

Pengolahan Limbah Cair Sawit Dengan Metode Aop (*Advanced Oxidation Process*) Menggunakan Katalis LaMnO_3 Perovskite Dan Oksidan *Peroxymonosulfate*

M Arief Riandy¹⁾, Edy Saputra²⁾, Jhon Armedi Pinem²⁾

¹⁾Mahasiswa Jurusan Teknik Kimia ²⁾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 : MuhammadAriefRiandy12@gmail.com

ABSTRACT

Processing of palm oil into Crude Palm Oil (CPO) will produce a large amount of liquid waste. To produce a ton of crude palm oil (CPO) produced 6 m³ of palm oil mill effluent. In this study, a process for removing organic compounds in wastewater using the advanced oxidation process by combining peroxymonosulfate ($2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) and a catalyst of LaMnO_3 Perovskite. The combination will produce sulfate free radicals that capable degrading harmful organic compounds in effluent effectively. Nanocrystalline LaMnO_3 was obtained by calcination at a temperature of 800 °C for 2 hours with an average crystal diameter of the highest peak of 29 nm in the shape of the Rhombohedral catalyst and the catalyst has qualified the catalyst with a nanoparticle structure. Several variations of oxidation process variables were performed to assess their effect on organic matter decline. Some fixed variables were oxidation reaction temperature 30 °C, reaction time 120 min, stirring speed 400 rpm, and concentration of peroxymonosulfate solution 2 g/L, pH of liquid waste is 8 and catalyst concentration 0,4 g / L. Conclusion of this research is efficiency of 80.5 % for decreasing COD and efficiency by 15,6% for TOC reduction. This proved that the LaMnO_3 catalyst is capable of activating peroxymonosulfate.

Keywords : AOP, LaMnO_3 Perovskite, Oxidation, *Peroxymonosulfate*

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].

Pada sebuah industri tidak lepas dari penggunaan air sebagai pendukung

berjalannya proses produksi. Disamping itu, ada pula bahan baku mengandung air sehingga dalam proses pengolahannya, air harus dibuang. Limbah cair yang dihasilkan dari proses produksi tersebut mengandung senyawa kimia beracun dan berbahaya.

Proses pengolahan kelapa sawit menjadi minyak kelapa sawit atau *Crude Palm Oil* (CPO) akan menghasilkan limbah cair dalam jumlah yang cukup besar. Untuk menghasilkan satu ton minyak kelapa sawit (CPO) dihasilkan 6 m³ limbah cair pabrik kelapa sawit. Limbah cair tersebut berasal dari proses perebusan, klarifikasi dan hidrosiklon [Laboratorium PKS Sei Galuh, 2003].

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].

Beberapa peneliti sebelumnya telah mencoba menerapkan beberapa kombinasi berbagai zat oksidator untuk menangani zat warna dan senyawa organik dalam air, baik air limbah industri, limbah domestik, air permukaan, maupun air tanah. Saputra dkk., [2013], pada penelitiannya tentang menangani masalah air dengan menggunakan kombinasi *peroxymono-sulfate* dan α - Mn_2O_3 -*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.

Mahfuza [2005], pada penelitiannya menggunakan kombinasi antara *hydrogen peroxide* (H_2O_2), dan sinar UV sebagai oksidator untuk mereduksi COD dan zat warna pada limbah cair tekstil, ternyata dari proses tersebut mampu menurunkan kadar COD sebesar 71% pada konsentrasi H_2O_2 100 ml dan pH 13.

Hermansyah [2012], pada penelitiannya untuk pengolahan limbah cair pabrik kelapa sawit dengan menggunakan Sinar UV dan Fe^{2+} sebagai katalis dapat menurunkan COD sebesar 27,74 %, TSS 34,88 % dan TDS 37,04 % dengan waktu

pemaparan selama 8 jam, pH 9 ± 0.2 dan aerasi 100l/menit.

Pada penelitian ini, akan dilakukan proses oksidasi lanjutan terhadap limbah cair. Pada prosesnya, AOP yang akan diterapkan adalah dengan mengkombinasikan *peroxymonosulfate* ($2KHS_5.KHSO_4.K_2SO_4$) dan katalis berupa nanopartikel $LaMnO_3$ *Perovskite*. Kombinasi tersebut diharapkan akan menghasilkan sulfat radikal bebas yang mampu mendegradasi senyawa organik berbahaya dalam air limbah dengan efektif.

