenuhi setiap harinya adalah kebutuhan pangan. Tingginya pertumbuhan ekonomi dan penduduk mengakibatkan tingginya kebutuhan akan pangan. Indonesia yang memiliki target ketahanan pangan yang baik tentunya harus dapat mengimbangi antara kebutuhan pangan serta tingkat produksi pangan (Rusdiana, 2017).

Untuk menunjang kebutuhan pangan dari pertanian, maka penggunaan pestisida dengan dosis yang sesuai menjadi pilihan yang tepat untuk dilakukan. Jika pestisida digunakan dengan dosis yang tepat maka akan meningkatkan hasil panen. Namun apabila pestisida tidak digunakan dengan dosis yang sesuai maka dapat memberikan dampak negatif pada lingkungan karena residu pestisida yang ditinggalkan. Tingginya permintaan akan hasil pertanian menyebabkan potensi penggunaan pestisida semakin banyak (Wisnujati, 2021). Hal tersebut diperkuat dengan data dari *Food and Agriculture Organization of the United Nation* pada tahun 2023 menyebutkan bahwa Indonesia menempati urutan ketiga dalam penggunaan pestisida secara global dengan jumlah 283 Kiloton pada tahun 2021.

Berdasarkan data yang dimiliki oleh European Parliament pada tahun 2021, Indonesia banyak menggunakan pestisida untuk melindungi padi, jagung, buah-buahan, dan sayur-sayuran. Penggunaan yang besar dalam jangka panjang menjadi tantangan tersendiri dalam penggunaan pestisida terutama pada negara berkembang. Ada empat hal utama yang menjadi tantangannya yaitu: dampak terhadap kesehatan manusia yang masih disepelekan, kesalahpahaman dalam praktik pedoman keselamatan penggunaan pestisida, bertambahnya pestisida palsu yang menambah risiko dalam berbagai bidang, serta regulasi yang masih mementingkan keuntungan dibandingkan dengan risiko dan keselamatan.

Pada dasarnya penggunaan pestisida memiliki tujuan untuk dapat meningkatkan hasil produksi dari bidang pertanian secara maksimal dan efisien. Kualitas dan kuantitas yang tinggi menjadi salah satu tujuan setiap bidang pertanian. Sehingga pestisida menjadi salah satu bahan yang digunakan untuk mencapai hal tersebut (León, 2022). Pestisida bersifat beracun pada hama yang ditargetkan. Namun pada proses produksi pestisida akan menghasilkan produk sampingan yang sudah tidak dapat dimanfaatkan kembali sehingga dikategorikan sebagai limbah. Limbah yang dihasilkan masih memiliki potensi toksisitas terhadap manusia dan lingkungan (Rasheed, 2019).

Paparan pestisida dapat memberikan dampak negatif terhadap kesehatan dengan mengganggu reseptor sel dan pergantian ion dalam tubuh, menutup sinyal antar sel, sehingga mengganggu fungsi sel secara umum. Konsekuensi kesehatan yang bisa dirasakan langsung jika terpapar antara lain rasa tidak nyaman pada perut, sakit kepala, iritasi kulit dan mata, serta menyebabkan muntah. Paparan jangka panjang dapat menimbulkan sel kanker, menurunkan fungsi organ reproduksi, dan menurunkan fungsi pernafasan (Adewuyi dkk, 2024).

Dalam proses manufaktur sebuah industri pasti akan menghasilkan limbah, tidak terkecuali industri pestisida. Secara umum limbah pestisida memiliki COD yang tinggi yang mengandung senyawa volatil aromatik, halomethane, dan phenol. Stabilitas senyawa pada pestisida dan toksisitas yang menghalangi kegiatan mikroba membuat pestisida sulit untuk didegradasi, sehingga menjadi tantangan untuk pengolahan air limbah konvensional dalam mengolah air limbah pestisida (Pinto, 2018). Beberapa disposal limbah pestisida dilakukan dengan cara *land cultivation*, *dumping* pada parit pasir, evaporasi pada kolam, dan penimbunan. Namun, cara tersebut tidak aman dan berpotensi mencemari air melalui aliran air hujan, sungai, danau, dan air tanah. Penanganan yang disarankan dapat menggunakan insinerasi, pengolahan kimia, pengolahan fisik, serta pengolahan biologis (Al Hattab & Ghaly, 2012).

Menurut pendapat Vagi dan Petsas pada tahun 2017 mengemukakan bahwa limbah dari pestisida termasuk salah satu jenis *micro pollutant* yang tidak dapat diolah menggunakan pengolahan air limbah konvensional seperti pengolahan biologis. Penggunaan *Advanced Oxidation Process* (AOP) menjadi pilihan yang tepat karena efektif dalam menghilangkan limbah pestisida sampai kadar yang dapat diterima. AOP dapat mendegradasi limbah dengan cara memanfaatkan senyawa hidroksil yang berperan sebagai oksidator karena sifat radikal yang dimiliki. Secara umum AOP dibagi kategori yaitu secara kimia, photo-kimia, sono-kimia, dan elektrokimia

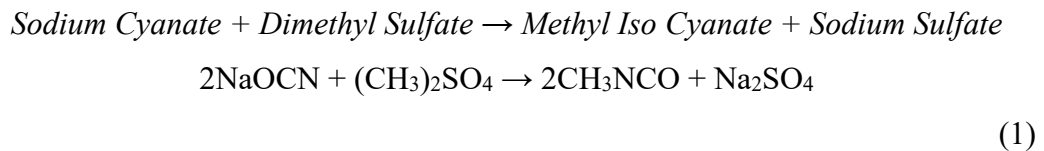
AOP merupakan pengolahan alternatif untuk mengolah dan mengurangi senyawa yang sulit diurai dalam air limbah. Metode *photo-fenton* sangat efektif dalam mendegradasi pestisida dalam air limbah dengan mengubah senyawa menjadi lebih sederhana. Senyawa yang telah terurai lebih sederhana dapat didegradasi kembali dengan mudah oleh mikroorganisme karena telah berkurang kompleksitas dan toksisitasnya (Cokay, 2022). Penelitian yang dilakukan oleh Tamimi pada tahun 2008 menunjukkan bahwa jenis AOP terbaik yang dapat digunakan untuk mendegradasi limbah pestisida adalah dengan menggunakan *photo-fenton*. Reaksi *photo-fenton* menggunakan senyawa hidroksil sebagai oksidatornya dibantu dengan Fe^{2+} sebagai katalis pembentukan hidroksil bebas.

Sementara pada penelitian ini akan menggunakan air limbah produksi *methomyl* yang sudah tercampur dengan beberapa bahan pencemar lain dalam pembuatan *methomyl* kemudian diencerkan untuk mengikuti kemampuan kapasitas reaktor. Perubahan akibat degradasi menggunakan AOP (*photo-fenton*) karena dapat menunjukkan nilai senyawa organik pada sampel air limbah yang digunakan. Sehingga penelitian ini dapat memberikan informasi tentang kemampuan degradasi AOP *photo-fenton* terhadap air limbah produksi *methomyl*.

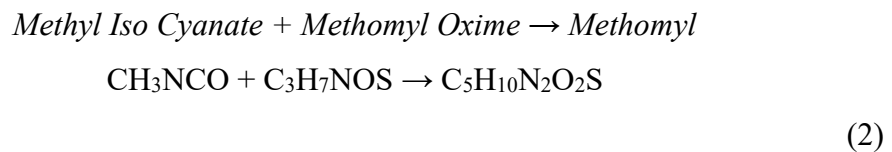
1.2 Rumusan Masalah

Methomyl merupakan salah satu jenis bahan dasar pestisida yang umum digunakan karena keefektifannya mengendalikan hama. Pada proses pembuatan

methomyl akan menghasilkan limbah hasil reaksi pembuatannya. Dalam pembuatan *methomyl* ada dua reaksi utama yaitu reaksi *methyl iso cyanate* (MIC) dan reaksi karbamasi. Reaksi pembuatan MIC dapat dilihat sebagai berikut:



Reaksi karbamasi:



Reaksi pembuatan MIC menyisakan residu NaOCN sementara pada reaksi karbamasi menyisakan residu *methomyl oxime*. Pada reaksi pembentukan MIC, sisa NaOCN akan digunakan kembali sampai habis. Pada reaksi karbamasi sisa *methomyl oxime* cair juga digunakan kembali dengan penambahan air dan *methomyl oxime* lagi dengan kadar yang sesuai. Penggunaan *methomyl oxime* cair tersebut akan dilakukan sampai dengan 6-8 kali sampai kadarnya jenuh dan tidak dapat memenuhi spesifikasi sehingga dianggap sebagai residu.

Residu ini dikategorikan sebagai *micropollutant* yang dapat mencemari air dan tanah. Pengolahan air limbah konvensional tidak dapat mengolah limbah cair *methomyl*. Penelitian tentang pengolahan *methomyl* sudah ada, namun pada penelitian tersebut menggunakan *methomyl* yang akan digunakan sebagai produk. Penelitian ini akan menerapkan penelitian serupa menggunakan senyawa yang berasal dari sisa produksi dan dinyatakan menjadi limbah sehingga memiliki sisa beberapa senyawa lain yang ikut dalam proses pembuatan *methomyl*. Oleh karena itu penerapan AOP pada limbah cair *methomyl* dinilai sebagai solusi.

Senyawa *methomyl* dapat terdegradasi secara menyeluruh dalam 30 menit dengan AOP *photo-fenton*. Degradasi yang dipengaruhi oleh pH, H₂O₂, dan Fe²⁺ tersebut juga menghasilkan penurunan *Total Organic Carbon* (TOC) sebesar 48%. Hasil tersebut lebih baik dari degradasi yang hanya menggunakan *fenton* dimana degradasi sempurna berjalan lebih lambat dengan waktu degradasi 60 menit dan

degradasi *Total Organic Carbon* sebesar 23%. Persentase degradasi menunjukkan bahwa *photo-fenton* memberikan nilai degradasi terbesar jika dibandingkan dengan variasi AOP yang lainnya (Tamimi, 2008). Dengan demikian metode *photo-fenton* dipilih karena memiliki efektivitas yang baik untuk mendegradasi limbah cair pestisida *methomyl*. Oleh karena itu, penelitian ini penting untuk dilakukan untuk mengevaluasi efektivitas AOP *photo-fenton* dalam menurunkan parameter kualitas air limbah.

1.3 Tujuan

Tujuan umum dari penelitian ini adalah mengevaluasi efektivitas proses *advanced oxidation process* (AOP) *photo-fenton* terhadap sampel limbah cair pestisida *methomyl*. Untuk mendapatkan hasil yang optimal dalam proses degradasi limbah cair *methomyl*, akan dilakukan pencarian kondisi optimum pada parameter H_2O_2 sementara parameter lain seperti pH, dosis besi sulfat heptahidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), serta lamanya penyinaran sinar UV diberi perlakuan yang sama. Adapun tujuan khusus penelitian ini:

1. Mengevaluasi kinerja efektivitas proses AOP *photo-fenton* dalam menurunkan parameter COD dan TSS sebagai tinjauan awal terhadap baku mutu Peraturan Menteri No 5 Tahun 2014 Lampiran XL dengan pengamatan perubahan parameter pH dan konduktivitas.
2. Mengidentifikasi varian massa optimum H_2O_2 yang paling dapat memberikan dampak degradasi terhadap sampel limbah cair pestisida.
3. Memahami mekanisme reaksi oksidatif dengan melakukan analisis terhadap peran hidroksil dari reaksi H_2O_2 dengan $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sebagai pemberi suplai Fe^{2+} dalam proses air limbah pestisida dan pengaruhnya terhadap parameter yang diidentifikasi.

1.4 Manfaat Penelitian

Hasil penelitian ini diharapkan dapat menjadi pengembangan dalam pengelolaan limbah cair *methomyl* yang efektif dengan menggunakan teknologi AOP *photo-fenton* dan dapat diterapkan kepada industri pestisida yang

menggunakan bahan aktif tersebut. Degradasi limbah cair *methomyl* dengan teknologi AOP *photo-fenton* akan mengurangi atau bahkan menghilangkan konsentrasi limbah tersebut sampai dengan tingkat yang aman.

Dengan demikian industri dapat mengurangi dan mencegah pencemaran dari proses produksi *methomyl* ke lingkungan yang bersifat toksik terhadap ekosistem dan masyarakat. Selain itu penerapan teknologi AOP *photo-fenton* pada industri pestisida juga mendorong perusahaan untuk dapat menerapkan teknologi ramah lingkungan dan meningkatkan kepatuhan industri terhadap regulasi lingkungan yang berlaku.

1.5 Ruang Lingkup Penelitian

Pengolahan limbah menggunakan teknologi AOP sangatlah luas, sehingga pada penelitian ini akan difokuskan pada pengolahan limbah cair *methomyl*. Jenis limbah/sampel yang digunakan adalah limbah cair *methomyl* yang telah digunakan 6-8 kali sampai dengan jenuh dan tidak dapat digunakan kembali.

Teknologi yang digunakan adalah AOP *photo-fenton* dengan batasan perlakuan yang teliti adalah pH sampel ketika akan mengalami perlakuan AOP yang tidak mendapatkan perlakuan awal, dosis H_2O_2 menggunakan berat yang divariasikan sementara berat besi sulfat heptahidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) tetap (tidak divariasikan) untuk menghasilkan hidroksil radikal, serta penggunaan sinar UV dengan panjang gelombang 254 nm selama 3 jam untuk meningkatkan efisiensi reaksi pembentukan Fe^{2+} dari sisa reaksi Fe^{3+} dengan air. Pada penelitian ini akan mengamati perubahan kadar COD, TSS, pH, serta konduktivitas pada limbah cair pestisida *methomyl* sebelum dan setelah mendapatkan perlakuan.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Pestisida

Pestisida adalah suatu bahan kimia yang memiliki fungsi untuk mengeliminasi hama seperti serangga, cacing, gulma dengan tujuan untuk meningkatkan hasil panen dari suatu komoditas tanaman. Penggunaan pestisida bertujuan untuk mengendalikan rantai makanan sehingga perpindahan energi dari produsen ke konsumen primer tidak terjadi secara berlebihan. Dalam rantai makanan, tanaman memiliki peran sebagai produsen yang dapat membuat kebutuhan energinya sendiri. Energi ini dapat berpindah ke beberapa konsumen hingga akhirnya mengalami fase dekomposisi. Namun apabila konsumen primer berupa hama terlalu banyak, maka energi yang dibuat oleh produsen berupa hasil panen tidak dapat dimanfaatkan oleh konsumen lain yaitu manusia. Pestisida bekerja dengan cara meredam jumlah hama sehingga perpindahan energi terhadap hama tidak berlebihan. Dengan terpotongnya rantai makanan konsumen berupa hama diharapkan dapat menghasilkan hasil panen yang optimal.

Dalam melakukan eliminasi hama secara spesifik, pestisida terbagi berdasarkan jenis hama yang akan dihilangkan. Jenis-jenis pestisida antara lain ada insektisida, herbisida, fungisida, nematisida, rodentisida, dan lain-lain. Insektisida adalah jenis pestisida yang berfungsi untuk mengontrol hama serangga. Salah satu jenis insektisida berupa karbamat dapat merusak sistem otot, saraf, dan juga pencernaan terhadap makhluk hidup. Sehingga dosis yang tepat menjadi penting agar tidak mempengaruhi makhluk hidup lain (Pham, Bui, Bui, 2020).

2.2 Methomyl

Diperkenalkan pada tahun 1966, *methomyl* merupakan salah satu jenis insektisida turunan karbamat yang umum ditemukan saat ini. Penggunaannya dapat diterapkan kepada sayur-sayuran, buah, kapas, dan berbagai tanaman untuk komersil. *Methomyl* bekerja dengan dua cara yaitu kontak langsung dan sistemik. Ketika serangga sudah terpapar, maka *methomyl* akan meracuni tubuh serangga secara menyeluruh. Cara kerjanya adalah dengan sebagai inhibitor enzim

cholinesterase yang bertanggung jawab atas fungsi sistem saraf terutama saraf pencernaan.

Insektisida turunan karbamat bersifat *neurotoxic* yang relatif cepat dalam mempengaruhi sistem saraf dibandingkan dengan insektisida lainnya. Namun dengan pengaruh yang cepat, efek akut dari karbamat dapat dengan cepat kembali seperti sebelumnya selama masih di dalam dosis yang dapat ditoleransi subjek. Sehingga selama tidak ada paparan dalam jangka panjang, perubahan enzim *cholinesterase* masih dapat pulih secara utuh. Efek racun dari *methomyl* dipengaruhi berdasarkan rute masuk ke dalam tubuh, durasi, dan juga konsentrasi paparan yang diterima dalam waktu dua puluh empat jam. Selain itu diketahui bahwa turunan karbamat tidak memiliki sifat bioakumulasi pada mamalia (Mortensen & Serex, 2014).

Menurut Liang, dkk pada tahun 2023, variasi pestisida yang menggunakan *methomyl* cukup banyak bergantung pada jenis serangga yang menjadi sasaran dalam insektisida. Hal ini menyebabkan residu *methomyl* dalam tanaman bervariasi antara 0.02 sampai dengan 20 mg/kg. Meskipun *methomyl* berperan dalam mengganggu enzim *cholinesterase* yang menyerang sistem saraf pencernaan, studi menunjukkan bahwa dalam 10 sampel kasus meracunan *methomyl* di studi di Taiwan pada tahun 2023 dapat menyerang sistem saraf pernafasan sehingga mengalami gagal dalam bernafas hingga 70% dengan tingkat kematian mencapai 10%.

Penggunaan berbasis *methomyl* yang telah digunakan secara luas dapat menimbulkan dampak terhadap lingkungan, tidak terkecuali pada industri pembuatnya. Instalasi pengolahan air limbah industri yang digunakan secara umum dapat menghilangkan molekul sintesis seperti pestisida. Namun kandungan organik yang beraneka ragam membuat instalasi pengolahan air limbah konvensional menjadi tidak efektif untuk menghilangkan polutan organik tersebut. Sehingga pengolahan air limbah lanjut berupa *advanced oxidation process* (AOP) atau proses oksidasi secara lanjut dapat menjadi pilihan karena menggunakan oksidator yang reaktif dan radikal untuk mendegradasi molekul organik (Vagi & Petsas, 2017).

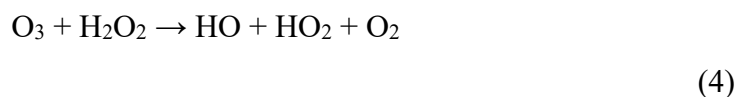
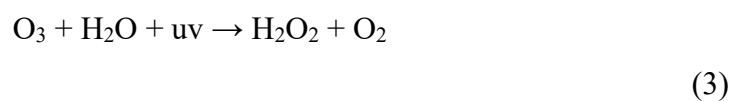
2.3 Teknologi Pengolahan Limbah Pestisida

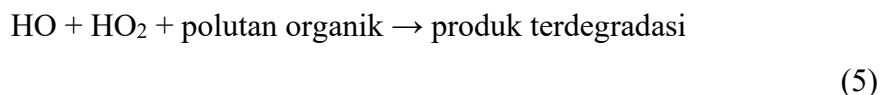
Beberapa teknologi konvensional pengolahan air limbah dapat digunakan untuk mengolah air limbah yang mengandung *methomyl* seperti koagulasi-flokulasi, sedimentasi, filtrasi, proses biologis, dan adsorpsi. Teknologi lanjutan yang diketahui dapat menghilangkan *methomyl* antara lain ada proses membrane, electrochemical, ion-exchange, dan advanced oxidation process (Fathy dkk, 2015).

Adsorpsi banyak diteliti untuk menghilangkan residu *methomyl* dalam air. Penggunaan adsorpsi cukup baik karena dapat menghilangkan bau, rasa, dan senyawa organik. Sistem yang digunakan murah dan mudah sehingga dapat diterapkan dalam sistem penyediaan air minum ataupun pengelolaan air limbah (Aki dkk, 2016). Namun adsorpsi tidak menghilangkan senyawa menyeluruh karena adsorber yang digunakan harus dibersihkan dan merilis *methomyl* yang telah teradsorpsi. Sehingga perlu perlakuan lanjutan untuk mengatasi pencucian adsorber. Berbeda dengan adsorpsi, AOP dapat mengolah senyawa *methomyl* dengan cara mendegradasi kontaminan sehingga menjadi senyawa yang tidak berbahaya seperti karbondioksida, air, dan garam anorganik. (Tomašević, 2010).

2.4 Advanced Oxidation Process

Sesuai dengan namanya, AOP merupakan sebuah teknologi yang memanfaatkan senyawa hidroksil radikal yang sangat reaktif dan tidak selektif untuk mendegradasi bahan beracun yang berada di dalam air maupun tanah. Dengan sifat yang radikal, hidroksil menjadi salah satu senyawa dengan kemampuan oksidasi yang baik. Dijelaskan oleh Pham pada tahun 2020, photolysis O_3 dapat menghasilkan H_2O_2 yang melakukan dekomposisi sebagai senyawa hidroksil radikal dari iradiasi sinar UV. Efisiensi sinar UV akan bekerja dengan baik apabila memiliki panjang gelombang antara 250 nm sampai dengan 300 nm. Reaksi pada AOP photolysis adalah sebagai berikut:





Untuk menjaga konsistensinya ada beberapa parameter yang harus diperhatikan sehingga proses AOP photolysis bisa lebih maksimal. Selain panjang gelombang sinar UV yang berada di rentang 250 nm – 300 nm, pH polutan, suhu, serta dosis dari H₂O₂ (Tamimi, 2008).

