

APLIKASI KATALIS α -MnO₂-400 YANG DIKALSINASI PADA TEMPERATUR 400°C UNTUK DEGRADASI KANDUNGAN ORGANIK LIMBAH CAIR INDUSTRI PULP DAN KERTAS

Peji Nopeles¹⁾, Edy Saputra²⁾, Bahrudin³⁾

¹⁾Mahasiswa Jurusan Sarjana Teknik Kimia, ²⁾Dosen Jurusan Teknik Kimia
Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Binawidya Km 12,5 Simpang Baru, Panam, Pekanbaru 29293
nopeles11@gmail.com

ABSTRACT

The pulp and paper industry is a water-intensive industry, and number third in the world and also a significant contributor to pollutant discharge to the environment. It is know that the low COD/BOD ratio obtained from pulp industry wastewater is an average of 0.3 while the ideal of biodegradability value is in the range above 0.5. Thus, there are alternative treatments that can degrade hazardous compounds in wastewater that are slow to degrade through the oxidation process, known as the Advanced Oxidation Process (AOP). AOP is based on active radicals which are produced as oxidizing agents to mineralize the complex chemical substance in the wastewater. One of the active radicals, known sulfate radicals (SO₄), has a high oxidation potential of 2.5 – 3.1 V. Several studies showed that radical sulfates can be produced by catalytic oxodation process, such as combination of Peroxymonosulfate with homogeneous metal ion catalyst (Fe²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Ag⁺, Cr³⁺, Zn²⁺). In this study, AOP method peroxymonosulfate which was activated with the catalyst α -MnO₂-400 were used to treat organic content in wastewater of pulp and paper industry. The α -MnO₂-400 catalyst was produced from 1:3 molar potassium permanganate (KMnO₄) and maleic acid that calcined at 400°C. This catalyst was characterized by XRD, BET and FESEM. From XRD analysis obtained the peak aligned with JCPDS Standard. From the BET analysis obtained surface area is 49.17 m²/g, pore size 6.4 nm and pore total 0,16 cm³/g. From FESEM analysis obtained crystalit structured with average length 21 nm. The best degradation of COD and TOC concentration obtained at temperature 45°C, at retention time 240 minutes, with peroxymonosulfate concentration 2,0 g/L and catalyst concentration 0,4 g/L (73% and 77%).*

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

1. Pendahuluan

Industri pulp dan kertas merupakan salah satu industri yang dapat menunjang perekonomian nasional. Kegiatan utama dalam industri pulp dan kertas adalah proses *pulping* (proses pembuatan bubur kertas) dan proses *bleaching* (proses pemutihan bubur kertas). Dalam proses pemasakan kayu menjadi pulp, hal yang paling penting adalah menghilangkan

lignin. Lignin adalah jaringan polimer fenolik yang berfungsi merekatkan serat selulosa sehingga menjadi kaku. Proses *pulping* dan proses *bleaching* akan menghilangkan lignin tanpa mengurangi serat selulosa secara signifikan (Fitriyanti, 2016).

Diketahui bahwa industri pulp dan kertas merupakan industri yang cukup intensif dan cukup banyak mengonsumsi

air, dan terhitung berada pada peringkat ketiga di dunia secara konsumsi airnya. Air proses memang dibutuhkan dalam beberapa tahap pembuatan pulp dan kertas di antaranya dimulai dari *wood preparation* atau persiapan kayu, pemasakan, pencucian, pemutihan pulp, pengangkutan bubur pulp, pengenceran dan pembentukan kertas. Besaran air yang digunakan sekitar 200 m³ atau setara 200 ton air setiap ton selulosa yang dihasilkan dan juga jumlah konsumsi airnya akan bergantung pada jenis proses pembuatan pulp serta bahan kimia yang digunakan (Karat, 2013).

