

KINETIKA DEGRADASI LIGNIN DARI LIMBAH CAIR INDUSTRI PULP AND PAPER MENGGUNAKAN ADVANCED OXIDATION PROCESS (AOP) DENGAN KOMBINASI OZON DAN HIDROGEN PEROKSIDA

DEGRADATION KINETIC OF LIGNIN FROM PULP AND PAPER MILL WASTEWATER USING ADVANCED OXIDATION PROCESS (AOP) WITH OZONE AND HYDROGEN PEROXIDE IN COMBINATION

Ardhi Ristiawan¹ dan Mindriany Syafila²

^{1,2}Program Magister Teknik Lingkungan, Institut Teknologi Bandung
Jl Ganesha 10 Bandung 40132
ardhiristiawan@gmail.com¹ dan syafila.mindriany@gmail.com²

Abstrak: Secara umum, air limbah industri pulp and paper mengandung produk ekstraktif, karbohidrat, dan lignin. Lignin dan senyawa chlorinated organic merupakan senyawa utama yang menjadi concern dalam potensi pencemaran lingkungan. Pengolahan biologi secara konvensional hanya dapat mengolah sebagian senyawa organik yang terkandung dalam air limbah karena beberapa senyawa dalam air limbah industri pulp and paper merupakan senyawa persisten. Advanced oxidation process (AOP) merupakan alternatif dalam mendegradasi senyawa resistan yang terdapat dalam limbah cair industri pulp and paper. Prinsip pada proses AOP adalah pembentukan hidroksil radikal (OH^*) yang merupakan molekul dengan kemampuan oksidasi yang sangat kuat sehingga dapat mendegradasi senyawa organik kompleks menjadi CO_2 dan H_2O . Salah satu teknologi AOP adalah O_3/H_2O_2 (peroxone). Penggunaan metode ini lebih efektif jika dibandingkan dengan penggunaan O_3 atau H_2O_2 secara sendiri-sendiri. Pada penelitian ini akan dilakukan proses AOP menggunakan O_3/H_2O_2 untuk mendegradasi lignin. Variasi feeding rate ozon, H_2O_2 , dan waktu dilakukan pada sampel limbah cair untuk mengetahui kondisi optimal. Hasil menunjukkan bahwa penambahan dosis H_2O_2 pada proses ozonasi dapat meningkatkan efisiensi proses. Namun pada konsentrasi H_2O_2 berlebih dapat menjadi scavenger sehingga menurunkan efisiensi proses. Kondisi optimum diperoleh pada feeding rate ozon 26,7 ppm/dtk dan dosis H_2O_2 selama 2 jam pada pH asli limbah (7-8). Penyisihan COD pada kondisi tersebut sebesar 28% dan penyisihan lignin sebesar 88%. Biodegradabilitas air limbah menunjukkan peningkatan. Rasio BOD/COD meningkat dari 0,11 menjadi 0,33.

Kata kunci: Advanced Oxidation Process (AOP), ozon, hidrogen peroksida, lignin

Abstract: In general, pulp and paper wastewater contain extractive products, carbohydrates and lignin. Lignin and chlorinated lignin are the main compounds that could be potentially pollute environment. Conventional biological treatments only treat organic compounds partially because some organic compounds in pulp and paper wastewater are persistent organic compounds. Advanced oxidation process (AOP) is an alternative to degrade resistant compounds that contained in wastewater from pulp and paper industry. The principle of AOP is formation of hydroxyl radicals (OH^*) which is a molecule with a very strong oxidizing ability that can degrade complex organic compounds to CO_2 and H_2O . O_3/H_2O_2 (peroxone) is one of AOP's technologies. This method is more effective than uses O_3 or H_2O_2 alone. This study conducted AOP process using O_3/H_2O_2 for lignin removal. Variations of ozone feeding rate, H_2O_2 , and reaction time conducted to determine the optimal condition. Results showed that the addition of H_2O_2 doses on ozonation process can improve the efficiency of the process. But the exceeded concentration of H_2O_2 could be a scavenger thus reducing the efficiency of the process. The optimum condition obtained in the ozone feeding rate of 26.7 ppm/sec and 100 mg/l dose of H_2O_2 for 2 hours at the original pH of wastewater (7-8) with 28% COD removal and 88% lignin removal. Ozonation combined by H_2O_2 increased biodegradability of wastewater. BOD/COD ratio increased from 0.11 to 0.33.

