

**PERURAIAN ANAEROBIK TERMOFILIK LIMBAH VINASSE:
PENGARUH ZEOLIT ALAM TERAKTIVASI ASAM DAN BASA TERHADAP
PERFORMA PROSES**

***THE THERMOPHILIC ANAEROBIC DIGESTION OF VINASSE: THE EFFECT OF
ACID AND BASE ACTIVATED NATURAL ZEOLITE ON PROCESS
PERFORMANCE***

**Dwi Joko Prasetyo^{1,2}, Rifki Wahyu Kurnianto¹, Satriyo Krido Wahono²,
dan Wiratni Budhijanto¹**

¹Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada, Sleman, DIY

²Balai Penelitian Teknologi Bahan Alam, Badan Riset dan Inovasi Nasional
Jalan Jogja-Wonosari Km 31,5, Gading, Playen, Gunungkidul, DIY, 55861
wiratni@ugm.ac.id

Diterima : 10-05-21

Direvisi: 28-06-21

Disetujui : 11-10-21

ABSTRAK

Vinasse merupakan limbah produksi bioetanol dengan kadar *chemical oxygen demand* (COD) tinggi dan dapat diolah melalui peruraian anaerobik untuk menghasilkan biogas. Optimasi proses dapat dilakukan pada kondisi termofilik (55°C) dengan penambahan zeolit alam teraktivasi. Penelitian ini bertujuan untuk menginvestigasi efek zeolit alam teraktivasi asam dan basa terhadap performa proses peruraian anaerobik termofilik *vinasse*. Proses aktivasi zeolit alam diawali dengan perendaman selama 24 jam pada larutan asam klorida (HCl) 3 M atau natrium hidroksida (NaOH) 3 M, dilanjutkan pengeringan dan kalsinasi. Selanjutnya zeolit alam tanpa aktivasi (NZ), teraktivasi asam (NZA), dan teraktivasi basa (NZB) ditambahkan pada proses peruraian anaerobik termofilik limbah *vinasse* secara *batch* dengan inokulum *digested vinasse* yang diperoleh dari reaktor skala laboratorium. Hasil penelitian menunjukkan bahwa penambahan NZB mempercepat puncak produksi gas metana (hari ke-9) dibanding NZ (hari ke-12), sedangkan pada NZA tidak terdapat produksi gas metana. Hal ini disebabkan oleh perbedaan pH cairan. Penambahan NZB menyebabkan pH berada pada kisaran nilai optimum sedangkan NZA menyebabkan hasil sebaliknya. Hasil *methane yield* NZB juga menunjukkan hasil lebih tinggi yakni 84.37 mL-CH₄/g-sCOD removal dibanding NZ 73.94 dan NZA 0.07. Oleh karena itu, direkomendasikan penambahan zeolite teraktivasi basa untuk meningkatkan performa process peruraian anaerobik termofilik limbah *vinasse*.

Kata Kunci: aktivasi zeolit alam, kondisi termofilik, limbah *vinasse*, peruraian anaerobik

ABSTRACT

Vinasse, as a side product of bioethanol production, has high chemical oxygen demand (COD). One of the possible treatments is anaerobic digestion for producing biogas. This process can be optimized by operating the reactor at thermophilic conditions (55°C) and adding activated natural zeolite. This study aimed to investigate the effect of acid and base-activated natural zeolite on the performance of the *vinasse* thermophilic anaerobic digestion process. The activation process was started with the immersion of natural zeolite in 3M chloride acid (HCl) solution for acid pretreatment or 3M sodium hydroxide (NaOH) solution for base pretreatment. Each treatment was followed by drying and calcination. Natural zeolite control (NZ), acid-activated natural zeolite (NZA), and base-activated natural zeolite were added in thermophilic batch anaerobic digestion of *vinasse*. The Inoculum used in this study was obtained from a lab-scale reactor. The results showed that the addition of NZB caused faster methane production compared to NZ. The peak point of methane production occurred on 9th day for NZB and the 12th day for NZ. Meanwhile, the addition of NZA induced negative results, i.e. no

production of methane gas. This phenomenon was caused by the difference in pH values between the process with NZA and NZB. NZB zeolite could regulate pH value to be always in the optimum value for the anaerobic digestion process. On the other hand, the addition of NZA gave the opposite effect. The result also showed that methane yield (MY) of NZB (84.37 mL-CH₄/g-sCOD removals) was higher than NZ (73.94) and NZA (0.07). Thus, the addition of base-activated natural zeolite was recommended to improve the biogas production rate.

Keywords: activation of natural zeolite, anaerobic digestion, thermophilic condition, vinasse waste

PENDAHULUAN

Indonesia merupakan negara yang memiliki sumber daya alam yang melimpah. Salah satu sumber daya agraris yang umum dimanfaatkan adalah tebu yang merupakan sumber bahan baku pembuatan gula. Pada proses pengolahan tebu, selain dihasilkan produk utama berupa gula, akan dihasilkan juga produk samping berupa tetes tebu. Tetes tebu umumnya dimanfaatkan sebagai bahan baku pembuatan bioetanol melalui proses fermentasi (Wardani & Pertiwi, 2013). Proses pembuatan bioetanol menghasilkan produk samping berupa limbah *vinasse* sehingga perlu diolah sebelum dibuang ke lingkungan (Ramos & Silva, 2020).

Vinasse merupakan cairan berwarna coklat yang kaya akan bahan organik dan mineral anorganik sehingga dapat dimanfaatkan sebagai pupuk (Chandra *et al.*, 2008; Ramos & Silva, 2020). Akan tetapi kadar *chemical oxygen demand* (COD) yang tinggi pada kisaran 32-150 g/L menyebabkan limbah ini tidak aman untuk langsung dibuang ke lingkungan (Christofolletti *et al.*, 2013; Reis & Hu, 2017). Oleh karena itu dibutuhkan proses pengolahan limbah untuk mengurangi kadar kandungan polutan *vinasse* sehingga menurunkan kadar COD.