Metode pengolahan air limbah yang cukup sering digunakan dengan biaya operasional tidak terlalu tinggi namun mampu mendegradasi senyawa-senyawa berbahaya dalam air limbah melalui proses oksidasi adalah *Advanced Oxidation Process* (AOP). Selain itu, adanya kecenderungan peningkatan dalam penggunaan metode AOP untuk penguraian senyawa yang lambat terdegradasi. AOP sendiri merupakan satu atau kombinasi dari beberapa proses seperti *ozone*, *hydrogen peroxide*, *ultraviolet light*, *titanium oxide*, *photo catalyst*, *sonolysis*, *electron beam*, *electrical discharges* (plasma) serta beberapa proses lainnya untuk menghasilkan hidroksil radikal (Esplugas *et al*, 2002). Radikal aktif tersebut mudah bereaksi dengan senyawa organik apa saja tanpa terkecuali, terutama senyawa-senyawa organik yang selama ini sulit bahkan tidak dapat diuraikan dengan metode mikrobiologi atau membran filtrasi. Selain itu, hasil akhir dari proses oksidasi tersebut hanya karbon dioksida dan air, sehingga tidak berbahaya jika dibuang ke badan air (Klamerth *et al*, 2011).

Beberapa peneliti sebelumnya telah mencoba menerapkan beberapa kombinasi berbagai zat oksidator untuk mengolah senyawa organik dalam air limbah. Kreetachart *et al* (2007), pada penelitiannya melakukan kajian efek dari

proses ozonisasi pada air limbah industri untuk pengurangan zat warna dan penghilangan kadar *Total Organic Carbon* (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. Namun, penelitian ini masih memiliki kekurangan yaitu *ozone generator* untuk proses yang besar masih memiliki kendala pada masalah kapasitas ozon itu sendiri dan besarnya energi yang dibutuhkan serta biaya yang cukup tinggi karena penggunaan ozon menghabiskan biaya yang cukup mahal.

Menurut Saputra *et al* (2013), pada penelitiannya tentang bagaimana mengolah limbah cair dengan menggunakan campuran antara *potassium peroxymonosulfate* dan α -Mn₂O₃-cubic sebagai katalis untuk mendegradasi senyawa fenol dalam air, ternyata mampu mereduksi senyawa organik tersebut sebesar 90,5% dengan fenol (25 ppm), katalis (0,4 g/L), dan *potassium peroxymonosulfate* (2 g/L) pada temperatur 25°C.

Pada penelitian ini menggunakan oksidator *potassium peroxymonosulfate* (2KHS₅.KHSO₄.K₂SO₄) dan menggunakan katalis berupa α -MnO₂-400 yang dibuat sendiri untuk mengolah sampel air limbah dari industri pulp dan kertas dengan metode AOP. Kombinasi tersebut diharapkan dapat menghasilkan sulfat radikal yang mampu mendegradasi senyawa organik berbahaya dalam air limbah dengan efektif berupa penurunan kadar *Chemical Oxygen Demand* (COD). COD 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 (*Oxidizing 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).

2. Metode Penelitian

Bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini antara lain air limbah industri pulp dan kertas, *deionized water*, *peroxymonosulfate*, asam maleat, kalium permanganat dan COD vial. Alat yang digunakan *magnetic stirrer*, neraca analitik, gelas kimia, *oven*, *furnace*, COD reactor, *spectrophotometer*. Adapun tahapan yang dilakukan pada penelitian ini adalah persiapan bahan, pembuatan katalis, analisa katalis dan proses oksidasi katalitik serta analisa hasil terhadap penurunan zat organik dengan analisa kadar COD (*Chemical Oxygen Demand*) dengan metode refluks tertutup (APHA-AWWA 5220D).

