

# **Pengolahan Limbah Cair Industri Pulp dan Kertas Dengan Metode SR-AOP (*Sulfate Radical-Advanced Oxidation Process*) Menggunakan Katalis *Nanomaterial Cobalt Framework (Co@NC)***

**Eka Trisnawati<sup>1)</sup>, Edy Saputra<sup>2)</sup>, Chairul<sup>2)</sup>** <sup>1)</sup>Mahasiswa Jurusan Teknik Kimia <sup>2)</sup>Dosen Jurusan Teknik Kimia Laboratorium Pemisahan dan Pemurnian Program Studi Teknik Kimia S1, Fakultas Teknik, Universitas Riau Kampus Binawidya Jl. HR. Soebrantas Km 12,5 Simpang Baru Panam, Pekanbaru 28293  
Email : [ekatrisnawati1010@gmail.com](mailto:ekatrisnawati1010@gmail.com)

## **ABSTRACT**

*Catalyst cobalt nanomaterial (Co@NC) was prepared by MOF strategy using rhombic dodecahedral cobalt based on Zeolitic Imidazolate Framework -67 (ZIF-67) as an effective precursor and template. Co@NC was successfully synthesized by reacting cobalt (II) nitrate and 2-methylimidazole with methanol solvent at room temperature and allowed to stand for 48 hours at room temperature to form a purple solid. Then it is carbonized at 600°C for 6 hours with argon. Their properties were characterized by X-ray diffraction (XRD). The Catalyst Co@NC catalyst has 4 peaks that appear at an angle of 2θ: 44.24 °, 51.70 °, 71.03 °, 79.73 ° which are perfectly indexed to the metal characteristics of Co [JCPDS File No. 89-4307]. The catalyst activity of Co@NC was evaluated for the oxidation degradation of organic compounds in the pulp and paper industrial wastewater with radical sulfate. Effect of catalyst concentration (0; 0.1; 0.2; 0.3; 0,4 g/L) and reaction time 120 minutes was investigated in this study. The optimum conditions with the percentage of COD removal reached 80,92% obtained at 120 minutes, catalyst concentration 0.4 g/L, concentration of peroxy monosulfate 2 g/L, reaction temperature of 30°C. Therefore, the Co@NC nanomaterial is very feasible as a catalyst in industrial applications that will be used for wastewater treatment effectively.*

**Keywords:** AOP, COD, MOF, Nanomaterial, Wastewater

## **1. Pendahuluan**

Perkembangan industri kimia, selain dapat menghasilkan produk yang sangat bermanfaat bagi kesejahteraan masyarakat juga tidak jarang merugikan masyarakat, yaitu berupa timbulnya pencemaran lingkungan akibat buangan limbah industri. Hal ini akan sangat berpengaruh pada kehidupan tanaman, hewan dan manusia. Pencemaran ini terjadi pada perairan, udara dan tanah akibat berbagai aktivitas industri.

Beberapa upaya telah dilakukan untuk menangani masalah lingkungan yang tercemar akibat aktivitas industri. Namun, metode yang digunakan masih belum sepenuhnya dapat menangani permasalahan tersebut (Risna, 2013).

Industri pulp dan kertas merupakan salah satu komoditas agroindustri unggulan Indonesia. Kapasitas produksi mencapai 10 juta ton dan 17 juta ton untuk produksi pulp dan kertas dengan kebutuhan bahan baku

mencapai 45 juta m<sup>3</sup> (Kemenperin, 2017). Pada industri pulp dan kertas membutuhkan air proses yang besar mencapai 200 m<sup>3</sup> air per ton selulosa yang digunakan tergantung jenis proses dan bahan kimia yang digunakan. Air proses digunakan dalam beberapa tahapan proses seperti persiapan kayu, pencucian, pemasakan, *bleaching* dan pembuatan kertas (Karat, 2013). Limbah cair yang dihasilkan dari proses produksi pulp dan kertas mengandung senyawa organik dan anorganik seperti lignin yang mengakibatkan limbah berwarna hitam dan memiliki nilai COD (*Chemical Oxygen Demand*) yang tinggi (Hernaningsih, 2016).