Kandungan COD yang tinggi pada *vinasse* menjadikannya bahan baku yang potensial untuk menghasilkan biogas melalui proses peruraian anaerobik (Gebreeyessus *et al.*, 2019). Proses peruraian anaerobik merupakan proses konversi bahan organik menjadi gas metana (CH₄), karbondioksida (CO₂), dan gas-gas lainnya pada kondisi tidak ada oksigen (Salomon & Lora, 2009; Mao *et al.*, 2015). Gas metana yang dihasilkan pada proses ini dapat dimanfaatkan lebih lanjut menjadi sumber energi (Anukam *et al.*, 2019), sehingga proses ini dapat menjadi alternatif yang bagus untuk pengolahan limbah *vinasse*.

Proses peruraian anaerobik dapat terjadi pada kondisi mesofilik (37°C) dan dapat ditingkatkan suhunya sampai kondisi termofilik (55°C) untuk mendapatkan hasil laju produksi gas metana yang lebih tinggi (Ho & Ho, 2012; Mao *et al.*, 2015). Penambahan aditif merupakan alternatif metode untuk meningkatkan performa peruraian anaerobik (Li *et al.*, 2019). Salah satu jenis material aditif yang umum dimanfaatkan adalah zeolit alam yang berfungsi sebagai sumber mikro elemen esensial untuk mikroba dan juga untuk media imobilisasi mikroba untuk mencegah *wash out* (Fernández *et al.*, 2007; Montalvo *et al.*, 2020).

Penelitian-penelitian terkait proses peruraian anaerobik limbah *vinasse* secara termofilik telah banyak dilakukan (Ramos & Silva, 2020; Wardani *et al.*, 2020). Untuk meningkatkan produktivitas biogas, penambahan aditif berupa zeolit alam pada proses peruraian anaerobik limbah *vinasse* juga telah dilakukan, akan tetapi umumnya dilakukan pada kondisi mesofilik (Mellyanawaty *et al.* 2017; Purnomo *et al.*, 2017). Pada penelitian terdahulu pemanfaatan zeolit alam sebagai aditif pada proses peruraian anaerobik sebatas pada pemanfaatan secara langsung (Fernández *et al.*, 2007; Weiß *et al.*, 2013) ataupun dengan impregnasi kation tertentu (Purnomo *et al.*, 2017; Chusna *et al.*, 2020). Sementara itu, zeolit teraktivasi kimia baik dengan metode aktivasi asam maupun basa (Lin *et al.*, 2015; Wahono *et al.*, 2019a) belum banyak dimanfaatkan sebagai aditif pada proses peruraian anaerobik terutama pada kondisi termofilik. Oleh karena itu penelitian ini bertujuan untuk

menginvestigasi efek dari penambahan zeolit alam teraktivasi asam dan basa terhadap performa proses peruraian anaerobik limbah *vinasse* secara termofilik.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat

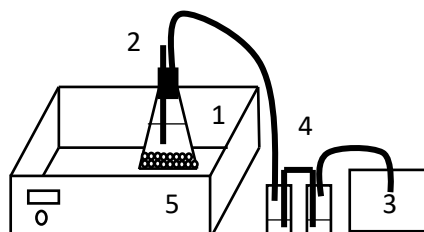
Limbah *vinasse* pada penelitian ini diperoleh dari kolam limbah PT Madubaru, Yogyakarta. Sumber inokulum merupakan *digested vinasse* yang diperoleh dari reaktor anaerobik termofilik (55°C) skala laboratorium yang dioperasikan kontinyu dengan substrat *vinasse* dan inokulum berupa *effluent* biodigester berbahan baku kotoran sapi (*digested cow manure*). Karakteristik kedua bahan yang digunakan pada penelitian ini disajikan pada Tabel 1.

Zeolit alam diperoleh dari Tasikmalaya, Jawa Barat. Sebelum digunakan, zeolit alam dikecilkan ukurannya dan disaring menggunakan saringan dengan ukuran 1.14 mm. Fraksi zeolit dengan ukuran di atas 1.14 mm selanjutnya digunakan untuk proses peruraian anaerobik. Sedangkan bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini adalah akuades, natrium hidroksida (NaOH p.a., Merck), asam klorida (HCl 37%, Mallinckrodt), asam sulfat (H₂SO₄ 95-96%, Mallinckrodt), kalium dikromat (K₂Cr₂O₇ p.a., Merck), merkuri sulfat (HgSO₄ p.a., Merck), perak sulfat (Ag₂SO₄ p.a., Merck).

Tabel 1. Karakteristik *vinasse* dan inokulum

Bahan	Parameter	Nilai
<i>Vinasse</i>	<i>Soluble chemical oxygen demand</i> (sCOD), mg/L	65400 ± 1697
	<i>Volatile fatty acids</i> (VFA), mg/L	2803 ± 230
	Kadar air, %	89.83 ± 0.01
	Lemak, %	1.87 ± 0.00
	Protein, %	0.13 ± 0.01
	Abu, %	0.04 ± 0.00
	Karbohidrat, %	8.64 ± 0.03
	pH	4.20
Inokulum	<i>Chemical oxygen demand</i> (COD), mg/L	3100 ± 849
	<i>Volatile fatty acids</i> (VFA), mg/L	1977 ± 1111
	pH	8.02

Alat yang digunakan adalah rangkaian sistem reaktor anaerobik termofilik. Sistem reaktor disajikan pada Gambar 1 yang terdiri atas reaktor erlenmeyer 1 L, *waterbath*, *buffer tanks*, dan *gas bag*. Alat analisis yang digunakan adalah pH meter Lutron PH-201, COD *heater block* Hanna HI839800, *multi parameter colorimeter* Hach DR900, rangkaian alat distilasi, *infrared gas detector* Riken Keiki RI-557, dan *X-Ray Fluorescence* (XRF) PANalytical Epsilon4.



