

DEGRADASI LIMBAH CAIR ORGANIK INDUSTRI PULP DAN KERTAS MENGGUNAKAN PEROXYMONOSULFATE YANG DIAKTIVASI OLEH KATALIS $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3@ \alpha\text{-MnO}_2\text{-500}$

Kristina Wijaya¹, Edi Saputra², Bahrudin²

¹Mahasiswa Jurusan Teknik Kimia S1, ²Dosen Jurusan Teknik Kimia,

Fakultas Teknik, Universitas Riau

Kampus Binawidya Km 12,5 Simpang Baru Panam Pekanbaru 28293

kristinawijaya1@gmail.com

ABSTRACT

Water consumption is very high in industrial pulp and paper. In addition, water also ranked at third for the world wide used. Low COD ratio (0.3) and biodegradability around 0.5 in wasted is considered ideal. One of the alternative way which is Advanced Oxidation Process (AOP) able to degrade harmful organism who less active in the normal degradation process. Active radicals in AOP act produced as oxidizing agents to mineralize complex chemical substances in waste. One of the active radicals, which is sulfate radical ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) has a high oxidation potential of 2.5 to 3.1 V. Several studies showed that radical sulfates can be produced by catalytic oxidation process, such as combination of Peroxymonosulfate with homogeneous metal ion catalyst (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ag^{+1} , Cr^{3+} , Zn^{2+}). In this study, AOP method Peroxymonosulfate which was activated with the catalyst $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3@ \alpha\text{-MnO}_2\text{-500}$ were used to treat COD content in organic waste water from pulp and paper industry. The $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3@ \alpha\text{-MnO}_2\text{-500}$ catalyst was produced from 1:3 molar potassium permanganate and maleic acid that calcined at 500 °C. These catalysis were characterized by XRD, BET and FESEM. From the XRD analysis obtained a combined peak between $\alpha\text{-MnO}_2$ and $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ are comparable with JCPDS standard. From the FESEM analysis, the crystal size of the nanorod obtained is around 18-60 nm in width and 47-185 nm in length. In BET analysis, the surface area is 3.765 m²/g. The degradation of COD content, appear in 50°C, at retention time of 240 minute, with concentrations of 0.4 g/L catalyst dose and 1.6 g/L Peroxymonosulfate (67,52%).

Key word: AOP, COD, Peroxymonosulfate, Waste water, Catalyst

1. Pendahuluan

Industri pulp dan kertas adalah salah satu jenis industri di Indonesia yang berkembang baik secara kualitas maupun kuantitas untuk memenuhi kebutuhan kertas dalam negeri dan kebutuhan ekspor. Industri pulp dan kertas adalah industri yang menghasilkan bubur kertas (pulp) dan kertas yang menggunakan kayu sebagai bahan utama proses produksi (Nurhayati & Mahmudin, 2012). Industri pulp dan kertas merupakan industri yang menggunakan air yang cukup besar dan nomor tiga di dunia. Sehingga limbah cairnya menjadi penyumbang polutan yang besar terhadap lingkungan yang diolah dari

berbagai jenis pengolah limbah cair (Kreetachat dkk., 2007).

Limbah cair pabrik pulp dan kertas terdiri dari dua (2) komponen utama yaitu:

1. Air dari proses pencucian pulp setelah pemasakan (*cooking*) dan pemisahan serat secara mekanis (*washing and screening*)
2. Air dari proses pengelantangan (*bleaching*) secara kimiawi yang menggunakan klor atau klorindioksida serta air dari proses pembuatan kertasnya (Karat, 2013).

Limbah cair dari pabrik pulp dan kertas ini umumnya bersuhu tinggi 50-55°C, berwarna kecoklatan, mengandung padatan

terlarut dan tersuspensi berupa koloid dan residu minyak dengan BOD (*biological oxygen demand*) dan COD (*chemical oxygen demand*) yang tinggi.