Pengolahan limbah secara konvensional saja seringkali belum cukup menurunkan kadar COD dan BOD sampai ambang batas yang dapat ditolerir, sehingga pengolahan lanjutan masih sangat diperlukan untuk menurunkan kadar polutan organik yang tinggi (Nurhayati dan Mahmudin, 2012). Metode pengolahan yang umumnya diterapkan adalah metode pengolahan biologis dengan sistem pengolahan limbah cair *lagoon* atau *pond* anaerobik terbuka. Sistem tersebut akan merombak kandungan polutan karbon dan nitrogen menjadi gas metan, karbon dioksida, dan senyawa lainnya oleh mikroorganisme anaerobik. Sistem ini mampu menurunkan konsentrasi bahan organik limbah cair dengan efisiensi penurunan cukup tinggi, namun pengolahan dengan cara tersebut membutuhkan kolam yang banyak dan besar sehingga memerlukan lahan yang besar [Nugrahini dan Sulistiono, 2013].

Salah satu metode alternatif yang menjanjikan adalah *Advanced Oxidation Processes (AOPs)* dimana metode ini memberikan persentase penurunan material organik yang tinggi, ekonomis dan ramah lingkungan. AOP adalah satu atau kombinasi dari beberapa proses seperti *ozone*, *hydrogen peroxide*, *chemical*

*oxidation*, *ultraviolet light*, *titanium oxide*, *photo catalyst*, *sonolysis*, *electron beam*, *electrical discharges* (plasma) serta beberapa proses lainnya untuk menghasilkan radikal bebas (Esplugas dkk., 2002).

Beberapa peneliti sebelumnya telah mencoba menerapkan beberapa kombinasi berbagai zat oksidator untuk mendegradasi senyawa organik dalam air limbah industri. Saputra dkk. (2013), pada penelitiannya tentang menangani masalah air dengan menggunakan kombinasi *peroxymonosulfate* dan  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-cubic sebagai katalis untuk mendegradasi senyawa *phenol* dalam air, ternyata mampu mereduksi senyawa organik tersebut sebesar 90,5% dengan *phenol* (25 ppm), katalis (0,4 g/L), dan *oxone* (2 g/L) pada suhu 25°C.

Kreetachat dkk. (2007), pada penelitian tentang menginvestigasi efek dari proses ozonisasi pada *pulp and paper mill effluents* untuk pengurangan zat warna dan penghilangan kadar TOC. Hasilnya pada reaksi selama 45 menit, pH 10, dan suhu 25°C 90% zat warna dan 24,6% TOC dapat dihilangkan dengan kapasitas laju ozon 20 mg/L.

Jaafarzadeh dkk. (2017) juga melakukan penelitian tentang AOP menggunakan kombinasi *peroxymonosulfate (PMS)/UV/ Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>* sebagai oksidator untuk mereduksi COD pada limbah cair *pulp and paper*. Kondisi optimum yaitu konsentrasi *oxone* 2mM konsentrasi katalis 0,6 g/L dan waktu reaksi 60 menit dan pH 7,1 dengan penurunan COD sebesar 52,4%.

Pada penelitian ini, akan dilakukan proses oksidasi lanjutan terhadap limbah cair industri pulp dan kertas. Metode yang digunakan yaitu SR-AOP (*Sulfate Radical-Advanced Oxidation Process*) menggunakan oksidan *peroxymonosulfate* (2KHS<sub>5</sub>.KHSO<sub>4</sub>.K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) dan katalis berupa *Nanomaterial Cobalt Framework (Co@NC)*. Kombinasi tersebut diharapkan akan menghasilkan sulfat radikal yang

mampu mendegradasi senyawa organik berbahaya dalam air limbah dengan efektif.