Keterangan:

1. Reaktor erlenmeyer
2. *Sampling point*
3. *Gas bag*
4. *Buffer tanks*
5. *Waterbath*

Gambar 1. Rangkaian Alat Eksperimen

Metode

Aktivasi Zeolit Alam

Tahapan penelitian diawali dengan proses aktivasi zeolit alam dengan metode asam dan basa. Sebagai kontrol, zeolit alam tanpa aktivasi juga digunakan dalam penelitian ini. Zeolit alam dicuci dengan akuades, dilanjutkan pengeringan pada suhu 105°C (Cahyono *et al.*, 2018). Zeolit yang telah kering digunakan sebagai zeolit kontrol dengan diberi kode zeolit NZ. Zeolit NZ selanjutnya dipreparasi dengan metode aktivasi asam dan basa.

Aktivasi asam dan basa dilakukan dengan merujuk pada metode aktivasi zeolit alam pada penelitian terdahulu. Pada metode aktivasi asam, zeolit NZ direndam selama 24 jam di dalam larutan HCl dengan konsentrasi 3 M (Wahono *et al.*, 2019a) sedangkan pada metode basa digunakan larutan NaOH 3 M (Lin *et al.*, 2015). Zeolit alam yang telah teraktivasi asam maupun basa selanjutnya disaring dan dicuci dengan akuades sampai cairan mencapai pH netral. Zeolit alam kemudian dikeringkan pada suhu 105°C, dilanjutkan dengan kalsinasi pada suhu 400°C selama 3 jam (Wahono *et al.*, 2019b). Zeolit alam teraktivasi asam selanjutnya diberi kode NZA sedangkan pada metode basa diberi kode NZB.

Proses Peruraian Anaerobik Termofilik

Tahapan kedua penelitian adalah proses peruraian anaerobik yang dijalankan pada kondisi termofilik (suhu 55°C). Rangkaian alat yang digunakan merujuk pada penelitian terdahulu yang dilakukan oleh Wardani *et al.* (2020) dengan sedikit modifikasi. Pada penelitian ini dipilih sistem *batch* dengan dosis zeolit 17 g-zeolit/g-sCOD substrat (Setyowati *et al.*, 2017). Rasio substrat/inokulum diatur pada nilai 2:1 dengan target volum total cairan 750 mL. Penelitian ini merupakan lanjutan dari penelitian terdahulu oleh Purnomo *et al.* (2017) dan Wardani *et al.* (2020) sehingga kondisi awal substrat *vinasse* diset pada kisaran nilai pada penelitian terdahulu yakni sCOD total 15000 mg/L dan pada pH 7.

Eksperimen diawali dengan memasukkan zeolit alam dan inokulum ke dalam reaktor. Gas nitrogen dialirkan ke dalam system reaktor untuk mengkondisikan sistem menjadi anaerobik. Proses aklimatisasi inokulum pada kondisi termofilik dilakukan selama 6 hari dilanjutkan dengan penambahan substrat *vinasse*. Pengambilan sampel cairan dan gas mulai dilakukan setelah proses penambahan substrat. Interval pengambilan sampel gas dan cairan adalah setiap 1-2 hari. Data suhu ruangan saat pengambilan sampel diambil untuk mengkonversi nilai volum biogas yang dihasilkan ke kondisi *Standard Temperature and Pressure* (STP) pada 0°C, 1 atm (Wijesinghe *et al.*, 2018). Eksperimen dijalankan selama 15 hari dihitung saat substrat mulai ditambahkan ke dalam sistem. Variasi kondisi eksperimen ditentukan sesuai dengan jenis zeolit teraktivasi (NZ, NZA, NZB) dan setiap variasi dijalankan dengan 2 reaktor yang identik (duplo).

Pengambilan Sampel dan Analisis Biogas dan Cairan

Untuk menjaga kondisi reaktor tetap anaerobik, pada saat pengambilan sampel biogas dilakukan penggantian *gas bag*. Selanjutnya pada *gas bag* yang telah terisi biogas, sampel biogas dianalisis kadar gas metana (CH₄) dengan menggunakan alat *infrared gas detector* Riken Keiki RI-557. Nilai pH dari cairan diukur pada setiap titip sampel dengan pH meter Lutron PH-201. Kadar sCOD dianalisis dengan metode metode refluks tertutup sedangkan VFA dianalisis dengan metode distilasi berdasarkan metode dari *American Public Health Association et al.* (2017). Sampel cairan disentrifugasi terlebih dahulu untuk diambil supernatannya sebelum dianalisis lebih lanjut. Pada analisis kadar sCOD, proses *digestion* dilakukan dengan alat *COD heater block* Hanna HI839800 dan pembacaan kadar sCOD dengan alat *multi parameter colorimeter* Hach DR900. Kadar VFA dianalisis dengan metode distilasi dilanjutkan dengan titrasi. Pada penelitian ini nilai total sCOD hasil analisis merupakan nilai total bahan organik termasuk VFA sehingga untuk membedakan antara

kadar bahan organik non-VFA dengan kadar VFA, maka nilai sCOD terhitung dinyatakan sebagai nilai total sCOD dikurangi dengan kadar VFA. Komposisi zeolit alam sebelum dan sesudah proses peruraian anaerobik dianalisis dengan alat *X-Ray Fluorescence* (XRF) PANalytical Epsilon4.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Komposisi Zeolit Alam

Komposisi zeolit alam sebelum dan sesudah proses peruraian anaerobik disajikan pada Tabel 2. Zeolit alam sebelum proses memiliki komposisi kimia yang berbeda sesuai dengan hasil aktivasi yang dilakukan. Zeolit alam hasil proses aktivasi asam (NZA) menghasilkan rasio Si/Al yang lebih tinggi dibanding dengan zeolit alam kontrol (NZ), sedangkan zeolit alam hasil aktivasi basa (NZB) menghasilkan nilai yang lebih rendah. Hal ini sesuai dengan penelitian terdahulu, yakni proses aktivasi asam merupakan proses dealuminasi sedangkan aktivasi basa cenderung ke proses desilikasi (Lin *et al.*, 2015; Wahono *et al.*, 2019a). Rasio Si/Al tinggi akan meningkatkan luas permukaan dan juga sifat hidrofobisitas permukaan (Wang *et al.*, 2019) yang disukai oleh bakteri (Ciccio *et al.*, 2015) sehingga diprediksi NZA dapat dimanfaatkan sebagai media imobilisasi bakteri pada proses peruraian anaerobik. Sementara itu rasio Si/Al yang rendah akan meningkatkan kapasitas pertukaran kation (Wang *et al.*, 2019) sehingga dapat dimanfaatkan sebagai penyerap kation amonium (NH_4^+) yang dapat menjadi inhibitor pada proses peruraian anaerobik (Montalvo *et al.*, 2012).