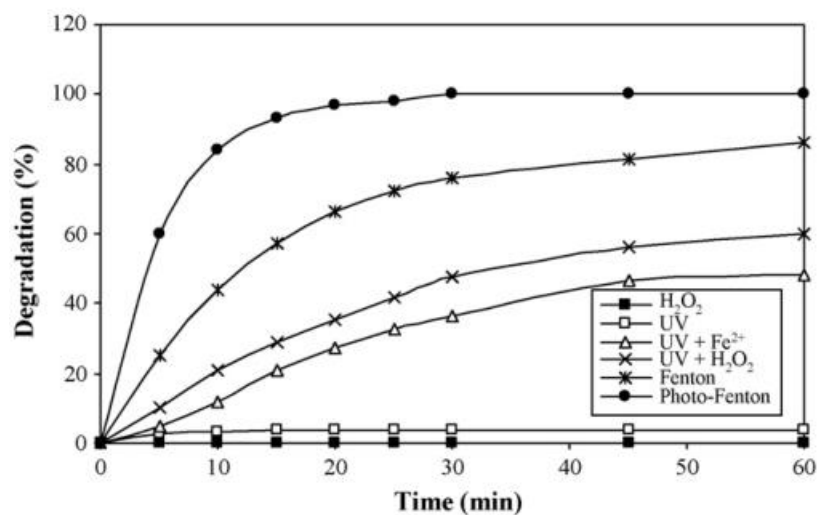
Berdasarkan review yang dilakukan oleh Wang dan Xu pada tahun 2012, AOP dapat dibedakan berdasarkan proses pembentukan ion OH. Diantaranya adalah teknik radiasi, *photolysis*, *electrochemical*, *fenton*, dan ozon. Teknologi radiasi dalam AOP memanfaatkan sumber radioaktif seperti cobalt-60 atau cesium-137 yang dapat menghasilkan senyawa hidroksil radikal melalui pancaran elektron atau sinar gamma yang dihasilkan. Pada photolysis, sinar uv digunakan untuk mendapatkan senyawa hidroksil radikal. Namun sinar uv lebih sering dikombinasikan dengan ozon diketahui dapat mendegradasi limbah lebih baik karena menghasilkan senyawa hidroksil lebih baik. Sonolysis menggunakan gelombang suara ultrasonic yang tidak dapat didengar oleh manusia dalam menghasilkan senyawa hidroksil di dalam air. Electrochemical oxidation oksidasi air untuk menghasilkan senyawa hidroksil dilakukan oleh anoda, pada katodanya menghasilkan hidrogen namun tidak ikut bereaksi dalam oksidasi polutan. Reaksi fenton menggunakan ion besi atau ferrous untuk mengoksidasi H₂O₂ yang kemudian menghasilkan senyawa hidroksil. Pada teknik ozonisasi, senyawa hidroksil dihasilkan dari reaksi antara ozon O₃ dengan H₂O.

Pada praktiknya, banyak penelitian yang melakukan kombinasi dari setiap jenis AOP yang digunakan untuk mendapatkan hasil yang paling optimum. AOP menjadi salah satu teknologi yang dipilih untuk mengolah limbah cair pestisida karena dapat mendegradasi sampai dengan tuntas dengan menghasilkan produk yang tidak berbahaya berupa karbondioksida, air, dan garam. Pada review yang dilakukan oleh Malakootian, dkk pada tahun 2019 menganalisis berbagai jenis AOP yang digunakan untuk menghilangkan turunan senyawa *organophosphorus*, namun belum menyebutkan degradasi untuk menghilangkan *methomyl*. Sebanyak 14%

menggunakan *photocatalysis*, 9% menggunakan *UV/H₂O₂ photolysis*, dan 6% menggunakan *fenton*. Penelitian yang dilakukan mayoritas pada larutan cair sebanyak 31% publikasi, dan hanya 4% yang membahas pada air limbah.

2.5 Advanced Oxidation Process Photo-fenton

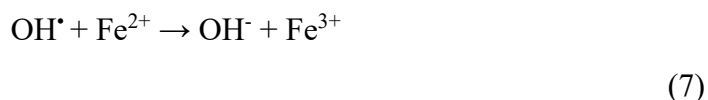
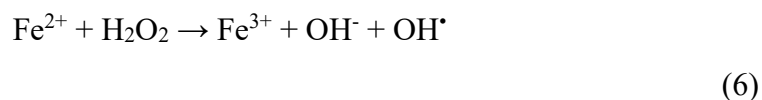
Dalam penelitian yang dilakukan oleh Lin pada tahun 2020, degradasi *methomyl* dapat menggunakan beberapa jenis AOP seperti *photo-fenton*, *fenton/H₂O₂/UV*, *UV/TiO₂*, *HC/H₂O₂*, *O₃/UV*, dan *HC/fenton/O₃*. Namun degradasi terbaik terjadi pada *photo-fenton* dan *fenton/H₂O₂/UV*. Perbedaan diantara keduanya adalah *fenton/H₂O₂/UV* memberikan perlakuan secara terpisah antara reaksi fenton, hydrogen peroksida, dan sinar uv secara bergantian. Sementara *photo-fenton* menggabungkan semua perlakuan dalam satu percobaan. Hal itu yang menyebabkan *fenton/H₂O₂/UV* membutuhkan 320 menit untuk degradasi (El-Fakharany, 2020). Sementara *photo-fenton* membutuhkan waktu yang lebih singkat yakni 30 menit untuk mendegradasi 100% *methomyl*. Dalam penelitian yang dilakukan oleh Tamimi pada tahun 2008 pada gambar 2.1 menunjukkan bahwa pengolahan AOP *photo-fenton* dapat mendegradasi senyawa *methomyl* 100% dalam waktu 60 menit



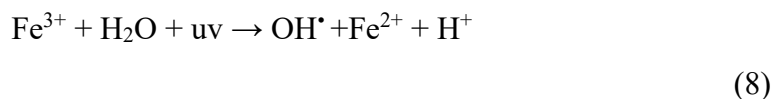
Gambar 2. 1 Grafik Perbandingan Hasil AOP dengan Reaktan Berbeda

Sumber: Tamimi 2008

Reaksi fenton terjadi dikarenakan adanya reaksi antara ion besi dengan hidrogen peroksida dan menghasilkan hidroksil radikal. Reaksi hidroksil yang muncul juga dapat bereaksi dengan ion besi lainnya.



Penggunaan proses foto-fenton akan menghasilkan reaksi alternatif

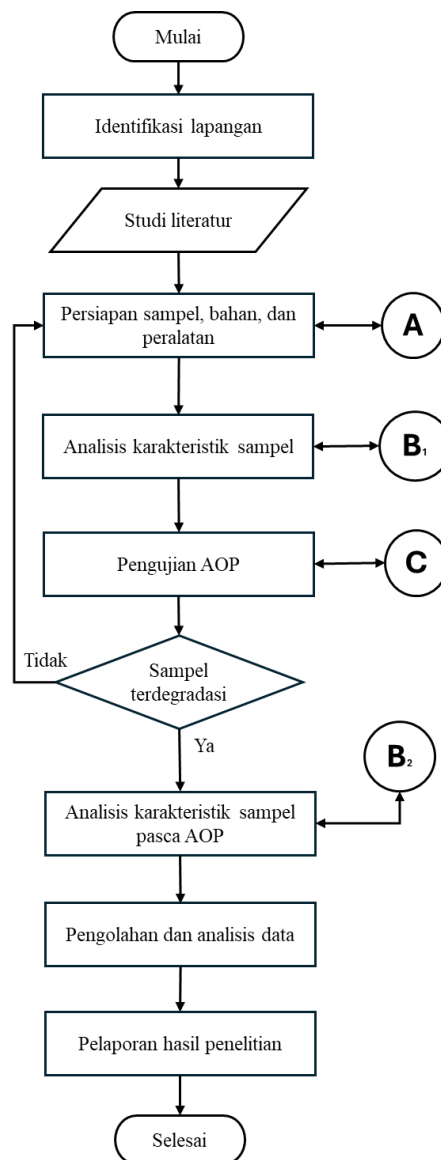


Penyinaran sinar uv membuat terjadinya daur ulang Fe^{3+} menjadi Fe^{2+} sehingga dapat mempercepat kebutuhan reaksi secara menyeluruh. Sehingga penggunaan photo-fenton dalam AOP menjadi salah satu teknologi yang menjanjikan dalam mendegradasi limbah pestisida khususnya *methomyl* (Tamimi, 2008).

BAB III METODE PENELITIAN

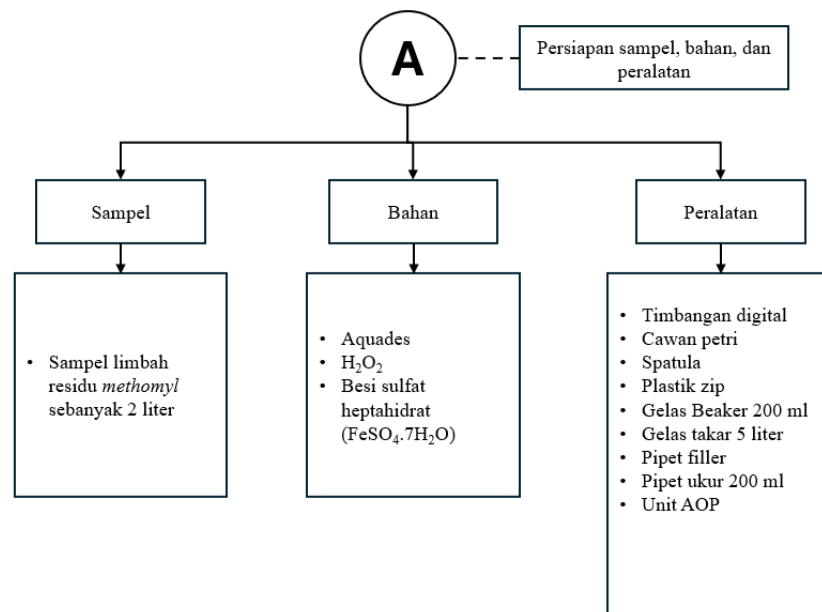
3.1 Metodologi Penelitian

Penelitian yang dilakukan akan menggunakan metode kuantitatif. Karakteristik sampel dianalisis terlebih dahulu melalui studi literatur. Lingkup batasan parameter juga menggunakan studi literatur dan digunakan sebagai data sekunder. Sementara data primer didapatkan dari percobaan laboratorium menggunakan AOP terhadap parameter yang diujikan. Hasil yang didapat kemudian dianalisis pada titik optimal reaksi dan kemudian dilaporkan. Langkah-langkah penelitian secara menyeluruh dapat dilihat pada gambar diagram alir 3.1.



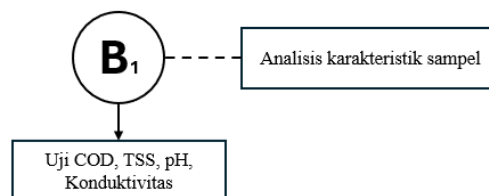
Gambar 3. 1 *Diagram Alir Metodologi Penelitian*

Pada langkah kerja A Gambar 3.2 menjelaskan persiapan sampel, bahan, serta peralatan yang akan digunakan.



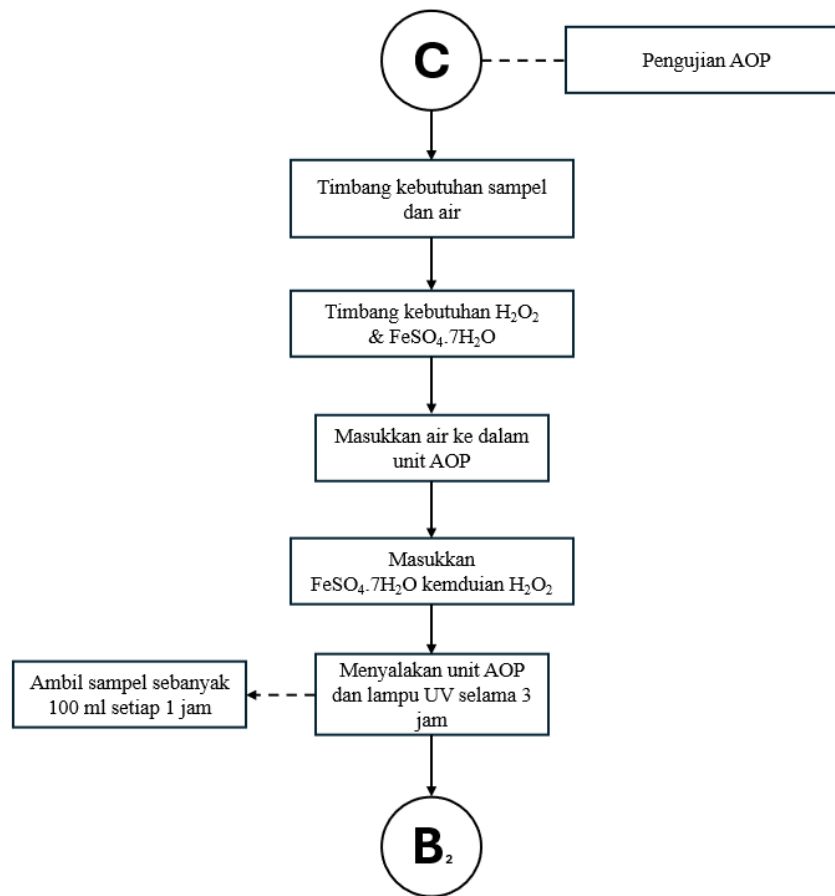
Gambar 3. 2 Diagram Alir Persiapan Sampel, Bahan, dan Peralatan

Langkah kerja B1 pada gambar 3.3 berisikan analisis karakteristik sampel yang dilakukan dengan parameter uji COD, TSS, pH, dan konduktivitas.



Gambar 3. 3 Diagram Alir Analisis Karakteristik Sampel

Detail diagram langkah kerja C gambar 3.4 menjelaskan penggunaan unit AOP.



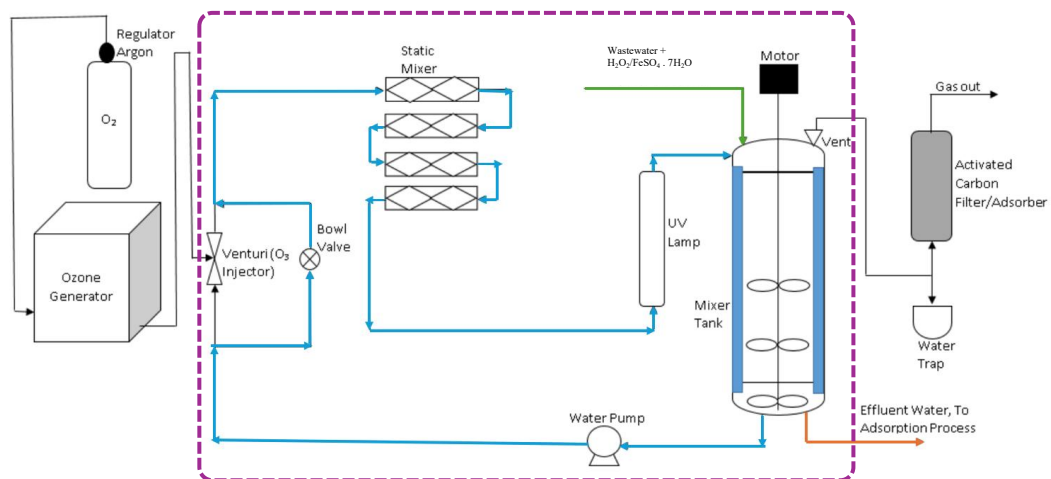
Gambar 3. 4 Diagram Alir Pengujian AOP

Sampel yang digunakan merupakan air limbah yang mengandung sisa *methomyl* dalam produksi *methomyl* sebanyak 100 ml. Dalam kegiatan produksi *methomyl* akan membutuhkan air dalam jumlah besar. Dari hasil produksi akan menghasilkan produk sampingan berupa limbah produksi *methomyl*. Limbah produksi sisa reaksi untuk produksi akan digunakan kembali sampai jenuh yaitu antara 6-8 kali penggunaan. Sumber ion besi Fe^{2+} untuk reaksi fenton berasal dari besi sulfat heptahidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Serta menggunakan H_2O_2 untuk menghasilkan senyawa hidroksil radikal.

Reaktor AOP skala lab ini merupakan desain mandiri yang dilakukan oleh PT X sebagai manufaktur pestisida. Reaktor memiliki tabung dengan kapasitas 15 liter yang dilengkapi *agitator* dengan kecepatan rotasi 1.53 detik atau 59 putaran

per menit. Lampu UV yang digunakan adalah lampu uv *viqua* (pn602805) 40 watt dengan radiasi penyinaran 254 nm. Desain reaktor memiliki *ozone generator* namun tidak digunakan karena reaksi *photo-fenton* yang akan dilakukan tidak menggunakan tambahan ozon. Pada desain juga memiliki *static mixer* harus dilewati dalam alur proses karena unit tersebut tidak bisa dilepas. Kemampuan degradasi yang dimiliki mampu untuk mengolah limbah dengan kadar COD 1000 mg/L hingga 5000 mg/L. Apabila nilai COD yang akan diolah menggunakan unit tersebut mencapai >5000 mg/L, unit AOP tidak dapat bekerja dengan optimal.

Penelitian akan dilakukan selama 3 jam pada suhu ruangan. *Ozon generator* dan *activated carbon filter* yang tertera pada desain eksisting gambar 3.5 Skema Reaktor tidak digunakan. Sementara untuk unit AOP photo-fenton dapat dilihat pada gambar 3.6.



Gambar 3. 5 Skema Reaktor



Gambar 3. 6 Reaktor Skala Laboratorium Eksisting

Lingkup perlakuan yang dilakukan berada di dalam bagan garis putus-putus berwarna ungu. Sampel dan reagen dimasukkan melalui bagian atas *mixer tank* dengan garis berwarna hijau. Kemudian sampel dan reagen diaduk dan disirkulasikan melalui pipa yang ditandai dengan garis berwarna biru muda. Sampel setelah *treatment* diambil melalui pipa *effluent* yang ditandai dengan garis berwarna oranye.

3.2 Studi Pustaka

Informasi serta dasar teori yang akurat diperlukan dalam menjalankan penelitian. Sehingga pengumpulan informasi melalui studi pustaka menjadi salah satu point krusial dalam penelitian ini. Studi pustaka yang dilakukan menggunakan jurnal publikasi online berskala internasional maupun nasional, *ebook*, buku, serta dari website dengan kredibilitas yang baik. Diharapkan penelitian yang dilakukan dapat menghasilkan data dan laporan yang optimal karena ditunjang oleh sumber-sumber yang berkualitas.

3.3 Prosedur Penelitian

Penelitian diawali dengan melakukan identifikasi sifat sampel yang akan diolah menggunakan AOP. Perakitan unit model AOP dilakukan di dalam laboratorium pengelolaan limbah cair. Kemudian sampel diolah menggunakan

AOP menggunakan beberapa perlakuan yang berbeda. Parameter sampel yang diamati antara lain adalah COD, pH, TSS, dan Konduktivitas.

Sampel berasal dari limbah produksi yang telah jenuh dan tidak digunakan untuk proses produksi lagi. Sampel akan diambil menggunakan pompa tangan dan dikemas menggunakan jerigen berukuran 40 liter. Pengujian yang dilakukan akan menentukan beberapa variabel dalam penelitian. Adapun lingkup variasi perlakuan yang akan diberikan kepada sampel adalah sebagai berikut:

- Sampel tidak diberi perlakuan penyesuaian pH
- Sampel ditimbang seberat 100 gr
- Persentase H_2O_2 yang digunakan adalah 40%
- Variasi berat $\text{H}_2\text{O}_2/(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ adalah 50:3 ; 30:3 ; 10:3
- Menggunakan lampu uv viqua (pn602805) dengan panjang gelombang 254 nm
- Kecepatan Agitator 59 RPM
- Dilakukan penyinaran sinar UV selama 3 jam dengan pengambilan sampel setiap 1 jam.

3.3.1 Persiapan Sampel

Pelaksanaan pengujian sampel menggunakan AOP *photo-fenton* membutuhkan beberapa persiapan yaitu sampel, reagen, dan juga alatnya. Sampel diambil langsung dari pabrik pestisida yang menggunakan bahan aktif *methomyl*. Sampel COD yang digunakan memiliki nilai 100,000 mg/L – 200,000 mg/L. Berikut langkah kerja dalam persiapan sampel:

- Pengambilan sampel:
 1. Menggunakan alat pelindung diri berupa kacamata *safety*, sepatu *safety*, helm *safety*, sarung tangan karet, serta baju lapangan.
 2. Ambil sampel limbah cair *methomyl* dari *output vessel* atau dapat diambil IBC (*intermediate box container*) yang sudah dikhususkan untuk limbah proses menggunakan gayung atau *liquid sampler* yang tersedia.