## 2. Metodologi Penelitian

Bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini yaitu *Cobalt (II) nitrat hexahydrate* ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), *2-methylimidazolate* ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$ ), metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), aquades, *Potassium Peroxymonosulfate* (Oxone), pereaksi erak sulfat, asam sulfat, kalium dikromat, fero aluminium sulfate, indicator feroin dan gas argon. Alat yang digunakan yaitu gelas kimia, *hotplate*, *magnetic stirrer*, oven, *tube furnace*, kertas saring, *syringe filter* 0,45 mm, pipet tetes gelas ukur, buret, dan *heatblock*.

Adapun tahapan yang akan dilakukan pada penelitian ini adalah persiapan bahan, pembuatan katalis, analisa katalis dan terakhir adalah proses oksidasi katalitik serta analisa hasil terhadap penurunan zat organik dengan analisa kadar COD (*Chemical Oxygen Demand*) dengan metode titrimetri (SNI 6989.73:2009).

Limbah cair diperoleh dari output *Cooling Tower* sebelum mengalami pengolahan limbah di PT. RAPP sebanyak 10 L. Tahap awal yaitu menganalisa nilai pH, COD, dan TOC limbah. Nanomaterial magnetik *cobalt framework* Co@NC dapat disintesis dari material ZIF-67 dengan metode *solvothermal* dengan cara melarutkan 2 mmol  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dan 8 mmol *2-methylimidazolate* masing-masing ke dalam 25 mL metanol. Larutan kemudian diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer* selama 1 jam. Kemudian campuran larutan didiamkan dalam suhu ruang selama 48 jam hingga terbentuk padatan ungu. Kemudian disentrifugasi dan dicuci menggunakan metanol dan dikeringkan pada suhu  $60^\circ\text{C}$  selama 12 jam. Untuk mensintesis Co@NC, bubuk katalis ZIF-67 dikarbonisasi pada suhu  $600^\circ\text{C}$  selama 5 jam dengan dialirkan gas argon (Li dkk., 2016).

Kemudian katalis dianalisa menggunakan analisa XRD (X-Ray Diffraction).

Proses degradasi katalitik dilakukan dengan menggunakan katalis Co@NC dengan oksidan Oxone. Terlebih dahulu dipersiapkan limbah cair sebanyak 250 ml, dimasukkan kedalam *beaker glass* 500 ml. Kemudian ditambahkan oksidan *Peroxymonosulfate* 2 g/L dan katalis dengan variasi 0; 0,1; 0,2; 0,3 dan 0,4 g/L. Kemudian dilakukan pengadukan konstan 400 rpm pada temperatur ruang ( $30 \pm 2^\circ\text{C}$ ). Selanjutnya dilakukan *sampling* menggunakan *syringe filter* ( $\pm 5 \text{ mL}$ ) pada waktu 120 menit, kemudian dilakukan analisa COD.

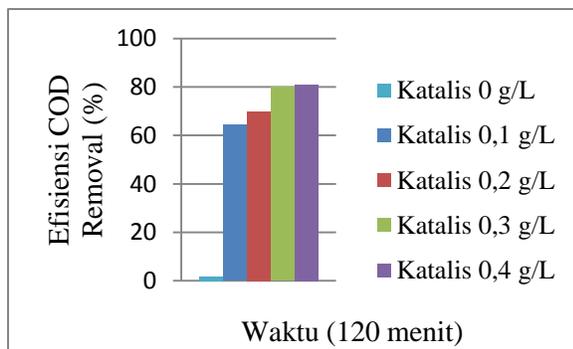
## 3. Hasil dan Pembahasan

Nanomaterial Co@NC diperoleh melalui karbonisasi material ZIF-67 pada suhu  $600^\circ\text{C}$  selama 5 jam. Karakterisasi katalis Co@NC menggunakan difraksi sinar-x (XRD) bertujuan untuk mengetahui struktur, kristalinitas dan analisis terbentuk atau tidaknya material Co@NC dalam katalis yang telah disintesis. Pola XRD dimonitor pada sudut  $2\theta$  antara  $10-100^\circ$ .