Perubahan komposisi NZ dan NZB pada sebelum dan setelah proses peruraian anaerobik menunjukkan bahwa beberapa kation seperti natrium (Na^+) dan kalsium (Ca^{2+}) mengalami pengurangan kadar. Hal ini dimungkinkan terjadi akibat adanya pertukaran kation dengan ion amonium (NH_4^+) di dalam cairan yang mana ion NH_4^+ ini dimungkinkan berasal dari degradasi protein (Duong *et al.*, 2019) yang terdapat pada *vinasse*. Hal ini disebabkan pada zeolit, ion NH_4^+ memiliki prioritas yang lebih tinggi dibanding ion Na^+ dan Ca^{2+} sehingga ion NH_4^+ dapat menggantikan kedua ion tersebut pada struktur zeolit (Lin *et al.*, 2015). Penyerapan ion amonium pada zeolit akan mampu mencegah adanya inhibisi oleh ion amonium sehingga dapat meningkatkan performa proses peruraian anaerobik (Montalvo *et al.*, 2012). Kecenderungan proses pertukaran kation ini tidak terlihat dari perubahan komposisi NZA, sehingga zeolit ini lebih rentan mengalami inhibisi oleh ion amonium.

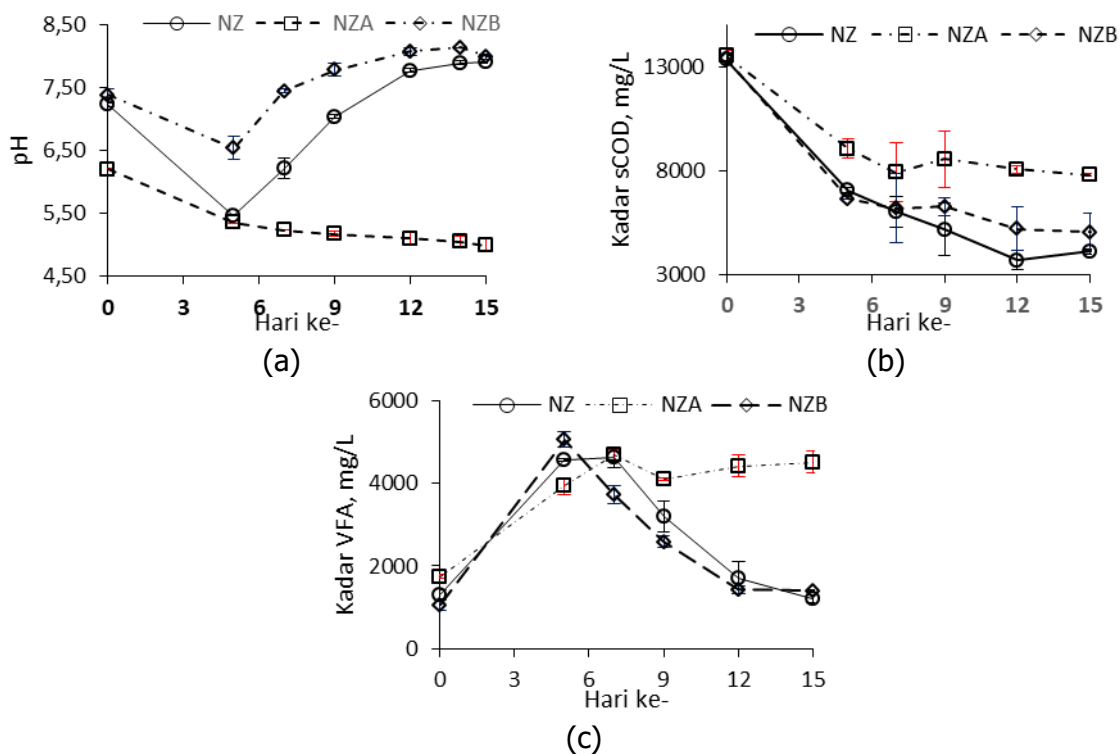
Ketiga zeolit menunjukkan kecenderungan yang sama dalam pengikatan sulfur yang ditunjukkan adanya pengikatan kadar SO_3 di dalam zeolit pada akhir proses peruraian anaerobik. Sulfur merupakan salah satu inhibitor pada proses peruraian anaerobik (Chen *et al.*, 2008) sehingga fenomena ini dapat berdampak positif karena kadar sulfur pada cairan dapat dikontrol sehingga dapat mencegah adanya inhibisi. Pengikatan sulfur oleh zeolit dimungkinkan terjadi karena adanya kation kalsium (Ca) pada struktur zeolit yang mana kation ini dapat mengendapkan sulfur dalam bentuk sulfat menjadi kalsium sulfat (CaSO_4) (Victoria-Salinas *et al.*, 2019). Oleh karena itu, performa pengikatan sulfur oleh NZ lebih baik dibanding zeolit lainnya dimungkinkan karena kadar kation Ca yang lebih tinggi. Fenomena lain yang terdeteksi dari perubahan komposisi zeolit adalah perubahan kadar klorin (Cl) pada NZA. Pada kondisi sebelum proses, terdeteksi adanya kandungan Cl pada NZA yang dimungkinkan berasal dari sisa HCl pada proses aktivasi asam. Kandungan Cl tidak terdeteksi dari NZA akhir proses sehingga terdapat potensi pelepasan HCl dari NZA yang dapat mempengaruhi pH cairan.