Keywords: Advanced Oxidation Process (AOP), ozone, hydrogen peroxide, lignin

PENDAHULUAN

Industri *pulp and paper* merupakan industri pengguna sumber daya kayu terbesar di dunia. Industri ini merupakan industri dengan biaya investasi yang tinggi serta penggunaan air dan energi yang tinggi. Industri ini juga memberikan kontribusi berupa pembuangan polutan ke lingkungan (Singh, 2007 dalam Karimi, et al., 2011). Karakteristik air limbah industri *pulp and paper* tergantung dari beberapa faktor seperti bahan baku yang digunakan dan proses produksi. Umumnya mengandung COD yang tinggi, *biodegradability* yang rendah dan 200 – 300 senyawa organik serta sekitar 700 senyawa organik dan anorganik (Kamali and Khodaparast, 2015). Secara umum, air limbah industri *pulp and paper* mengandung produk ekstraktif, karbohidrat, dan lignin. Produk ekstraktif merupakan senyawa yang terlarut dalam pelarut organik seperti resin, asam lemak, trigliserida, lilin, sterol, dan fenol. Lignin dan senyawa *chlorinated organic* merupakan senyawa utama yang menjadi *concern* dalam potensi pencemaran lingkungan (Ugurlu and Karaoglu, 2009). Proses *bleaching* merupakan proses dalam produksi yang menghasilkan senyawa yang paling beracun dimana digunakan klorin sebagai proses *bleaching* yang dapat menghasilkan *chlorinated organic compounds* (Pokhrel and Viraraghavan, 2004 dalam Oller et al., 2010). Air limbah industri *pulp and paper* juga berpotensi mengandung senyawa organik toksik yang dapat mencemari lingkungan. Gas klorin yang digunakan dalam proses *bleaching* dapat menghasilkan *bio-refractory chlorinated organic* dimana sebagian dari senyawa tersebut adalah senyawa toksik, mutagenik, dan resisten sehingga sistem pengolahan limbah cair secara konvensional tidak efektif dalam mendegradasi senyawa-senyawa tersebut (Kumar, et al., 2011).

Advanced oxidation process (AOP) merupakan alternatif dalam mendegradasi senyawa resistan yang terdapat dalam limbah cair industri *pulp and paper*. Teknologi AOP merupakan teknologi dengan biaya investasi dan operasi yang tinggi. Teknologi AOP layak secara ekonomi jika air limbah yang diolah mengandung senyawa *refractory, toxic dan non-biodegradable* (Zangeneh, et al., 2015). Prinsip pada proses AOP adalah pembentukan hidroksil radikal (OH^*) yang merupakan molekul dengan kemampuan oksidasi yang sangat kuat sehingga dapat mendegradasi senyawa organik kompleks menjadi CO_2 dan H_2O (Grote, 2012). AOP telah berhasil diaplikasikan untuk mineralisasi lengkap dari berbagai jenis senyawa organik yang berasal dari degradasi lignin. Senyawa ini merupakan senyawa yang mengakibatkan warna pada air limbah dan sulit untuk didegradasi (Jamil et al, 2011). Pembentukan hidroksil radikal (OH^*) dapat dilakukan dengan beberapa kombinasi dari *oxidizing agents* seperti ozon (O_3), hydrogen peroksida (H_2O_2), sinar ultraviolet (UV), Fe^{2+} dan Fe^{3+} . Kombinasi yang dapat dilakukan yaitu UV/ H_2O_2 , *fenton reagent* ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), *photo fenton* (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, dan O_3/UV (Catalkaya and Kargi, 2006).

Salah satu kombinasi yang umum digunakan dengan pertimbangan penggunaan yang mudah, relatif aman, serta biaya yang relatif murah yaitu $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (Grote, 2012). Penggunaan metode ini lebih efektif jika dibandingkan dengan penggunaan O_3 atau H_2O_2 secara sendiri-sendiri. Menurut Catalkaya and Kargi (2006), salah satu senyawa utama dalam limbah cair *pulp and paper* adalah senyawa phenol yang ditimbulkan dari lignin. Senyawa lignin pada limbah cair *pulp and paper* berada dalam bentuk klorolignin yang berasal dari proses *bleaching*. Senyawa tersebut termasuk dalam senyawa organik terklorinasi yang sulit didegradasi (*adsorbable organic halide/AOX*) (Yasmidi dan Roosmini, 2008). Menurut Karimi et al (2011) senyawa organik kompleks dari turunan senyawa lignin dan senyawa polimer tannin merupakan senyawa utama yang menyebabkan warna pada limbah cair *pulp and paper*. Pengukuran warna secara tidak langsung mencerminkan konsentrasi lignin dalam limbah cair *pulp and paper*. Penelitian oleh Catalkaya and Kargi (2006) menunjukkan bahwa AOP dengan $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ dapat mendegradasi warna 81% dan AOX 95% dalam waktu 30 menit. Dengan demikian $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ berpotensi dapat mendegradasi lignin dalam limbah cair *pulp and paper*. Metode AOP dengan kombinasi $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ merupakan metode dengan operasional yang relatif mudah serta dapat digunakan untuk mendegradasi semua senyawa polutan (Poyatos et al. 2010).

Penelitian ini bertujuan untuk melihat pengaruh variasi *feeding rate* ozon, dosis H_2O_2 , pH dan waktu kontak terhadap laju degradasi lignin dalam air limbah industri pulp and paper serta menganalisa kinetika penyisihan lignin oleh ozon dan H_2O_2 .

METODOLOGI

Karakteristik air limbah

Sampel air limbah industri *pulp and paper* diambil dari salah satu pabrik kertas di Bekasi, Jawa Barat. Pabrik kertas tersebut menggunakan *raw material* berupa kertas bekas. Pengambilan sampel air limbah dilakukan di outlet bak sedimentasi. Beberapa parameter yang dianalisa pada karakteristik awal air limbah yaitu pH, kekeruhan, BOD, COD, TOC, lignin, AOX dan GCMS. Hasil analisa karakteristik awal dapat dilihat pada **Tabel 1**. Hasil menunjukkan bahwa limbah memiliki biodegradabilitas yang rendah. Perhitungan nilai rasio BOD/COD menggambarkan jumlah senyawa organik dalam air limbah yang dapat didegradasi melalui proses biologi dalam kondisi aerobik (Oller et al, 2011). Hasil analisa limbah awal menunjukkan bahwa rasio BOD/COD yaitu sebesar 0,11. Hal ini mengindikasikan bahwa sampel air limbah yang digunakan memiliki sifat sulit didegradasi melalui proses biologi.

