

**PENGOLAHAN LIMBAH CAIR INDUSTRI PULP DAN KERTAS DENGAN METODE
ADVANCED OXIDATION PROCESS BERBASIS SULPHATE RADICAL (SR-AOP)
MENGUNAKAN KATALIS NITROGEN-DOPED THREE-DIMENSIONAL CARBON
FRAMEWORK (3D NCF)**

Marissa Apriliani, Edy Saputra, Zultiniar

Laboratorium Pemisahan dan Pemurnian
Program Studi Teknik Kimia S1, Fakultas Teknik Universitas Riau
Kampus Bina Widya Jl. HR. Soebrantas Km. 12,5 Simpang Baru,
Panam, Pekanbaru 28293
Email: marissa.aprln@gmail.com

ABSTRACT

Wastewater of pulp and paper industry has low BOD₅/COD ratio (average 0,3) while good biodegradability value was considered in the range over 0,5. These data indicate that lignin and its derivatives in the effluents exhibit slow degradation kinetics for conventional treatment process. There is an increasing interest in utilization of sulphate radical based advanced oxidation processes (SR-AOP) for destruction of slow degrading compounds. SR-AOP is based on the production of sulphate radicals as oxidizing agents. Sulphate radical can produce by activation of peroxymonosulfate. Metal free catalyst have been employed as the more effective activators for peroxymonosulfate to generate sulfate radical because the negative effect of leaching ions from heterogeneous metal catalyst can not fully neglected. Nitrogen doped three dimensional carbon framework (3D NCF) as metal free catalyst has been synthesized by annealing a zeolitic imidazolate framework (ZIF-67), followed by removing the cobalt metal. Physical properties were characterized by several techniques such as XRD. Effect the concentration of catalyst (0,1-0,4 g/L) was investigated in this research. Result indicating that 3D NCF exhibited remarkable degradation activity with the efficiency degradation of COD up to 88,22 % within 120 minutes at condition 0,4 g/L catalyst, 2,0 g/L PMS, 30°C and stirred constantly at 400 rpm.

Keywords: advanced oxidation processes, metal free catalyst, nitrogen-doped three dimensional carbon, peroxymonosulfate, wastewater of pulp and paper

1. PENDAHULUAN

Industri pulp dan kertas Indonesia merupakan salah satu industri yang memegang peranan penting bagi perekonomian Indonesia (Kementerian Perindustrian Republik Indonesia, 2017). Selain itu, industri pulp dan kertas adalah industri yang menggunakan air secara intensif. Industri pulp dan kertas berada di urutan ketiga dalam penggunaan air setelah industri logam dan industri kimia. Industri ini membutuhkan air dalam jumlah

tinggi yaitu sekitar 75-227 m³ untuk menghasilkan 1 ton produk pulp dan kertas (Khansorthong dan Hunsom, 2009).

Proses yang membutuhkan air yaitu pada persiapan kayu, pemasakan, pencucian pulp, *bleaching*, pengangkutan, pengenceran dan pembentukan. Penggunaan air pada industri berdampak pada limbah cair yang dihasilkan. Unit *bleaching* saja dapat menghasilkan limbah cair sekitar 2000 m³/hari (Eskelinen dkk., 2010). Sehingga dengan meningkatnya kapasitas produksi

maka limbah cair yang dihasilkan juga akan meningkat.

Limbah cair dari industri pulp dan kertas memiliki komposisi yang sangat kompleks, oleh karena itu hampir tidak praktis untuk mengkarakterisasi semua komponen seperti air limbah industri lainnya. Limbah industri ini pada umumnya dikarakterisasi dengan parameter *biochemical oxygen demand* (BOD), *chemical oxygen demand* (COD), *suspended solids* (SS), toksisitas, dan warna (Pokhrel dan Viraraghavan, 2004). Limbah cair ini memiliki kandungan organik yang tinggi, warna gelap dan beracun (Hermosilla dkk., 2015). Pada umumnya limbah ini akan mengandung karbohidrat (glukosa, xilosa, galaktosa, manosa, arabinosa dll.), ekstraktif (asam lemak, asam resin, trigliserida) dan senyawa dengan berat molekul rendah (asam format, asam asetat, asam oksalat) (Catalkaya dan Kargi, 2007). Selain itu, limbah cair ini juga mengandung lignin dan turunannya yang menyebabkan racun dan berpotensi mutagenik. Limbah cair yang dihasilkan dari unit bleaching menghasilkan senyawa berklorin karena proses klorinasi dan senyawa organik beracun lainnya (Rodrigues dkk., 2007).