Katalis Co@NC memiliki 4 puncak yang muncul pada sudut  $2\theta$ :  $44,24^\circ$ ,  $51,70^\circ$ ,  $71,03^\circ$ ,  $79,73^\circ$  yang diindeks sempurna ke karakteristik logam Co [JCPDS File No. 89-4307]. Nilai tersebut didominasi dengan puncak tertinggi pada sudut  $2\theta$ :  $44,28^\circ$  dengan intensitas relatif 100% yang menandakan pembentukan kristal Cobalt (Co) dengan derajat tertinggi kristal dengan bentuk kristal Rhombohedral. Dari data XRD, nilai  $\theta$ , dan B (nilai FWHM (*Full Width at Half Maximum*)) dari puncak dengan intensitas tertinggi dimasukkan ke dalam persamaan *scherrer*, maka didapatkan diameter kristal rata-rata dari puncak tertinggi yaitu 9,98 nm.

Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh konsentrasi katalis terhadap proses degradasi limbah cair industri pulp dan kertas. Konsentrasi

*peroxymonosulfate* yang digunakan adalah 2 g/L, suhu reaksi 30° C, waktu reaksi 120 menit dan variasi konsentrasi katalis 0-0,4 g/L. Reaksi yang terjadi pada proses ini bertujuan untuk mengurangi kadar zat organik di dalam limbah yang ditunjukkan dengan penurunan nilai COD. Hal ini dilakukan untuk memperbaiki kualitas air yang tercemar oleh senyawa organik berbahaya tersebut. Pengaruh variasi konsentrasi katalis pada reaksi oksidasi zat organik limbah cair pulp dan kertas dapat dilihat pada Gambar 1.1.



**Gambar 4.1** Pengaruh variasi waktu reaksi

Proses degradasi tanpa penambahan katalis dan konsentrasi Oxone 2g/L tidak menunjukkan peningkatan persentase COD removal yang signifikan yaitu mencapai 1,75%. Hal ini disebabkan karena proses self-regeneration  $SO_4^{\cdot-}$  dari oxone itu sendiri tidak mampu mendegradasi senyawa organik yang ada pada limbah cair industri pulp dan kertas, sehingga dibutuhkan penambahan katalis untuk proses aktivasi oxone menjadi sulfat radikal ( $SO_4^{\cdot-}$ ).

Efisiensi COD removal pada konsentrasi katalis 0,1; 0,2; 0,3; dan 0,4 g/L berturut-turut adalah 64,42; 69,88; 79,85; dan 80,92%. Meningkatnya konsentrasi katalis (0-0,4 g/L), maka persentase degradasi senyawa organik akan semakin baik. Hal ini disebabkan karena semakin meningkatnya total *active site* pada permukaan katalis. Meningkatnya total *active site* memiliki peranan utama untuk

persentase COD removal, karena meningkatnya pembentukan hidroksil radikal ( $OH^{\cdot}$ ) bebas [Peng dkk., 2016]. Semakin banyak radikal bebas yang terbentuk, baik hidroksil ( $OH^{\cdot}$ ) maupun sulfat ( $SO_4^{\cdot-}$ ) radikal maka jumlah molekul senyawa organik yang bereaksi akan semakin banyak dan laju reaksi degradasi akan meningkat.

Efisiensi degradasi zat organik dengan variasi katalis 0,1-0,4 g/L telah memenuhi baku mutu limbah cair industri pulp dan kertas dengan nilai COD yang aman dibuang ke badan air yaitu sebesar 350 mg/L menurut KepMen LH No.5/MENLH/2014, sedangkan tanpa penambahan katalis (0 g/L) belum memenuhi baku mutu yang ditetapkan dengan nilai kadar COD 1009 ppm.