3. Tuangkan sampel sebanyak 20 liter ke dalam *jerrycan* ukuran 20 liter sebanyak 2 buah.
 4. Tutup rapat *jerrycan* tersebut dan diberi label yang jelas.
- Persiapan massa H₂O₂ untuk rasio 10:3
 1. Menghitung kebutuhan massa larutan H₂O₂ 40% yang digunakan.
 - $\text{Massa larutan} = \frac{\text{Massa larutan murni}}{\text{Fraksi massa dalam larutan}}$
 - $\text{Massa larutan} = \frac{10 \text{ gram}}{40\%} = 25 \text{ gram}$
 - Massa larutan yang digunakan
 2. Menyiapkan gelas beaker 150 ml di atas timbangan
 3. Ambil H₂O₂ menggunakan pipet 200 ml
 4. Menimbang H₂O₂ 40% sebanyak 25 gram ke dalam gelas beaker
 - Persiapan massa H₂O₂ untuk rasio 30:3
 1. Menghitung kebutuhan massa larutan H₂O₂ 40% yang digunakan.
 - $\text{Massa larutan} = \frac{\text{Massa larutan murni}}{\text{Fraksi massa dalam larutan}}$
 - $\text{Massa larutan} = \frac{30 \text{ gram}}{40\%} = 75 \text{ gram}$
 - Massa larutan yang digunakan
 2. Menyiapkan gelas beaker 150 ml di atas timbangan
 3. Ambil H₂O₂ menggunakan pipet 200 ml
 4. Menimbang H₂O₂ 40% sebanyak 75 gram ke dalam gelas beaker
 - Persiapan massa H₂O₂ untuk rasio 50:3
 1. Menghitung kebutuhan massa larutan H₂O₂ 40% yang digunakan.
 - $\text{Massa larutan} = \frac{\text{Massa larutan murni}}{\text{Fraksi massa dalam larutan}}$
 - $\text{Massa larutan} = \frac{50 \text{ gram}}{40\%} = 125 \text{ gram}$
 - Massa larutan yang digunakan
 2. Menyiapkan gelas beaker 150 ml di atas timbangan
 3. Ambil H₂O₂ menggunakan pipet 200 ml
 4. Menimbang H₂O₂ 40% sebanyak 125 gram ke dalam gelas beaker

- Persiapan besi sulfat heptahidrat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) sebesar 3 gram
 - Menyiapkan spatula, cawan petri, timbangan, dan plastik zip
 - Menyiapkan plastik zip di atas cawan petri dan timbangan
 - Tare timbangan dengan plastik zip di atasnya
 - Ambil ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) menggunakan spatula sebanyak 3 gram
 - Masukkan ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ke dalam plastik zip
 - Tutup rapat plastik zip untuk mencegah oksidasi dengan udara
- 2. Pengenceran sampel
- Persiapan sampel untuk pengenceran sampel dengan total massa di dalam reaktor sebanyak 10 kg.
 - Massa aquades untuk rasio reagen 50: 3 dalah 9772 gram
 - Massa aquades untuk rasio reagen 30: 3 dalah 9822 gram
 - Massa aquades untuk rasio reagen 10: 3 dalah 9872 gram

3.3.2 Pengujian AOP Photo-fenton

Pengujian AOP *photo-fenton* menggunakan *magnetic stirrer* untuk melakukan pengadukan dan sinar uv untuk mendaur ulang Fe^{2+} menjadi Fe^{3+} . Adapun langkah kerjanya adalah sebagai berikut:

1. Masukkan sampel dan aquades ke dalam reaktor
2. Masukkan sampel, H_2O_2 , dan ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ke dalam gelas beaker kemudian di
3. Masukkan H_2O_2 dan ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) yang telah dicampurkan ke dalam reaktor.
4. Letakan gelas beaker di atas *magnetic stirrer* dengan kecepatan 59 rpm selama 3 jam
5. Nyalakan lampu uv selama proses berlangsung
6. Ambil sampel setiap 1 jam serta diberi label sesuai dengan konsentrasi reagen dan waktu pengambilan.

3.3.3 Pengujian Parameter Sampel

Pengujian parameter sampel dilakukan untuk mengetahui perubahan yang terjadi pada sampel. Parameter yang diujikan dapat dilihat pada tabl 3.1.

Tabel 3. 1 Pengujian Parameter Sampel

Parameter	Metode Pengujian	Alat pengujian
pH	SNI 6989.11:2019	<i>pH meter</i> Mettler Toledo FP 20
TSS	SNI 6989.3:2019	<i>Analytical Balance</i> Mettler Toledo ML140T/00
COD	SNI 6989.2:2019	<i>Spektrofotometer</i> Hitachi U-2900
Konduktivitas	SNI 6989.1:2019	<i>Conductivity meter</i> mettler toledo

Adapun detail langkah kerja pengujian parameter sampel dapat dilihat pada lampiran D.

3.4 Perhitungan Analisis

Data parameter pengujian berupa COD dianalisis lebih lanjut menggunakan beberapa perhitungan statistik untuk menunjang proses analisa. Hasil perhitungan dapat menjelaskan fenomena yang terjadi selama proses AOP berlangsung.

3.4.1 Korelasi

Perubahan yang terjadi berpotensi memiliki keterkaitan antar parameter yang dapat menjelaskan fenomena satu dengan yang lainnya. Hal tersebut dapat dijelaskan dengan nilai derajat hubungan antara variabel dengan perhitungan korelasi *Pearson* (Roflin, 2022). Perhitungan menggunakan rumus

$$r_{xy} = \frac{n \sum x_i y_i - (\sum x_i)(\sum y_i)}{\sqrt{(n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2)(n \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2)}}$$

Keterangan:

1. r = korelasi pearson
2. n = jumlah sampel
3. x_i = nilai variabel bebas
4. y_i = varibael terikat

3.4.2 Regresi Linier

Analisa hubungan antara variabel tetap dengan variabel bebas menggunakan regresi linier untuk mengetahui nilai hubungan dua buah variabel dalam bentuk garis lurus. Persamaan yang digunakan adalah

$$Y = a + b \underline{X}$$

$$b = \frac{\sum(\underline{x_i} - \underline{x})(\underline{y_i} - \underline{y})}{\sum(\underline{x_i} - \underline{x})^2}$$

$$a = \underline{y} - b \times \underline{x}$$

Keterangan:

- Y = Variabel terikat
- X = Variabel terikat
- a = konstanta (intersep)
- b = koefisien regresi

3.4.3 Orde Reaksi

Nilai hubungan antara konsentrasi dengan laju reaksi dalam suatu reaksi kimia disebut sebagai orde reaksi. Persamaan laju dari masing-masing reaksi orde diterapkan ke dalam persamaan linier. Derajat orde reaksi ditentukan untuk mengetahui mekanisme yang terjadi dalam reaksi (Bhangare dkk, 2022). Orde reaksi perlu dilakukan untuk membantu memahami parameter apa saja yang mempengaruhi reaksi di dalam AOP. Pengujian model orde secara statistik dapat untuk reaksi kinetik yang terjadi (Zawadzki & Deska, 2021).

Aplikasi persamaan laju reaksi terhadap persamaan linier dari setiap reaksi orde dapat dilihat pada tabel 3.1.

Tabel 3. 2 Perbandingan Reaksi Orde dalam Format Linier

Aspek	Reaksi Orde 0	Reaksi Orde 1	Reaksi Orde 2
Persamaan laju	$\frac{dC}{dt} = -k$	$\frac{dC}{dt} = -kC$	$\frac{dC}{dt} = -k C^2$
Format linier	$y = C_t; x = t$	$y = \ln C_t; x = t$	$y = \frac{1}{C_t}; x = t$
Persamaan linier	$C_t = C_0 - k t$	$\ln C_t = \ln C_0 - k t$	$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + k t$
Intercept (a)	C_0	$\ln(C_0)$	$\frac{1}{C_0}$
Slope (b)	-k	-k	k
Sumbu Y (y)	C_t	$\ln(C_t)$	$\frac{1}{C_t}$
Sumbu X (x)	t	t	t

Aspek	Reaksi Orde 0	Reaksi Orde 1	Reaksi Orde 2
Waktu paruh	$\frac{C_0}{2k}$	$\frac{\ln \ln (2)}{k}$	$\frac{1}{kC_0}$

3.4.4 Konstanta laju reaksi

Perubahan konsentrasi terhadap waktu suatu reaksi kimia yang berlangsung disebut sebagai laju reaksi. Beberapa faktor dapat mempengaruhi kecepatan laju reaksi seperti suhu, konsentrasi, volume, serta katalis. Hal ini juga berlaku terhadap AOP dimana proses degradasi dapat disamakan dengan laju reaksi, karena penurunan konsentrasi terhadap waktu dapat dikalkulasikan menjadi konstanta laju reaksi (Zawadzki & Deska, 2021).

Laju reaksi dapat ditulis sebagai

$$v = k [A]^n$$

Keterangan:

- v = laju reaksi
- k = konstanta laju
- A = konsentrasi reaktan
- n = orde reaksi

Pengaruh konsentrasi suatu bahan kimia terhadap laju reaksi disebut sebagai orde reaksi. Jika laju reaksi tidak bergantung pada konsentrasi reaktan maka akan dikategorikan sebagai orde 0. Namun jika laju reaksi dipengaruhi oleh suatu reaktan maka akan dikategorikan sebagai orde 1. Laju reaksi yang sebanding dengan kuadrat dari konsentrasi satu atau lebih dikategorikan orde 2. Penentuan orde perlu dilakukan untuk mengetahui pengaruh konsentrasi terhadap laju reaksi. Penentuan orde dilakukan dengan melakukan uji grafik orde perubahan COD terhadap waktu. Perhitungan yang dilakukan membandingkan nilai orde:

- Orde 0 = $[A]$ vs waktu
- Orde 1 = $\ln[A]$ vs waktu
- Orde 2 = $1/[A]$ vs waktu

Nilai R^2 dari perhitungan orde yang lebih mendekati angka 1 maka akan dikategorikan sebagai orde tersebut. Konstanta laju reaksi juga dapat ditentukan dengan rumus yang tertera pada tabel 3.1.

3.4.5 Waktu paruh

Setengah dari konsentrasi yang berkurang pada suatu reaktan disebut sebagai waktu paruh. Hasil perhitungan waktu paruh dapat digunakan untuk memperhitungkan perubahan konsentrasi senyawa dalam waktu tertentu. Waktu paruh dapat digunakan untuk memahami efektivitas AOP dalam mendegradasi limbah. Jika waktu paruh semakin singkat, maka semakin cepat limbah terdegradasi. Selain itu waktu paruh yang juga bertindak sebagai penunjang dalam memahami kinetika reaksi yang terjadi (Zawadzki & Deska, 2021).

Secara statistik, perhitungan waktu paruh akan bergantung kepada orde berapa yang didapatkan dan perhitungan konstanta laju reaksi. Rumus yang digunakan untuk menghitung waktu paruh pada setiap orde berbeda. Orde 0 pada reaksi kimia dapat menggunakan rumus $(t_{1/2}) = C_0/2k$., pada orde 1 dapat menggunakan $(t_{1/2}) = \ln(2)/k$, sementara orde 2 menggunakan $(t_{1/2}) = 1/k C_0$.

BAB IV PEMBAHASAN

4.1 Karakteristik awal limbah sebelum perlakuan

Reaksi *Advanced Oxidation Process* (AOP) *photo-fenton* akan menghasilkan hidroksil OH dari hasil oksidasi H_2O_2 yang bertindak sebagai oksidator. Kondisi kualitas air diketahui dengan pengujian beberapa parameter yaitu *Chemical Oxygen Demand* (COD), pH, *Total Suspended Solid* (TSS), serta Konduktivitas.



Gambar 4. 1 Reaktor *Advanced Oxidation Process* Skala Lab Eksisting

Reaktor AOP skala lab pada gambar 4.1 yang digunakan memiliki kemampuan mereduksi COD limbah dengan rentang 500 mg/L – 2000 mg/L. Namun sampel limbah cair *methomyl* memiliki nilai COD dengan rentang 100,000 mg/L – 200,000 mg/L. Sehingga sampel tersebut dilakukan pengenceran 100 kali untuk menyesuaikan dengan kemampuan reaktor AOP. Nilai pada tabel 4.1 merupakan hasil setelah mendapatkan perlakuan pengenceran. Indikator degradasi senyawa organik akan diwakilkan oleh COD. Dinamika partikel yang terbentuk dapat dilihat dari nilai TSS. Reaktivitas radikal hidroksil sangat bergantung pada pH larutan. Sementara parameter Konduktivitas dapat membantu dalam menganalisis proses degradasi yang terjadi.

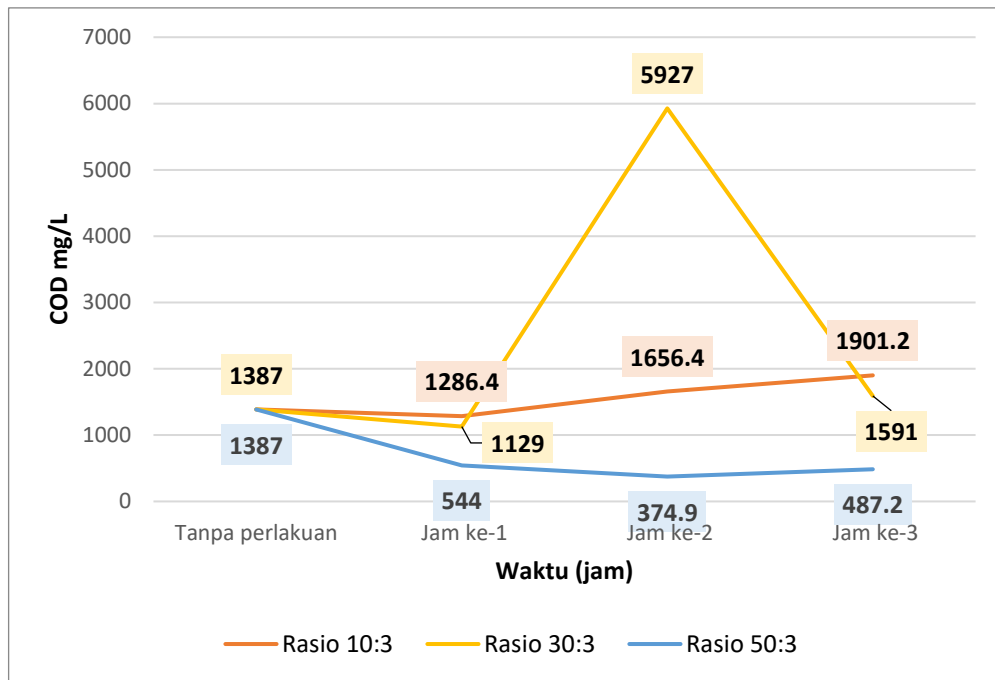
Tabel 4. 1 Karakteristik Awal

Parameter	Nilai Awal
COD (mg/L)	1387
pH	8.57
TSS (mg/L)	61
Konduktivitas ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	196.9

Dengan kemampuan AOP yang terbatas pada kadar tertentu, ditentukan bahwa untuk melakukan AOP menggunakan Photo-fenton dengan menetapkan COD ada pada kadar optimalnya yaitu antara 500 mg/L dan 2000 mg/L. Untuk mendapatkan hasil COD pada jarak nilai tersebut, dilakukan pengenceran pada sampel 100 kali sehingga didapatkan nilai COD 1387 mg/L; pH 8.57; TSS 61 mg/L; serta konduktivitas 196.9 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

4.2 Pengaruh AOP terhadap COD

Rasio yang digunakan dalam AOP photo-fenton memberikan hasil yang cukup bervariasi dari setiap rasionya. Perbandingan setiap rasionya dapat dilihat pada gambar 4.1 Pada rasio 10:3 menunjukkan bahwa COD tidak mengalami penurunan pada jam pertama dan kedua. Dari nilai awal 1387 mg/L mengalami penurunan sebesar 7% menjadi 1286.4 mg/L pada jam pertama namun malah mengalami kenaikan sebesar 29% pada jam kedua menjadi 1656.4 mg/L. Pada jam ketiga, AOP rasio ini kembali mengalami kenaikan sebesar 15% menjadi 1901.2 mg/L



Gambar 4. 2 Perbandingan Nilai COD pada Setiap Rasio di Setiap Jam

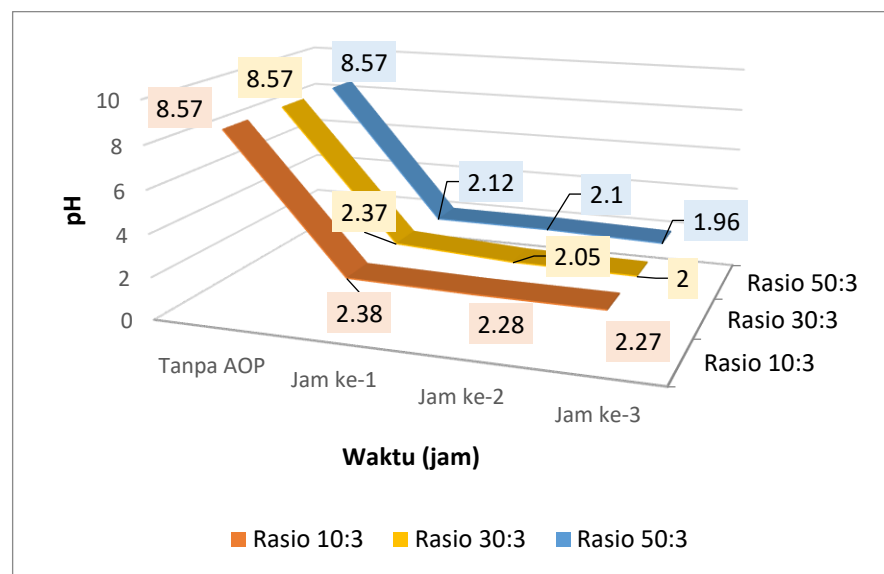
Berbeda dengan rasio pertama, rasio 30:3 memberikan pola yang berbeda serta memiliki anomali pada jam ke dua. Pada jam pertama nilainya turun sebesar 19% dari 1387 mg/L menjadi 1129 mg/L. Kemudian terjadi anomali pada hasil pengujian dan mengalami kenaikan hingga 425% menjadi 5927 mg/L pada jam kedua. Pada jam ketiga dimana nilainya turun sebesar 73% menjadi 1591 mg/L.

Rasio 50:3 memiliki penurunan yang paling signifikan dibandingkan dengan kedua pola sebelumnya. Rasio ini dapat menurunkan nilai COD sebesar 61% pada jam pertama dari 1387 mg/L menjadi 544 mg/L. Kemudian kembali mengalami penurunan pada jam kedua sebesar 31% menjadi 374.9 mg/L. Namun pada jam ketiga malah mengalami kenaikan sebesar 30% menjadi 487.2 mg/L. Meskipun hanya mengalami penurunan pada jam pertama, perpaduan rasio ini mengalami penurunan paling baik secara menyeluruh dengan total degradasi COD mencapai 65%.

4.3 Perubahan pH selama AOP

Suasana pH pada proses AOP photo-fenton memiliki peran yang besar dalam pembentukan hidroksil. Berdasar penelitian yang dilakukan oleh Tamimi pada tahun 2007 AOP photo-fenton dapat bekerja dengan baik dalam kondisi pH 3.

Tidak adanya penyinaran sinar uv dalam proses AOP akan tetap membuat H_2O_2 mendekomposisi ion Fe^{2+} sehingga menghasilkan hidroksil radikal. Namun ketika terjadi penyinaran, H_2O_2 akan terdekomposisi secara cepat oleh *ion ferrous* atau *ferric* dan menghasilkan formasi radikal. Reaksi *photo-fenton* bergantung pada pH dan kandungan ion. Keadaan pH 2.8 merupakan pH optimum pada *photo-fenton* (Hossain, 2019). Namun Gambar 4.2 menunjukkan pH yang didapat pada setiap rasio terus mengalami penurunan hingga jam ke-3.



Gambar 4. 3 Perbandingan pH Pada Setiap Rasio Setiap Jam

Secara menyeluruh ketiga susunan rasio mengalami perubahan kadar keasaman pada jam pertama kemudian mengalami penurunan sedikit di setiap jamnya. Pada rasio 10:3 pH mengalami perubahan dari keadaan basa 8.57 menjadi lebih lebih asam 2.38 di jam pertama. Namun pada berikutnya terus mengalami perubahan menjadi lebih asam menjadi 2.28 pada jam kedua dan 2.27 pada jam ketiga.

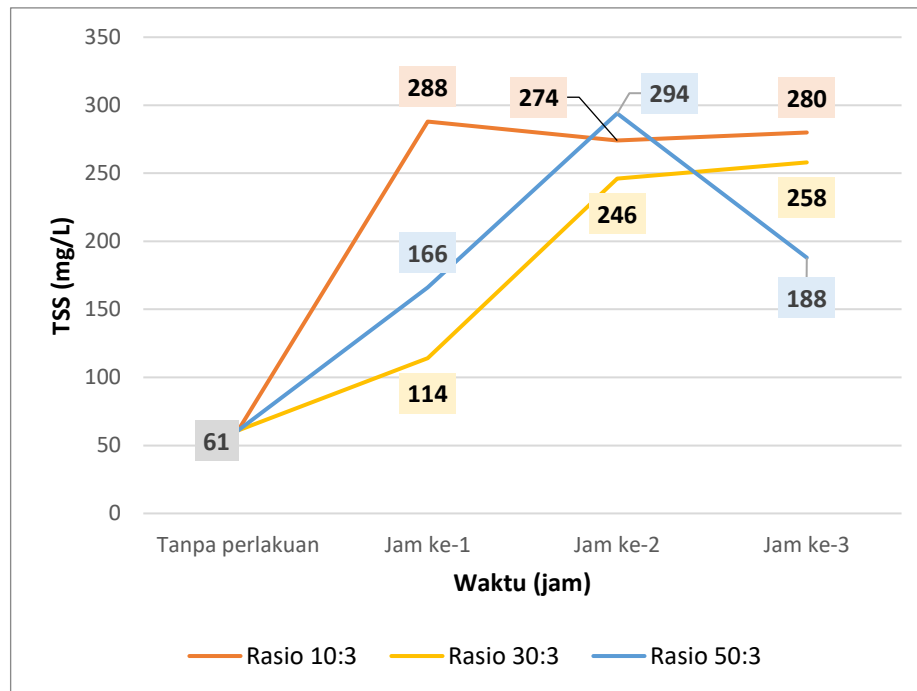
Serupa dengan rasio sebelumnya, rasio 30:3 perubahan derajat keasaman yang signifikan pada jam pertama menjadi 2.37. Skema perubahan nilai keasaman pada jam berikutnya juga serupa dengan mengalami perubahan menjadi lebih asam yaitu 2.05 pada jam kedua dan berubah kembali nilainya menjadi 2 pada jam ketiga.

Rasio 50:3 juga mendapatkan skema perubahan derajat keasaman yang sama. Namun memiliki nilai yang paling kecil di setiap jamnya. Pada jam pertama pH berubah secara signifikan sebesar menjadi 2.12. Kemudian mengalami sedikit perubahan menjadi 2.1 pada jam kedua dan mengalami perubahan derajat keasaman terendah pada jam ketiga sebesar dengan nilai 1.96.

Nilai pH yang cenderung basa pada awal reaksi menyebabkan ion Fe^{3+} mengalami penurunan dan meningkatkan iron hydroxo kompleks yang mana akan berinteraksi dengan ion lain melalui transfer elektron dan menyebabkan *inhibition* (menghambat) regenerasi Fe^{2+} . Penurunan lebih lanjut keasaman larutan hingga pH 4 menyebabkan substitusi lengkap ion Fe^{3+} dengan ion $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$. Namun ketika pH larutan $> 4-5$, Fe(II) dioksidasi menjadi Fe(III) dan mengendap dalam bentuk $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dan berpotensi meningkatkan nilai TSS sementara hidrogen peroksida sebagian besar terurai menjadi molekul oksigen (Sillanpää & Shestakova, 2017).