Berdasarkan peraturan pemerintah Indonesia limbah cair yang dibuang ke badan air harus memenuhi standar baku mutu. Jika tidak memenuhi standar baku mutu maka akan mengakibatkan pencemaran air. Pencemaran air yang disebabkan oleh limbah industri dapat menyebabkan masalah lingkungan yang berdampak pada kehidupan manusia maupun makhluk hidup lainnya (Lucas dkk., 2012).

Limbah industri pulp dan kertas memiliki karakteristik tidak mudah terdegradasi dengan metode konvensional. Salah satunya senyawa lignin dan turunannya sulit terdegradasi secara alami karena ikatan yang kuat antar struktur molekulnya. Selain itu rasio BOD₅/COD dari limbah industri ini rata-rata adalah 0,3

merupakan rasio yang cukup rendah dimana nilai biodegradabilitas yang baik adalah direntang lebih dari 0,5. Data ini mengindikasikan bahwa senyawa organik seperti lignin dan turunannya akan menunjukkan kinetika degradasi yang lambat untuk proses konvensional. Sehingga dibutuhkan proses lanjutan agar limbah cair industri aman untuk dibuang ke lingkungan (Kreetachat dkk., 2007).

Beberapa tahun belakangan ini, *Advanced Oxidation Processes* (AOP) dianggap sebagai metode yang efektif untuk pengolahan limbah cair karena kemampuannya untuk mendegradasi berbagai jenis polutan organik dan anorganik (Gogate dan Pandit, 2004) dengan efisiensi degradasi yang tinggi (Anipsitakis dan Dionysiou, 2004). Metode AOP dapat mendegradasi polutan organik menjadi senyawa yang tidak berbahaya dan tidak beracun bahkan menjadi CO₂ dan H₂O. AOP merupakan suatu metode yang memanfaatkan radikal (biasanya hidroksil radikal, OH•) sebagai agen pengoksidasi senyawa organik dan anorganik kompleks pada limbah cair. OH• merupakan agen pengoksidasi yang cukup kuat dengan potensial oksidasi 2,33 V sehingga laju reaksi oksidasi lebih cepat dibanding oksidan konvensional seperti H₂O₂ dan KMnO₄ (Kreetachat dkk., 2007).

Baru-baru ini, sulfat radikal telah terbukti lebih unggul daripada hidroksil radikal dalam oksidasi organik beracun untuk pengolahan air karena sulfat radikal memiliki waktu paruh yang lebih lama sehingga proses transfer massa serta kontak antara radikal dan polutan target dalam sistem katalitik lebih baik (Oh dkk., 2016). Selain itu, sulfat radikal juga memiliki potensial oksidasi lebih tinggi yaitu sekitar 2,5-3,1 V. Sulfat radikal dapat dihasilkan dari aktivasi *peroxymonosulfate* (PMS) dengan beberapa jenis metode seperti pemanasan, iradiasi UV, ultrasonikasi,

aktivasi *microwave* dan aktivasi katalitik (Shao dkk., 2017). Aktivasi katalitik memiliki kelebihan dibanding metode lainnya yaitu alat yang digunakan sederhana dan tidak membutuhkan energi yang tinggi (Oh dkk., 2016).

Katalis berbasis logam lebih sering digunakan sebagai pengaktivasi PMS. Namun pada penggunaan katalis logam seperti logam cobalt, logam pada katalis dapat mencemari air pada akhir proses karena terjadinya *leaching* (Lin dan Chang, 2015). Sehingga katalis non logam menjadi pilihan yang cukup menjanjikan. Material karbon non logam memiliki kelebihan dibanding katalis logam yaitu tidak menghasilkan polusi, *low cost*, stabilitas termal dan kimia yang baik (Liu dkk., 2015). Katalis non logam karbon dapat disintesis dari turunan ZIF-67 (*Zeolitic Imidazole Framework*). ZIF merupakan material yang mendapat perhatian yang cukup besar karena memiliki keunggulan yaitu luas permukaan dan volume pori yang besar serta stabilitas termal dan kimia yang baik (Phan dkk., 2010).