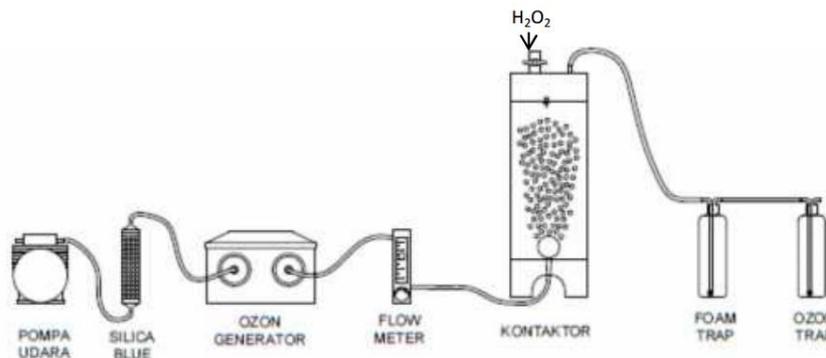
Tabel 1. Karakteristik awal air limbah

No.	Parameter	Nilai	Satuan
1	pH	7,86	-
2	Kekeruhan	256	NTU
3	BOD	140	mg/l
4	COD	1322	mg/l
5	TOC	749	mg/l
6	Lignin	77	mg/l
7	AOX	<0,01	ppm

Melalui proses ozonasi dengan kombinasi hidrogen peroksida diharapkan dapat meningkatkan biodegradabilitas air limbah. Konsentrasi lignin dalam air limbah tergolong rendah karena sampel air limbah diperoleh dari industri *pulp and paper* dengan bahan baku kertas bekas. Namun lignin dalam air limbah *pulp and paper* termasuk dalam senyawa organik kompleks yang sulit didegradasi. Hal ini dimungkinkan berakibat pada biodegradabilitas yang rendah pada sampel air limbah. Lignin merupakan senyawa/target utama yang akan disisihkan melalui penelitian ini. Di akhir pengolahan dengan variasi yang optimum akan dilakukan analisa TOC untuk melihat apakah terjadi proses mineralisasi.

Skema reaktor

Sistem reaktor menggunakan kolom *batch* teraduk sempurna dengan volume 2 (dua) liter. Udara di pompa melewati ozon generator dimana oksigen akan dirubah menjadi molekul ozon. Sebelum masuk ozon generator, udara dilewatkan ke silica blue yang bertujuan untuk menangkap uap air sehingga udara yang masuk ke dalam ozon generator menjadi lebih kering. Selanjutnya udara berozon diinjeksikan ke dalam reaktor. pengaturan debit udara dilakukan dengan *flowmeter*. Pembentukan gelembung dihasilkan melalui *airstone*. Dalam penggunaan ozon pada pengolahan limbah cair perlu dilengkapi dengan *ozone destruction unit* untuk menghancurkan *off gas* dari ozon (Catalkaya and Kargi, 2006). Pada penelitian ini digunakan larutan KI sebagai ozon trap untuk menangkap *off gas*. Skema reaktor yang digunakan dalam penelitian dapat dilihat pada **Gambar 1**.



Gambar 1. Skema reaktor

Desain percobaan

Variasi yang dilakukan dalam penelitian yaitu *feeding rate* ozon, dosis H₂O₂, pH dan waktu kontak. Penelitian dibagi menjadi 2 (dua) tahap. Tahap pertama yaitu *running* reaktor menggunakan pH asli limbah dengan variasi *feeding rate* ozon, dosis H₂O₂ dan waktu. Pada *running* reaktor tahap pertama akan didapat *feeding rate* ozon dan dosis H₂O₂ yang optimum untuk mendegradasi lignin. Hasil variasi *feeding rate* ozon dan dosis H₂O₂ optimum yang didapat dari tahap pertama akan dilakukan variasi pH sehingga dapat diketahui pengaruh pH terhadap degradasi lignin. Dengan demikian dapat diambil kesimpulan degradasi lignin efektif pada pH asli limbah atau pH tertentu sesuai dengan variasi pH yang akan digunakan.

Variasi *feeding rate* ozon yang digunakan dalam penelitian ini yaitu 13,3; 26,7 dan 40 ppm/detik. *Feeding rate* ozon 13,3 ppm/detik dihasilkan dari *flowrate* ozon 0,4 lpm. *Feeding rate* ozon 26,7 ppm/detik dihasilkan dari *flowrate* ozon 0,8 lpm. *Feeding rate* ozon 40 ppm/detik dihasilkan dari *flowrate* ozon 1,2 lpm. Dalam penentuan *feeding rate* ozon, penulis merujuk pada penelitian terdahulu untuk menentukan produksi ozon dari ozon generator yang digunakan. Acuan yang digunakan yaitu penelitian oleh Eric Herman Haryono (2008). Penelitian tersebut menggunakan ozon generator yang sama dengan yang digunakan pada penelitian ini. Variasi dosis H₂O₂ yang digunakan dalam penelitian ini yaitu 1000, 1500 dan 2000 ppm sedangkan waktu kontak selama 120 menit. Selama waktu kontak 120 menit, pada masing-masing variasi dilakukan pengambilan sampel setiap 30 menit. Selanjutnya dilakukan analisa terhadap sampel tersebut yang meliputi analisa COD dan lignin. Karakteristik akhir dilakukan terhadap hasil dari variasi yang optimum. Parameter yang dianalisa pada karakteristik akhir sama dengan karakteristik awal yaitu pH, kekeruhan, BOD, COD, TOC, lignin, AOX dan GCMS.

