

## ANALISIS OZONASI LIMBAH CAIR *BLACK LIQUOR* DARI INDUSTRI PULP DAN KERTAS

Nida Sopia<sup>1</sup>, Fuji Suciati<sup>1</sup>, M. Abdul Kholiq<sup>1</sup>, Dwindrata B. Aviantara<sup>1</sup>, RTM Sutamihardja<sup>2</sup>

### ABSTRACT

Black liquor is wastewater coming from pulp processing containing organic and inorganic material which are difficult to degrade. Ozone is a potent oxidator which has capacity to break down chemical bond. Ozonation for 180 minutes with capacity of 178.3 mg O<sub>3</sub>/hour could alter the properties and characteristic of black liquor from brownish black to bright yellowish. This was confirmed by the change of maximum absorbance from 0.07 to 0.05 at wavelength 731.5 nm and appeared the absorbency on (nm unit): 340.0, 292.5, 285.5, 284.0, 283.0, 281.5, 280.5. The COD content was decreased 33% after ozonation.

*Keywords* : Black liquor, Wastewater, Pulp processing, Ozone, Ozonation, Characteristic

### PENDAHULUAN

Industri pulp dan kertas merupakan industri yang mempunyai peranan penting dalam perekonomian Indonesia. Di lain pihak industri pulp dan kertas merupakan industri yang berpotensi tinggi memberikan beban pencemaran limbah cair yang bersifat toksik.

Sebuah makalah riset CIFOR (*Down to Earth* Nr. 48 Februari 2001) menyatakan bahwa industri pulp dan kertas Indonesia telah mengalami perkembangan hingga hampir 700% sejak akhir 1980-an, jauh melebihi kecepatan dari perkembangan penanaman kayu pulp. Kapasitas produksi pulp Indonesia meningkat dari 606.000 ton per tahun pada 1988 menjadi 4,9 juta ton pada 1999, sementara kapasitas pengolahan kertas bertambah dari 1,2 juta menjadi 8,3 juta ton dalam periode yang sama<sup>(1)</sup>. Berdasarkan data dari Asosiasi Pulp dan Kertas Indonesia (APKI) volume produksi pulp pada 2005 mencapai 5,4 juta ton, impor 0,2 juta ton, ekspor 2,3 juta ton dan kebutuhan di pasar domestik 5,6 juta ton. Secara keseluruhan kapasitas terpasang

produksi pulp mencapai 6,4 juta ton per tahun<sup>(2)</sup>. Dari data tersebut terlihat terjadi peningkatan kapasitas produksi pulp dan kertas di Indonesia. Seiring dengan meningkatnya pertumbuhan industri pulp dan kertas maka akan semakin banyak pula limbah yang dilepaskan ke lingkungan.

Keberadaan industri pulp dan kertas di Indonesia sampai saat ini masih menjadi polemik di masyarakat karena hasil pengolahan limbahnya ternyata masih banyak yang belum memenuhi baku mutu yang telah ditetapkan oleh pemerintah. Dampak negatif yang dirasakan adalah menurunnya kualitas lingkungan di sekitar wilayah industri, yang berpengaruh terhadap perubahan ekosistem, menyebabkan kematian biota akuatik, serta dapat mengganggu kesehatan masyarakat. Terlebih lagi limbah pulp dan kertas bersifat toksik dan bioakumulatif.<sup>(3)</sup>