Tabel 2. Komposisi Zeolit Alam

Komponen	Satuan	Sebelum Proses Peruraian Anaerobik			Setelah Proses Peruraian Anaerobik		
		NZ	NZA	NZB	NZ	NZA	NZB
SiO ₂	%	79.842	85.654	78.181	79.408	84.346	77.607
Al ₂ O ₃	%	9.686	7.849	10.59	9.811	7.67	10.515
K ₂ O	%	4.325	3.511	3.851	5.676	4.757	5.413
CaO	%	3.254	1.475	2.785	2.323	1.427	2.836
Na ₂ O	%	2.131	0.974	3.741	1.575	1.211	2.549
MgO	%	0.480	0.331	0.626	0.600	0.368	0.636
SO ₃	ppm	629.3	216.5	352.7	4090	1290	2400
Cl	ppm	1.6	98.3	0	0	0	2.4
Rasio Si/Al		8.24	10.91	7.38	8.09	11.00	7.38

Soluble Chemical Oxygen Demand (sCOD) dan Volatile Fatty Acids (VFA)

Pengambilan sampel cairan dilakukan untuk menganalisis kadar sCOD dan kadar VFA. Selain itu, nilai pH pada setiap sampel cairan diukur untuk melihat tren pH sebagai salah satu faktor yang mempengaruhi performa proses peruraian anaerobik (Mao *et al.*, 2015). Tren nilai pH, kadar sCOD, dan kadar VFA disajikan pada Gambar 2.

**Gambar 2.** Tren (a) pH, (b) Kadar sCOD, dan (c) kadar VFA

Nilai pH awal dari inokulum adalah pada kisaran pH 8 sedangkan nilai pH substrat yang ditambahkan adalah 7, sehingga diperkirakan nilai pH awal dari campuran adalah di antara 7-8. Proses dengan penambahan zeolit alam control (NZ) dan zeolit alam teraktivasi basa (NZB) memiliki nilai awal pH di kisaran 7-7.5 sedangkan pada proses dengan zeolit

alam teraktivasi asam (NZA), nilai pH pada kisaran 6. Pada aktivasi zeolit alam baik NZA maupun NZB, proses pencucian sampai netral dilakukan selanjutnya dilakukan proses kalsinasi pada suhu 400°C untuk menghilangkan pengotor (Wahono *et al.*, 2019b). Oleh karena itu pada proses aktivasi zeolit ini telah dilakukan proses untuk memastikan tidak ada sisa larutan asam dan basa pada zeolit alam sehingga diharapkan tidak ada sisa larutan asam dan basa yang dapat mempengaruhi proses. Akan tetapi berdasarkan hasil analisis komposisi zeolit, NZA masih mengandung klorin (Cl) yang dimungkinkan berasal dari sisa HCl sehingga terdapat potensi penurunan pH cairan akibat penambahan NZA.

Penambahan zeolit teraktivasi asam (NZA) pada proses peruraian anaerobik termofilik limbah *vinasse* memiliki efek yang negatif seperti ditunjukkan dalam Gambar 3. Pada 5 hari pertama masih terdeteksi penurunan kadar sCOD dan kenaikan kadar VFA yang menunjukkan adanya aktivitas asidogenesis, akan tetapi pada hari-hari berikutnya kadar sCOD dan VFA relatif stabil yang menandakan tidak adanya aktivitas mikroba. Fenomena ini diperkirakan dipicu oleh nilai pH yang menurun drastis dan mencapai nilai stabil di kisaran 5.2. Nilai pH sistem sebesar 5.2 akan menyebabkan tidak optimumnya proses asidogenesis maupun metanogenesis yang rentang pH optimum keduanya berada di atas pH 5.5 (Mao *et al.*, 2015; Anukam *et al.*, 2019). Pada umumnya proses aktivasi asam pada zeolit alam akan menyebabkan perubahan karakter, yakni meningkatnya luas permukaan dan hidrofobisitas dari zeolit (Wahono *et al.*, 2019a; Wang *et al.*, 2019). Akan tetapi, dalam penelitian ini ditemukan bahwa ada indikasi material zeolit yang digunakan menahan pH cairan pada kondisi asam, sehingga proses fermentasi lanjutan tidak dapat terjadi.

Hal berbeda terjadi pada material NZ dan NZB, pada 5 hari pertama setiap variasi proses menunjukkan adanya penurunan pH cairan yang diikuti dengan penurunan kadar sCOD dan naiknya kadar VFA secara drastis. Namun, selanjutnya proses anaerobik ini mengalami kenaikan nilai pH dan diikuti penurunan kadar VFA yang menandakan pada periode waktu ini proses metanogenesis mulai berlangsung secara optimum. Hal ini ditandai dengan rentang pH pada kedua proses tersebut yang berada pada kisaran 6.5-8.2 (Mao *et al.*, 2015; Anukam *et al.*, 2019).

Pada proses anaerobik dengan penambahan zeolit alam NZ dan NZB, terlihat bahwa nilai pH pada kedua proses dapat terkontrol sehingga proses peruraian sCOD maupun VFA dapat berjalan dengan baik. Fenomena ini terjadi karena zeolit alam memiliki kemampuan untuk mencegah terjadinya asidifikasi secara berlebihan melalui mekanisme peningkatan degradasi VFA selama proses berlangsung (Wang *et al.*, 2015). Selain itu, zeolit alam dapat berfungsi sebagai penyerap ion amonium (NH_4^+) yang merupakan inhibitor pada proses anaerobik (Montalvo *et al.*, 2020), seperti telah dijelaskan pada bagian sebelumnya.