4.4 Perubahan TSS selama AOP

Pada awalnya sampel limbah pestisida memiliki nilai yang rendah. Namun setelah sampel diberi perlakuan AOP setiap sampel membuat nilai TSS tinggi dengan pola yang berbeda di setiap rasio sampelnya. Baku mutu untuk industri pestisida mengacu pada Peraturan Menteri Lingkungan Hidup No 5 Tahun 2014 Lampiran XL Baku Mutu Kegiatan Industri Pestisida. Baku mutu TSS pada peraturan tersebut adalah 25 mg/L. Sehingga TSS seharusnya turun sampai dengan di bawah baku mutu jika akan dilepas ke badan air. Nilai TSS yang tertera pada gambar 4.3 belum layak untuk dibuang ke badan air, namun dapat dianalisa perubahan yang terjadi pada setiap rasionya.



Gambar 4. 4 Perbandingan TSS Pada Setiap Rasio Setiap Jam

Salah satu hasil degradasi yang terjadi selama *advanced oxidation process* dapat berupa sebuah padatan. Ketika rasio yang digunakan sesuai, maka *advanced oxidation process* juga dapat mengoksidasi padatan tersebut hingga berbentuk molekul ataupun ion. Pada rasio 10:3 nilai TSS mengalami kenaikan sebanyak 372% dari 61 mg/L menjadi 288 mg/L pada jam pertama. Namun mengalami penurunan sebesar 5% pada jam kedua menjadi 274 mg/L. Akan tetapi kembali mengalami sedikit kenaikan sebesar 2% menjadi 280 mg/L.

Rasio 30:3 memiliki pola yang lebih jelas karena memiliki kecenderungan selalu mengalami kenaikan. Pada jam pertama TSS mengalami kenaikan sebanyak 87% dari 61 mg/L menjadi 114 mg/L. Pada jam kedua mengalami kenaikan yang signifikan sebesar 116% menjadi 246 mg/L. Pada jam ketiga hanya mengalami sedikit kenaikan sebesar 5% menjadi 258 mg/L.

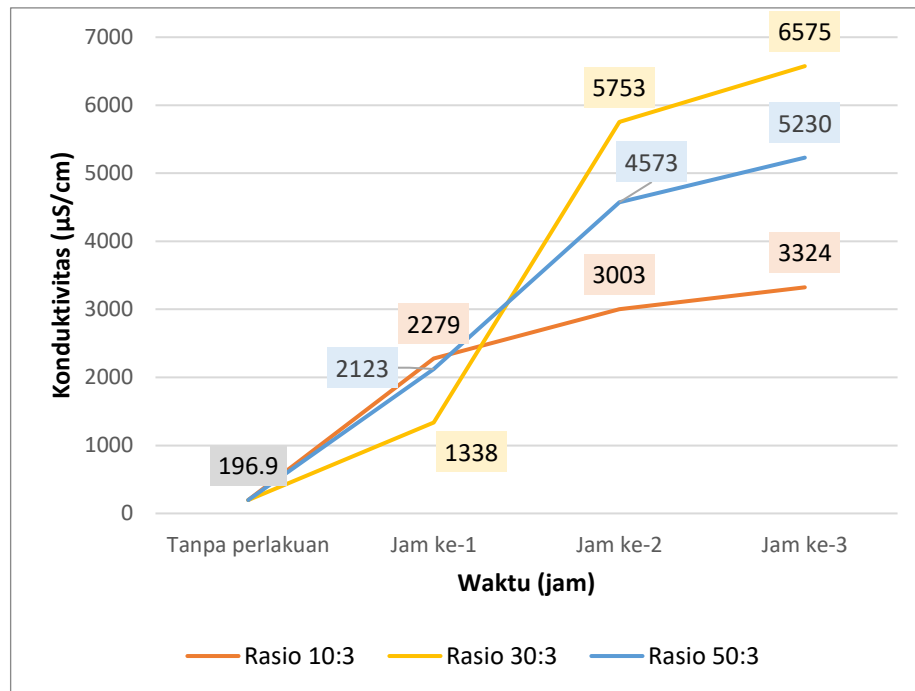
Pola yang dimiliki rasio 50:3 mengalami kenaikan pada dua jam pertama, kemudian mengalami pada jam terakhir. Pada jam pertama langsung mengalami kenaikan yang signifikan sebesar 172% menjadi 166 mg/L dari nilai awal 61 mg/L. Pada jam kedua kembali mengalami kenaikan sebesar 77% menjadi 294 mg/L.

Nilai tersebut menjadi nilai TSS tertinggi yang didapat dari ketiga rasio yang digunakan. Namun pada jam ketiga baru mendapatkan penurunan sebesar 36% menjadi 188 mg/L yang menjadi nilai TSS terendah dari ketiga rasio yang digunakan. Secara menyeluruh TSS mengalami kenaikan sebesar 208%.

4.5 Pengaruh AOP terhadap konduktivitas

Konduktivitas pada sampel menunjukkan seberapa banyak ion yang terbentuk selama proses *advanced oxidation process* berlangsung. Angka konduktivitas tidak menunjukkan secara langsung optimalnya AOP, namun menjadi indikator penunjang untuk memantau perubahan ion yang terjadi seperti pada penelitian yang dilakukan oleh San Juan-Garisado dkk pada tahun 2024. Ketika reagen $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ larut dengan air, maka akan terjadi pelepasan ion Fe^{3+} , Fe^{2+} , dan (SO_4^{2-}) yang meningkatkan daya hantar listrik. Selain itu ion sederhana yang terbentuk dari pemutusan senyawa organik juga dapat meningkatkan nilai konduktivitas. Pada sisi lain, H_2O_2 tidak memiliki nilai konduktivitas yang tinggi seperti air dengan nilai antara $50 \mu\text{S/cm} - 1.500 \mu\text{S/cm}$.

Peningkatan pada konduktivitas menunjukkan bahwa proses degradasi senyawa kompleks masih berjalan. Jika degradasi telah optimal, maka nilai konduktivitas berpotensi memiliki nilai yang tetap atau bahkan turun. Namun gambar 4.4 mengalami kenaikan nilai konduktivitas menunjukkan bahwa masih ada aktivitas pembentukan ion namun belum dapat mendegradasi limbah.



Gambar 4. 5 Perbandingan Konduktivitas Pada Setiap Rasio Setiap Jam

Setiap rasio mengalami kenaikan nilai konduktivitas. Pada rasio 10:3 mengalami kenaikan sebesar 1057% dari 196.9 $\mu\text{S/cm}$ menjadi 2279 $\mu\text{S/cm}$. Setelah mengalami kenaikan yang signifikan, kenaikan pada dua jam berikutnya hanya mengalami sedikit kenaikan. Pada jam kedua mengalami kenaikan 32% menjadi 3003 $\mu\text{S/cm}$ dan mengalami kenaikan 11% pada jam ketiga menjadi 3324 $\mu\text{S/cm}$.

Pola konduktivitas yang dialami pada rasio 30:3 sedikit berbeda. Dimana pada jam pertama mengalami kenaikan yang tidak sebesar rasio sebelumnya yaitu sebesar 580 % dari 196.9 $\mu\text{S/cm}$ menjadi 1338 $\mu\text{S/cm}$. Namun pada jam kedua mengalami kenaikan yang signifikan sebesar 330% menjadi 5753 $\mu\text{S/cm}$. Kemudian mengalami sedikit kenaikan sebesar 14% menjadi 6575 $\mu\text{S/cm}$. Nilai ini menjadi nilai konduktivitas tertinggi dibandingkan dengan kedua rasio yang lain.

Pada rasio 50:3 memiliki pola kenaikan yang signifikan seperti rasio 10:3 dengan kenaikan sebesar 978% dari 196.9 $\mu\text{S/cm}$ menjadi 2123 $\mu\text{S/cm}$. Namun pada jam kedua memiliki pola kenaikan yang mirip dengan rasio 30:3 dimana

masih mengalami kenaikan yang cukup besar dengan persentase 115% yang memiliki nilai 4573 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Pada jam ketiga, semua rasio memiliki pola yang sama dimana mengalami kenaikan sedikit pada persentasenya dengan nilai 14% dengan nilai menjadi 5230 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

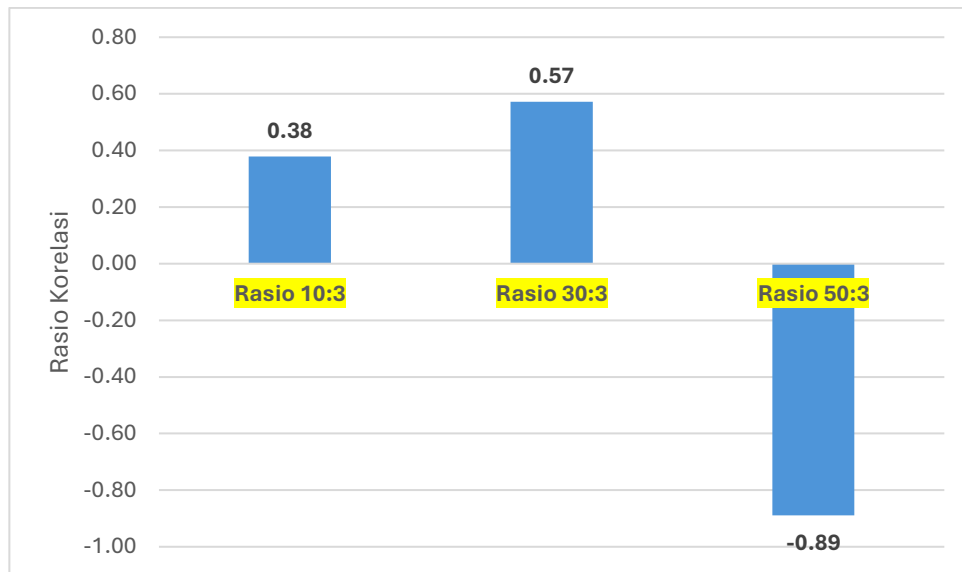
4.6 Korelasi antar parameter

Pada pengolahan *advanced oxidation process photo-fenton* beberapa nilai parameter diharapkan mengalami penurunan yaitu pada COD dan TSS. Karena kedua parameter tersebut merupakan parameter yang umumnya memberi nilai beban pencemar yang signifikan ke badan air. Untuk membantu analisa lebih lanjut, korelasi antar parameter dilakukan untuk mengetahui hubungan antara parameter yang berlangsung. Perhitungan korelasi antar parameter juga mendukung penjelasan terhadap reaksi yang terjadi. Tabel 4.2 menunjukkan korelasi antara COD dengan TSS, pH, serta konduktivitas.

Tabel 4. 2 Korelasi COD dengan Parameter Lain Setiap Rasio

Rasio	TSS	pH	Konduktivitas
Rasio 10:3	0.38	-0.42	0.67
Rasio 30:3	0.57	-0.35	0.54
Rasio 50:3	-0.89	0.99	-0.86

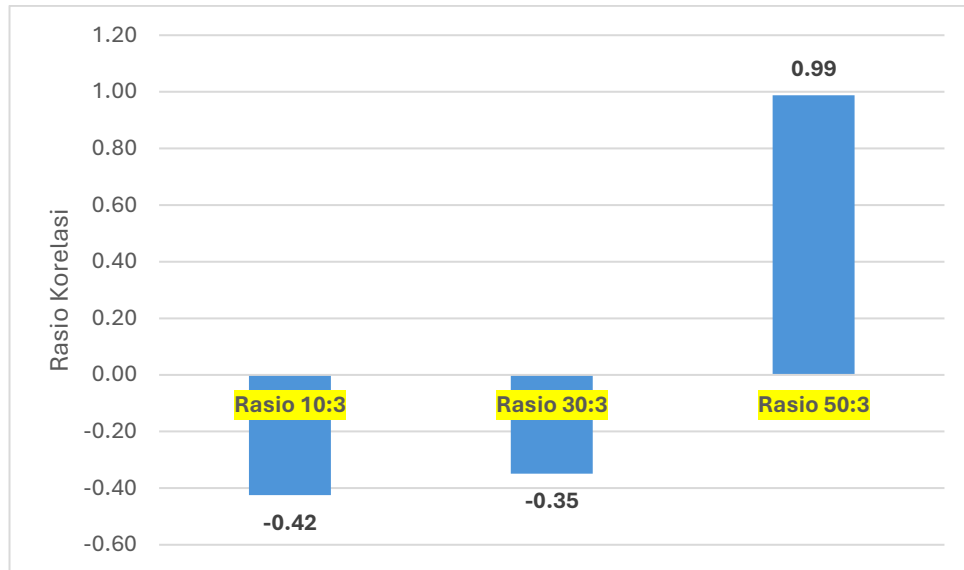
Hubungan yang dimiliki COD dengan TSS memiliki variasi kekuatan korelasi pada setiap rasionya dapat dilihat pada gambar 4.5. Pada rasio 10:3 memiliki nilai korelasi rendah dengan nilai 0.38 yang menunjukkan bahwa minimnya keterkaitan antara nilai COD dan TSS pada setiap jamnya. Nilai korelasi ini terus mengalami penguatan hubungan pada rasio berikutnya dengan nilai 0.57 pada rasio 30:3. Namun pada rasio 50:3 mendapatkan korelasi negatif dengan nilai -0.89. Hal tersebut menunjukkan bahwa hubungan antara COD dengan TSS pada rasio 50:3 bereaksi secara berlawanan dimana COD mengalami penurunan namun TSS mengalami peningkatan.



Gambar 4. 6 Korelasi COD dengan TSS

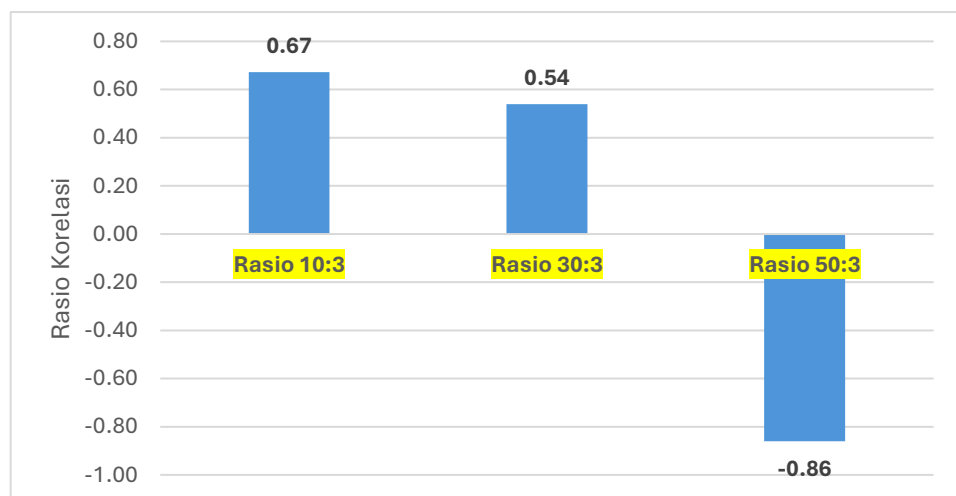
Secara reaksi, nilai COD pada rasio 50:3 mendapatkan hasil yang paling mendekati dengan teori karena mengalami penurunan nilai meski pada jam ke tiga sedikit mengalami kenaikan nilai COD. Pada nilai TSS, rasio 50:3 mengalami kenaikan nilai seperti kedua rasio lainnya, Namun setelah melalui jam ke dua, TSS baru mendapatkan penurunan nilai dengan hasil yang signifikan.

Trend yang terjadi pada perubahan pH di setiap rasionya adalah mengalami penurunan dimana pH hampir mencapai 2 pada jam pertama dan terus mengalami sedikit penurunan hingga jam terakhir. Hal tersebut menyebabkan korelasi antara COD dengan pH pada gambar 4.6 bernilai negatif pada rasio 10:3 dengan nilai -0.42 serta korelasi yang juga negatif pada rasio 30:3 dengan nilai -0.35. Namun penurunan COD memiliki korelasi yang tinggi dengan pH dengan nilai mencapai 0.99.



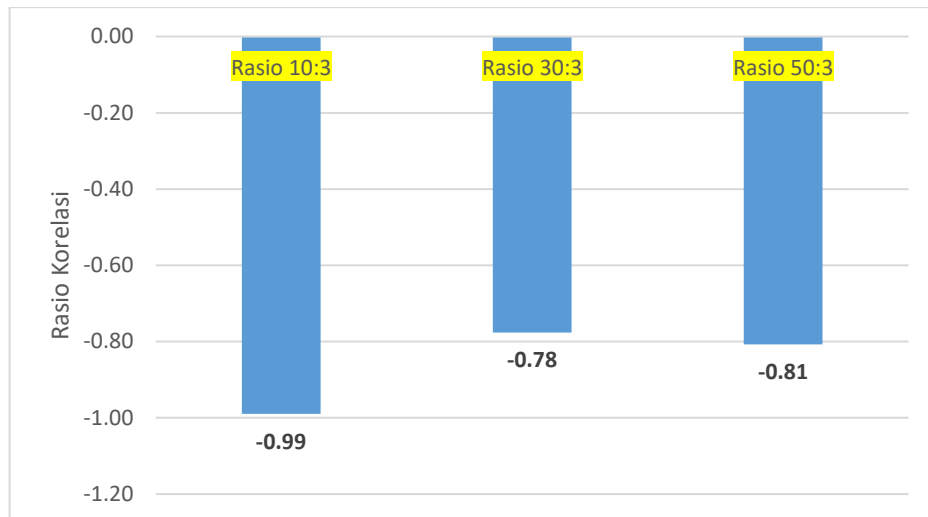
Gambar 4. 7 Korelasi COD dengan pH

Korelasi antara COD dengan konduktivitas memiliki trend yang mirip dengan korelasi antara COD dengan TSS dapat dilihat pada gambar 4.7. Perbedaan terjadi pada rasio 10:3 karena memiliki korelasi yang cukup tinggi dengan nilai 0.67. Hal ini disebabkan nilai COD pada rasio tersebut terus mengalami kenaikan beriringan dengan naiknya nilai konduktivitas. Pada rasio 30:3 memiliki nilai korelasi yang cukup tinggi juga dengan nilai 0.54 yang disebabkan anomali nilai COD yang mengalami kenaikan ditambah dengan nilai konduktivitas yang terbentuk sangat tinggi. Korelasi negatif kembali terjadi pada rasio 50:3 dengan nilai -0.86 yang disebabkan turunnya nilai COD bersamaan dengan nilai konduktivitas yang semakin tinggi.



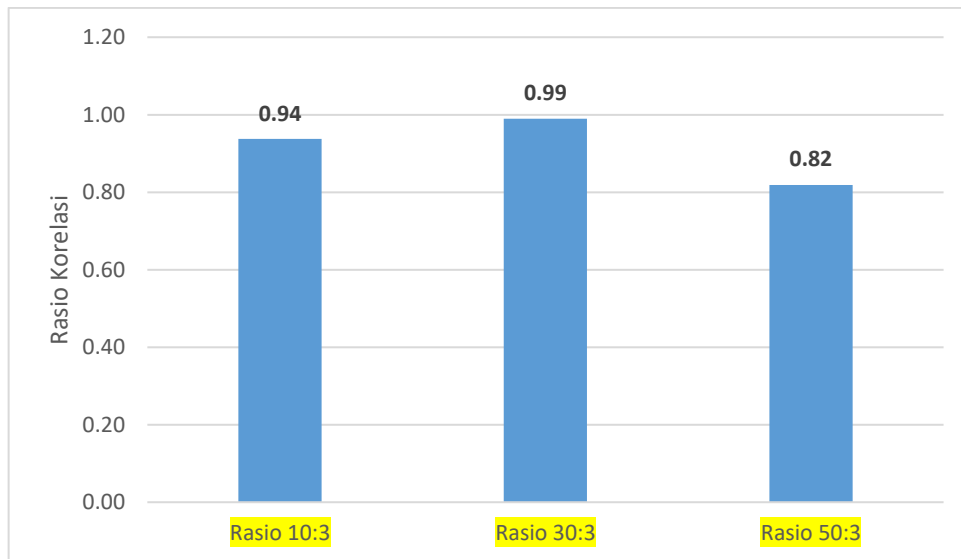
Gambar 4. 8 Korelasi COD dengan Konduktivitas

Korelasi TSS dengan pH memiliki keterkaitan yang tinggi namun saling berlawanan arah. Hal ini ditunjukkan pada gambar 4.8 dengan nilai korelasi yang tinggi bernilai negatif. Karena nilai TSS hampir selalu mengalami kenaikan seiring dengan nilai konduktivitas yang pasti mengalami kenaikan. Pada Rasio 10:3 didapati nilai korelasi -0.99, rasio 30:3 mendapatkan korelasi -0.78, dan rasio 50:3 mendapatkan korelasi -0.81.



Gambar 4. 9 Korelasi TSS dengan pH

Berbeda dengan korelasi TSS dengan konduktivitas yang memiliki korelasi yang tinggi pada setiap rasionya. Nilai korelasi yang tinggi pada gambar 4.9 terjadi karena baik pH maupun konduktivitas pada setiap rasio hampir selalu mengalami kenaikan pada setiap jamnya. Rasio 30:3 memiliki nilai korelasi tertinggi dengan nilai 0.99 yang disebabkan nilai TSS terus mengalami kenaikan pada setiap jamnya. Nilai korelasi tertinggi diikuti rasio 10:3 dengan nilai 0.94. hal ini terjadi karena nilai TSS mengalami penurunan pada jam ke dua yang kemudian mengalami kenaikan lagi pada jam ketiga meski nilainya tidak setinggi pada jam pertama. Korelasi TSS dengan konduktivitas dimiliki rasio 50:3 dengan nilai 0.82. Nilai tersebut lebih rendah jika dibandingkan dengan kedua rasio sebelumnya karena TSS terus mengalami kenaikan sampai dengan jam kedua. Namun mengalami penurunan signifikan pada jam ketiga.