2. Metodologi Penelitian

Bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini yaitu persiapan katalis $LaMnO_3$ oleh reaksi solid-state di panas rendah menggunakan $La(NO_3)_3.6H_2O$, $MnSO_4.H_2O$, dan $Na_2CO_3.10H_2O$ sebagai bahan awal. Alat untuk membuat katalis menggunakan mortir dan batu giling, oven, dan *furnace*. Unit reaksi oksidasi menggunakan *magnetic stirrer*,

Adapun tahapan yang akan dilakukan pada penelitian ini adalah persiapan bahan, pembuatan katalis, analisa katalis menggunakan analisa XRD, dan terakhir adalah proses oksidasi katalitik serta analisa hasil terhadap penurunan zat organik dengan analisa kadar COD (*Chemical Oxygen Demand*) dan TOC (*Total Organic Carbon*).

Limbah cair diperoleh dari kolam *Land Application* atau kolam yang terdapat limbah setelah mengalami pengolahan secara biologis di IPAL PT. Perkebunan Nusantara V PKS Sei Galuh sebanyak 10 L. Tahap awal yaitu menganalisa nilai pH, COD, dan TOC limbah. Nanokristalin $LaMnO_3$ *perovskite* dapat dibuat dengan cara kimia yang tidak menggunakan komponen yang beracun. Pendahuluan persiapan katalis $LaMnO_3$ oleh reaksi solid-state di panas rendah menggunakan $La(NO_3)_3.6H_2O$, $MnSO_4.H_2O$, dan $Na_2CO_3.10H_2O$ sebagai bahan awal. Dalam sintesis, $La(NO_3)_3.6H_2O$ (35,81 g), $MnSO_4.H_2O$ (13,98 g), $Na_2CO_3.10H_2O$ (70,99 g), dan surfaktan polietilen glikol

(PEG) 400 (3,0 mL, 50 vol.%) Ditempatkan di mortir, dan sepenuhnya digiling dengan batu giling selama 40 menit. Reaktan tercampur secara bertahap dan kemudian terbentuk pasta dengan cepat. Campuran reaksi dijaga pada 30°C selama 1 jam. Campuran dicuci dengan aquades untuk menghilangkan larutan garam anorganik. Padatan kemudian dicuci dengan sejumlah kecil etanol anhidrat dan dikeringkan pada suhu 75°C selama 3 jam. Nanokristalin LaMnO₃ diperoleh melalui kalsinasi pada suhu 800°C selama 2 jam [Wenwei *et al*, 2013]. Katalis yang dihasilkan, dianalisa dengan menggunakan X-ray diffraction (XRD).

Reaksi oksidasi dilakukan dengan cara berikut. Ke dalam 500 ml limbah pada pH 8 ditambahkan *peroxymonosulfate* dengan konsentrasi 2 gr/L dan katalis dengan konsentrasi 0,4 g/L. Campuran direaksikan dengan pengadukan tetap, yaitu 400 rpm menggunakan *magnetic stirrer*. Sampel diambil sebanyak 10 ml melalui “*sampling pot*” dalam selang waktu 15 menit selama 120 menit. Kemudian sampel yang telah diambil dianalisa kadar zat organik yaitu nilai COD dan waktu 120 menit untuk nilai TOC nya.

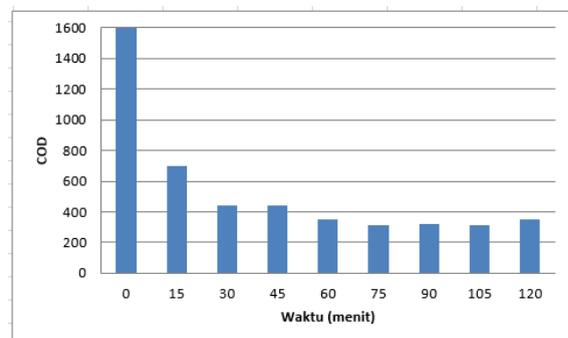
3. Hasil dan Pembahasan

Nanokristalin LaMnO₃ diperoleh melalui kalsinasi pada suhu 800°C selama 2 jam. Karakterisasi katalis LaMnO₃ *Perovskite* menggunakan difraksi sinar-x (XRD) bertujuan untuk mengetahui struktur, kristalinitas dan analisis terbentuk atau tidaknya material LaMnO₃ dalam katalis yang telah disintesis. Pola XRD dimonitor pada sudut 2θ antara 10-100°. Pola XRD katalis LaMnO₃ *Perovskite* yang dikalsinasi pada temperatur 800° C.