Sebelum limbah cair ini dapat dibuang ke lingkungan terlebih dahulu harus diolah agar sesuai dengan baku mutu limbah yang telah ditetapkan seperti pada tabel 1.

Tabel 1. Karakteristik dan baku mutu limbah cair industri pulp dan kertas

Parameter	Kadar maksimum (mg/L)	Beban pencemaran maksimum (Kg/ton)
BOD ₅	100	8,5
COD	350	29,75
TSS	100	8,5
pH	6,0 – 9,0	
Debit limbah maksimum	85 m ³ per ton produk Pulp dan kertas	

COD (*Chemical Oxygen Demand*) atau Kebutuhan Oksigen Kimia adalah jumlah oksigen (mg) yang dibutuhkan untuk mengoksidasi zat-zat organik yang ada dalam satu liter air, dimana K₂Cr₂O₇ digunakan sebagai sumber oksigen (*Oxidating Agent*). Angka COD merupakan ukuran bagi pencemaran air oleh zat-zat organik yang secara alamiah dapat dioksidasi melalui proses mikrobiologis, dan mengakibatkan berkurangnya oksigen dalam air (Alaert & Santika, 1987).

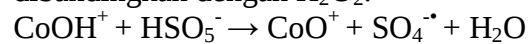
Sistem perlakuan yang saat ini digunakan pada pengolahan limbah air antara lain mikrofiltasi, ultrafiltrasi osmosis, *reverse*, karbon aktif, adsorpsi dan pasir filter. Namun tidak satu pun dari metode tersebut efektif untuk menghasilkan air dengan menerima tingkat polutan yang paling kuat, misalnya fenol, pestisida, pelarut bahan kimia rumah tangga dan obat-obatan, dan lainnya (Mantzavinos & Psillakis, 2004).

Perlakuan untuk limbah organik pada cairan menggunakan metode AOP telah mendapat banyak perhatian dalam beberapa tahun terakhir. AOP menghasilkan radikal OH• yang sangat reaktif untuk mendegradasi bahan kimia yang terkandung dalam air secara cepat dan tidak selektif (Muruganandham dkk., 2014).

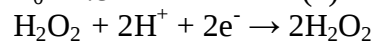
AOP biasanya melibatkan radikal bebas oksidasi tinggi, yaitu hidroksil (OH•) dan sulfat (SO₄^{•-}) radikal, yang dapat dengan cepat menurunkan organik kontaminan. AOP dengan hidroksi radikal (OH•) telah banyak dilakukan (misalnya, reaksi fenton). Belakangan ini, AOP dengan sulfat radikal (SO₄^{•-}) mendapat peningkatan perhatian mengingat beberapa keunggulan yang dimilikinya. SO₄^{•-} memiliki kekuatan oksidasi (E⁰) yang sebanding atau bahkan lebih tinggi dan aktivitas selektif yang lebih tinggi daripada OH•. SO₄^{•-} memiliki kekuatan oksidasi sebesar E₀ = 2,5 – 3,1 V lebih besar dibandingkan dengan OH• dengan E⁰ = 2,4 – 2,8 V (Farhat, 2016).

Sulfat radikal adalah oksidan selektif yang memiliki umur lebih panjang daripada hidroksi radikal. Sulfat radikal dapat diproduksi oleh aktivasi *peroxymonosulfate* dan persulfat melalui logam transisi, UV, ultrasound, katalis berbasis karbon dan proses elektrokimia. Diantara metode aktivasi tersebut, logam transisi dan UV menampilkan performance yang lebih baik untuk menghasilkan sulfat radikal.