Gambar 4. 10 Korelasi TSS dengan Konduktivitas

Secara umum korelasi pH dengan konduktivitas memiliki trend yang mirip dengan korelasi TSS dengan pH dimana nilainya saling berkaitan secara berlawanan. Hal ini terjadi karena pH pada setiap rasio selalu mengalami penurunan dan konduktivitas selalu mengalami peningkatan. Rasio 10:3 memiliki nilai korelasi berlawanan yang tertinggi dengan nilai -0.96 karena jalur trend yang serupa dimana TSS mengalami penurunan sangat signifikan pada jam pertama yang diikuti penurunan kecil di setiap jamnya. Berlawanan dengan TSS namun dengan trend yang serupa yaitu dengan diawali peningkatan nilai yang signifikan, namun diikuti sedikit peningkatan pada jam kedua dan ketiga. Pada rasio 50:3 mendapatkan nilai terendah kedua dengan nilai -0.83. Nilai pH pada 50:3 menempati penurunan terendah dengan nilai pH akhir 1.96 namun nilai konduktivitas pada urutan kedua. Nilai korelasi terendah dimiliki oleh rasio 30:3 dengan nilai -0.72. Fenomena ini terjadi karena nilai penurunan pH tidak berbeda jauh dengan kedua rasio lainnya namun nilai konduktivitas yang terbentuk memiliki nilai yang paling tinggi dari kedua rasio lainnya.

4.7 Korelasi antara rasio

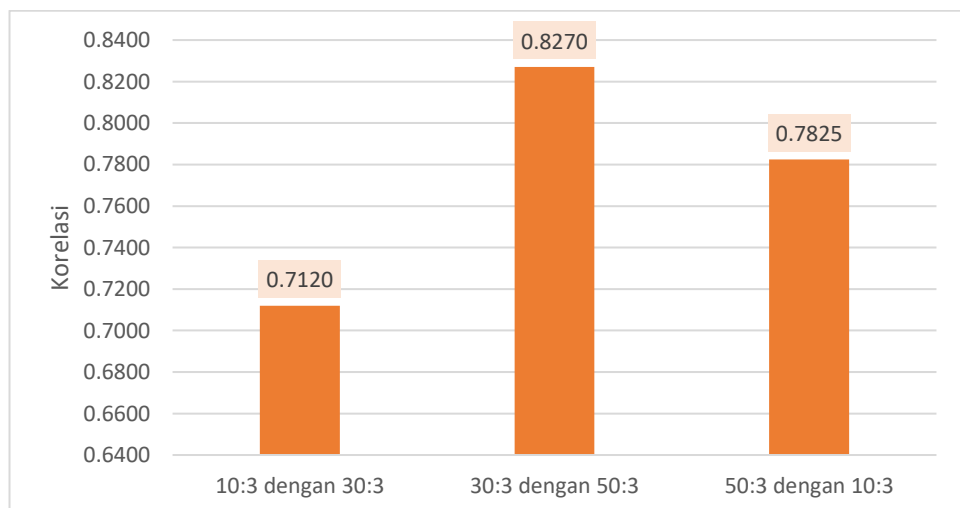
Reaksi yang terjadi pada setiap rasio memiliki polanya masing-masing. Ketika dibandingkan antar rasio pada setiap parameter akan terlihat nilai relasi pola

yang terjadi. Besaran nilai relasi pada tabel 4.3 menunjukkan kemiripan pola yang terjadi, sehingga tidak selalu menunjukkan keselarasan reaksi yang terjadi dengan teori.

Tabel 4. 3 Korelasi Antara Rasio Setiap Parameter

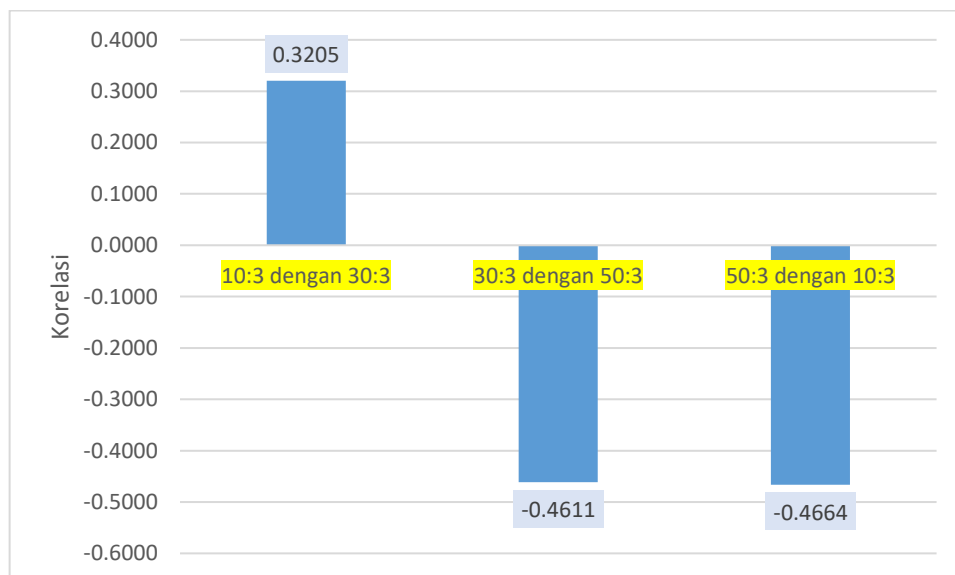
Perbandingan	TSS	COD	pH	Konduktivitas
10:3 dengan 30:3	0.7120	0.3205	0.9994	0.8766
30:3 dengan 50:3	0.8270	-0.4611	0.9992	0.9801
50:3 dengan 10:3	0.7825	-0.4664	0.9999	0.9545

Pola yang terjadi pada TSS memiliki nilai korelasi yang cukup dekat pada setiap rasio. Hal tersebut ditunjukkan pada gambar 4.11 bahwa fenomena yang terjadi masih memiliki kemiripan, yaitu mengalami kenaikan pada setiap jamnya. Rasio 10:3 dengan 30:3 memiliki korelasi TSS sebesar 0.7120 atau 71.2%, rasio 30:3 dengan 50:3 memiliki nilai sebesar 0.827 atau 82.7, dan rasio 50:3 dengan 10:3 memiliki nilai sebesar 0.7825 atau 78.25%. Nilai rasio tertinggi dimiliki rasio 30:3 dengan 50:3. Hal tersebut terjadi karena pada rasio 30:3 dan 50:3 mengalami kenaikan TSS pada jam pertama dan kedua. Perbedaannya pada rasio 303 TSS kembali mengalami kenaikan nilai TSS meski hanya sedikit sementara pada rasio 50:3 mengalami penurunan yang signifikan pada jam ketiga. Pola tren dapat dilihat pada gambar 4.3.



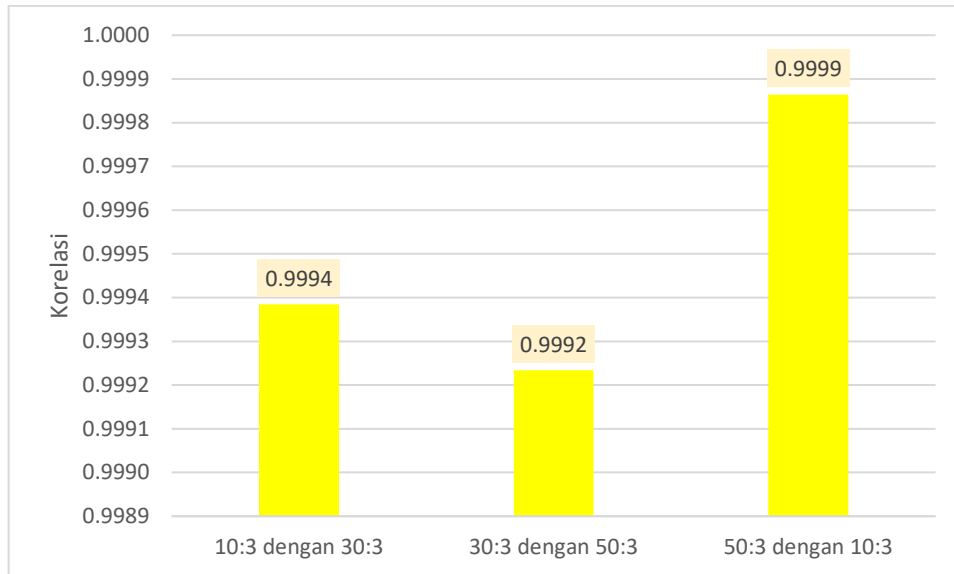
Gambar 4. 11 Perbandingan Korelasi Antara Rasio TSS

Berbeda dengan TSS, korelasi nilai COD memiliki nilai korelasi yang berbeda-beda ditunjukkan pada gambar 4.12. Korelasi tertinggi didapati antara 10:3 dengan 30:3 yang memiliki nilai 0.3205 atau 32.05%. Korelasi berikutnya memiliki nilai negatif dengan nilai mencapai 0.4611 atau 46.11% yang dimiliki korelasi 30:3 dengan 50:3. Berbeda dari kedua korelasi sebelumnya, korelasi 50:3 dengan 10:3 memiliki nilai -0.4664 atau -46.64% yang mengindikasikan bahwa kedua rasio tersebut berkorelasi secara berlawanan arah. Pola perubahan dapat dilihat pada gambar grafik 4.5 dengan nilai COD yang telah dikoreksi. Hal ini terjadi karena pada rasio 10:3 dan 30:3 hanya mengalami sedikit penurunan COD pada jam pertama, namun terus mendapat kenaikan nilai COD pada jam kedua dan ketiga. Berbeda dengan Rasio 50:3 yang mengalami penurunan signifikan pada jam pertama dan kedua tapi mengalami sedikit peningkatan di jam ketiga.



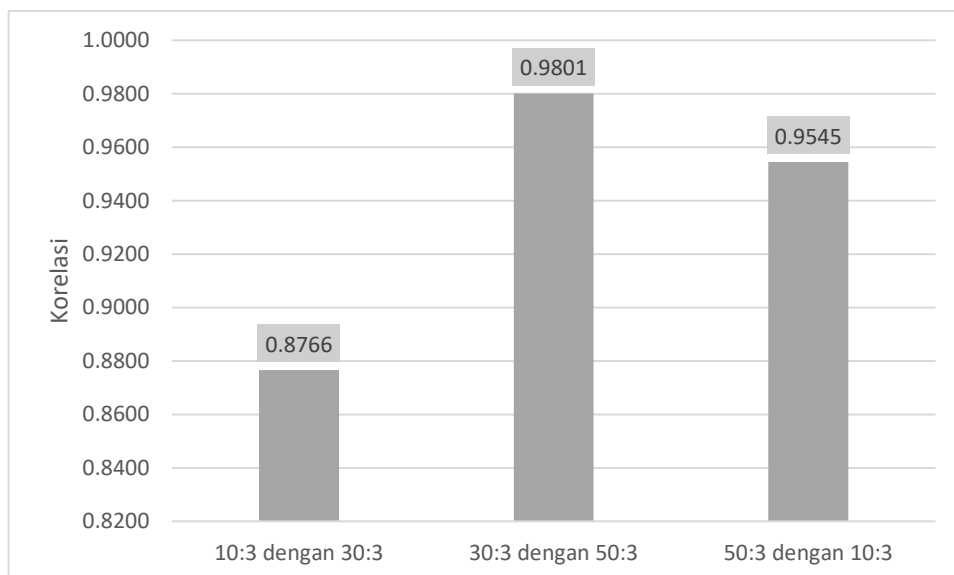
Gambar 4. 12 Korelasi Antara Rasio COD

Nilai pH yang didapatkan pada setiap rasio memiliki nilai yang mirip antara satu dengan yang lainnya. Sehingga korelasi pada gambar 4.13 memiliki nilai yang tinggi. Pola yang dimiliki dari ketiga rasio tersebut sama, dan hanya memiliki sedikit perbedaan pada nilainya. Korelasi tertinggi dimiliki rasio 50:3 dengan rasio 10:3 dengan nilai korelasi 0.9999 atau 99.99%. Kemudian nilai korelasi kedua dimiliki oleh rasio 10:3 dengan nilai korelasi 0.9994 atau 99.94% dan nilai terendah dimiliki oleh rasio 30:3 dengan rasio 50:3 dengan nilai 0.9992 atau 99.92%.



Gambar 4. 13 Korelasi Antara Rasio pH

Pola nilai korelasi pada konduktivitas pada gambar 4.14 memiliki kemiripan dengan TSS dimana nilai 30:3 dengan 50:3 menjadi nilai tertinggi dengan nilai 0.9801 atau 98.01%. Kemudian nilai tertinggi berikutnya adalah rasio 50:3 dengan rasio 10:3 dengan nilai 0.9545 atau 95.45% dan nilai terendah dimiliki perbandingan antara rasio 10:3 dengan 30:3 dengan nilai 0.8766 atau 87.66%.



Gambar 4. 14 Korelasi Antara Rasio Konduktivitas

4.8 Hubungan waktu dengan perubahan konsentrasi COD

Sistem degradasi dapat divalidasi menggunakan model regresi terhadap COD. Pada proses *Advanced oxidation process* memiliki potensi terjadinya fluktuatif pada degradasi atau bahkan ketidak sesuaian dengan hipotesa awal. Sehingga pendekatan matematis berupa model regresi diperlukan untuk melihat secara visual hubungan sistematis antara perubahan COD dengan waktu.

Model regresi yang digunakan berupa linier dan eksponensial untuk melihat hubungan reaksi COD yang terjadi dengan waktu. Regresi linier akan menggambarkan perubahan terhadap waktu secara linier. Degradasi senyawa kimia memiliki kemungkinan untuk mempunyai karakteristik perubahan secara eksponensial. Perhitungan laju reaksi dan waktu paruh dapat dilakukan melalui regresi eksponensial.

Hasil perhitungan berupa regresi linier, regresi eksponensial, konstanta laju reaksi, waktu paruh setiap rasio memiliki nilai yang berbeda. Penelitian tentang degradasi menggunakan metode analisa perhitungan laju reaksi dan waktu paruh yang didahului dengan perhitungan orde reaksi. Seperti yang dilakukan oleh Tamimi pada tahun 2008 dimana degradasi methomyl menggunakan AOP *photo-fenton* mendapatkan konstanta laju reaksi 0.175/menit dan waktu paruh 3.96 menit. Analisa serupa juga dilakukan oleh Zawadzki dan Deska pada tahun 2021 untuk menganalisa degradasi *dye rhodamine B* dengan memperhitungkan konstanta laju reaksi, R^2 , dan waktu paruh yang dibandingkan berdasarkan konsentrasi pewarna yang digunakan.

Besaran nilai regresi akan menunjukkan kesesuaian model terhadap reaksi yang terjadi. Sehingga nilai besar pada tabel 4.4 tidak menentukan kebenaran dari reaksi yang terjadi.

Tabel 4. 4 Perhitungan Regresi Linier, Regresi Eksponensial, Konstanta Laju Reaksi, dan Waktu Paruh

Perhitungan Statistik	Rasio 10:3	Rasio 30:3	Rasio 50:3
Nilai R^2 linear	0.7936	0.0933	0.6356
Nilai R^2 eksponensial	0.7724	0.1266	0.6319

Perhitungan Statistik	Rasio 10:3	Rasio 30:3	Rasio 50:3
Waktu paruh $t_{\frac{1}{2}}$ (jam)	-3.626	-1.282	2.4176
Konstanta Laju Kinetik	-191.26	-541	286.85

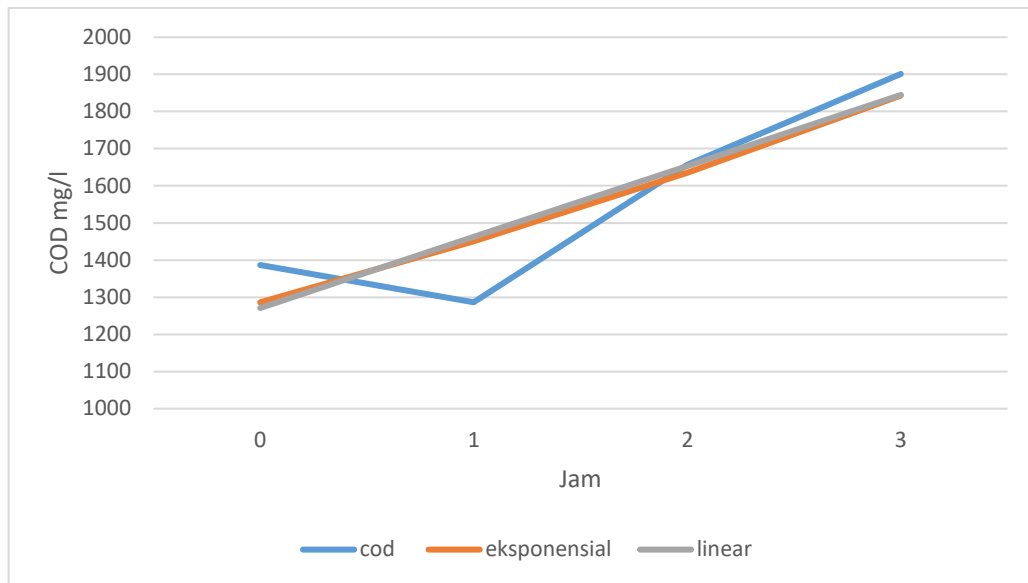
Berdasarkan hasil AOP *photo-fenton* COD dari ketiga rasio tersebut, hanya rasio 50:3 yang mengalami degradasi. Sehingga dalam penentuan konstanta laju kinetik dan waktu paruh ditentukan dari penentuan orde reaksi pada rasio 50:3. Hasil regresi orde yang dihitung menggunakan *microsoft excel* dapat dilihat pada tabel 4.5.

Tabel 4. 5 Perbandingan Nilai R^2 Orde Kinetik

Orde 0	Orde 1	Orde 2
0.6356	0.6319	0.5875

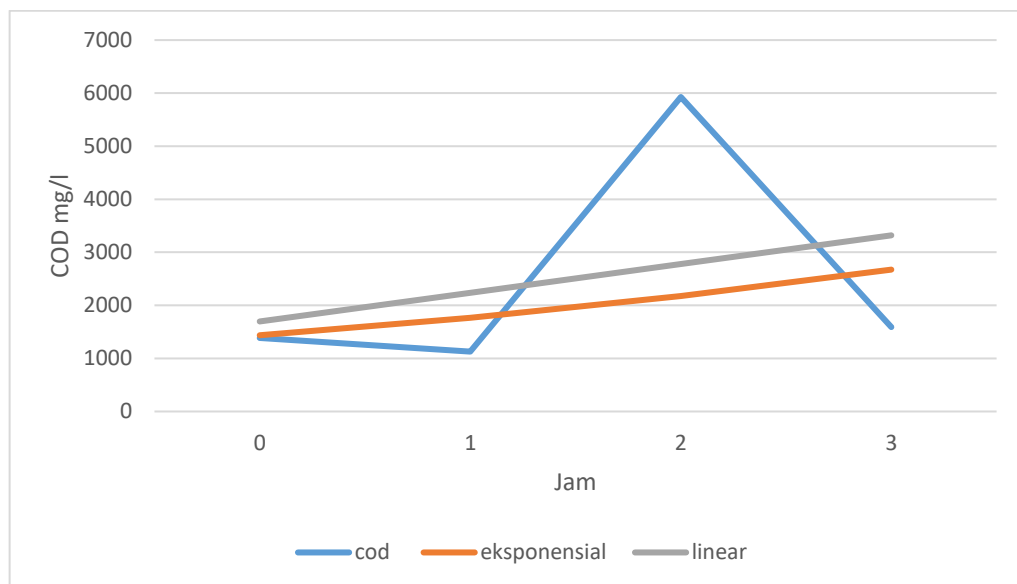
Berdasarkan statistik, nilai AOP *photo-fenton* yang terjadi dapat dikategorikan reaksi orde 0 karena memiliki nilai yang lebih mendekati angka 1. Sehingga perhitungan konstanta laju kinetik dan waktu paruh akan berdasarkan orde 0. Meskipun secara umum degradasi AOP menggunakan pseudo-orde kinetik pertama, namun tidak memungkiri ada kemungkinan bahwa secara perhitungan akan mengikuti orde kinetik 0 atau pun 2. Pseudo-orde terjadi ketika secara ketentuan pengaruh reaksi memiliki nilai orde yang lebih tinggi, namun secara perilaku reaksi menyerupai orde yang dibawahnya. Secara perlakuan yang diberikan, AOP *photo-fenton* yang dilakukan memiliki orde 1, namun secara perilaku reaksi yang diketahui dari perbandingan nilai orde reaksi didapatkan nilai orde 0 (Tran dkk, 2023).

Nilai koefisien determinasi (R^2) linier tertinggi dimiliki oleh rasio 10:3 dengan nilai 0.7936 dapat dilihat pada gambar 4.15. Meskipun memiliki nilai kesesuaian model yang tinggi, tidak membuat rasio 10:3 memiliki penurunan COD yang terbaik. Rumus model yang terbentuk adalah $y = 1270.86 + 191.26 \times t$ yang menunjukkan bahwa COD akan mengalami kenaikan pada setiap waktunya yang tidak sesuai dengan teori. Ketika rasio yang digunakan sesuai, maka COD akan berangsur mengalami penurunan dan akan membentuk rumus model yang memiliki nilai negatif (Ebrahiem dkk, 2013).