Katalis LaMnO₃ yang dikalsinasi pada suhu 800° C memiliki 10 puncak LaMnO₃ yang muncul pada sudut 2θ: 23.0397°, 32.7985°, 40.2931°, 46.9562°, 52.8982°, 58.3469°, 68.8452°, 73.3605°, 78.1153°, 96.1256° [JCPDS File No. 78-5235]. Nilai tersebut didominasi dengan puncak tertinggi pada sudut 2θ: 32.7985° dengan

intensitas relatif 100% yang menandakan pembentukan kristal LaMnO₃ dengan derajat tertinggi kristal dengan bentuk kristal Rhombohedral. Dari data XRD, nilai θ , λ 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 29 nm.

Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui proses degradasi limbah cair sawit. Konsentrasi katalis yang digunakan adalah 0,4 g/L pada pH 8, suhu 30° C, penambahan *peroxymonosulfate* 2 g/L dan waktu reaksi 120 menit. 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 sawit dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1 Penurunan nilai COD terhadap waktu pada reaksi oksidasi

Pada Gambar 1 dapat dilihat bahwa terjadi penurunan zat organik yaitu dengan penurunan nilai COD dengan bertambahnya waktu reaksi. Hal ini menunjukkan bahwa penggunaan katalis dan *peroxymonosulfate* telah mampu mendegradasi zat organik di dalam limbah cair. Pada gambar tersebut terlihat semakin lama waktu oksidasi, semakin banyak zat organik yang terdegradasi. Pada mulanya penurunan nilai COD cukup signifikan, yaitu pada 15 menit pertama terjadi pengurangan sekitar 55,5 %

yaitu dari COD awal 1600 mg/L menjadi 712 mg/L, kemudian menurun menjadi 72,2 % pada 30 menit pertama dan hingga 120 menit pengurangan tidak lagi signifikan yaitu berkisar 80,5 %.

TOC (*Total Organic Carbon*) atau Karbon organik total mengukur semua bahan yang bersifat organik. TOC diukur dengan konversi karbon organik dalam air limbah secara oksidasi katalitik pada suhu 900° C menjadi karbon dioksida. Metode pengukuran polusi ini cepat (5-10 menit) dan dapat diulang, memberikan perkiraan kadar karbon organik dari air limbah secara cepat. Nilai TOC sangat berkorelasi dengan uji-uji BOD₅ standar dan COD, bila limbah relative seragam. Uji BOD dan COD menggunakan pendekatan oksigen, TOC menggunakan pendekatan karbon [Laksmi, 1993].

Alat yang digunakan untuk mengukur TOC pada penelitian ini adalah Spectroquant 300 di Laboratorium PT. Bina Marga Provinsi Riau. Kondisi operasi yang dilakukan untuk mengetahui penurunan kadar TOC ini adalah pada kondisi optimum penurunan kadar COD yaitu pada suhu 30 °C, waktu reaksi 120 menit, pH 8, pengadukan 400 rpm, penambahan *peroxy-monosulfate* 2 g/L dan katalis 0,4 g/L. Nilai TOC menurun dari limbah awal yaitu 117 mg/L menjadi 98,7 mg/L. Penurunan ini menunjukkan bahwa metode AOP menggunakan katalis LaMnO₃ *Perovskite* pada penelitian ini dapat menurunkan nilai kadar TOC yaitu dengan efisiensi penurunan 15,6 %.

4. Kesimpulan

Nanokristalin LaMnO₃ diperoleh melalui kalsinasi pada suhu 800°C selama 2 jam dengan diameter kristal rata-rata dari puncak tertinggi yaitu 29 nm dengan bentuk katalis Rhombohedral dan katalis ini telah memenuhi syarat katalis dengan struktur nanopartikel.