Untuk mendapatkan SO₄^{•-}, Oxone adalah oksidan yang paling umum tersedia secara komersial, dianggap sebagai reagen ramah lingkungan. Oxone, dengan nama komersial *potassium peroxymonosulfate* (2KHSO₅.KHSO₄.K₂SO₄) merupakan sumber yang baik untuk menghasilkan oksidan kuat (HSO₅⁻). HSO₅⁻ memiliki oksidasi potensial yang lebih tinggi dibandingkan dengan H₂O₂.



$$E_0 = 1.82 \quad (1)$$

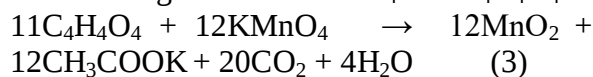


$$E_0 = 1.76 \text{ V} \quad (2)$$

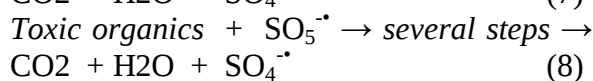
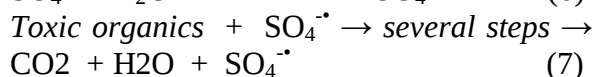
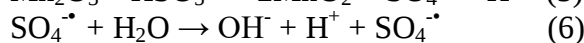
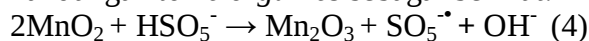
(Sun dkk., 2009)

Namun, *self-generation* $\text{SO}_4^{\cdot-}$ dari Oxone cukup lambat dan karenanya tindakan yang tepat harus dilakukan untuk mengaktifkan Oxone, termasuk perawatan termal, UV iradiasi, sonikasi dan penambahan katalis.

Katalis $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3@ \alpha\text{-MnO}_2\text{-500}$ merupakan sintesis antara kalium permanganat (KMnO_4) dengan asam maleat ($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$) sehingga menghasilkan $\alpha\text{-MnO}_2$. $\alpha\text{-MnO}_2$ yang dihasilkan akan dikalsinasi sehingga terbentuk $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ untuk oksidasi metal dalam aktivasi Oxone dikarenakan $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$ memiliki keaktifan yang tinggi dibandingkan dengan Co_3O_4 dan Fe_3O_4 (Khan dkk., 2017). Berikut reaksi kesetimbangan antara KMnO_4 dan $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$:



Revolusi perubahan $\alpha\text{-MnO}_2$ menjadi $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3@ \alpha\text{-MnO}_2\text{-500}$ adalah melalui proses kalsinasi. Oxone merupakan sumber yang baik untuk menghasilkan oksidan kuat yaitu HSO_5^- yang akan bereaksi dengan katalis sehingga membentuk sulfat ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) radikal. Reaksi aktivasi *peroxymonosulfate* yang diaktivasi dengan *mangan oxide* sehingga terbentuk sulfat ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) radikal yang berperan untuk mendegradasi kandungan *toxic organics* sebagai berikut:



(Saputra dkk., 2013)

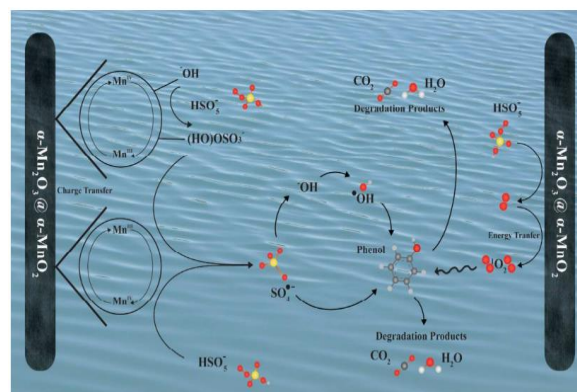
Katalis $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3@ \alpha\text{-MnO}_2\text{-500}$ pernah menjadi katalis pengaktifan Oxone untuk degradasi *phenol* dan hasil yang didapatkan terdapat pada tabel 2.