Gambar 4. 15 Grafik Regresi Rasio 10:3

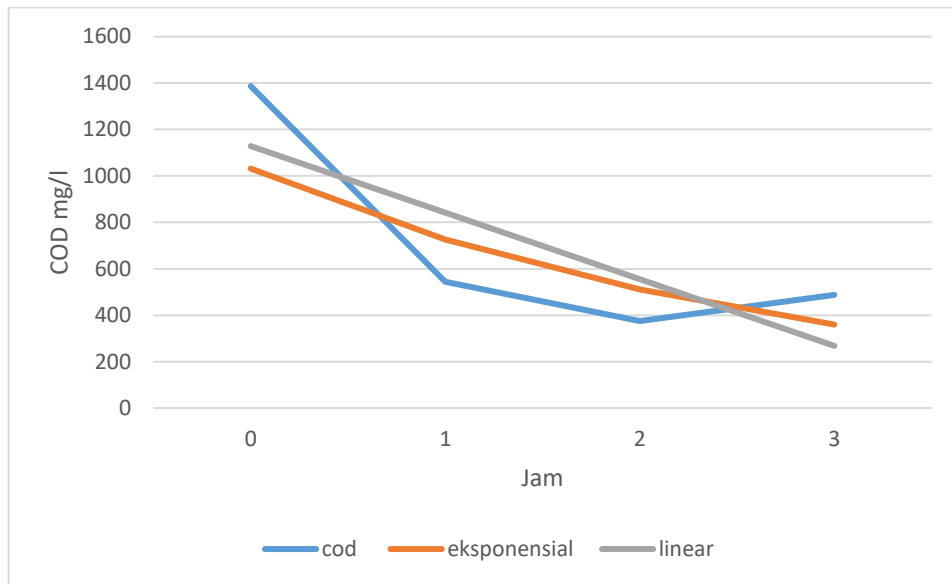
Ketidaksesuaian dengan teori ini juga terjadi pada rasio 30:3 yang memiliki nilai regresi 0.0933 dengan rumus model $y = 1697 + 541 \times t$. Grafik dapat dilihat pada gambar 4.16. Selain nilai regresi yang rendah, rumus dari model juga menyatakan bahwa COD mengalami kenaikan yang tidak sesuai dengan teori.



Gambar 4. 16 Grafik Regresi Rasio 30:3

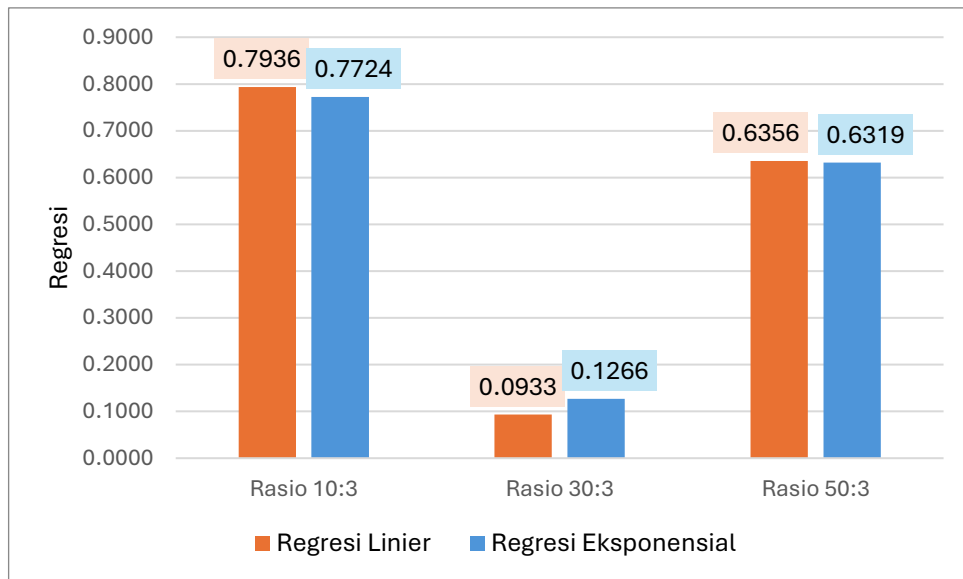
Pada rasio 50:3 memiliki nilai koefisien determinasi yang cukup tinggi dengan nilai 0.6356 dengan rumus model $y = 1128.55 - 286.85 \times t$. Rumus model tersebut sesuai dengan teori dimana nilai COD mengalami penurunan seiring

dengan berjalannya waktu meskipun hasil yang didapat belum maksimal. Penurunan yang terjadi dapat terlihat pada gambar 4.17.



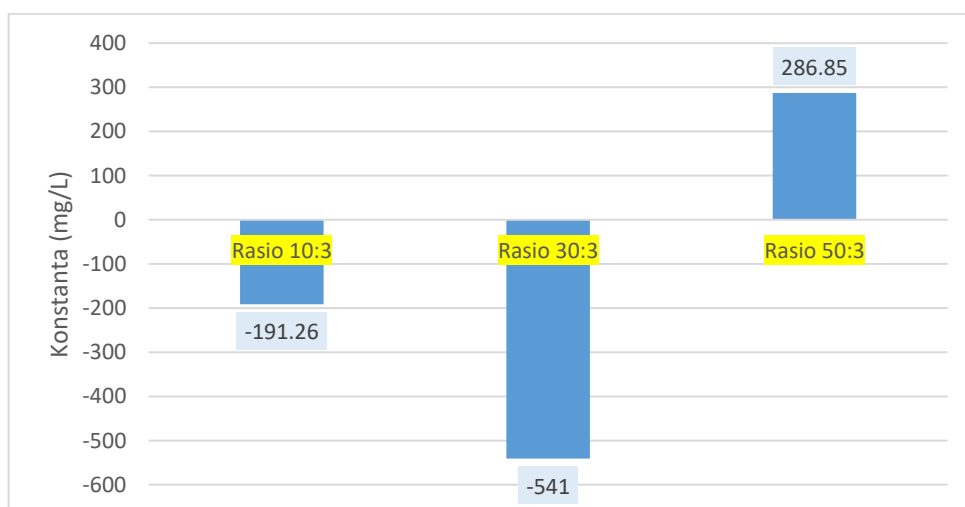
Gambar 4. 17 Grafik Regresi Rasio 50:3

Pada perhitungan R^2 eksponensial memiliki pola yang mirip dengan R^2 linier dapat dilihat pada gambar 4.18 dimana rasio 10:3 memiliki nilai yang tinggi dengan nilai 0.7724 dengan rumus $\ln(C_t) = 7.2349 + 0.1198 \times t$ atau $e^{7.2349 + 0.1198 \times t}$. Rasio 30:3 juga memiliki nilai R^2 yang rendah dan menunjukkan bahwa nilai COD bertambah seiring dengan berjalannya waktu. Nilai R^2 rasio 30:3 adalah 0.1266 dengan rumus $\ln(C_t) = 7.2704 + 0.2068 \times t$ atau $e^{7.2704 + 0.2068 \times t}$. Regresi eksponensial yang dimiliki rasio 50:3 memiliki karakter yang sama dengan regresi liniernya dimana nilai COD akan mengalami penurunan seiring dengan berjalannya waktu. Nilai R^2 yang dimiliki rasio 50:3 adalah 0.6319 dengan rumus $\ln(C_t) = 0.6938 - 0.3511 \times t$ atau $e^{0.6938 - 0.3511 \times t}$.



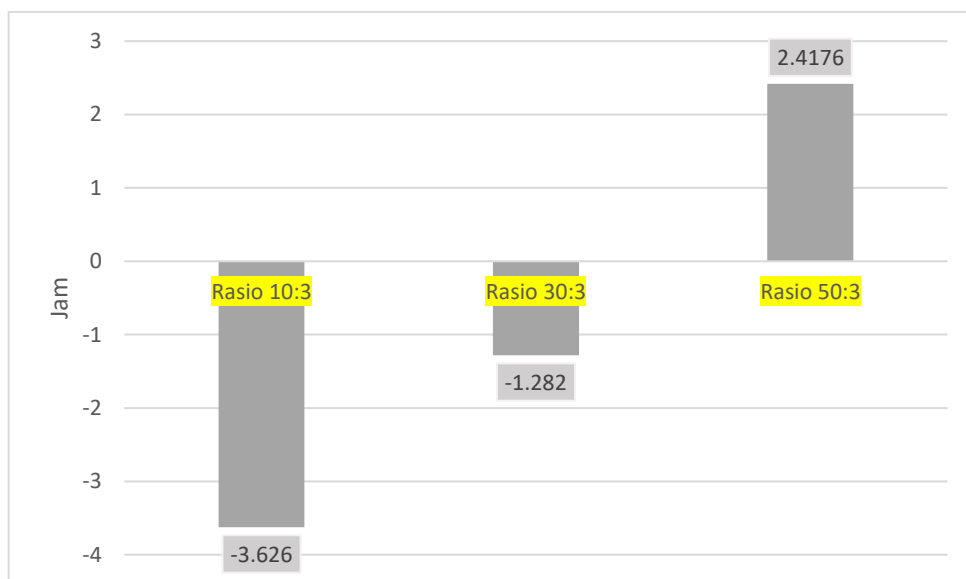
Gambar 4. 18 Grafik Nilai Regresi Linier dengan Eksponensial

Konstanta laju reaksi juga dapat menunjukkan apakah reaksi yang terjadi mengalami peningkatan nilai atau penurunan nilai. Nilai perbandingan dapat dilihat pada gambar 4.19. Pada rasio 50:3 memiliki nilai konstanta laju reaksi 286 mg/L Jam. Artinya nilai COD mengalami penurunan 286 mg/L di setiap jam. Nilai constant laju reaksi yang bernilai negatif mengindikasikan bahwa reaksi malah meningkatkan nilai dari parameter itu sendiri seperti yang terjadi pada rasio 10:3 dan 30:3. Rasio 10:3 memiliki konstanta laju reaksi -191.26 mg/L Jam. Demikian juga yang terjadi pada rasio 30:3 yang memiliki nilai konstanta laju reaksi – 541 mg/L Jam.



Gambar 4. 19 Grafik Perbandingan Konstanta Laju Reaksi Setiap Rasio

Waktu paruh merupakan waktu yang dibutuhkan dalam sebuah reaksi untuk mencapai setengah dari nilai yang sebelumnya. Namun pada gambar 4.20 menunjukkan bahwa dari ketiga rasio hanya rasio 50:3 yang dapat dihitung nilai waktu paruhnya. Hal ini disebabkan hanya rasio 50:3 yang mengalami penurunan pada hasil reaksinya. Waktu paruh pada rasio 50:3 adalah 2.4176 jam. Sementara pada rasio 10:3 memiliki nilai -3.626 jam dan rasio 30:3 memiliki nilai -1.282 jam. Nilai waktu paruh yang minus pada rasio 10:3 dan rasio 30:3 mengindikasikan bahwa reaksi yang terjadi malah menyebabkan nilai COD mengalami kenaikan seiring dengan berjalannya waktu.



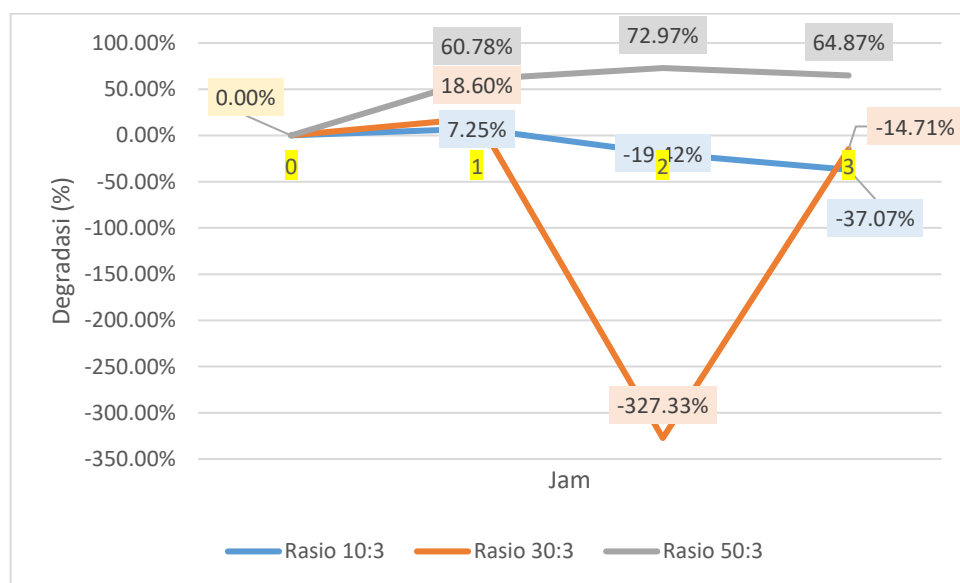
Gambar 4. 20 Perbandingan Waktu Paruh Setiap Rasio

4.9 Degradasi kimia

Salah satu cara yang efektif untuk mengoksidasi senyawa organik kompleks seperti air limbah industri pestisida *methomyl* adalah menggunakan *advanced oxidation process photo-fenton*. Formasi radikal bebas ($\text{OH}^\cdot$) yang terbentuk dari hidrogen peroksida (H_2O_2) bergantung pada beberapa parameter seperti rasio H_2O_2 dengan Ferro sulfate, konsentrasi polutan, serta pH.

Beberapa rasio berbeda diujikan untuk mengevaluasi efisiensi setiap rasio yakni 10:3, 30:3; dan 50:3. Perbandingan persentase degradasi di setiap jam dapat dilihat pada gambar 4.21. Variasi rasio ini terinspirasi dari percobaan AOP *photo-*

fenton yang dilakukan oleh Cokay pada tahun 2022 menggunakan sampel air limbah industri pestisida dengan COD mencapai sekitar 150,000 mg/L. Degradasi COD yang didapat mencapai 70% dengan menggunakan rasio 10:3 yang menggunakan H₂O₂ sebanyak 1000 mg/L dan Fe²⁺ 300 mg/L. Hasil ini lebih optimum jika dibandingkan dengan percobaan yang dilakukan oleh Rafiee pada tahun 2022 menggunakan sampel limbah industri dengan COD 13,004 mg/L. Setelah dilakukan perlakuan AOP dengan mengoptimalkan UV/H₂O₂/O₃ mendapatkan nilai degradasi 51.5% dengan konsentrasi 6313 mg/L. Perhitungan mol methomy murni seperti penelitian Tamimi sulit dilakukan karena yang digunakan adalah limbah. Sehingga yang digunakan adalah perbandingan massa seperti penelitian yang dilakukan oleh Cokay pada tahun 2022 karena menggunakan limbah pestisida.



Gambar 4. 21 Grafik Persentase Degradasi COD

Hasil degradasi menunjukkan bahwa rasio 50:3 memiliki persentase akhir sebesar 64.87% dari nilai awal. Terdapat anomali pada reaksi yang menyebabkan adanya peningkatan COD pada jam ketiga rasio 50:3 yang menyebabkan persentasenya turun dari 72.97% menjadi 64.87%. Kelainan reaksi tidak terjadi pada jam ketiga rasio 50:3 saja, namun banyak terjadi pada jam kedua dan ketiga rasio 10:3 dengan persentase degradasi akhir sebesar -37.07% dan rasio 30:3 sebesar -14.71%. Anomali yang terjadi pada jam kedua rasio 30:3 merupakan

kesalahan dalam melakukan uji COD di laboratorium, namun minimnya kesempatan untuk melakukan pengujian ulang yang diberikan oleh PT X membuat data tersebut tidak dapat diperbaiki dengan pengujian ulang.

Pada penelitian yang dilakukan oleh Collado pada tahun 2013 menunjukkan bahwa senyawa *intermediet* yang terbentuk ketika proses oksidasi dapat menyebabkan COD tidak mengalami penurunan dan stagnan pada jangka waktu tertentu. Belum optimalnya rasio dalam *advanced oxidation process photo-fenton* menyebabkan senyawa pada limbah terpecah namun belum terdegradasi secara menyeluruh sehingga COD mengalami kenaikan. COD naik disebabkan senyawa terpecah, namun belum cukup optimal untuk mendegradasi sampel limbah secara menyeluruh. Senyawa yang terdegradasi belum optimal ini menyebabkan nilai COD dapat naik. Untuk mengurangnya maka harus melakukan proses oksidasi lebih lama (Bein dkk, 2023). Kelainan berupa kenaikan COD pada proses oksidasi dapat terjadi karena terbentuk senyawa yang belum dapat teroksidasi oleh rasio 10:3 dan 30:3. Peningkatan rasio H_2O_2 dengan $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ dapat meningkatkan degradasi terhadap COD (Azizi dkk, 2017).

Meski mengalami secara menyeluruh rasio 50:3 mengalami penurunan COD, akan tetapi rasio tersebut baru mulai efektif dapat menurunkan TSS pada jam ke tiga. Peningkatan TSS pada rasio 50:3 pada jam pertama dan kedua yang menyebabkan korelasi yang didapat pada gambar 4.6 memiliki nilai -0.89 dimana berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Yulia pada tahun 2016 seharusnya TSS juga mengalami penurunan. Penelitian tersebut menyebutkan pengurangan COD sebesar 70.83% dan TSS sebesar 89.61% pada pH 3 dengan penggunaan Fe_2SO_4 4000 mg dan H_2O_2 sebanyak 7000 mg. Penelitian tersebut menunjukkan bahwa COD dan TSS seharusnya memiliki korelasi yang selaras dengan menghasilkan penurunan dari nilai awal. Penurunan TSS yang terjadi pada jam ketiga menunjukkan bahwa pada jam ketigalah degradasi baru terjadi terhadap nilai TSS.

Peningkatan COD dapat terjadi karena ada reaksi yang tidak sempurna sehingga menyebabkan terjadinya oksidasi parsial. Kondisi ini terjadi disebabkan karena H_2O_2 atau Fe^{2+} tidak bekerja dengan optimal. Fenton dipengaruhi pH, rasio,

paparan sinar uv serta waktu reaksi. Ketika terjadi oksidasi parsial pada proses *photo-fenton* maka air limbah belum terurai sepenuhnya menjadi CO_2 dan H_2O . Pecahan senyawa yang tidak teroksidasi menjadi CO_2 dan H_2O_2 akan membentuk *intermediate product* yang menyebabkan nilai COD semakin tinggi.

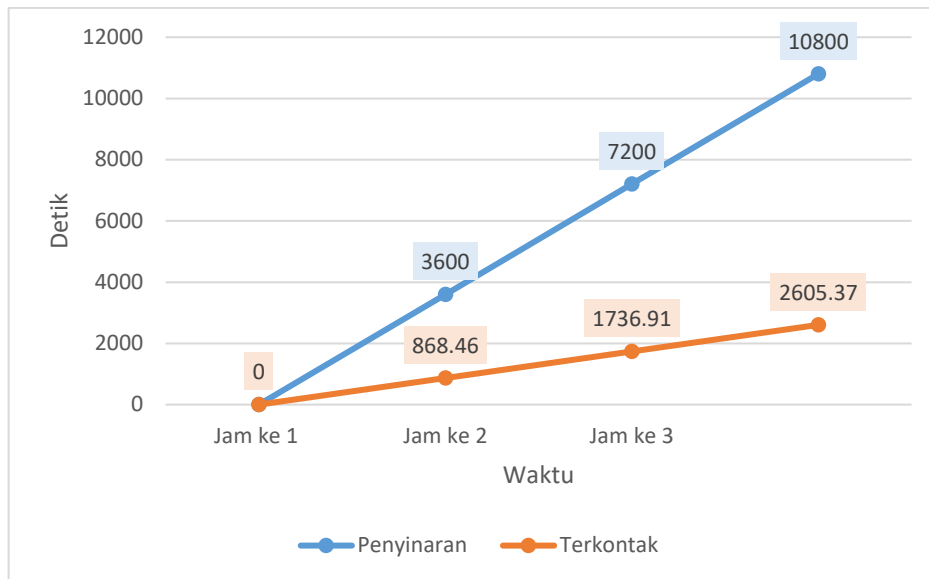
Potensi penyebab tidak optimalnya degradasi yang terjadi adalah kondisi derajat asam yang bersifat basa pada awal proses. Terlihat pada gambar 4.2 bahwa pH sampel memiliki nilai awal 8.57. Namun setelah 1 jam, ketiga rasio memiliki pH di bawah 3. Tidak adanya penyesuaian pH pada awal proses menyebabkan proses oksidasi *fenton* membutuhkan waktu lebih lama untuk mencapai kondisi pH optimal terjadi degradasi karena perubahan derajat keasaman mengandalkan reagen yang bersifat asam untuk merubah derajat sampelnya. Kondisi pH larutan bernilai 3 ketika *advanced oxidation process photo-fenton* merupakan kondisi yang optimal. Dalam pH yang rendah dapat menghasilkan Fe^{2+} yang mempengaruhi pembentukan hidroksil radikal dalam proses oksidasi. Kondisi pH yang lebih rendah atau lebih tinggi akan memperlambat reaksi pembentukan ion Fe^{2+} dan hidroksil radikal (Tamimi, 2008). Ketika pH berada di bawah 2.5 atau di atas 5, akan mengurangi efisiensi dari pembentukan Fe^{2+} . Kedua kondisi tersebut akan membentuk senyawa besi kompleks namun bersifat inhibitor terhadap pembentukan radikal bebas (Pham, 2020). Penelitian oleh Raut-Jadhav pada tahun 2016 mendapati persentase degradasi sebesar 0.72% pada pH 6 dan mendapatkan degradasi 19.64% pada pH 2. Keadaan pH yang rendah akan memberikan persentase degradasi yang lebih besar dibandingkan dengan pH yang lebih tinggi. Hal tersebut disebabkan hidroksil radikal menjadi lebih kuat untuk mendegradasi dalam keadaan asam.

Terlihat pada gambar 4.7 bahwa rasio yang memiliki korelasi COD dengan pH terbesar adalah 50:3 dengan nilai 0.99. Nilai tersebut merupakan nilai yang jauh lebih besar dari rasio 10:3 yang mendapatkan nilai -0.42 dan rasio 30:3 yang memiliki nilai 0.16. Trend COD yang semakin naik pada kedua rasio tersebut membuat nilai korelasinya semakin rendah. Kenaikan nilai ini dapat terlihat juga pada nilai konstanta laju kinetik yang telah dibandingkan pada tabel 4.6.

Trend pH pada setiap rasio memiliki kemiripan dengan mencapai sekitar pH 2 pada jam pertama dan terus menurun meski sedikit sampai dengan jam ketiga.

Namun korelasi pH dengan TSS yang dihasilkan memiliki nilai negatif secara keseluruhan. Dapat dilihat pada gambar 4.9 bahwa jika diurutkan dari nilai terendah ke nilai yang terbesar rasio 10:3 memiliki rasio terendah dengan nilai -0.99, kemudian rasio 50:3 dengan nilai -0.81, dan terakhir rasio 30:3 dengan nilai -0.78. Pada gambar 4.3 menunjukkan bahwa rasio 10:3 memiliki TSS tertinggi. Hal tersebutlah yang membuat nilai korelasinya sangat besar namun bernilai negatif.