Pada penelitian ini, untuk reaksi oksidasi memiliki efisiensi sebesar 80,5% untuk penurunan kadar COD yaitu dari 1600 mg/L menjadi 312 mg/L dan efisiensi

sebesar 15,6% untuk penurunan kadar TOC yaitu dari 117 mg/L menjadi 98,7 mg/L. Hal ini membuktikan katalis LaMnO₃ mampu mengaktifkan *peroxy-monosulfate*.

Daftar Pustaka

Alaert, G.A.(1987). **Metodelogi Penelitian Air**. Usaha Nasional. Surabaya.

Anipsitakis, G. P, dan Dionysiou, D. D. (2004). Radical Generation By The Interaction Of Transition Metals With Common Oxidants. **Environmental Science and Technology**, 38, 3705-3712.

Departemen Pertanian. (2006). **Pedoman Pengelolaan Limbah Industri Kelapa Sawit**. Subdit Pengelolaan Lingkungan Direktorat Pengolahan Hasil Pertanian Ditjen PPHP. Jakarta.

Effendi, H. (2003). **Telaah Kualitas Air bagi Pengelolaan Sumber Daya dan Lingkungan Perairan**. Kanisius. Yogyakarta

Esplugas, S., Gimenez, J., Contreras, S., Pascual, E, dan Rodriguez, M. (2002). Comparison of Different Advanced Oxidation Processes for Phenol Degradation. **Water Research**, 36(4), 1034-1042.

Fardiaz, S. (1992). **Polusi Air dan Udara**. Kasinius. Yogyakarta.

Fernandez-Alba, A. R, dan Hernando, D. (2002). Toxicity Assays: A Way For Evaluating AOPs Efficiency. **Water Research**, 36(17), 4255-4263.

Hermansyah. (2012). Pengaruh Sinar Ultra Violet (UV) Untuk Menurunkan Kadar COD, TSS Dan TDS Dari Air Limbah Pabrik Kelapa Sawit. **Tesis**. Program Pascasarjana Universitas Sumatera Utara. Medan.

- Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup Nomor: 51/MENLH/10.1995 Tentang Baku Mutu Limbah Cair Bagi Kawasan Industri.
- Klamerth, N. (2011). Application of a Solar Photo-Fenton for the Treatment of Contaminants in Municipal Wastewater Effluents. **Doctoral Thesis**. Departamento de Hidrogeologia y Quimica Analitica. Almeria.
- 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. **Hazardous Materials**, 142(1-2), 250–257.
- Kristanto, P. (2004). **Ekologi Industri. Edisi ke-3**. Andi. Yogyakarta.
- Laksmi, B.S. (1993). **Penanganan Limbah Industri Pangan**. Kanisius. Jakarta.
- Mahfuza, Y.B. (2005). Proses Oksidasi Lanjutan (Advanced Oxidation Processes) sebagai Pra Pengolahan Air Limbah Industri Tekstil dalam Upaya Pengendalian Pencemaran Air. **Tesis**. Sekolah Pascasarjana Universitas Sumatera Utara. Medan.
- 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.
- Oram, B. (2010). Total Dissolved Solids. <http://www.water-research.net/index.php/watertreatment/tools/totaldissolved-solids>. Diakses Tanggal 10 Oktober 2016.
- Oturan, M.A., Oturan, N., Lahitte, C., dan Trevin, S. (2001). Production of Hydroxyl Radicals by Electrochemically Assisted Fenton's Reagent, Application To The Mineralization Of An Organic Micropollutant. **Electroanalytical Chemistry**, 507, 97-102.
- 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., & Wang, S. (2013). A comparative study of spinel structured Mn₃O₄, Co₃O₄ and Fe₃O₄ nanoparticles in catalytic oxidation of phenolic contaminants in aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, 407, 467–473.
- Sunu, P. (2001). **Melindungi Lingkungan Dengan Menerapkan ISO 14001**. PT. Grasindo. Jakarta.
- Wenwei, W., Jinchao, C., Xuehang, W., Sen, L., Kaituo, W., & Lin, T. (2013). Nanocrystalline LaMnO₃ preparation and kinetics of crystallization process. **Advanced Powder Technology**, 24(1), 154–159.