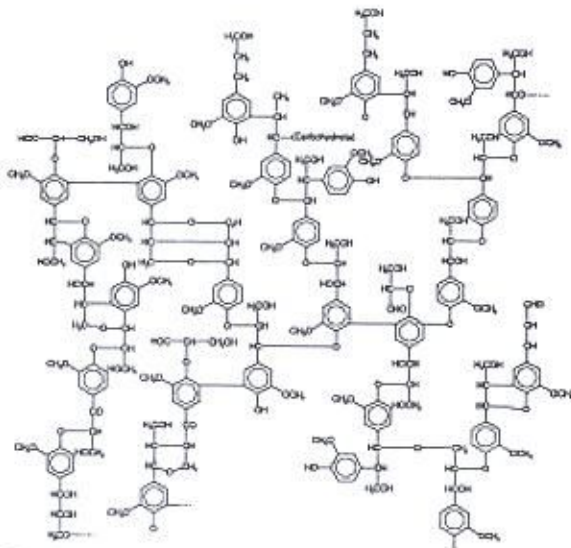
Salah satu limbah yang dihasilkan dari kegiatan industri pulp dan kertas adalah *black liquor* (lindi hitam). Lindi hitam merupakan cairan sisa dari proses pemasakan pulp, mengandung banyak senyawa organik dan anorganik kompleks. Karakteristik dan sifat-sifat lindi hitam ini dipengaruhi oleh komposisi bahan kimia

<sup>1</sup>Balai Teknologi Lingkungan BPPT, Kawasan Puspiptek Gedung 412, Serpong Tangerang 15314, Telp. 021-7560919, Fax 021-7563116, Email : fuji@balaitl.com.

<sup>2</sup>Universitas Nusa Bangsa, Jl. K.H. Sholeh Iskandar Km 4, Cimanggu, Bogor.



penyusunnya. Komposisi bahan kimia penyusun lindi hitam terbesar adalah alkali lignin (Gambar 1)<sup>(4)</sup>, senyawa karbohidrat yang terdegradasi dan beberapa komponen organik dan anorganik lainnya. Lindi hitam dihasilkan dari proses pembuatan pulp dengan menggunakan soda yang biasanya diterapkan untuk bahan baku nonkayu, seperti jerami atau bambu. Buangan yang dihasilkan akibat proses tersebut dapat mempunyai pH yang tinggi (sangat basa), bewarna gelap serta berbau<sup>(5)</sup>.



Gambar 1. Bangun Molekul Lignin

Teknik pengolahan limbah cair pulp dan kertas dapat dilakukan secara fisika, kimia atau biologis. Teknik fisika kimia yang umum digunakan adalah koagulasi, flokulasi dan sedimentasi. Sedangkan pengolahan biologis dilakukan dengan memanfaatkan mikroorganisme yang mampu beradaptasi dan mendegradasi limbah tersebut. Pengolahan biologis dapat dilakukan dengan pendekatan pengolahan secara aerobik dan anaerobik. Secara rampatan (*generally*) pengolahan limbah melalui kedua proses di atas menghasilkan kandungan *Chemical Oxygen Demand* (COD) dan *Biological Oxygen Demand*

(BOD) relatif masih di atas ambang batas yang ditetapkan (KEPMEN LH No.KEP-51/MENLH/10/1995).

Hal ini disebabkan senyawaan lignin yang terdapat dalam limbah pulp dan kertas sulit didegradasi secara biologis. Sedangkan proses koagulasi dan flokulasi akan menghasilkan limbah baru berupa lumpur yang harus diolah lebih lanjut.

Untuk mendegradasi senyawa organik dalam limbah pulp dan kertas yang sulit didegradasi oleh mikroorganisme diperlukan suatu oksidator kuat yang mampu memutus ikatan pada senyawa organik kompleks tersebut. Salah satu oksidator kuat yang dapat dimanfaatkan untuk mengoksidasi limbah pulp dan kertas adalah ozon. Seperti ditunjukkan dalam Tabel 1 ozon merupakan spesies aktif dari oksigen yang memiliki nilai potensial oksidasi sebesar 2,07 V. Dengan potensial oksidasi yang tinggi tersebut ozon mampu memecah senyawa organik kompleks dan mengoksidasinya menjadi senyawa yang lebih sederhana dengan bobot molekul lebih ringan<sup>(4)</sup>. Selain itu ozon dapat pula dimanfaatkan untuk membunuh bakteri (*sterilization*), menghilangkan warna (*decoloration*), serta menghilangkan bau (*deodoratation*). Tujuan dari penelitian ini adalah menganalisis pengaruh ozonasi terhadap perubahan karakteristik limbah tersebut.