Sinar uv berperan penting dalam *advanced oxidation process photo-fenton*. Jika tidak menggunakan sinar uv, maka yang terjadi hanyalah reaksi fenton. Hidroksil yang telah terbentuk kemudian berkontak dengan Fe^{2+} akan menghasilkan Fe^{3+} . Dengan menggunakan bantuan sinar uv dan H_2O maka Fe^{3+} akan kembali menjadi Fe^{2+} sehingga menjadi siklus dalam pembentukan kembali ion yang dapat menghadirkan hidroksil. Sinar uv digunakan secara terus menerus pada proses *AOP photo-fenton* sedang berlangsung. Namun pada diagram skema alat yang digunakan ada perbedaan desain yang mempengaruhi waktu kontak uv selama proses *AOP photo-fenton*. Desain alat yang digunakan oleh Tamimi pada 2008 membuat sinar uv dapat terus menyinari sampel, namun pada alat yang digunakan dalam penelitian ini memiliki tempat yang terpisah antara lampu uv dengan agitator atau pengaduknya. Desain serupa juga digunakan oleh Ebrahiem dkk pada tahun 2013 dengan hasil dapat menurunkan COD lebih dari 90% dalam 50 menit. Namun pada hasil percobaan yang telah dilakukan dalam satu menit, total penyinaran pada desain alat yang digunakan hanya 14.4 detik dalam satu siklus sampel. Sehingga dalam lama penyinaran adalah 868.46 detik atau 14.47 menit pada jam pertama, 1736.91 detik atau 28.94 menit pada jam kedua, dan 2605.37 detik atau 43.42 menit pada jam ketiga. Perbedaan waktu penyinaran dengan waktu terkontak dapat terlihat jelas pada gambar 4.22. Secara menyeluruh sampel hanya terkontak selama 24.12% waktu total tereaksi.



Gambar 4. 22 Grafik Perbandingan Waktu Penyinaran dengan Waktu Terkontak

Dalam air limbah, konduktivitas menunjukkan kemampuan air limbah dalam menghantarkan arus listrik. Semakin tinggi nilai konduktivitasnya, semakin tinggi kemampuan air tersebut untuk dapat menghantarkan listrik. Air limbah yang memiliki konduktivitas tinggi mengindikasikan akan banyaknya ion dalam air tersebut. Perbedaan rasio H_2O_2 dengan Fe^{2+} dalam *AOP photo-fenton* dapat menghasilkan nilai konduktivitas yang berbeda. Pada tabel 4.4 menunjukkan perubahan signifikan pada setiap rasionya. Dari nilai awal $196.9 \mu\text{S/cm}$ membuat rasio 10:3 memiliki nilai akhir $3324 \mu\text{S/cm}$; rasio 30:3 memiliki nilai akhir $6575 \mu\text{S/cm}$; dan rasio 50:3 memiliki nilai akhir $5230 \mu\text{S/cm}$.

Proses *advanced oxidation process photo-fenton* melibatkan pelepasan ion untuk memproduksi hidroksil radikal. Rasio 30:3 memiliki nilai optimal dalam menghasilkan nilai konduktivitas sehingga memiliki nilai tertinggi, namun belum optimal dalam menurunkan COD dan bahkan membuat nilai COD menjadi naik. Reaksi pembentukan hidroksil radikal yang belum optimal mengoksidasi limbah membentuk *intermediate product* dan meningkatkan COD dan konduktivitasnya. *Intermediate product* yang terbentuk memiliki sifat yang mudah teroksidasi dalam pengujian COD. Dalam proses AOP, nilai konduktivitas tinggi menunjukkan bahwa proses pelepasan ion masih berlangsung sehingga memberikan potensi terhadap degradasi limbah. Setelah proses AOP selesai, nilai konduktivitas tidak

akan menurun dengan sendirinya sehingga perlu *treatment* tambahan seperti *reverse osmosis* untuk mengurangi ion terlarut (Oturán & Aaron, 2014)

Pada gambar 4.8 membandingkan nilai korelasi COD dengan konduktivitas pada setiap rasionya. Korelasi yang dihitung terbilang kecil untuk rasio 10:3 dengan nilai 0.67 dan rasio 30:3 dengan nilai 0.38. Pada rasio 50:3 mengalami korelasi yang tinggi namun bernilai negatif. Hal ini disebabkan nilai COD semakin menurun namun nilai konduktivitas terus mengalami kenaikan. Terdegradasinya COD tidak selalu mengindikasikan bahwa ion sudah habis terdegradasi. Sebagian ion tersisa memiliki potensi untuk meningkatkan nilai COD karena dapat membentuk *intermediate product*. Sebagian ion lain tidak terbentuk menjadi *intermediate product* namun tetap memiliki nilai konduktivitas yang tinggi.

TSS dan konduktivitas memiliki korelasi yang tinggi, menyebabkan korelasinya memiliki nilai yang besar. Dalam air limbah, konduktivitas menunjukkan kemampuan air limbah dalam menghantarkan arus listrik. Pada gambar 4.10 secara berurutan nilai korelasi terbesar dicapai pada rasio 30:3 dengan korelasi 0.99, kemudian dilanjut oleh rasio 10:3 dengan nilai 0.94, dan yang terakhir diraih oleh rasio 50:3 dengan nilai 0.82. Nilai yang tinggi pada rasio 30:3 memperkuat pernyataan bahwa rasio 30:3 memiliki *intermediate product* dan ion lepas yang paling banyak. Rasio tersebut paling optimal membentuk ion namun belum optimal dalam mendegradasi COD sehingga membentuk *intermediate product* dalam bentuk TSS (Sillanpää & Shestakova, 2017).

Pada jam ketiga rasio 50:3 mengalami penurunan TSS namun COD mengalami kenaikan dan pH di bawah 2. Seperti yang dijelaskan Pham pada 2020 bahwa dibawah pH 2 akan menghambat proses pembentukan ion. Keadaan pH yang terlalu rendah pada rasio 50:3 di jam ketiga membuat COD kembali naik, meskipun pada waktu tersebut baru mulai optimal dalam mengurangi TSS. Konduktivitas yang lebih rendah dari rasio 30:3 menunjukkan bahwa rasio 50:3 masih lebih efisien dalam menghasilkan radikal bebas yang dapat mendegradasi COD dan TSS.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Secara teori *advanced oxidation process photo-fenton* memiliki potensi yang tinggi dalam mengurai limbah pestisida termasuk berjenis karbamat seperti *methomyl*. Namun dalam studi belum bisa mendapatkan hasil yang optimal. Kesimpulan yang dapat diambil dari penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Evaluasi kinerja:

- Secara teori, AOP *photo-fenton* memiliki potensi yang tinggi dalam mendegradasi limbah cair pestisida *methomyl*, namun degradasi pada studi ini belum optimal.
- Rasio 50:3 menjadi yang terbaik karena dapat menurunkan nilai COD sebesar 64.87% dari 1387 mg/L menjadi 487.2 mg/L.
- Degradasi yang tidak optimu diobservasi melalui naiknya nilai COD, TSS, dan konduktivitas secara umum.
- Fluktuasi data parameter terutama pada rasio 30:3 mengindikasikan terbentuknya *intermediate product*.

2. Kondisi operasi optimum H₂O₂

- Rasio H₂O₂/FeSO₄·7H₂O 50:3 merupakan variasi terbaik yang dapat mendegradasi sampel limbah cair pestisida *methomyl*.
- Kondisi pH 2.1 memiliki potensi degradasi terbesar dengan nilai 72.97% sebelum akhirnya mengalami penurunan ke 64.87%.
- Parameter COD memiliki risiko mengalami kenaikan konsentrasi ketika rasio yang digunakan tidak optimal mendegradasi limbah seperti pada rasio 10:3 dan 30:3.

3. Mekanisme reaksi oksidasi

- Keadaan pH awal yang basa menghambat pembentukan ion Fe²⁺ dan hidrosil radikal.
- Tidak optimalnya hidrosil radikal dalam mengoksidasi menyebabkan munculnya *intermediate product* yang dibuktikan pada rasio 30:3 dimana nilai COD tidak terdegradasi dengan baik namun TSS dan konduktivitas mengalami kenaikan

4. Siklus regenerasi katalis

- Desain posisi lampu uv pada reaktor eksisting tidak memungkinkan untuk memaparkan sinar uv secara terus-menerus selama proses dalam reaktor berlangsung.
- Waktu kontak lampu uv yang seharusnya 3 jam tapi hanya terpapar 24.12% menjadi 43.42 menit.
- Minimnya waktu kontak lampu uv menghambat siklus pembentukan Fe^{2+} dari Fe^{3+} .

Untuk mendapatkan hasil yang lebih baik, perlu ada penyesuaian kembali terhadap desain AOP yang cocok untuk proses *photo-fenton* dan rasio yang digunakan.

5.2 Saran

Penelitian ini perlu beberapa pengembangan kembali untuk mencapai degradasi *photo-fenton* yang lebih optimal. Ada beberapa poin yang dapat dilakukan untuk melakukan pengoptimalan antara lain:

1. Melakukan penyempurnaan terhadap desain penempatan lampu uv sehingga bisa melakukan penyinaran lebih maksimal.
2. Menggunakan rasio H_2O_2 dan Fe^{2+} yang lebih besar untuk dapat mengetahui potensi degradasi optimal. Akan tetapi tetap perlu memperhatikan supaya H_2O_2 yang digunakan tidak berlebih sehingga tidak menyisakan hidroksil radikal yang menyebabkan peningkatan COD setelah reaksi.
3. Melakukan pengolahan pendahuluan untuk mengurangi parameter pencemar sebelum melakukan *advanced oxidation process photo-fenton*.
4. Menggunakan pH *adjuster* atau *dosing pump pH* untuk tetap menjaga pH optimum reaksi pembentukan ion Fe^{2+} .

DAFTAR PUSTAKA

- Adewuyi, S. O., Ibigbami, B. T., Mmuoegbulam, A. O., Abimbade, F. S., Abiodun, O. M., Klink, M. J., Nelana, S. M., Malomo, D., & Ayanda, O. S. 2024. Toxicity and Health Implications of Pesticides and The Need to Remediate Pesticide-contaminated Wastewater Through The Advanced Oxidation Processes. *Water Conservation & Management*, 8(1), 97–108.
- Aki, M.A., dkk. 2016. Synthesis, Characterization and Evaluation of Peanut Shells-Derived Activated Carbons for Removal of Methomyl from Aqueous Solutions. *Environmental & Analytical Toxicology*. 6(2).
- Al Hattab, M. T., Ghaly, A. E. 2012. Disposal and Treatment Methods for Pesticide Containing Wastewaters: Critical Review and Comparative Analysis. *Journal of Environmental Protection*, 3, 431-453.
- Azizi, E., Fazlzadeh, M., Ghayebzadeh, M., Hemati, L., Beikmohammadi, M., Ghaffari, H. R., Zakeri, H. R., & Sharafi, K. 2017. Application of advanced oxidation process (H₂O₂/UV) for removal of organic materials from pharmaceutical industry effluent. *Environment Protection Engineering*, 43(1), 183–191.
- Bhangare, D., Rajput, N., Jadav, T., dkk. 2022. Systematic strategies for degradation kinetic study of pharmaceuticals: An issue of utmost importance concerning current stability analysis practices. *Journal of Analytical Science and Technology*, 13(7).
- Cokay, E., Eker, S. 2022. Pesticide Industry Wastewater Treatment with Photo-Fenton Process. *Environment Science Proceedings*, 18(15).
- Collado, S., Laca, A., Diaz, M. 2013. Effect of Intermediate Compounds and Products on Wet Oxidation and Biodegradation Rates of Pharmaceutical Compounds. *Chemosphere*, 92 (2), 207-212.

- Ebrahiemm, E. E., Al-Maghrabi, M. N., Mobarki, A. R. 2013. Removal of Organic Pollutants from Industrial Wastewater by Applying Photo-fenton Oxidation Technology. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S1674-S1679.
- European Parliament. 2021. The Use of Pesticides in Developing Countries and Their Impact on Health and The Right to Food. Directorate General for External Policies.
- Emil, B., Seiwert, B., Reemstma T., Drews, J. E., Hübner, U. 2023. Advanced Oxidation Process for Removal of Monocyclic Aromatic Hydrocarbon from Water: Effects of O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂ Treatment on Product Formation and Biological Post-treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 450.
- Fathy, NA., Attia, AA., Hegazi, B. 2015. Nanostructured Activated Carbon Xerogels for Removal of Methomyl Pesticide. *Desalination and Water Treatment*. Taylor & Francis. 1-14.
- Food and Agriculture Organization of the United Nations. (2023, July). Pesticides Use and Trade, 1990–2021 (FAOSTAT Analytical Brief No. 70). FAO.
- Hossain, M. F. (2019). Water. *Sustainable Design and Build*, 301–418. doi:10.1016/b978-0-12-816722-9.00006-9
- Kementerian Lingkungan Hidup. (2014). Peraturan Menteri Lingkungan Hidup Republik Indonesia Nomor 5 Tahun 2014 tentang Baku Mutu Air Limbah. Lampiran XL: Baku mutu air limbah untuk kegiatan industri pestisida. Jakarta: Kementerian Lingkungan Hidup Republik Indonesia.
- León, H., Almeida-Naranjo, C., Aldás M, B., 2021. Methomyl removal from synthetic water using natural and modified bentonite clays. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 776.

- Liang, C A., dkk. 2023. Human Poisoning with Methomyl and Cypermethrin Pesticide Mixture. Basel. MDPI
- Lin, Z. dkk. 2020. Current Approaches to and Future Perspectives on Methomyl Degradation in Contaminated Soil/Water Environments. *Molecules*.25, 738.
- Malakootian. M., dkk. 2019. Advanced oxidation processes for the removal of organophosphoruspesticides in aqueous matrices: A systematic review and meta-analysis. *Process Safety and Environmental Protection*. 134 (292-307).
- Mortensen. S. R., Serex. T. L., 2014. *Encyclopedia of Toxicology*. Elsevier. 242-245.
- Oturan, M. A., & Aaron, J. J. (2014). Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(23), 2577–2641.
- Pinto, H. B., Souza, B. M. Dezotti, M. 2018. Treatment of a Pesticide Industry Wastewater Mixture in a Moving Bed Biofilm Reactor Followed by Conventional and Membrane Processes for Water Reuse. *Journal of Cleaner Production*. 201, (1061-1070).
- Pham, H. T., Bui, H. M., Bui, T. X., 2020. *Advanced Oxidation Processes for the Removal of Pesticides. Biotechnology and Bioengineering*. Elsevier. Vietnam.
- Rafiee, M., dkk. 2022. COD Reduction of Aeration Effluent by Utilizing Optimum Quantities of UV/H₂O₂/O₃ in a Small-Scale Reactor. *Journal Process*, 10(11).

- Rasheed, T., Bilal, M., Nabeel, F., Adeel, M., & Iqbal, H. M. N. (2019). Environmentally-related Contaminants of High Concern: Potential Sources and Analytical Modalities for Detection, Quantification, and Treatment. *Environment International*, 122, 52–66
- Raut-Jadhav, S., Saini, D., Sonawane, S., Pandit, A., 2016. Effect of Process Intensifying Parameters on The Hydrodynamic Cavitation Based Degradation of Commercial Pesticide (Methomyl) in The Aqueous Solution. *Ultrasonics Sonochemistry*, 28, 283-293.
- Roflin, E. 2022. Analisis Korelasi dan Regresi. NEM.
- Rusdiana S, 2017. Pertumbuhan dan Kebutuhan Pangan di Indonesia. *Agriekonomika* Volume 6, Nomor 1, 2017. Universitas Trunojoyo Madura
- San Juan-Garisado, Y., Luna-Guevara, F., Herrera, P. A., Soto-Paz, J., Alvarez-Trujillo, J. D., Mejia-Parada, C., & Parra-Orobio, B. A. (2024). Optimization of the Photo-Fenton process for the effective removal of chemical oxygen demand and phenols in portable toilet wastewater: A treatment study under real world conditions. *Heliyon*, 10(15)
- Tamimi. M., dkk. 2007. Methomyl Degradation in Aqueous Solutions by Fenton's Reagent and the Photo-Fenton System. *Separation and Purification Technology*. Elsevier. (61), 103-108.
- Tran, H. D., Nguyen, D. Q., Do, P. T., & Tran, U. N. P. (2023). Kinetics of photocatalytic degradation of organic compounds: A mini-review and new approach. *RSC Advances*, 13(25), 16915–16925.
- Tomašević, A., dkk. 2010. Study on the photocatalytic degradation of insecticide methomyl in water. *Desalination*. 262, (228-243).

- Vagi. M. C., Petsas. A. S. 2017. Advanced Oxidation Process for the Removal of Pesticides from Wastewater: Recent Review and Trends. 15th International Conference on Environmental Science and Technology. Yunani.
- Wisnujati NS,.2021. Pengelolaan Penggunaan Pestisida dalam Mendukung Pembangunan Berkelanjutan di Indonesia. SEPA: Vol. 18 No. 1 September 2021: 92-100.
- World Health Organization. 1995. Methomyl Health and Safety Guide. Geneva.
- Yulia, Ruka., dkk. 2016. Aplikasi Metode Advanced Oxidation Process (AOP) Fenton pada Pengolahan Limbah Cair Pabrik Kelapa Sawit. Jurnal Rekayasa Kimia dan Lingkungan. Vol 1, No 1: 1-9.
- Zawadzki, P., & Deska, M. 2021. Degradation efficiency and kinetics analysis of an advanced oxidation process utilizing ozone, hydrogen peroxide and persulfate to degrade the dye Rhodamine B. Catalysts, 11(974)

LAMPIRAN

Lampiran A. Hasil Pengujian Parameter

Lokasi Sample	QC	Status : Sudah di Analisa	
Jenis Sample	Sample ke : 0		
Sampling Point	OTHERS		
Sample diterima	05 Dec 2024 -- 21:27:38		
PARAMETER		Nilai Hasil Analisa	Satuan
Parameter 1	pH	8.5700	
Parameter 2	TSS	61.0000	
Parameter 3	COD	1386.9000	
Parameter 4	Konduktivitas	196.90000	

Gambar 1. Hasil Uji Parameter sebelum Perlakuan

Lokasi Sample	QC	Status : Sudah di Analisa	
Jenis Sample	Sample ke : 0		
Sampling Point	OTHERS		
Sample diterima	06 Dec 2024 -- 22:20:01		
PARAMETER		Nilai Hasil Analisa	Satuan
Parameter 1	pH	2.3800	
Parameter 2	TSS	288.0000	
Parameter 3	COD	1286.4400	
Parameter 4	Konduktivitas	2279.00000	

Gambar 2. Hasil Uji Parameter Rasio 10:3 Jam Pertama

Lokasi Sample	QC	Status : Sudah di Analisa	
Jenis Sample	Sample ke : 0		
Sampling Point	OTHERS		
Sample diterima	06 Dec 2024 -- 22:19:51		
PARAMETER		Nilai Hasil Analisa	Satuan
Parameter 1	pH	2.2800	
Parameter 2	TSS	274.0000	
Parameter 3	COD	1656.4900	
Parameter 4	Konduktivitas	3003.00000	

Gambar 3. Hasil Uji Parameter Rasio 10:3 Jam Kedua

Lokasi Sample	QC	Status : Sudah di Analisa
Jenis Sample	Sample ke : 0	
Sampling Point	OTHERS	
Sample diterima	06 Dec 2024 -- 22:18:43	

PARAMETER	Nilai Hasil Analisa	Satuan
Parameter 1 pH	2.2700	
Parameter 2 TSS	280.0000	%
Parameter 3 COD	1901.2100	
Parameter 4 Konduktivitas	3324.00000	

Gambar 4. Hasil Uji Parameter Rasio 10:3 Jam Ketiga

Lokasi Sample	QC	Status : Sudah di Analisa
Jenis Sample	Sample ke : 0	
Sampling Point	OTHERS	
Sample diterima	05 Dec 2024 -- 21:33:35	

PARAMETER	Nilai Hasil Analisa	Satuan
Parameter 1 pH	2.3700	
Parameter 2 TSS	114.0000	
Parameter 3 COD	1129.2000	
Parameter 4 Konduktivitas	1338.00000	

Gambar 5. Hasil Uji Parameter Rasio 30:3 Jam Pertama

Lokasi Sample	QC	Status : Sudah di Analisa
Jenis Sample	Sample ke : 0	
Sampling Point	OTHERS	
Sample diterima	06 Dec 2024 -- 22:20:30	

PARAMETER	Nilai Hasil Analisa	Satuan
Parameter 1 pH	2.0500	
Parameter 2 TSS	246.0000	
Parameter 3 COD	5927.9600	
Parameter 4 Konduktivitas	5753.00000	

Gambar 6. Hasil Uji Parameter Rasio 30:3 Jam Kedua

Lokasi Sample	QC	Status : Sudah di Analisa
Jenis Sample	Sample ke : 0	
Sampling Point	OTHERS	
Sample diterima	06 Dec 2024 -- 22:20:16	

	PARAMETER	Nilai Hasil Analisa	Satuan
Parameter 1	pH	2.0000	
Parameter 2	TSS	258.0000	
Parameter 3	COD	1591.4600	
Parameter 4	Konduktivitas	6575.00000	

Gambar 7. Hasil Uji Parameter Rasio 30:3 Jam Ketiga

Lokasi Sample	QC	Status : Sudah di Analisa
Jenis Sample	Sample ke : 0	
Sampling Point	OTHERS	
Sample diterima	05 Dec 2024 -- 21:32:48	

	PARAMETER	Nilai Hasil Analisa	Satuan
Parameter 1	pH	2.1200	
Parameter 2	TSS	166.0000	
Parameter 3	COD	543.9900	
Parameter 4	Konduktivitas	2123.00000	