Tabel 2. Variasi penggunaan katalis dalam mendegradasi *phenol*

Catalyst	Phenol removal
$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3@ \alpha\text{-MnO}_2\text{-500}$	100%
$\alpha\text{-MnO}_2$ precursor	38%
$\alpha\text{-MnO}_2\text{-400}$	61%
$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3@ \alpha\text{-MnO}_2\text{-450}$	78%
$\alpha\text{-MnO}_2$	40%
$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$	30%
$\beta\text{-MnO}_2$	70%
$\gamma\text{-MnO}_2$	63%
$\delta\text{-MnO}_2$	45%
Mn_3O_4	34%

Sumber : (Khan dkk., 2017)

Dari tabel diatas didapatkan bahwa katalis $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3@ \alpha\text{-MnO}_2\text{-500}$ yang di kombinasikan dengan Oxone dapat menghilangkan *phenol* sebesar 100% dimana kondisi penelitian diatas yaitu katalis 0,15 g/L; PMS 1 mM; *phenol* 25 ppm ; dan temperatur 25°C . Ilustrasi Mekanisme reaksi aktivasi Oxone oleh $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3@ \alpha\text{-MnO}_2\text{-500}$ dalam mendegradasi *phenol* dapat dilihat pada gambar 1.



Gambar 1. Ilustrasi mekanis reaksi aktivasi Oxone dalam mendegradasi *phenol*.

2. Metode Penelitian

2.1 Bahan baku

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah limbah cair dari industri pulp dan kertas, KMnO_4 (Merck), $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ (Merck), air demin dari industri, Oxone (Sigma Aldrich), Vial COD (Hach, USA).

2.2 Peralatan yang digunakan

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini adalah *Magnetic Stirrer* (VWR), *Beaker glass* (Iwaki Pyrex, Japan), *Erlenmeyer* (Iwaki Pyrex, Japan), Neraca analitik (*Mettler Tolendo AB204-S*, Switzerland), *Platina* (Cole Parmer, USA), *Desikator* (Wheaton, USA), *Pipet volume* (KIMAX-51 Kimble, USA), *Kertas saring* (Whatman Ashless 125mm, England), *Oven* (Venticell 951, Jerman), *Furnace* (Barnstead Thermolyne F6028C, USA), *Stopwatch* (Casio), *COD reaktor* (Hach DRB200, USA), *Spectrometer* (Hach DR3900, USA), *Ball Pipet* (VWR), *GC-MS* (PerkinElmer Clarus 680), *TOC* (Analytik Jena AG N6-508/L, Germany), *BET* (Quantachrome Nova 4200e, USA), *FESEM* (JEOL Type JIB 4610F, Japan), *XRD* (XPERT-PRO, Netherland).

2.3 Variabel Penelitian

Variabel yang digunakan dalam penelitian ini merupakan variabel tetap dan variabel berubah. Variabel tetap pada penelitian ini adalah suhu kalsinasi katalis sebesar 300°C dan 500°C dengan waktu reaksi selama 240 menit. Sedangkan variabel berubah pada penelitian ini adalah konsentrasi Oxone yaitu 1,6 g/l, suhu yang digunakan adalah 50°C, untuk konsentrasi katalis yaitu 0,4 g/l dan dengan kecepatan pengaduk 400 rpm.

2.4 Prosedur Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan melalui beberapa tahapan yaitu:

1. Sintesis katalis $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3@ \alpha\text{-MnO}_2\text{-500}$
Katalis $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3@ \alpha\text{-MnO}_2\text{-500}$ terbentuk dari reduksi antara potasium permanganat (Merk) dengan asam maleat (Merk) dengan perbandingan molar 1:3 yang dicampur sehingga menghasilkan presipitat berbentuk partikel hitam. Kemudian dilakukan penyaringan disertai dengan pembilasan dengan air demin, dilanjutkan dengan mengkondisikan endapan selama 24 jam dalam suhu ruang. Setelah itu dilakukan kalsinasi pertama dengan suhu 300°C selama 4 jam, setelah dilakukan kalsinasi pertama, sample tersebut membentuk prekursor berupa

$\alpha\text{-MnO}_2$. Prekursor tersebut dikalsinasikan kembali dengan suhu 500°C selama 4 jam, maka terbentuklah katalis $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3@ \alpha\text{-MnO}_2\text{-500}$ (Khan dkk., 2017).