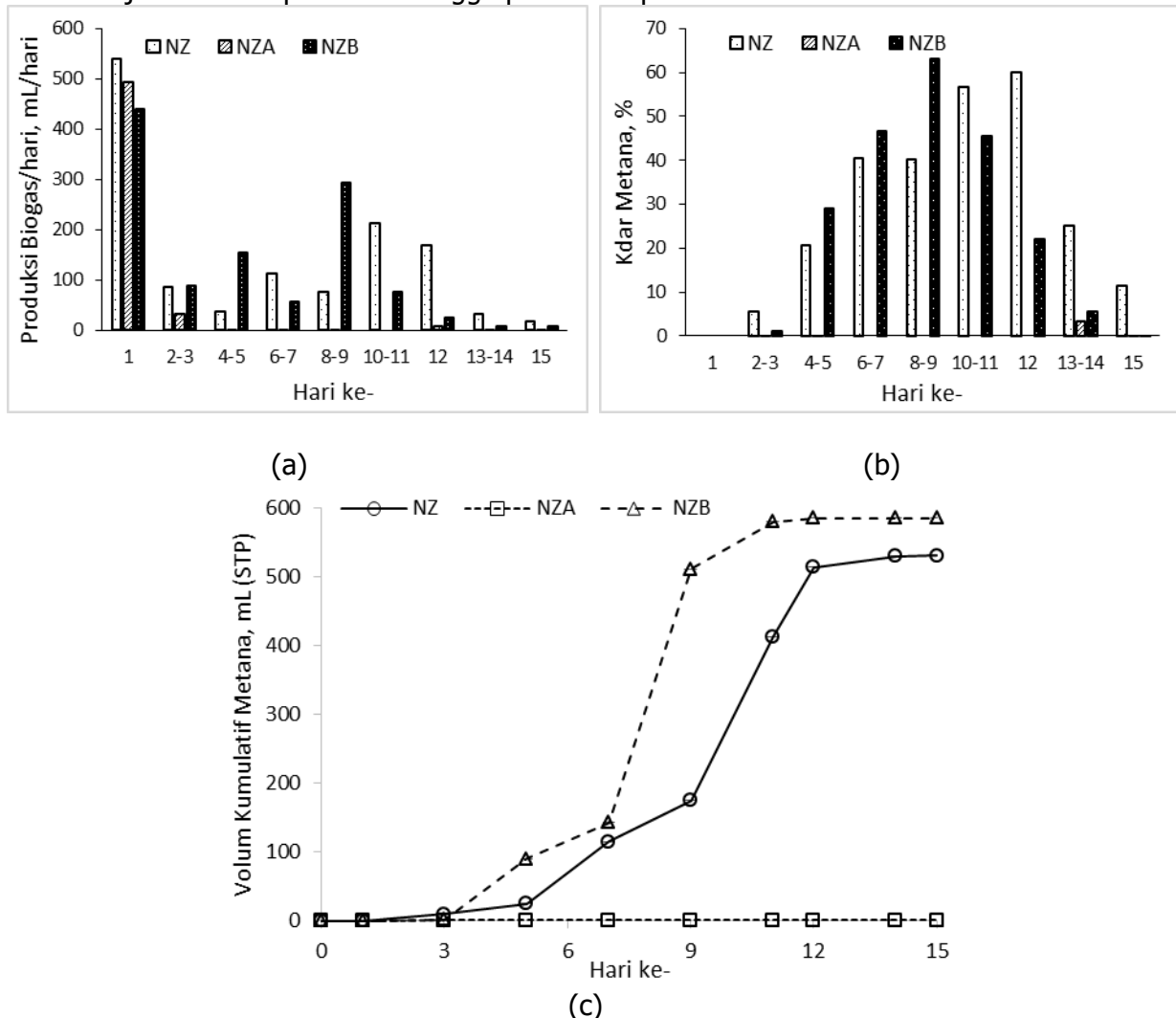
Kedua variabel zeolit alam NZ dan NZB memiliki efek positif pada proses peruraian anaerobik termofilik limbah *vinasse*. Meskipun demikian NZB memiliki keunggulan dibanding NZ, terlihat dari laju kenaikan pH yang lebih cepat dibandingkan NZ. Kondisi ini disebabkan oleh efek dari aktivasi basa zeolit alam yang dapat meningkatkan kapasitas pertukaran kation zeolit (Lin *et al.*, 2015) sehingga dapat berfungsi sebagai penyerap kation amonium yang dapat menjadi inhibitor pada proses peruraian anaerobik (Montalvo *et al.*, 2020).

Produksi Biogas dan Kadar Metana

Pada penelitian ini kondisi suhu termofilik dipilih karena berdasarkan penelitian terdahulu, proses peruraian anaerobik limbah *vinasse* pada kondisi suhu termofilik menghasilkan biogas empat kali lebih cepat daripada kondisi suhu mesofilik (Wardani *et al.*, 2020). Efek dari jenis aktivasi zeolit alam terhadap produksi biogas dan kadar metana pada penelitian ini diamati selama proses berlangsung. Pengambilan sampel biogas untuk pengukuran volum produksi biogas dan kadar metana dilakukan pada interval 1-2 hari. Volum biogas terukur kemudian dikonversi ke kondisi STP (0°C, 1 atm) dan dibagi dengan

jumlah interval hari pengambilan sampel sehingga produksi biogas dinyatakan dalam satuan volum per hari. Volum gas metana secara kumulatif dihitung berdasarkan produksi biogas dan kadar metana yang dihasilkan. Tren dari produksi biogas, kadar metana, dan volum metana kumulatif selama proses disajikan pada Gambar 3.

Ketiga variasi proses anaerobik memiliki tren produksi biogas yang sama pada 3 hari pertama eksperimen. Pada hari pertama semua reaktor menghasilkan produksi biogas per hari yang sangat tinggi tetapi masih belum ada gas metana yang dihasilkan. Pada awal proses ini, proses yang dominan terjadi adalah hidrolisis dan asidogenesis dengan hasil produksi gas didominasi oleh karbondioksida (Anukam *et al.*, 2019). Proses metanogenesis belum terjadi secara optimum sehingga pada awal proses kadar metana masih 0%.