Gambar 8. Hasil Uji Parameter Rasio 50:3 Jam Pertama

Lokasi Sample	QC	Status : Sudah di Analisa
Jenis Sample	Sample ke : 0	
Sampling Point	OTHERS	
Sample diterima	05 Dec 2024 -- 21:33:08	

	PARAMETER	Nilai Hasil Analisa	Satuan
Parameter 1	pH	2.1000	
Parameter 2	TSS	294.0000	
Parameter 3	COD	374.9300	
Parameter 4	Konduktivitas	4573.00000	

Gambar 9. Hasil Uji Parameter Rasio 50:3 Jam Kedua

Lokasi Sample	QC	Status : Sudah di Analisa
Jenis Sample	Sample ke : 0	
Sampling Point	OTHERS	
Sample diterima	05 Dec 2024 – 21:33:22	

PARAMETER	Nilai Hasil Analisa	Satuan
Parameter 1 pH	1.9600	
Parameter 2 TSS	188.0000	
Parameter 3 COD	487.2400	
Parameter 4 Konduktivitas	5230.00000	

Gambar 10. Hasil Uji Parameter Rasio 50:3 Jam Ketiga

Tabel 1. Rangkuman Hasil Uji Parameter

Rasio	Jam ke-	TSS (mg/l)	COD (mg/l)	pH	Konduktivitas (µS/cm)
-	0	61	1387	8.57	196.9
10:3	1	288	1286.4	2.38	2279
10:3	2	274	1656.4	2.28	3003
10:3	3	280	1901.2	2.27	3324
30:3	1	114	1129	2.37	1338
30:3	2	246	5927	2.05	5753
30:3	3	258	1591	2	6575
50:3	1	166	544	2.12	2123
50:3	2	294	374.9	2.1	4573
50:3	3	188	487.2	1.96	5230

Lampiran B. Perhitungan Regresi Orde 0;1;2 Rasio 50:3 menggunakan *Microsoft Excel*

Tabel 2. Perbandingan *Intercept* sesuai Orde

Jam	Orde 0	Orde 1	Orde 2
0	1387	7.234898	0.000721
1	544	6.298949	0.001838
2	374.9	5.926659	0.002667
3	487.2	6.188675	0.002053

Tabel 3. Regresi Orde 0 Rasio 50:3

<i>Regression Statistics</i>	
	0.79725
Multiple R	7
R Square	0.63561
Adjusted R Square	0.45342
	7
	0.95443
Standard Error	9
Observations	4

Tabel 4. Regresi Orde 1 Rasio 50:3

<i>Regression Statistics</i>	
Multiple R	0.794925
R Square	0.631905
Adjusted R Square	
	0.447858
Standard Error	0.95929
Observations	4

Tabel 5. Regresi Orde 2 Rasio 50:3

<i>Regression Statistics</i>	
Multiple R	0.766499
R Square	0.587521
Adjusted R Square	
	0.381282
Standard Error	1.015479
Observations	4

Lampiran C. Perhitungan Regresi Setiap Rasio

Contoh Perhitungan Regresi Linier Rasio 10:3

Tabel 6. Perkalian Sumbu Rasio 10:3

X (Jam)	Y (COD)	XY	X ²
0	1387	0	0
1	1286,4	1286,4	1
2	1656,4	3312,8	4
3	1901,2	5703,6	9

$$a = \frac{(\sum Y)(\sum X^2) - (\sum X)(\sum XY)}{n(\sum X^2) - (\sum X)^2}$$

$$b = \frac{n(\sum XY) - (\sum X)(\sum Y)}{n(\sum X^2) - (\sum X)^2}$$

$$\text{COD}(t) = a \cdot t + b$$

$$y = a + b \cdot t$$

$$n = 4$$

$$\sum X = 0 + 1 + 2 + 3 = 6$$

$$\sum Y = 1387 + 1286,4 + 1656,4 + 1901,2 = 6231$$

$$\begin{aligned} \sum XY &= (0)(1387) + (1)(1286,4) + (2)(1656,4) + (3)(1901,2) \\ &= 0 + 1286,4 + 3312,8 + 5703,6 = 10302,8 \end{aligned}$$

$$\sum X^2 = 0^2 + 1^2 + 2^2 + 3^2 = 0 + 1 + 4 + 9 = 14$$

$$a = \frac{(6231)(14) - (6)(10302,8)}{4(14) - (6)^2} = \frac{25417}{20} = 1270,86$$

$$b = \frac{4(10302,8) - (6)(6231)}{4(14) - (6)^2} = \frac{3825,2}{20} = 191,26$$

$$y = 1270,86 + 191,26 \cdot t$$

Rumus Koefisien Determinasi Linier Rasio 10:3

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{res}}{SS_{tot}}$$

$$SS_{res} = \sum (Y_i - \hat{Y}_i)^2$$

$$SS_{tot} = \sum (Y_i - \bar{Y})^2$$

$$\underline{Y} = \frac{1387+1286.4+1656.4+1901.2}{4} = \frac{6231}{4} = 1557.75$$

$$\begin{aligned} SS_{\text{tot}} &= \sum(Y_i - \underline{Y})^2 \\ &= (1387-1557.75)^2 = 29155.563 \\ &\quad (1286.4-1557.75)^2 = 73630.823 \\ &\quad (1656.4-1557.75)^2 = 9731.822 \\ &\quad (1901.2-1557.75)^2 = 117957.9 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} SS_{\text{tot}} &= 29183.06 + 73852.82 + 9735.9 + 117646.5 \\ &= 230476.11 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} SS_{\text{res}} &= \sum(Y_i - \hat{Y}_i)^2 \\ &= (1387-1270.86)^2 = 13488.5 \\ &\quad (1286.4-1462.12)^2 = 30877.5 \\ &\quad (1656.4-1653.38)^2 = 9.12 \\ &\quad (1901.2-1844.64)^2 = 3199.03 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} SS_{\text{res}} &= 13469.78 + 30880.87 + 9.13 + 3206.25 \\ &= 47566.03 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} R^2 &= 1 - \frac{SS_{\text{res}}}{SS_{\text{tot}}} \\ &= 1 - \frac{47566.03}{230418.28} \\ &= 0.7935 \end{aligned}$$

Waktu Paruh Linier Rasio 10:3

$$t\left(\frac{1}{2}\right) = C_0/2.k$$

$$C_0 = 1387$$

$$k = -b$$

$$k = -191.26$$

$$\begin{aligned} t\left(\frac{1}{2}\right) &= \frac{1387}{2(-191.26)} \\ &= -3.626 \end{aligned}$$

Regresi Eksponensial Rasio 10:3

Tabel 7. Nilai ln Rasio 10:3

Jam	Rasio 10:3	ln(Rasio10:3)
0	1387	7.2348
1	1286,4	7.1596
2	1656,4	7.4124
3	1901,2	7.5502

$$n = 4$$

$$\sum X = 0 + 1 + 2 + 3 = 6$$

$$\sum Y = 7.2348 + 7.1596 + 7.4124 + 7.5502 = 29.357$$

$$\sum \hat{Y} = \frac{7.2348 + 7.1596 + 7.4124 + 7.5502}{4} = 7.3393$$

$$\begin{aligned} \sum XY &= (0)(7.2348) + (1)(7.1596) + (2)(7.4124) + (3)(7.5502) \\ &= 0 + 7.1596 + 14.8248 + 22.6506 = 44.635 \end{aligned}$$

$$\sum X^2 = 0^2 + 1^2 + 2^2 + 3^2 = 0 + 1 + 4 + 9 = 14$$

$$a = \frac{(29.357)(14) - (6)(44.635)}{4(14) - (6)^2} = \frac{143.188}{20} = 7.1594$$

$$b = \frac{4(44.635) - (6)(29.357)}{4(14) - (6)^2} = \frac{2.398}{20} = 0.1199$$

$$y = 7.1594 + 0.1199 \cdot t$$

Rumus Koefisien Determinasi Eksponensial Rasio 10:3

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{res}}{SS_{tot}}$$

$$SS_{res} = \sum (Y_i - \hat{Y}_i)^2$$

$$SS_{tot} = \sum (Y_i - \bar{Y})^2$$

$$\bar{Y} = \frac{7.2348 + 7.1596 + 7.4124 + 7.5502}{4} = \frac{29.357}{4} = 7.3393$$

$$\begin{aligned} SS_{tot} &= \sum (Y_i - \bar{Y})^2 \\ &= (7.2348 - 7.3393)^2 = 0.0108968 \\ &\quad (7.1596 - 7.3393)^2 = 0.032286 \\ &\quad (7.4124 - 7.3393)^2 = 0.0053459 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (7.5502-7.3393)^2 &= 0.0445018 \\
 SS_{\text{tot}} &= 0.0108968 + 0.032286 + 0.0053459 + 0.0445018 \\
 &= 0.0930305
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 SS_{\text{res}} &= \sum (Y_i - \hat{Y}_i)^2 \\
 &= (7.2348 - 7.15946)^2 = 0.00569 \\
 &\quad (7.1596 - 7.27936)^2 = 0.01434 \\
 &\quad (7.4124 - 7.39926)^2 = 0.00017 \\
 &\quad (7.5502 - 7.51916)^2 = 0.00097 \\
 SS_{\text{res}} &= 0.00569 + 0.01434 + 0.00017 + 0.00097 \\
 &= 0.02117
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 R^2 &= 1 - \frac{SS_{\text{res}}}{SS_{\text{tot}}} \\
 &= 1 - \frac{0.02117}{0.0930305} \\
 &= 0.772425
 \end{aligned}$$

Waktu Paruh Eksponensial Rasio 10:3

$$t\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{\ln(2)}{k}$$

$$\begin{aligned}
 k &= -b \\
 &= -0.11988
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 t\left(\frac{1}{2}\right) &= \frac{\ln(2)}{-0.11988} \\
 &= -5.7818
 \end{aligned}$$

Tabel 8. Rangkuman Perhitungan Regresi Linier Setiap Rasio

Variasi Rasio	Linier				
	a	b	Persamaan	t(1/2)	R ²
Rasio 10:3	1270.86	191.26	$C = 1270.86 + 191.26 \cdot t$	-3.626	0.79358
Rasio 30:3	1697	541	$C = 1697 + 541 \cdot t$	-1.2819	0.09328
Rasio 50:3	1128.55	-286.85	$C = 1128.55 - 286.85 \cdot t$	2.41764	0.63562

Tabel 9. Rangkuman Perhitungan Regresi Eksponensial Setiap Rasio

Variasi Rasio	Eksponensial				
	a	b	Persamaan	t(1/2)	R ²
Rasio 10:3	7.159	0.1199	$C = 7.15946 + 0.11988$	-5.7819	0.77242
Rasio 30:3	7.270	0.2070	$C = 7.27037 + 0.20698 \cdot t$	-3.3488	0.12661
Rasio 50:3	6.939	-0.3511	$C = 0.693894 - 0.3511 \cdot t$	1.97424	0.63191

Tabel 10. Perbandingan Hasil COD, Regresi Linier, dan Regresi Eksponensial Rasio 10:3

Waktu (jam)	COD (mg/L)	Linier	Eksponensial
0	1387	1270.86	1286.2189
1	1286.4	1462.12	1450.0374
2	1656.4	1653.38	1634.7206
3	1901.2	1844.64	1842.9259

Tabel 11. Perbandingan Hasil COD, Regresi Linier, dan Regresi Eksponensial Rasio 30:3

Waktu (jam)	COD (mg/L)	Linier	Eksponensial
0	1387	1437.0787	1697.00
1	1286.4	1767.5543	2238
2	1656.4	2174.0273	2779
3	1901.2	2673.9741	3320

Tabel 12. Perbandingan Hasil COD, Regresi Linier, dan Regresi Eksponensial Rasio 30:3

Waktu (jam)	COD (mg/L)	Linier	Eksponensial
0	1387	1128.55	1031.68
1	1286.4	841.7	726.213
2	1656.4	554.85	511.193
3	1901.2	268	359.837

Lampiran D. Prosedur Pengujian Parameter

i. Pengujian Parameter Sampel COD

1. Peralatan

- a. Spektrofotometer Hitachi U-2900
- b. Kuvet
- c. Tabung pencernaan
- d. Pemanas dengan lubang penyangga (Thermoreactor TR-320 Spektroquant)
- e. Mikrobuvet
- f. Labu ukur 50 ml, 100 ml, 250 ml, 500 ml, 1000 ml
- g. Pipet volume 1 ml, 5 ml, 10 ml, 20 ml, 50 ml
- h. Gelas piala
- i. Timbangan *Analytical Balance* Mettler Toledo ML140T/00
- j. Pipet ukur 1 ml

2. Persiapan dan pengawetan contoh uji

- a. Persiapan contoh uji
- b. Homogenkan contoh uji
- c. Cuci tabung refluks dan tutupnya menggunakan H_2SO_4 20% sebelum digunakan
- d. Pipet sejumlah 3 ml contoh uji ke dalam tabung pencernaan
- e. Tambahkan COD *Solution* A dan B sesuai tabel berikut

Tabel 13. COD *Solution* A dan B

Panjang Gelombang (nm)	345	445	600
Range Analisa (mg/l)	4 – 40	10 – 150	100 – 1500
Solution A No	1.14538.0065	1.14538.0065	1.14538.0065
Volume A (ml)	0.3	0.3	0.3
Solution B No	1.14681.0495	1.14681.0495	1.14681.0495
Volume B (ml)	2.85	2.85	2.85

- f. Tutup tabung pencerna dan kocok perlahan hingga homogen
- g. Letakan tabung pada pemanas yang telah dipanaskan pada suhu 150°C, lakukan refluks selama 2 jam

3. Persiapan larutan standar Kalium Hidrogen Phtalat

- a. Gerus perlahan Kalium Hidrogen Phtalat lalu keringkan sampai berat konstan pada suhu 110°C larutkan 850 mg KHP ke dalam air suling.
- b. Encerkan sampai 1000 ml. Secara teoritis KHP memiliki nilai COD 1.1752 mg O₂/mg KHP dan larutan ini secara teoritis memiliki nilai COD 1000 mg O₂/L.
- c. Larutan ini stabil jika disimpan dalam kondisi dingin.
- d. Hati-hati terhadap pertumbuhan biologis. Siapkan dan pindahkan larutan dalam kondisi steril.
- e. Sebaiknya larutan ini disiapkan setiap 1 minggu.

4. Pengawetan contoh uji

- a. Contoh uji diawetkan dengan menambahkan H₂SO₄ sampai pH lebih kecil dari 2.0
- b. simpan di dalam pendingin dengan suhu 4°C.
- c. Contoh uji dapat simpan selama 7 hari setelah diawetkan.

5. Persiapan pengujian

- a. Pembuatan kurva kalibrasi
- b. Optimalkan alat uji spektrofotometer sesuai dengan petunjuk alat untuk pengujian COD
- c. Siapkan larutan standar KHP ekuivalen dengan COD untuk mewakili kisaran konsentrasi 0, 250, 500, 750, dan 1000 ppm untuk panjang gelombang 600 nm dan 445 nm kisaran 0, 20, 75, 150 ppm dan untuk panjang gelombang 345 nm kisaran 0, 10, 20, dan 40 ppm.
- d. Gunakan volume pereaksi yang sama dengan contoh dan larutan standar KHP
- e. Baca absorbansi pada panjang gelombang 600, 445, atau 345.

- f. Buat kurva kalibrasi sehingga diperoleh persamaan $Y \text{ (ppm)} = K1 \text{ (abs)} + K0$ sesuai dengan persamaan pada manual alat spektrofotometer

6. Cara pengujian

- a. Dinginkan perlahan contoh yang sudah di-refluks sampai suhu ruang untuk mencegah terbentuknya endapan. Jika perlu, saat pendinginan sesekali tutup contoh dibuka untuk mencegah adanya tekanan gas.
- b. Biarkan suspensi mengendap dan pastikan bagian yang akan diukur telah jernih.
- c. Ukur contoh dan larutan standar pada panjang gelombang yang telah ditentukan (345, 445, atau 600 nm)
- d. Jika konsentrasi COD di bawah 100 ppm menggunakan metode panjang gelombang 445, 345, 600 nm. Bila diatas 1000 ppm, sampel diencerkan agar masuk ke dalam rentang analisa
- e. Ukur absorban blanko yang di-refluks dan aquabidest yang direfluks adalah pengukuran COD contoh uji
- f. Plot perbedaan absorbansi antara blank dan sampel yang telah di-refluks dan absorbansi larutan standar yang direfluks terhadap nilai COD untuk masing-masing standar
- g. Lakukan analisa secara duplo.

7. Perhitungan

Nilai COD sebagai mg/L O₃

- a. Masukkan hasil pembacaan absorbansi contoh uji kedalam kurva kalibrasi dengan persamaan
$$Y = (aX + b) \times Fp$$

Keterangan

Y = Konsentrasi dalam mg/L O₂ (ppm)

X = Absorbansi pengukuran

a = Konstanta yang dihitung dari persamaan regresi linier

b = Konstanta yang dihitung dari persamaan regresi linier

Fp = Faktor pengenceran
- b. Nilai COD adalah hasil pembacaan konsentrasi contoh uji kurva kalibrasi

ii. Pengujian Parameter pH

1. Peralatan

- a. Gelas kimia 100 ml
- b. Pengaduk gelas
- c. Tissue
- d. pH meter Mettler Toledo FP 20

2. Bahan

- a. Aquades
- b. Methanol

3. Langkah Kerja

- a. Pengukuran pH langsung
- b. Tuangkan sampel ke dalam gelas kimia 100 ml
- c. Aduk hingga homogen
- d. Celukan elektroda pH meter
- e. Baca dan tulis hasil pengukuran pH meter
- f. Angkat elektroda dan bersihkan dengan aquades

iii. Pengujian Parameter Konduktivitas

1. Peralatan

- a. Gelas kimia 100 ml
- b. Pengaduk gelas
- c. Tissue
- d. Conductivity meter mettler toledo

2. Bahan

- a. Aquades

3. Langkah kerja

- a. Pengukuran konduktivitas langsung
- b. Tuangkan sampel ke dalam gelas kimia 100 ml
- c. Aduk hingga homogen
- d. Celupkan elektroda konduktiviti meter
- e. Baca dan tulis hasil pengukuran konduktiviti meter
- f. Angkat elektroda dan bersihkan dengan aquades

iv. Pengujian Parameter TSS

1. Peralatan

- a. Neraca *Analytical Balance* Mettler Toledo ML140T/00
- b. Cawan pirselen
- c. Desikator berisi silika gel
- d. Oven Memmert ULM – 500
- e. Pipet volume
- f. Alat penyaring
- g. Pompa hisap
- h. Penganas air
- i. Gelas ukur
- j. Cawan petri
- k. Kertas saring whatman

2. Bahan

- a. Aquabides

3. Persiapan contoh uji dan pengawetan contoh uji

- a. Gunakan wadah gelas atau botol plastic polietilen atau yang setara
- b. Bila tidak langsung dianalisis, awetkan contoh uji pada suhu 4°C untuk meminimalkan dekomposisi mikrobiologikal terhadap padatan.
- c. Contoh uji sebaiknya disimpan tidak lebih dari 24 jam

4. Pengurangan gangguan

- a. Pisahkan partikel besar yang mengapung
- b. Residu yang berlebihan dalam saringan dapat mengering membentuk kerak dan menjebak air
- c. Contoh uji yang memiliki padatan terlalu tinggi, bilas residu yang menempel dalam kertas saring
- d. Hindari melakukan penyaring yang telah lama, sebab mencegah penyumbatan oleh zat koloid yang terperangkap pada saringan

5. Persiapan kertas saring

- a. Masukkan kertas saring ke dalam alat penyaring
- b. Hubungkan alat saring dengan pompa penghisap dan bilas dengan air suling sebanyak 3 kali masing-masing 20 ml
- c. Pindahkan kertas saring dari peralatan filtrasi ke cawan petri
- d. Dikeringkan dalam oven pada suhu 103°C – 105°C selama 1 jam.
- e. Dinginkan dalam desikator kemudian timbang

6. Pengujian padatan tersuspensi total

- a. Lakukan penyaringan dengan peralatan vakum
- b. Basuh saringan dengan sedikit air
- c. Aduk contoh uji dengan pengaduk magnetic untuk memperoleh contoh uji yang homogen
- d. Pipet sampel 50 ml s/d 100 ml masukkan ke dalam alat penyaring yang telah dilengkapi pompa penghisap & kertas saring
- e. Cuci kertas saring atau saringan dengan 3×10 ml air suling
- f. Biarkan kering sempurna, kemudian lanjutkan penyaringan dengan vakum selama 3 menit
- g. Pindahkan kertas saring dengan hati-hati dari peralatan penyaringan lalu pindahkan ke wadah timbang aluminium sebagai penyangga.
- h. Keringkan dalam oven pada suhu 103°C – 105°C selama 1 jam
- i. Dinginkan di dalam desikator, kemudian timbang

7. Perhitungan

$$\text{Kadar Padatan Tersuspensi Total (mg/l)} = \frac{(B-A)}{\text{ml sampel}} \times 10^6$$

Keterangan

B = Berat tetap (gram) kertas saring berisi padatan tersuspensi total setelah dikeringkan

A = Berat tetap (gram) kertas saring

Lampiran E. Gambar Sampel setelah Pengolahan AOP Photo-fenton

Sampel Rasio 10:3 Jam Pertama



Sampel Rasio 10:3 Jam Kedua



Sampel Rasio 10:3 Jam Ketiga



Sampel Rasio 30:3 Jam Pertama



Sampel Rasio 30:3 Jam Kedua



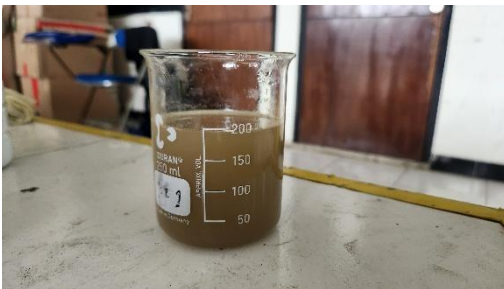
Sampel Rasio 30:3 Jam Ketiga



Sampel Rasio 50:3 Jam Pertama



Sampel Rasio 50:3 Jam Kedua



Sampel Rasio 50:3 Jam Ketiga