2. Karakterisasi katalis $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3@ \alpha\text{-MnO}_2\text{-500}$

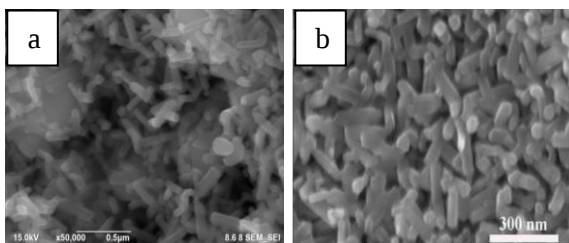
Struktur katalis yang dihasilkan, dianalisa dengan menggunakan *X-ray diffraction* (XRD) EPERT-PRO yang dilakukan di Laboratorium FMIPA-Fisika Universitas Negeri Padang.

Tabel 3. Puncak difraksi sinar X katalis $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3@ \alpha\text{-MnO}_2\text{-500}$ pada standard Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)

No.	Puncak [$^{\circ}2\theta$.]	JCPDS
1	12,6386	$\alpha\text{-MnO}_2$
2	25,2912	$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$
3	28,6759	$\alpha\text{-MnO}_2$
4	32,9461	$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$
5	37,4249	$\alpha\text{-MnO}_2$
6	40,0239	$\alpha\text{-MnO}_2$
7	42,6649	$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$
8	60,1122	$\alpha\text{-MnO}_2$
9	65,5565	$\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$

Dari tabel 3 menunjukkan bahwa katalis yang terbentuk merupakan $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3@ \alpha\text{-MnO}_2\text{-500}$ sesuai dengan identifikasi pada tabel 4.1 yang merupakan gabungan dari pola $\alpha\text{-MnO}_2$ dan $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ sehingga katalis yang terbentuk sudah sesuai dengan yang diinginkan yaitu $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3@ \alpha\text{-MnO}_2\text{-500}$.

Spesifikasi *surface area*, dianalisa dengan menggunakan *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) merk *Quantachrome Nova 4200e* di Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia didapat luas permukaan dari katalis yaitu 3,765 m²/g, ukuran pori 29,8 nm, dan total pori 0,07881 cm³/g. Sedangkan morfologi eksternal dan komposisi kimia katalis dianalisa dengan menggunakan *field emission scanning electron microscope* (FESEM) merk *JEOL Type JIB 4610F* yang dilakukan di Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia, diperoleh gambar seperti:



Gambar 2. (a) Foto katalis $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3@ \alpha\text{-MnO}_2\text{-500}$ perbesaran 50.000X & (b) Foto katalis $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3@ \alpha\text{-MnO}_2\text{-500}$ oleh Khan dkk., (2017)

3. Reaksi oksidasi senyawa organik

Limbah cair sebanyak 100 mL dicampurkan dengan Oxone dan katalis. Hasil campuran diambil sebanyak 2 mL untuk dimasukkan kedalam vial COD, lalu vial dimasukkan ke dalam reaktor COD dengan suhu 150°C selama 2 jam. Lalu dinginkan pada suhu ruang dan dianalisa menggunakan spectrometer sehingga didapatkan nilai COD.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Pengaruh Konsentrasi Oxone

Pada konsentrasi Oxone dimana konsentrasi yang digunakan adalah 1,6 g/l dengan kondisi suhu dan konsentrasi katalis yang digunakan yaitu 50°C dan 0,4 gr/l. COD awal limbah cair dari industri pulp dan kertas yang digunakan yaitu 1059 mg/l dengan waktu reaksi yaitu 240 menit didapat penurunan paling besar yaitu dengan mencapai COD 344 mg/l dan sudah dibawah baku mutu 350 mg/l (PerMen LH No.5/MENLH/2014).. Efisiensi penurunan nilai COD pada 1,6 g/l yaitu 67,52%.