#### 4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian maka dapat disimpulkan bahwa Katalis *nanomaterial cobalt framework Co@NC* diperoleh melalui karbonisasi ZIF-67 pada suhu 600°C selama 5 jam dengan bentuk Kristal kubik. Hasil optimum dari penelitian ini adalah pada suhu 30 °C, waktu reaksi 120 menit, pengadukan 400 rpm, penambahan *peroxymonosulfate* 2 g/L dan katalis 0,4 g/L dengan efisiensi COD removal sebesar 80,92%.

#### Daftar Pustaka

- Badan Standarisasi Nasional. (2009). Air dan Air Limbah - Bagian 73: Cara Uji Kebutuhan Oksigen Kimiawi (Chemical Oxygen Demand/COD) dengan Refluks Tertutup Secara Titrimetri. *Badan Standarisasi Nasional*. SNI 6989.2:2009.
- Hernaningsih, T. (2016). Tinjauan Teknologi Pengolahan Air Limbah Industri Dengan Reviews of Electrocoagulation Process on Waste Water Treatment. Pusat Teknologi

- Lingkungan, Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi. 9(1), 31–46.
- Jaafarzadeh, N., Ghanbari, F., Ahmadi, M., dan Omidinasab, M. (2017). Efficient integrated processes for pulp and paper wastewater treatment and phytotoxicity reduction: Permanganate, electro-Fenton and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/UV/peroxymonosulfate. *Chemical Engineering Journal*, 308, 142–150.
- 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.
- Kementrian Perindustrian Replublik Indonesia. Pengembangan Industri Pulp dan Kertas. <http://www.kemenperin.go.id/artikel/7807/Pengembangan-Industri-Pulp-dan-Kertas>. 13 Januari 2018.
- Kreetachat, T., Damrongsri, M., Punsuwon, V., Vaithanomsat, P., Chiemchaisri, C., dan Chomsurin, C. (2007). Effects of Ozonation Process On Lignin-Derived Compounds In Pulp And Paper Mill Effluents. *Jurnal Hazardous Materials*. 142, 250–257.
- Li, X., Zeng, C., Jiang, J., dan Ai, L. (2016). Magnetic cobalt nanoparticles embedded in hierarchically porous nitrogen-doped carbon frameworks for highly efficient and well-recyclable catalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(19), 7476–7482.
- Nurhayati dan Mahmudin, I. (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.
- Nugrahini, P.F, dan Sulistiono. 2013. Penentuan Parameter Kinetika Dalam Pengolahan Limbah Cair Industri Kelapa Sawit Menggunakan 4 Reaktor Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB). *Seminar Nasional Sains & Teknologi V Lampung*. 19-20 November: 1-12.
- Peng, K., Fu, L., Yang, H. dan Ouyang, J., 2016, Perovskite LaFeO<sub>3</sub>/montmorillonite nanocomposite: synthesis, interface characteristics and enhanced photocatalytic activity, *Scientific Reports*, 6(19723), 1-10.
- 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.
- Risna. 2013. Strategi Pengelolaan Lingkungan PT.Industri Kapal Indonesia Makassar Dalam Mengendalikan Pencemaran Air Dan Udara. *Tesis*. Program Pascasarjana Universitas Hasanuddin. Makassar.
- Saputra, E., Muhammad, S., Sun, H., Ang, H.M., Tade, M.O., dan Wang, S. (2013). A Comparative Study of Spinel Structured Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles in Catalytic Oxidation of Phenolic Contaminants in Aqueous Solutions. *Jurnal Colloid and Interface Science*. 407, 467–473.
- Saputra, E., Muhammad, S., Sun, H., Ang, H.M., Tade, M.O., dan Wang, S. (2014). Shape-controlled Activation of Peroxymonosulfate by Single Crystal  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> For Catalytic Phenol Degradation in Aqueous Solution. *Applied Catalysis B: Environmental* 154-155, 246-251