Gambar 3. Tren (a) Produksi Biogas/Hari, (b) Kadar Metana, dan (c) Volum Kumulatif Metana

Hasil perhitungan *methane yield* (MY) dari ketiga reaktor dalam satuan mL-CH₄/g-sCOD *removal* adalah sebagai berikut, NZ 73.94, NZA 0.07, dan NZB 84.37. Dari hasil MY, reaktor NZB memperlihatkan performa yang lebih baik dibanding kedua reaktor lainnya. Kisaran nilai MY yang diperoleh berada pada kisaran nilai MY penelitian terdahulu dengan substrat limbah makanan (Deepanraj *et al.*, 2015) maupun *palm oil milling effluent* (Chusna *et al.*, 2020) yang dilakukan pada reaktor *batch* dengan nilai MY berada di bawah 100 mL-CH₄/g-sCOD *removal*.

Selaras dengan pembahasan sebelumnya, penambahan NZA ke dalam sistem menimbulkan efek negatif pada proses peruraian anaerobik, ditandai dengan tidak adanya gas metana yang dihasilkan selama proses berlangsung karena nilai pH sistem turun drastis di bawah 5.5 yang mana kondisi ini tidak ideal baik untuk proses asidogenesis maupun metanogenesis (Mao *et al.*, 2015; Anukam *et al.*, 2019).

Hal sebaliknya ditunjukkan oleh zeolit alam NZ dan NZB yang memiliki kecenderungan sama pada tren produksi biogas harian dan kadar metana. Produksi harian biogas dan kadar metana perlahan-lahan meningkat dan mencapai puncak pada pada hari ke-9 untuk NZB dan hari ke-12 untuk NZ. Selanjutnya produksi biogas harian dan kadar metana menurun sampai mendekati 0% pada hari ke-15. Produksi biogas harian dan kadar metana pada kedua variasi proses memiliki tren yang sama, yakni puncak produksi biogas dan kadar kadar metana berada pada rentang waktu yang sama. Hal ini menunjukkan bahwa komponen utama penyusun biogas yang dihasilkan adalah gas metana (Anukam *et al.*, 2019) sehingga pada proses *batch*, produksi biogas yang meningkat dapat menandakan meningkatnya kadar metana pada biogas. Pada kondisi tersebut proses metanogenesis adalah proses yang mendominasi. Sedangkan pada kondisi saat kadar metana rendah seperti saat awal proses, tahapan yang mendominasi adalah proses hidrolisis dan asidogenesis dengan gas yang dominan dihasilkan adalah karbondioksida. Zeolit alam NZB menunjukkan efek yang lebih bagus dibanding dengan NZ yang ditunjukkan dari waktu yang dibutuhkan mencapai puncak produksi biogas dan kadar metana yang lebih cepat daripada NZ. Hal ini sesuai dengan tren perubahan nilai pH yang telah dibahas pada bagian sebelumnya

KESIMPULAN

Zeolit alam teraktivasi basa (NZB) menghasilkan pengaruh positif dengan adanya peningkatan laju produksi metana dibandingkan dengan zeolit alam control (NZ) ditunjukkan dengan puncak produksi metana yang terjadi lebih cepat. Di sisi lain, zeolit alam teraktivasi asam (NZA) menimbulkan pengaruh negatif ditandai dengan tidak adanya produksi metana selama proses peruraian anaerobik sebagai akibat dari pH cairan yang menurun drastis. Nilai *methane yield* (MY) juga menunjukkan hasil lebih tinggi dibanding NZ dan NZA. Oleh karena itu dapat disimpulkan bahwa penambahan zeolit teraktivasi basa (NZB) pada proses peruraian anaerobik termofilik limbah *vinasse* menghasilkan performa terbaik.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Badan Riset dan Inovasi Nasional atas Beasiswa SAINTEK yang diberikan kepada penulis dan Lembaga Pengelola Dana Pendidikan yang telah mendukung terlaksananya penelitian ini. Tidak lupa penulis mengucapkan terima kasih kepada Grup Riset *Bioprocess Engineering*, Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada serta dan Balai Penelitian Teknologi Bahan Alam-Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia, atas fasilitas yang telah disediakan untuk membantu terlaksananya penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- American Public Health Association, American Water Works Association, & Water Environment Federation. (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 23rd edn. Edited by R. B. Baird, A. D. Eaton, & E. W. Rice. Washington: American Public Health Association.
- Anukam, A., A. Mohammadi, M. Naqvi, dan K. Granstrom. (2019). A Review of the Chemistry of Anaerobic Digestion: Methods of Accelerating and Optimizing Process Efficiency. *Processes* 7(8): 504.
- Cahyono, R. B., S. Ismiyati, S. B. Ginting, M. Mellyanawaty, dan W. Budhijanto. (2018).