2. METODE PENELITIAN

Bahan yang digunakan dalam pembuatan katalis adalah *Cobalt nitrate hexahydrate* ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), *2-methylimidazole* (2-MeIM), aquades, etanol, gas argon, HCl 6 M. Bahan yang digunakan dalam proses degradasi senyawa organik pada limbah cair adalah sampel limbah cair industri pulp dan kertas yang bersumber dari salah satu Industri pulp dan kertas yang ada di Provinsi Riau, *peroxymonosulfate* ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$). Sedangkan alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah *tube furnace*, oven, neraca analitik, termometer, gelas ukur, pipet tetes, pipet volum, gelas kimia, kertas saring, cawan porselin, cawan petri, corong, alat sentrifus, spatula, *magnetic stirrer*, *beaker glass*, *syringe filter* 0,45.

Pembuatan Katalis 3D NCF

Pembuatan katalis 3D NCF terdiri dari tiga tahap yaitu sintesis ZIF-67, Co@NC, dan 3D NCF. Metode pembuatan ZIF-67 merujuk pada Qian dkk. (2012) dan Wang dkk. (2015) dan katalis 3D NCF merujuk pada Wang dkk. (2017) dengan sedikit modifikasi.

1. Sintesis ZIF-67

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,45 g dilarutkan dalam 3 mL aquades dan *2-methylimidazole* 5,5 g dilarutkan dalam 20 mL aquades. Dua larutan tersebut dicampurkan pada temperatur ruang selama 6 jam (Qian dkk., 2012) dengan pengadukan 400 rpm. Dihasilkan endapan berwarna ungu. Endapan tersebut diambil dengan cara disentrifus dan disaring. Endapan dicuci dengan aquades dan etanol masing-masing tiga kali lalu dikeringkan pada temperatur 80 oC selama 24 jam, sehingga dihasilkan bubuk ZIF-67 berwarna ungu (Wang dkk., 2015).

2. Sintesis Co@NC

Serbuk ZIF-67 yang telah didapat dimasukkan kedalam *tube furnace* untuk dipanaskan pada suhu 950 °C selama 120 menit dalam suasana Argon. Kemudian didinginkan pada suhu ruang dan didapat serbuk berwarna hitam (Co@NC) (Wang dkk., 2017).

3. Sintesis 3D NCF

Serbuk berwarna hitam selanjutnya ditambahkan 60 mL HCl 6 M pada temperatur 70 °C selama 12 jam. Proses ini dilakukan sebanyak 3 kali. Selanjutnya padatan dipisahkan dengan cara disaring. Padatan dibilas dengan aquades dan dikeringkan dengan oven pada temperatur 80 °C dan diperoleh material 3D NCF (Wang dkk., 2017).

Karakterisasi Katalis

Katalis yang dihasilkan dikarakterisasi menggunakan *X-ray diffraction* (XRD, *Rigaku-Smartlab* 3 kV).

Penyediaan dan Analisa Awal Limbah Cair Industri Pulp dan Kertas

Sampel limbah cair salah satu pabrik pulp dan kertas yang berdomisili di Provinsi Riau sebanyak 20 L lalu limbah dianalisa untuk mengetahui kadar COD awal.

Proses Degradasi Limbah Cair Pulp dan Kertas

Degradasi zat organik ini dilakukan dalam *beaker glass* 1 L. Limbah cair sebanyak 500 mL dimasukkan ke dalam *beaker glass*. Kemudian ditambahkan *peroxymonosulfate* (PMS) ke dalam larutan stok dengan konsentrasi 2 g/L. Kemudian, ditambahkan katalis 3D NCF kedalam campuran tersebut untuk memulai reaksi oksidasi zat organik dengan variasi konsentrasi 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 g/L. Campuran direaksikan dengan kecepatan pengadukan tetap, yaitu 400 rpm menggunakan *magnetic stirrer*, pada temperatur 50 °C. Sampel diambil sebanyak 5 mL menggunakan pipet volum dalam selang waktu 20 menit selama 2 jam. Kemudian sampel tersebut disaring dengan kertas saring untuk memisahkan katalis, lalu diambil menggunakan *syringe filter* dan dimasukkan kedalam wadah tabung reaksi. Selanjutnya, larutan tersebut dianalisa kadar zat organik yaitu nilai COD. Hasil terbaik dari analisa COD dianalisa TOCnya.

Pengukuran Nilai COD

Pengukuran nilai COD dilakukan dengan metode titrimetri berdasarkan SNI 6989.73:2009.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Katalis 3D NCF

Karakterisasi material 3D NCF menggunakan difraksi sinar-x (XRD) bertujuan untuk mengetahui struktur, kristalinitas dan analisis terbentuk atau tidaknya material 3D NCF yang telah disintesis. Pola XRD dimonitor pada sudut 2θ antara 10-90°. Pola difraksi material 3D NCF yang dihasilkan pada penelitian ini memiliki tingkat kristalinitas yang tinggi.