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan, maka dapat bahwa hasil penurunan nilai COD kondisi suhu 50°C , konsentrasi katalis sebesar 0,4 g/l, konsentrasi Oxone sebesar 1,6 g/l, dan waktu reaksi selama 240 menit yaitu dari nilai COD awal limbah cair organik 1059 mg/l menjadi 344 mg/l (sudah dibawah baku mutu 350 mg/l). Sehingga efisiensi yang diperoleh sebesar 67,52%.

5. Daftar Pustaka

- Alaert, G. dan Santika, S. 1987. *Metode Penelitian Air*. Surabaya: Usaha National. .
- Farhat, A. 2016. Electrochemical Oxidation of Recalcitrant Organic Compounds Using Electro-Generated Sulfate-based Oxidizing Agents. *Thesis*. School of Chemical Engineering. Advanced Water Management Centre (AWMC).
- Karat, I. 2013. Advanced Oxidation Processes for Removal of COD from Pulp and Paper Mill Effluents; A Technical, Economical and Environmental Evaluation. *Thesis*. Master of Science Thesis: Stockholm.
- Khan, A., H. Wang, Y. Liu, A. Jawad, J. Ifthikar, Z. Liao, T. Wang dan Z. Chen. 2017. Highly Efficient $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3@ \alpha\text{-MnO}_2\text{-500}$ nanocomposite for Peroxymonosulfate Activation: Comprehensive Investigation of Manganese Oxides. *Journal of Materials Chemistry A*. Vol. 6, 1590-1600.
- Kreetachat, T., M. Damrongsri, V. Punsuwon, P. Vaithanomsat, C. Chiemchaisri, dan C. Chomsurin. 2007. Effects Of Ozonation Process On Lignin-Derived Compounds In Pulp And Paper Mill Effluents. *Jurnal Hazardous Materials*. Vol.142, 250–257.
- Mantzavinos, D. dan E. Psillakis. 2004. Enhancement of Biodegradability of Industrial Wastewaters By Chemical Oxidation Pre-Treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. Vol. 79, 431-454.
- Muruganandham, M., R. P. Suri, S. Jafari, M. Sillanpaa, G. J. Lee, J. T. Wu, dan M. Swaminathan. 2014. Recent Developments in Homogeneous Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. *Journal of J. Photoen*. 1-21.
- Nurhayati dan I. Mahmudin. 2012. Pengolahan Limbah Cair Kertas dan Pulp Menggunakan Aerasi dan

Tekanan Filter Karbon Aktif. *Jurnal Ilmiah Fakultas Teknik – Universitas Satya Negara Indonesia* limit's.Vol. 8 No. 1.

Peraturan Menteri Lingkungan Hidup Republik Indonesia Nomor 5 Tahun 2014 *Baku Mutu Air Limbah*. 14 Oktober 2014. Lampiran XXXV Tentang Baku Mutu Air Limbah Cair Bagi Usaha dan/atau Kegiatan Industri Karet.

Saputra, E., H. Zhang, Q. Liu, H. Sun, dan S. Wang. 2016. Egg-Shapped Core/Shell $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3@ \alpha\text{-MnO}_2$ as Heterogeneous Catalysts For Decomposition of Phenolics in Aqueous Solutions. *Jurnal of Chemosphere*. Vol.159, 351-358.

Saputra, E., M. Saifullah., H. Sun, H. Ang, M. O. Tade, dan S. Wang. 2013. A Comparative Study of Spinel Structured Mn_3O_4 , Co_3O_4 and Fe_3O_4 Nanoparticles in Catalytic Oxidation of Phenolic Contaminants in Aqueous Solutions. *Jurnal Colloid and Interface Science*. Vol. 407, 467–473.

Sun, J., X. Li, J. Feng, dan X. Tian. 2009. Oxone/ Co^{2+} Oxidation as an Advanced Oxidation Processes: Comparison With Traditional Fenton Oxidation For Treatment of Landfill Leachate. *Water Research*. Vol. 43, 4363-4369.