Limbah cair diperoleh dari keluaran *cooling tower* sebelum mengalami pengolahan aerobik di Industri Pulp dan Kertas (Riau) sebanyak 50 L. Tahap awal dilakukan analisa pH, COD dan TOC air limbah. Pembuatan katalis α -MnO₂-400 disiapkan dengan cara mereduksi Kalium Permanganat (KMnO₄, Merck) dengan Asam Maleat (C₄H₄O₄, Sigma-Aldrich). KMnO₄ dan C₄H₄O₄ dilarutkan secara terpisah menggunakan *deionized water* dengan perbandingan molar 1:3 kemudian dilakukan pencampuran dan dilakukan pengadukan sehingga menghasilkan presipitat berbentuk partikel coklat kehitaman. Presipitat tersebut dilakukan penyaringan disertai dengan pembilasan dengan air tanpa ion, dilanjutkan dengan penyimpanan dan pengondisian selama 24 jam dalam suhu ruang. Setelah penyimpanan pada suhu ruang selama 24 jam, kemudian dikalsinasi dengan temperatur 300 °C selama 4 jam dengan laju pemanasan 3 °C/menit membentuk prekursor berupa α -MnO₂. Prekursor α -MnO₂ kemudian dikalsinasi kembali pada temperatur 400 °C selama 4 jam dan terbentuk katalis α -MnO₂-400. (Khan *et al*, 2017). Kemudian katalis dianalisa menggunakan analisa XRD (*X-ray Diffraction*), SEM (*Scanning Electron*

Microscopy) dan BET (Brunauer-Emmett-Teller)

Proses degradasi secara katalitik dilakukan dengan menggunakan katalis α -MnO₂-400 dengan oksidan *peroxymonosulfate*. Terlebih dahulu disiapkan sampel air limbah sebanyak volume larutan 100 ml yang dimasukkan ke dalam *beaker glass*. Kemudian ditambahkan *peroxymonosulfate* 2 g/l dan katalis 0.4 g/L dengan pengadukan tetap 400 rpm. Selanjutnya diambil sampel 2 ml pada waktu 240 menit, dan dilakukan analisa COD.

3. Hasil dan Pembahasan

Katalis α -MnO₂-400 dihasilkan melalui kalsinasi dua tahap pada temperatur 300°C dan 400°C selama 4 jam. Karakterisasi katalis menggunakan pengujian XRD untuk mengidentifikasi fase dan struktur kristal yang terdapat pada katalis α -MnO₂-400, dengan menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD). Hasil pola difraksi XRD pada katalis α -MnO₂-400 ini dikonfirmasi dengan *Joint Comitte on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) dimana teridentifikasi sesuai dengan JCPDS nomor 44-0141. Data analisa XRD selanjutnya untuk mengukur ukuran kristal α -MnO₂-400 menggunakan persamaan Scherer dimana diperoleh ukuran kristalit rata-rata 211 Å (21.1 nm). Pengujian *Scanning Electron Microcopy* (SEM) untuk mengetahui morfologi permukaan katalis dengan menggunakan *Field Emission Scanning Electron Microscope* (FESEM) diperoleh bahwa partikel dan struktur katalis merupakan kristalit. Luas permukaan katalis ditentukan dari persamaan BET (*Multi-Point BET Plot*), didapat luas permukaan dari katalis yaitu 49.17 m²/g.

Penambahan konsentrasi *peroxymonosulfate* tanpa katalis tidak memberikan penurunan nilai konsentrasi COD yang signifikan. Selama rentang waktu percobaan 240 menit dengan nilai persentase penurunan sebesar penurunan sebesar 23%. Hal ini menunjukkan bahwa

peroxymonosulfate membutuhkan bantuan katalis agar dapat teraktivasi sehingga memberikan penurunan nilai konsentrasi COD. Karena proses *self-regeneration* $\text{SO}_4^{\cdot-}$ dari *peroxymonosulfate* tidak mampu mendegradasi kandungan organik dalam air limbah, sehingga dibutuhkan katalis untuk proses aktivasi *peroxymonosulfate* mejnadi sulfat radikal $\text{SO}_4^{\cdot-}$.