## METODOLOGI

Penelitian dilakukan di Laboratorium Analitik Balai Teknologi Lingkungan BPPT yang dilaksanakan dari bulan April – Juni 2008.

Penelitian ini dilakukan secara eksperimental, melalui serangkaian percobaan untuk mengumpulkan data, sehingga diperoleh hasil dan kesimpulan secara deskriptif.

Tahapan kerja dari penelitian ini meliputi pengambilan contoh uji limbah cair lindi hitam dari industri pulp dan kertas yang berlokasi di daerah Padalarang, Jawa Barat. Proses ozonasi limbah lindi hitam dilakukan dengan mengalirkan gas ozon yang dihasilkan dari ozonator dan dikontakkan ke dalam limbah lindi hitam yang terdapat dalam *Gas Washing Bottle* dengan variasi waktu 0, 10, 30, 60, 90, 120, dan 180 menit. Perubahan warna sebelum dan sesudah lindi hitam diozonasi diukur pada panjang gelombang daerah UV-VIS, menggunakan alat spektrofotometer Jasco V-530, dan dianalisis nilai COD-nya dengan mengacu kepada metode SNI 06-6989.2-2005.

**HASIL DAN PEMBAHASAN**

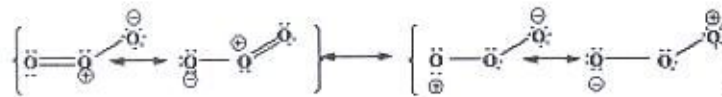
Kemampuan ozon sebagai oksidator disebabkan karena ozon adalah molekul dwikutub (*dipole*) yang dapat berada dalam bentuk 1,3-dwikutub maupun 1,2-dwikutub. Molekul dwikutub

tersebut merupakan spesies aktif dari oksigen yang memiliki nilai potensial oksidasi sebesar 2.07 V (Tabel 1)<sup>(6)</sup>.

**Tabel 1.** Potensial Oksidasi

Jenis	Potensial Oksidasi (Volt)
Florin	2,87
Ozon	2,07
Peroksida	1,78
Hipoklorit	1,48
Klorin	1,36
Hipobromit	1,30
Klorin dioksida	0,95

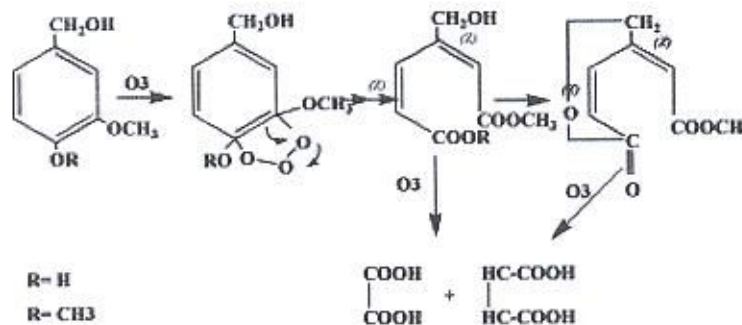
Dengan potensial oksidasi yang tinggi tersebut maka ozon tergolong oksidator kuat yang mampu memecah senyawa organik seperti fenol, pestisida, atrazine, trinitro toluen (TNT), dan mengubahnya menjadi senyawa yang lebih sederhana. Adapun talunan (*resonance*) antar kedua bentuk dwikutub tersebut<sup>(7)</sup> diperlihatkan pada Gambar 2 di bawah ini.



**Gambar 2.** Mekanisme Talunan (*resonance*) dalam Molekul Ozon

Proses ozonasi menyebabkan terjadinya pemutusan ikatan kimia senyawa-senyawa yang terkandung di dalam limbah lindi hitam oleh ozon.