Metode analisa lignin

Metode analisa kandungan lignin dalam air limbah mengacu pada *Standar Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Prinsip dari analisa lignin yaitu lignin yang mengandung senyawa hidroksil aromatik yang direaksikan dengan reagen folin fenol akan membentuk warna biru. Intensitas warna yang terbentuk dapat digunakan untuk mengestimasi kandungan lignin dalam air limbah. Intensitas warna yang dihasilkan diukur absorbansinya menggunakan spektrofotometer pada panjang gelombang 630nm. Selanjutnya nilai absorbansi tersebut dimasukkan dalam kurva kalibrasi sehingga dihasilkan nilai kandungan lignin dalam air limbah.

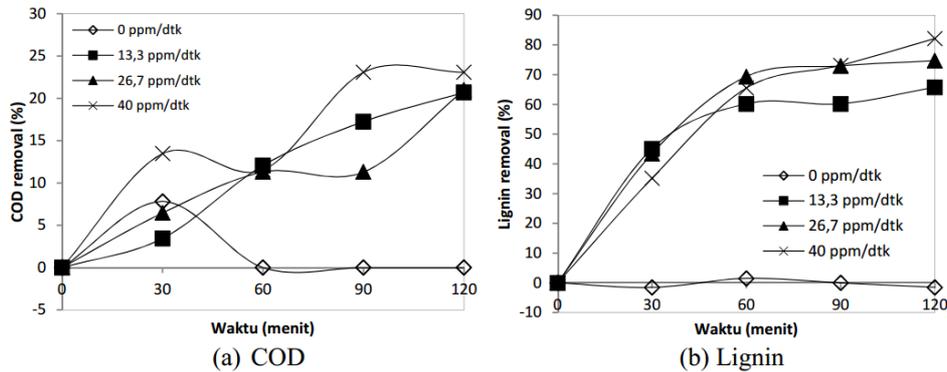
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh *feeding rate* ozon

Ozon merupakan oksidator kuat. Mekanisme oksidasi dari ozon dapat terjadi secara langsung yaitu ozon bereaksi dengan senyawa yang terlarut dalam air atau secara tidak langsung yaitu dengan membentuk radikal (Catalkaya and Kargi, 2006). Hasil penelitian menunjukkan bahwa semakin tinggi *feeding rate* ozon maka efisiensi penyisihan dari lignin dan COD semakin tinggi. Hasil pengukuran konsentrasi lignin dan COD pada masing-masing *feeding rate* ozon dengan waktu reaksi selama 2 jam dapat dilihat pada **Gambar 2**.

Efisiensi penyisihan COD cenderung fluktuatif selama waktu kontak. Efisiensi penyisihan COD pada *feeding rate* ozon 13,3; 26,7 dan 40 ppm/detik berturut-turut yaitu 20,7; 21 dan 23,1% dengan waktu kontak selama 2 jam. Efisiensi penyisihan lignin juga mengalami peningkatan seiring dengan meningkatnya *feeding rate* ozon. Pada *feeding rate* ozon 13,3; 26,7 dan 40 ppm/detik, efisiensi penyisihan lignin berturut-turut yaitu sebesar 65,8; 74,7 dan 82,1%. Penelitian oleh Zhou and Smith dalam Catalkaya and Kargi (2006), diperoleh hasil bahwa aplikasi ozonasi sebagai pretreatment dari proses biologi dapat menyisihkan COD sebesar 50%. Hasil penelitian menunjukkan nilai penyisihan COD yang lebih rendah yaitu antara 20 – 23%. Hal ini dapat disebabkan oleh sumber limbah yang dipakai adalah limbah dari industri *pulp and paper* dengan bahan baku berupa kertas bekas. Penelitian oleh Merayo (2013), menunjukkan bahwa penyisihan COD hasil ozonasi dari air limbah *kraft pulp mill* dan *recycled mill* berturut-turut yaitu 60 dan 35%. Hasil penelitian menunjukkan bahwa penyisihan COD hasil ozonasi dari air limbah *recycled mill*

lebih rendah. Hal ini dimungkinkan oleh konsentrasi senyawa yang sulit teroksidasi lebih besar dan jumlah ion bikarbonat yang lebih besar. Ion bikarbonat ini dapat menjadi *scavenger*. Faktor lain adalah senyawa alifatik merupakan senyawa yang sulit untuk dioksidasi mengakibatkan konsumsi ozon meningkat sehingga efisiensi pengolahan menjadi rendah (Merayo, 2013).