- Characterization of modified zeolite as microbial immobilization media on POME anaerobic digestion. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 316(1): 012070.
- Chandra, R., R. N. Bharagava, dan V. Rai. (2008). Melanoidins as major colourant in sugarcane molasses based distillery effluent and its degradation. *Bioresource Technology* 99(11): 4648–4660.
- Chen, Y., Cheng, J. J. Cheng, dan K. S. Creamer. (2008). Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology* 99(10): 4044–4064.
- Christofolletti, C. A., J. P. Escher, J. E. Correia, J. F. U. Marinho, dan C. S. Fontanetti. (2013). Sugarcane vinasse: Environmental implications of its use. *Waste Management* 33(12): 2752–2761.
- Chusna, F. M. A., M. Mellyanawaty, dan E. Nofiyanti. (2020). Peningkatan Produksi Biogas dari Palm Oil Mill Effluent (POME) dengan Fluidisasi Media Zeolit Termodifikasi pada Sistem Batch. *Jurnal Rekayasa Proses* 14(1): 91–100.
- Ciccio, P. D, A. Vergara, A. R. Festino, D. Paludi, E. Zanardi, S. Ghidini, dan A. Ianieri. (2015). Biofilm formation by *Staphylococcus aureus* on food contact surfaces: Relationship with temperature and cell surface hydrophobicity. *Food Control* 50: 930–936.
- Deepanraj, B., V. Sivasubramanian, dan S. Jayaraj. (2015). Kinetic study on the effect of temperature on biogas production using a lab scale batch reactor. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 121: 100–104.
- Duong, T. H., K. Grolle, T. T. V. Nga, G. Zeeman, H. Temmink, dan M. V. Eekert. (2019). Protein hydrolysis and fermentation under methanogenic and acidifying conditions. *Biotechnology for Biofuels* 12(1): 1–10.
- Fernández, N., S. Montalvo, F. Fernandez-Polanco, L. Guerrero, I. Cortes, R. Borja, E. Sanchez, dan L. Travieso. (2007). Real evidence about zeolite as microorganisms immobilizer in anaerobic fluidized bed reactors. *Process Biochemistry* 42(4): 721–728.
- Gebreeyessus, G. D., A. Mekonen, dan E. Alemayehu. (2019). A review on progresses and performances in distillery stillage management. *Journal of Cleaner Production* 232: 295–307.
- Ho, L. dan G. Ho. (2012). Mitigating ammonia inhibition of thermophilic anaerobic treatment of digested piggery wastewater: Use of pH reduction, zeolite, biomass and humic acid. *Water Research* 46(14): 4339–4350.
- Li, Y., Y. Chen, dan J. Wu. (2019). Enhancement of methane production in anaerobic digestion process: A review. *Applied Energy* 240: 120–137.
- Lin, H., Q. Liu, Y. Dong, Y. He, dan L. Wang. (2015). Physicochemical properties and mechanism study of clinoptilolite modified by NaOH. *Microporous and Mesoporous Materials* 218: 174–179.
- Mao, C., Y. Feng, X. Wang, dan G. Ren. (2015). Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 45: 540–555.
- Mellyanawaty, M., C. W. Purnomo, dan W. Budhijanto. (2017). Pengaruh Penambahan Zeolit Alam Termodifikasi Sebagai Media Imobilisasi Bakteri Terhadap Dekomposisi Material Organik Secara Anaerob. *Jurnal Rekayasa Proses* 11(1): 36–42.
- Montalvo, S., L. Guerrero, R. Borja, E. Sanchez, Z. Milan, I. Cortes, dan M. A. de la la Rubia. (2012). Application of natural zeolites in anaerobic digestion processes: A review. *Applied Clay Science* 58: 125–133.
- Montalvo, S., C. Huilnir, R. Borja, E. Sanchez, dan C. Herrmann. (2020). Application of zeolites for biological treatment processes of solid wastes and wastewaters – A review. *Bioresource Technology* 301: 122808.
- Purnomo, C. W., M. Mellyanawaty, dan W. Budhijanto. (2017). Simulation and Experimental

- Study on Iron Impregnated Microbial Immobilization in Zeolite for Production of Biogas. *Waste and Biomass Valorization* 8(7): 2413–2421.
- Ramos, L. R. dan E. L. Silva. (2020). Thermophilic hydrogen and methane production from sugarcane stillage in two-stage anaerobic fluidized bed reactors. *International Journal of Hydrogen Energy* 45(8): 5239–5251.
- Reis, C. E. R. dan B. Hu. (2017). Vinasse from sugarcane ethanol production: Better treatment or better utilization? *Frontiers in Energy Research* 5: 1–7.
- Salomon, K. R. dan E. E. S. Lora. (2009). Estimate of the electric energy generating potential for different sources of biogas in Brazil. *Biomass and Bioenergy* 33(9): 1101–1107.
- Setyowati, P. A. H., L. Halim, M. Mellyanawaty, H. Sudibyo, dan W. Budhijanto. (2017). 'Anaerobic treatment of palm oil mill effluent in batch reactor with digested biodiesel waste as starter and natural zeolite for microbial immobilization. *AIP Conference Proceedings* 1840: 110004.
- Victoria-Salinas, R. E., V. Martinez-Miranda, I. Linares-Hernandez, G. Vazquez-Mejia, M. Castaneda-Juarez, dan P. T. Almazan-Sanchez. (2019). Pre-treatment of soft drink wastewater with a calcium-modified zeolite to improve electrooxidation of organic matter. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 54(7): 617–627.
- Wahono, S. K., D. J. Prasetyo, T. H. Jatmiko, D. Pratiwi, A. Suwanto, Hernawan, dan K. Vasilev. (2019a). Multi-stage dealumination for characteristic engineering of mordenite-clinoptilolite natural zeolite. *AIP Conference Proceedings* 2085: 020044
- _____, _____, _____, _____, _____, dan _____. (2019b). Transformation of Mordenite-Clinoptilolite Natural Zeolite at Different Calcination Temperatures. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 251(1): 012009.
- Wang, C., S. Leng, H. Guo, L. Cao, dan J. Huang. (2019). Acid and alkali treatments for regulation of hydrophilicity / hydrophobicity of natural zeolite. *Applied Surface Science*. 478: 319–326.
- Wang, X., L. Zhang, B. Xi, W. Sun, X. Xia, C. Zhu, X. He, M. Li, T. Yang, P. Wang, dan Z. Zhang. (2015). Biogas production improvement and C/N control by natural clinoptilolite addition into anaerobic co-digestion of *Phragmites australis*, feces and kitchen waste. *Bioresource Technology* 180: 192–199.
- Wardani, A. K. dan F. N. E. Pertiwi. (2013). Produksi Etanol dari Tetes Tebu oleh *Saccharomyces cerevisiae*. *Agritech* 33(2): 131–139.
- Wardani, N. A., N. Afiqah, M. M. Azis, dan W. Budhijanto. (2020). Comparison of Biogas Productivity in Thermophilic and Mesophilic Anaerobic Digestion of Bioethanol Liquid Waste. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* 448(1): 012002.
- Wei, S., M. Lebuhn, D. Andrade, A. Zankel, M. Cardinale, R. Birner-Gruenberger, W. Somitsch, B. J. Ueberbacher, dan G. M. Guebitz. (2013). Activated zeolite — suitable carriers for microorganisms in anaerobic digestion processes?. *Applied Microbiology and Biotechnology* 97: 3225–3238.
- Wijesinghe, D. T. N., K. B. Dassanayake, O. J. Scales, S. G. Sommer, dan D. Chen. (2018). Effect of Australian zeolite on methane production and ammonium removal during anaerobic digestion of swine manure. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6(1): 1233–1241.