Mekanisme penyerangan ozon yang terjadi pada molekul bagian lignin<sup>(8)</sup> dapat dilihat pada Gambar 3 di bawah ini.



**Gambar 3.** Mekanisme Penyerangan Ozon



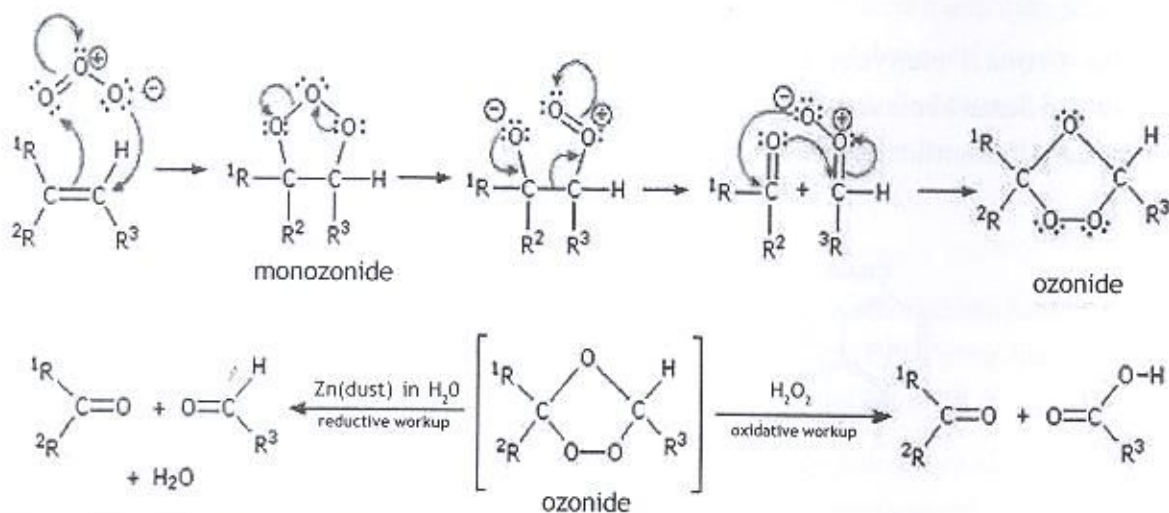
Seperti yang tampak pada gambar di atas, baik molekul 3-metoksi-4-hidroksi-benzol ( $R=H$ ) maupun 3,4-dimetoksi benzol ( $R=CH_3$ ) setelah proses ozonasi dapat membentuk asam oksalat maupun buten-1,4-dioat. Kedua dikarboksilat tersebut bersifat larut dalam air sehingga mikroba dapat memanfaatkannya sebagai molekul penerima elektron dalam mensintesis energi. Bentuk *ion zwitter* juga dapat bereaksi seperti ozon akan tetapi memiliki kecenderungan untuk menyerang gugus karbonil.

Menurut teori reaksi kimia melalui pendekatan mekanistik *ion zwitter* menyerang ikatan karbonil karena perbedaan sebaran elektron ikatan akibat perbedaan elektonegativitas atom C dan atom O. Karena atom O lebih elektronegatif daripada atom C maka elektron ikatan cenderung untuk berada di sekitar atom O daripada atom C. Keadaan ini menyebabkan timbulnya muatan positif parsial pada atom C, sehingga lebih berpotensi untuk diserang oleh atom elektronegatif. Reaksi antara ozon dengan lignin banyak melibatkan reaksi penghambatan melalui suatu grup hidroksi fenolik dalam lignin yang akan membentuk suatu ion

fenolat. Ion ini bereaksi dengan ozon membentuk senyawa yang reaktif yang disebut sebagai radikal fenoksi. Senyawa ini kemudian mengalami pemutusan ikatan sehingga struktur polimer lignin terputus membentuk siberan (*fragments*) yang lebih mudah larut<sup>(9)</sup>.