Gambar 2. Penyisihan (a) COD dan (b) lignin pada variasi *feeding rate* ozon

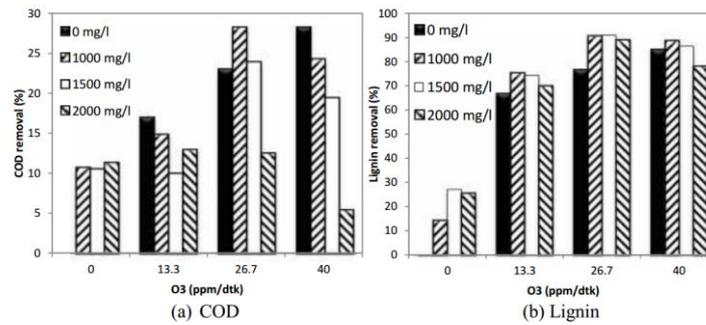
Penurunan nilai COD menunjukkan terjadinya degradasi zat organik dari proses ozonasi. Namun efisiensi penyisihan COD lebih rendah jika dibandingkan dengan efisiensi penyisihan lignin. Pada *feeding rate* ozon 40 ppm/dtk, efisiensi penyisihan COD sebesar 23,1% sedangkan efisiensi penyisihan lignin mencapai 82,1%. Hasil penelitian oleh Michniewicz et al (2012) menunjukkan bahwa pada dosis ozon yang sama (0,88 mg O₃/mg COD) dengan waktu kontak selama 2 jam menghasilkan efisiensi penyisihan COD 30,7% dan lignin 74%. Penggunaan O₃ sebagai oksidator kimia merupakan metode yang potensial untuk menyisihkan COD, AOX dan warna dalam air limbah *pulp and paper*. Ketika O₃ terdekomposisi di dalam air, maka akan terjadi reaksi dengan hasil akhir hidroksil radikal (OH^{*}) dan superoxide (O₂^{*}) (Karat, 2013). Namun, reaksi secara langsung O₃ dengan senyawa organik termasuk dalam reaksi yang selektif dan relatif lambat dengan laju reaksi (k_D = 1,0-10³ M⁻¹s⁻¹). Hal tersebut yang mengakibatkan efisiensi penyisihan COD lebih rendah dibandingkan dengan efisiensi penyisihan lignin. Ozon bereaksi lebih cepat dengan beberapa senyawa aromatik seperti fenol (Gottschalk et al, 2000). Menurut Catalkaya and Kargi (2006), salah satu senyawa utama dalam limbah cair *pulp and paper* adalah senyawa phenol yang ditimbulkan dari lignin.

Pengaruh dosis hidrogen peroksida

Kombinasi ozon dan hidrogen peroksida merupakan alternatif untuk menyisihkan senyawa *refractory organic* dalam air limbah. Hidrogen peroksida (H₂O₂) bereaksi sangat lambat dengan molekul ozon di dalam air, namun konjugat basa dari H₂O₂ (HO₂⁻) dapat menginisiasi dekomposisi ozon lebih cepat menjadi hidroksil radikal dalam 2 langkah (**Persamaan 1 dan 2**) (Zhou and Smith, 2002).

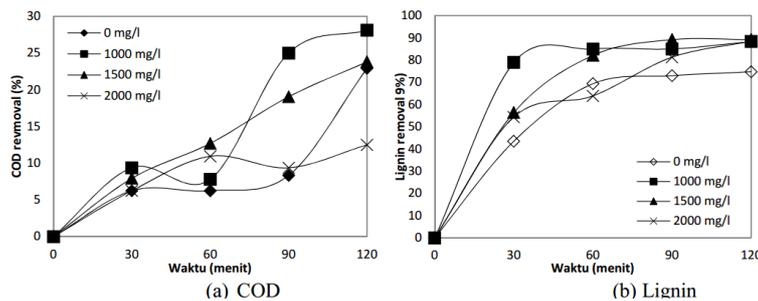


Pada penelitian ini dilakukan variasi penambahan hidrogen peroksida pada masing-masing variasi *feeding rate* ozon. Variasi penambahan hidrogen peroksida yaitu 1000, 1500 dan 2000 mg/l. Hasil rekapitulasi data efisiensi penyisihan COD dan lignin yang dicapai dalam waktu 2 jam pada masing-masing variasi dapat dilihat pada **Gambar 3**. Hasil penelitian menunjukkan bahwa penambahan hidrogen peroksida dapat meningkatkan efisiensi penyisihan COD dan lignin. Namun, hidrogen peroksida pada konsentrasi yang tinggi dapat menurunkan efisiensi penyisihan COD dan lignin. Hasil yang optimal dicapai pada *feeding rate* ozon 26,7 ppm/detik dengan penambahan hidrogen peroksida 1000 mg/l dengan penyisihan COD dan lignin berturut-turut sebesar 28 dan 88%.



Gambar 3. Rekapitulasi Efisiensi Penyisihan (a) COD dan (b) Lignin

Gambar 4 menunjukkan bahwa penambahan H₂O₂ dapat meningkatkan penyisihan lignin walaupun pada variasi dosis H₂O₂ yang ditambahkan tidak memperlihatkan perbedaan yang signifikan. Efisiensi penyisihan COD cenderung fluktuatif selama waktu kontak. Pada waktu kontak selama 2 jam, penambahan H₂O₂ sebesar 1000 mg/l mengakibatkan penyisihan COD meningkat. Namun pada konsentrasi H₂O₂ 1500 dan 2000 mg/l, penyisihan COD menurun.