Hal ini terlihat dari puncak atau *peak* yang tajam dan runcing pada material 3D NCF. Sementara itu, pola difraksi 3D NCF yang dihasilkan oleh Wang dkk (2017) memiliki tingkat kristalinitas yang lebih rendah dan struktur amorf yang lebih dominan.

Melalui proses karbonisasi dalam atmosfer gas inert (Ar), ligan organik (*imidazole*) mengalami karbonisasi sementara itu ion cobalt (Co^{2+}) pada ZIF-67 secara simultan berubah menjadi logam Co. Ligan organik (*imidazole*) mengalami karbonisasi membentuk struktur heksagonal. Grafit merupakan material berbasis karbon yang berstruktur kristal bersifat tidak elastis, dan memiliki konduktivitas termal dan listrik yang baik. Atom-atom karbon pada grafit tersusun membentuk heksagonal. Masing-masing atom karbon berikatan kovalen dengan atom karbon tetangganya, sedangkan antar lapisan membentuk ikatan van der Waals (Pari, 2004).

Pada Wang (2017) pola XRD 3D NCF dibandingkan dengan pola XRD material *graphite*. Pola XRD material 3D NCF muncul pada sudut 2θ : 26.134°, 27.37°, 42.98°, 53.67°, 77.6° yang memiliki kemiripan dengan difraktogram *graphite* dari data JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) No. 01-075-1621. Puncak dengan intensitas tertinggi muncul pada 2θ : 26,134. Berdasarkan data tersebut dapat diindikasikan bahwa material 3D NCF berhasil disintesis.

Uji Performa 3D NCF sebagai Pengaktivasi *Peroxymonosulfate* (PMS) Terhadap Efisiensi Degradasi Senyawa Organik Limbah Cair Industri Pulp dan Kertas

Katalis 3D NCF diuji aktivitasnya dalam mengaktivasi PMS untuk mendegradasi limbah cair industri pulp dan kertas. Proses degradasi limbah cair industri pulp dan kertas dengan menggunakan metode SR-AOP dipengaruhi beberapa faktor, yaitu konsentrasi katalis.

Pengaruh Konsentrasi Katalis 3D NCF Terhadap Efisiensi Degradasi Senyawa Organik Limbah Cair Industri Pulp dan Kertas

Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh konsentrasi katalis pada proses degradasi senyawa organik limbah cair industri pulp dan kertas. Proses ini dilakukan pada temperatur 30° C, konsentrasi PMS 2,0 g/L dengan variasi konsentrasi katalis 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 g/L. Reaksi ini berlangsung selama 120 menit dimana setiap 20 menit 5 ml sampel diambil untuk dianalisa COD.

Proses degradasi senyawa organik tanpa katalis (0,0 g/L) menghasilkan efisiensi degradasi yang kecil (20,68 %) dibandingkan dengan proses dengan penambahan katalis 3D NCF. Hal ini disebabkan karena aktivasi *peroxymonosulfate* (PMS) untuk menghasilkan sulfat radikal ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) akan berlangsung lebih lambat sehingga $\text{SO}_4^{\bullet-}$ yang dihasilkan untuk mendegradasi senyawa organik relatif sedikit.

Penambahan katalis dengan konsentrasi 0,1; 0,2; 0,3; 0,4g/L menunjukkan efisiensi degradasi yang cukup tinggi, yaitu masing-masing sebesar 76,44%; 86,04%; 87,35%, 88,22%. Semakin tinggi konsentrasi katalis, efisiensi degradasi senyawa organik juga meningkat. Efisiensi degradasi ditandai dengan penurunan nilai COD limbah. Katalis 3D NCF berperan sebagai penyedia sisi aktif dalam aktivasi PMS (Saputra dkk., 2016). Peningkatan konsentrasi katalis menyebabkan sisi aktif katalis lebih banyak sehingga dapat meningkatkan laju reaksi aktivasi PMS untuk menghasilkan $\text{SO}_4^{\bullet-}$. $\text{SO}_4^{\bullet-}$ yang dihasilkan akan bereaksi dengan senyawa organik sehingga dapat meningkatkan efisiensi degradasi (Saputra dkk., 2013).

4. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan, dapat disimpulkan bahwa: Katalis *Nitrogen-doped three-dimensional carbon framework* (3D NCF) merupakan turunan material ZIF-67 telah berhasil disintesis dapat diaplikasikan sebagai katalis dalam proses aktivasi *peroxymonosulfate*.