Persentasi penurunan COD pada penambahan *peroxymonosulfate* 2 g/L dan konsentrasi katalis 0.4 g/L adalah 73.4% dimana telah memenuhi baku mutu air limbah industri pulp dan kertas. Nilai baku mutu COD yang ditetapkan sebesar 350 mg/L sesuai PermenLH 05/2014 Lampiran XXXV, dimana nilai COD yang diperoleh sebesar 334 g/L. Meningkatnya konsentrasi katalis akan meningkatkan *total active site* pada permukaan katalis yang memiliki peran utama dalam COD *removal*, karena meningkat pula pembentukan radikal bebas (Peng *et al*, 2016). Semakin banyak radikal bebas yang terbentuk, baik hidroksil radikal ($\text{OH}^{\cdot}$) maupun sulfat radikal ($\text{SO}_4^{\cdot-}$), maka jumlah molekul senyawa organik yang bereaksi akan semakin banyak dan laju reaksi degradasi akan meningkat.

4. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian ini disimpulkan bahwa katalis $\alpha\text{-MnO}_2$ -400 diperoleh melalui proses kalsinasi berbentuk kristalit. Hasil optimum persentase penurunan COD sebesar 73% pada kondisi temperatur 45°C, waktu reaksi 240 menit, konsentrasi *peroxymonosulfate* 2,0 g/L dan konsenrasi katalis 0,4 g/L.

5. Daftar Pustaka

Alaert, G., dan S. Santika. 1987. *Metode Penelitian Air*. Surabaya: Usaha National.

Esplugas, S., J. Gimenez, S. Contreras, E. Pascual, dan M. Rodriguez. 2002. "Comparison of Different Advanced Oxidation Processes for Phenol Degradation." (Jurnal

Water Research) Vol.36, 1034-1042.

Fitriyanti, Reno. 2016. "Penerapan Produksi Bersih Pada Industri Pulp dan Kertas." *Jurnal Redoks* 16-25.

Karat, I. 2013. "Advanced Oxidation Processes for Removal of COD from Pulp and Paper Mill Effluent." (Master of Science) (Economical and Environmental Evaluation).

Khan, Aimal, Wang Huabin, Liu Yong, Jawad Ali, Ifthikar Jerosha, Liao Zhuwei, Wang Ting, dan Chen Zhuqi. 2017. "Highly Efficient $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3@ \alpha\text{-MnO}_2$ -500 nanocomposite for Peroxymonosulfate Activation: Comprehensive Investigation of Manganese Oxides." *Journal of Materials Chemistry A* (Royal Society Of Chemistry) 2.

Klamerth, N., Malato S., Maldonado M. I., Aguera A., dan Fernandez Alba A. 2011. "Modified Photo-Fenton for Degradation of Emerging Contaminants in Municipal Waste Water Effluents." (Catalysis Today) 241-246.

Kreetachat, T., M. Damrongsri, V. Punsiwon, P. Vaithanomsat, C. Chiemchaisri, dan C. Chhomsurin. 2007. "Effect of Ozonation on Lignin-Derived Compounds in Pulp and Paper Mill Effluent." *Journal of Hazardous Material* 250.

Nurhayati, dan I. Mahmudin. 2012. "Pengolahan Limbah Cair Kertas dan Pulp Menggunakan Aerasi dan Tekanan Filter Karbon Aktif." (Jurnal Ilmiah Fakultas Teknik LIMIT'S) Vol. 8 No.1.

Peng, K., L. Fu, H. Yang, dan J. Ouyang. 2016. "Perovskite $\text{LaFeO}_3/\text{montmorillinite}$ nanocomposite: synthesis, interface characteristics and enhanced photocatalytic activity." *Scientific Report* 1-10.

- Peraturan Menteri Lingkungan Hidup Republik Indonesia Nomor 5 Tahun 2014 Lampiran XXXV Tentang Baku Mutu Air Limbah Bagi Usaha dan/atau Kegiatan Pulp dan Kertas. 2014.
- Saputra, Edy, 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." *Journal Colloid and Interface Science* 407: 467-473.
- Saputra, Edy, S. Muhammad, H. Sun, H.M. Ang, M.O. Tade, dan S. Wang. 2014. "Shape-controlled Activation of Peroxymonosulfate by Single Crystalline α - Mn_2O_3 for Catalytic Phenol Degradation in Aqueous Solution." *Applied Catalysis B: Environmental* 154-155, 246-251.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater APHA-AWWA; Methods 5220 D Closed Reflux-Colorimetric Method. 2005.