Gambar 4. Penyisihan (a) COD dan (b) Lignin pada variasi dosis H₂O₂ pada *feeding rate* ozon 26,7 ppm/detik

Hal ini disebabkan karena konsentrasi H₂O₂ yang tinggi atau berlebih dapat dimungkinkan H₂O₂ menjadi free radical scavenger (Persamaan 3) sehingga dapat menurunkan konsentrasi hidroksil radikal (Catalkaya and Kargi, 2006).



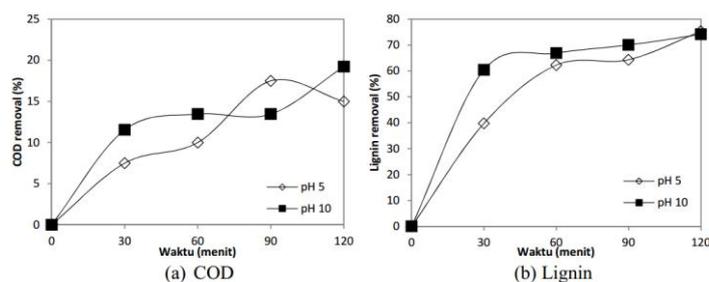
Hasil penelitian menunjukkan kondisi yang sama dengan penelitian oleh Zangeneh et al. (2014). Pada aplikasi metode AOP menggunakan ozon kombinasi hidrogen peroksida (O₃/H₂O₂) menunjukkan bahwa penambahan H₂O₂ dapat meningkatkan penyisihan COD, namun terdapat kondisi optimum dosis H₂O₂. Setelah mencapai dosis optimum maka penyisihan akan menurun. Pada penelitian tersebut, penambahan dosis H₂O₂ sampai pada 10 mmol/l menunjukkan peningkatan penyisihan COD. Namun pada peningkatan dosis H₂O₂ dari 10 mmol/l sampai 20 mmol/l menunjukkan penurunan penyisihan COD. Hasil yang sama diperlihatkan pada penelitian oleh Catalkaya and Kargi (2006). Pada penelitian tersebut digunakan metode AOP yaitu O₃/H₂O₂. Hasil menunjukkan penambahan H₂O₂ optimum pada dosis 5 mM dengan variasi H₂O₂ 5 nM sampai 100 mM dengan dosis ozon 4,7 g/h. Hal yang perlu diperhatikan dalam penggunaan proses ozonasi yang dikombinasikan dengan H₂O₂ adalah penentuan dosis ozon dan dosis H₂O₂ yang optimum. Penelitian menunjukkan bahwa semakin tinggi penambahan dosis H₂O₂ pada dosis ozon yang tetap tidak berarti menyebabkan efisiensi pengolahan semakin tinggi tetapi terdapat dosis H₂O₂ yang optimum.

Pengaruh pH

Efisiensi penyisihan COD pada pH 5 (asam) lebih rendah dari pH 10 (basa). Efisiensi penyisihan COD pada pH 5 yaitu sebesar 15% sedangkan pada pH 10 yaitu sebesar 19%. Hasil tersebut sesuai dengan penelitian oleh Catalkaya and Kargi (2006) dimana hasil efektif dari proses

O₃/H₂O₂ diperoleh pada pH basa yaitu 11. Pada pH yang tinggi, H₂O₂ yang terdisosiasi menjadi konjugat basa (HO₂⁻) akan lebih tinggi. Dengan demikian laju dekomposisi ozon akan meningkat seiring dengan peningkatan nilai pH (Zhou and Smith, 2002).

Efisiensi penyisihan lignin yang dicapai pada waktu kontak selama 2 jam pada pH 5 lebih tinggi jika dibandingkan dengan pH 10. Perbedaan nilai efisiensi penyisihan tidak berbeda secara signifikan yakni pada pH 5 sebesar 75% dan pada pH 10 sebesar 74%. Secara umum, air limbah industri *pulp and paper* mengandung produk ekstraktif, karbohidrat, dan lignin. Produk ekstraktif merupakan senyawa yang terlarut dalam pelarut organik seperti fenol, karbohidrat dan lignin, maka senyawa tersebut efektif didegradasi melalui proses AOP pada pH 3 karena pada pH tersebut dapat meningkatkan laju reaksi. Efisiensi COD dan lignin paling besar terjadi pada pH asli limbah yaitu pada pH 7-8 dimana pH tersebut tergolong netral agak basa (**Gambar 5**). Nilai efisiensi COD pada pH 5, 7-8 dan 10 berturut-turut yaitu 15, 28 dan 19%. Nilai efisiensi lignin pada pH pH 5, 7-8 dan 10 berturut-turut yaitu 75, 88, 74%. Nilai pH berkaitan dengan adanya ion karbonat dan bikarbonat dimana dalam proses AOP ion-ion tersebut dapat berperan menjadi *scavenger*. *Free radical scavenger* seperti ion karbonat dan bikarbonat dapat menurunkan jumlah hidroksil radikal dan efisiensi dari sistem (Mohajerani *et al.*, 2009).