DAFTAR PUSTAKA

- Anipsitakis, G. P, dan Dionysiou, D. D. 2004. Radical Generation By The Interaction Of Transition Metals With Common Oxidants. *Jurnal Environmental Science and Technology*. 38. 3705-3712.
- Catalkaya, E.C. dan Kargi, F., 2007. Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study. *Journal of Hazardous Materials*, 139(2), pp.244-253.
- Eskelinen, K., Särkkä, H., Kurniawan, T.A. dan Sillanpää, M.E., 2010. Removal of recalcitrant contaminants from bleaching effluents in pulp and paper mills using ultrasonic irradiation and Fenton-like oxidation, electrochemical treatment, and/or chemical precipitation: a comparative study. *Desalination*, 255(1-3), pp.179-187.
- Gogate, P.R., Pandit, A.B., 2004. A review of imperative technologies for wastewater treatment I:oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research* 8, 501-551.
- Hermosilla, D., Merayo, N., Gascó, A. dan Blanco, Á., 2015. The application of

- advanced oxidation technologies to the treatment of effluents from the pulp and paper industry: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(1), pp.168-191.
- Kementerian Perindustrian Republik Indonesia. 2017. Industri Pulp dan Kertas Indonesia. <http://www.kemenperin.go.id>. Diakses pada tanggal 30 Februari 2018
- Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup Nomor: 51/MENLH/10.1995 Tentang Baku Mutu Limbah Cair Bagi Kawasan Industri.
- Khansorthong, S. dan Hunsom, M., 2009. Remediation of wastewater from pulp and paper mill industry by the electrochemical technique. *Chemical Engineering Journal*, 151(1-3), pp.228-234.
- 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 (2007) 250–257.
- Lin, K.Y.A. dan Chang, H.A., 2015. Zeolitic Imidazole Framework-67 (ZIF-67) as a heterogeneous catalyst to activate peroxymonosulfate for degradation of Rhodamine B in water. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 53, pp.40-45.
- Liu, L., Zhu, Y.P., Su, M., Yuan, Z.Y., 2015. Metal- Free Carbonaceous Materials as Promising Heterogeneous Catalysts. *Chemcatchem* 7, 11878-11886.
- Lucas, M.S., Peres, J.A., Amor, C., Prieto-Rodríguez, L., Maldonado, M.I. dan Malato, S., 2012. Tertiary treatment of pulp mill wastewater by solar photo-Fenton. *Journal of hazardous materials*, 225, pp.173-181.
- Oh, W., Dong, Z., Lim, T., 2016. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: current development, challenges and prospects. *Appl. Catal. B Environ.* 194, 169e201.
- Phan, A., Doonan, C.J., Uribe-Romo, F.J., Knobler, C.B., O’keeffe, M. dan Yaghi, O.M., 2010. Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks. *Acc. Chem. Res*, 43(1), pp.58-67.
- Pokhrel, D. dan Viraraghavan, T., 2004. Treatment of pulp and paper mill wastewater—a review. *Science of the total environment*, 333(1-3), pp.37-58.
- Qian, J., Sun, F. dan Qin, L., 2012. Hydrothermal synthesis of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) nanocrystals. *Materials Letters*, 82, pp.220-223.
- Rodrigues, A.C., Boroski, M., Shimada, N.S., Garcia, J.C., Nozaki, J. dan Hioka, N., 2008. Treatment of paper pulp and paper mill wastewater by coagulation–flocculation followed by heterogeneous photocatalysis. *Journal of*

Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 194(1), pp.1-10

Saputra, E., Muhammad, S., Sun, H., Ang, H.M., Tadó, M.O. dan Wang, S., 2013. Manganese oxides at different oxidation states for heterogeneous activation of peroxymonosulfate for phenol degradation in aqueous solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 142, pp.729-735.

Saputra, E., Budihardjo, M.A., Bahri, S. dan Pinem, J.A., 2016. Cobalt-exchanged natural zeolite catalysts for catalytic oxidation of phenolic contaminants in aqueous solutions. *Journal of Water Process Engineering*, 12, pp.47-51.

Shao, P., Duan, X., Xu, J., Tian, J., Shi, W., Gao, S., Xu, M., Cui, F., dan Wang, S., 2017. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by amorphous boron for degradation of bisphenol S. *Journal of hazardous materials* 322, 532-539.

Wang, Y., Wang, C., Guo, H., Wang, Y. dan Huang, Z., 2017. A nitrogen-doped three-dimensional carbon framework for high performance sodium ion batteries. *RSC Advances*, 7(3), pp.1588-1592.