Gambar 5. Penyisihan (a) COD dan (b) Lignin pada variasi pH

Kinetika degradasi COD dan lignin

Laju degradasi senyawa organik dapat digambarkan sebagai kinetika reaksi orde pertama semu (*pseudo first order*) dengan **Persamaan 4** (Ugurlu and Karaoglu, 2009):

$$\ln [C_t]/[C_0] = -kt \quad (4)$$

Tabel 2 Perhitungan konstanta laju degradasi COD dan lignin

Ozon (ppm/dt k)	H ₂ O ₂ (mg/l)	COD				Lignin			
		Running 1		Running 2		Running 1		Running 2	
		k (mnt ⁻¹)	r ²						
0	0	0.0003	0.125	0.0001	0.125	0.00005	0.0356	0.0004	0.6813
	1000	0.0016	0.7863	0.0008	0.5512	0.0014	0.5645	0.0011	0.6051
	1500	0.0011	0.8487	0.0009	0.8954	0.0025	0.7899	0.0023	0.7427
	2000	0.0012	0.9227	0.0008	0.6862	0.0019	0.5086	0.0021	0.669
13,3	0	0.0021	0.9802	0.0012	0.5286	0.0082	0.8258	0.0096	0.9632
	1000	0.0018	0.7097	0.0016	0.8945	0.0129	0.9468	0.012	0.99
	1500	0.0009	0.4963	0.0005	0.1871	0.0091	0.7033	0.0111	0.885
26,7	0	0.0017	0.9187	0.0018	0.7707	0.0116	0.8751	0.0125	0.9781
	1000	0.0025*	0.5391	0.0028*	0.8929	0.0154	0.7189	0.0196	0.9947
	1500	0.0016	0.8995	0.0022	0.9963	0.0195*	0.9112	0.02*	0.9928
	2000	0.0011	0.6866	0.001	0.8162	0.0174	0.9813	0.018	0.994
40	0	0.0021	0.8568	0.0022	0.5251	0.0144	0.9836	0.016	0.9988
	1000	0.0019	0.8072	0.002	0.6078	0.0137	0.8496	0.0173	0.9917
	1500	0.0012	0.6266	0.0017	0.938	0.0167	0.9853	0.016	0.9669
	2000	0.0008	0.8457	0.0004	0.9409	0.0128	0.8541	0.0121	0.9485

Keterangan: * = nilai k terbesar

Nilai konstanta laju reaksi (k) diperoleh dengan memplotkan grafik hubungan $\ln [C_t]/[C_0]$ sebagai sumbu y dengan waktu sebagai sumbu x. Slope yang terbentuk dari grafik tersebut adalah nilai dari konstanta laju reaksi (k). Dalam hal ini C_0 merupakan konsentrasi awal (mg/l) dan C_t merupakan konsentrasi (mg/l) tiap waktu. Hasil perhitungan konstanta laju degradasi COD dan lignin dapat dilihat pada **Tabel 2**. Analisa penentuan orde reaksi berdasarkan nilai koefisien regresi (r^2) juga dilakukan. Hasil analisa menunjukkan bahwa Hasil perhitungan laju penyisihan (k) COD menunjukkan bahwa pada *feeding rate* ozon 0; 13,3 dan sebagian 26,7 ppm/detik dominan menunjukkan reaksi orde nol. Hasil perhitungan laju penyisihan lignin menunjukkan bahwa sebagian besar reaksi termasuk dalam orde satu dan dua.

Analisa karakteristik akhir air limbah

Analisa karakteristik akhir air limbah dilakukan pada kondisi optimum yang diperoleh dari penelitian. Hasil optimum diperoleh pada kondisi pH asli air limbah dengan variasi *feeding rate* ozon 26,7 ppm/dtk dan dosis H_2O_2 sebesar 1000 mg/l. Hasil analisa karakteristik akhir air limbah pada kondisi optimum dapat dilihat pada **Tabel 3**.

Tabel 3. Analisa karakteristik akhir air limbah

No.	Parameter	Nilai	Satuan
1	pH	8,09	-
2	Kekeruhan	72	NTU
3	BOD	255	mg/l
4	COD	763	mg/l
5	TOC	124	mg/l
6	Lignin	8	mg/l
7	AOX	<0,01	ppm

Hasil analisa karakteristik akhir limbah menunjukkan penurunan konsentrasi lignin dari 77 mg/l menjadi 8 mg/l. Penurunan konsentrasi lignin ini seiring dengan meningkatnya biodegradabilitas limbah. Hasil menunjukkan peningkatan rasio BOD/COD dari 0,11 menjadi 0,33. Penelitian oleh Kreetachat et al (2007), menunjukkan bahwa proses ozonasi dapat meningkatkan rasio BOD/COD air limbah *pulp and paper* dari 0,10 menjadi 0,32. Nilai TOC pada akhir pengolahan yaitu sebesar 124 mg/l. Jika dibandingkan dengan nilai TOC pada limbah awal yaitu 749 mg/l, maka terjadi penyisihan TOC yang cukup besar (83%). Penurunan nilai TOC menunjukkan terjadinya proses mineralisasi senyawa organik menjadi CO_2 dan H_2O .

KESIMPULAN

Peningkatan *feeding rate* ozon dan penambahan H_2O_2 dapat meningkatkan penyisihan COD dan lignin. Namun pada H_2O_2 dengan konsentrasi yang tinggi dapat menurunkan efisiensi penyisihan karena H_2O_2 berlebih dapat menjadi *scavenger* (inhibitor) dalam proses. Hasil optimum dicapai pada *feeding rate* ozon 26,7 ppm/dtk dan dosis H_2O_2 1000 mg/l selama 2 jam pada kondisi pH asli sampel air limbah (7-8). Pada kondisi optimum menunjukkan penyisihan COD sebesar 28% dan penyisihan lignin sebesar 88%. Kinetika reaksi penyisihan COD mengikuti orde nol dengan konstanta laju reaksi $2,5 \text{ mg/l mnt}^{-1}$ dan lignin termasuk dalam reaksi orde pertama dengan nilai konstanta laju reaksi $0,0196 \text{ mnt}^{-1}$.

DAFTAR PUSTAKA

- Catackaya, Ebru Cokay and Kargi, Fikret. (2006): Color, TOX and AOX Removals from Pulp Mill Effluent by Advanced Oxidation Processes: A Comparative Study. *Elsevier*, 0304-3894
- Gottschalk, C., Libra, J.A., Saupe, A. (2000): *Ozonation of Water and Waste Water*. Berlin: Wiley-VCH Verlag GmbH, D-69469 Weinheim (Federal Republic of Germany).
- Grote, Bill. (2012): Application of Advanced Oxidation Processes (AOP) in Water Treatment. *37th*

Annual Qld Water Industry Operations Workshop, Parklands, Gold Coast 5 June to 7 June 2012, 17-23

- Haryono, Eric Herman. (2008): *Analisa Pembentukan Bromate Sebagai Hasil Samping Proses Disinfeksi Dengan Menggunakan Ozon*. Tesis Program Studi Teknik Lingkungan, FTSL, Institut Teknologi Bandung
- Jamil, Tarek S., Ghaly, Montaser Y., El-Seesy, Ibrahim E., Souaya, Eglal R. and Nasr, Rabab A. (2011): A Comparative Study Among Different Photochemical Oxidation Process to Enhance The Biodegradability of Paper Mill Wastewater. *Elsevier Journal of Hazardous Materials*, **185**, 353–358
- Kamali, Mohammedreza and Khodaparast, Zahra. (2015): Review on Recent Developments on Pulp and Paper Mill Wastewater Treatment. *Elsevier Ecotoxicology and Environmental Safety*, **114**, 326-342
- Karat, Irma. (2013): *Advanced Oxidation Processes for Removal of COD from Pulp and Paper Mill Effluents*. Royal Institute of Technology. Stockholm
- Karimi, S., Abdolkhani, A. and Karimi, A. (2011): Discoloration of Soda Pulping Effluent by Advanced Oxidation Processes. *Engineering e-Transaction (ISSN 1823-6379)*, 6, 20-25
- Kreetachat, T., Damrongsri, M., Punsuwon, V., Vaithanomsat, P., Chiemchaisri, C. and Chomsurin, C. (2007). Effect of Ozonation Process on Lignin-derived Compounds in Pulp and Paper Mill Effluents. *Elsevier Journal of hazardous Materials*, **142**, 250-257
- Kumar, Parveen, Kumar, Satish, Bhardwaj, Nishi K. and Choudhary, Ashutosh Kumar. (2011): Advanced Oxidation of Pulp and Paper Industry Effluent. *IPCBE*, **15**, 170-175
- Michniewicz, Malgorzata, Stufka-Olczyk, Jadwiga and Milczarek, Anna. (2012): *Ozone Degradation of Lignin; Its Impact Upon the Subsequent Biodegradation*. *FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe*, **20**, 191-196
- Merayo, Noemi, Hermosilla, Daphne, Blanco, Laura, Cortijo, Luis and Blanco, Angeles. (2013): Assesing the Application of Advanced Oxidation Processes and Their Combination with Biological Treatment to Effluents from Pulp and Paper Industry. *Elsevier Journal of Hazardous Materials*, **262**, 420-427
- Mohajerani, M., Mehrvar, M. and Ein-Mozaffari, F. (2009): An Overview of the Integration of Advanced Oxidation Technologies and Other Processes for Water and Wastewater Treatment. *International Journal of Engineering*, **3**, 120-146
- Oller, I., Malato, S. and Sanchez-Perez, J.A. (2010): Combination of Advanced Oxidation Processes and Biological Treatments for Wastewater Decontamination-A Review. *Elsevier Science of the Total Environment*, **409**, 4141–4166
- Poyatos, J.M., Munio, M.M., Almecija, M.C., Torres, J.C., Hontoria, E. and Osotio, F. (2010): Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art. *Springer Science Water Air Soil Pollut*, **205**, 187-204
- Ragnar, Martin, Eriksson, Tord and Reitberger, Torbjorn. (1999): Radical Formation in Ozone Reactions with Lignin and Carbohydrate Model Compounds. *Holzforschung*, **53**, 292-298
- Ugurly, Mehmet and Karaoglu, M. Hamdi. (2009): Removal of AOX, Total Nitrogen and Chlorinated Lignin from Bleached Kraft Mill Effluents by UV Oxidation in the Presence of Hydrogen Peroxide Utilizing TiO₂ as Photocatalyst. *Springer Environ Sci Pollut Res*, **16**, 265-273
- Yasmidi dan Roosmini, Dwina. (2008): Analisis Kandungan Senyawa Organik Terklorinasi (AOX) pada Perairan di Sekitar Industri Pulp dan Kertas. *Jurnal Berita Selulosa*, **43 (1)**, 29-38
- Zangeneh, H., Zinatizadeh, A.A.L. and Feizy M. (2014): A Comparative Study on the Performance of Different Advanced Oxidation Processes (UV/O₃/H₂O₂) Treating Linear Alkyl Benzene (LAB) Production Plant's Wastewater. *Elsevier Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **20**, 1453-1461