Mekanisme reaksi ozonolisis melalui jalur pembentukan zat antara yang disebut ozonida (Gambar 4). Senyawa ozonida merupakan senyawa yang tidak mantap (*stabile*) dan dapat diubah menjadi produk mantap. Mekanisme ini akan menghasilkan aldehyd melalui jalur reaksi reduksi. Sedangkan jalur oksidasi akan menghasilkan asam karboksilat atau karbon dioksida<sup>(10)</sup>.

Proses ozonasi menyebabkan terjadinya perubahan warna lindi hitam yang semula berwarna hitam kecoklatan menjadi berwarna oranye-kuning terang (Gambar 5). Ini menunjukkan bahwa telah terjadi reaksi oksidasi ikatan rangkap pada senyawa organik dalam limbah membentuk senyawa-senyawa yang lebih sederhana dengan panjang gelombang yang lebih rendah<sup>(11)</sup>.



Gambar 4. Mekanisme Reaksi Ozonasi

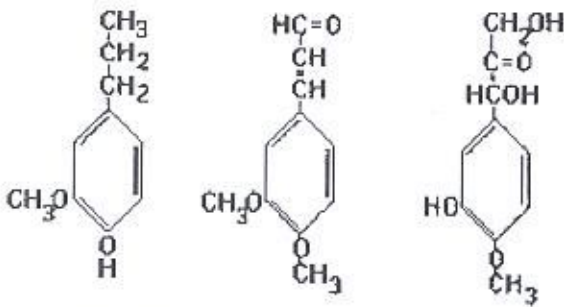
Pengaruh waktu ozonasi terhadap perubahan warna dari lindi hitam ditunjukkan pada Gambar 5. Semakin lama lindi hitam diozonasi maka terjadi perubahan warna yang cukup signifikan.



Gambar 5. Perubahan Warna Limbah *Black Liquor*

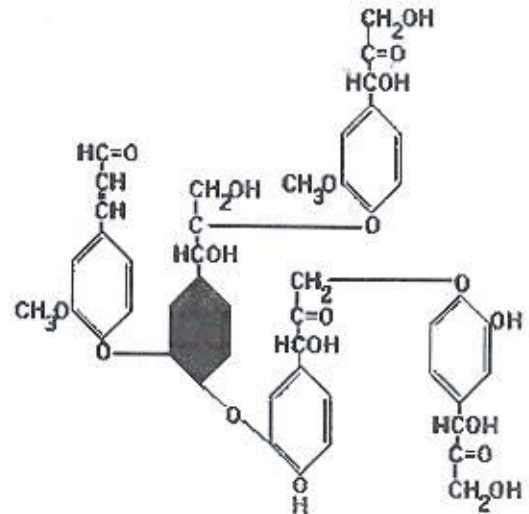
Perubahan warna ini juga dibuktikan dengan berubahnya spektrum serapan. Sebelum lindi hitam diozonasi, spektrum serapan muncul pada panjang gelombang 731,5 nm dengan nilai serapan 0,07 (Tabel 2).

Spektrum serapan ini muncul karena komposisi bahan kimia penyusun lindi hitam terbesar adalah alkali lignin. Monomer penyusun lignin di alam ada beberapa macam<sup>(11)</sup>, seperti terlihat pada Gambar 6.



Gambar 6. Monomer Penyusun Lignin

Gugus hidroksil pada fenolik, dapat bereaksi dengan gugus aldehid atau keton. Bila gugus hidroksil bereaksi dengan gugus aldehid maka akan terbentuk hemiasetal, dan bila bereaksi dengan gugus keton maka akan terbentuk hemiketal, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 7<sup>(11)</sup>.



Gambar 7. Pembentukan Senyawa Lignin dari Reaksi Ketal

Dilihat dari struktur kimianya lignin tersusun dari gugus fenoksi yang tersubstitusi oleh metoksi dan hidroksil. Gugus ini menyebabkan terjadinya serapan cahaya (gugus kromofor). Adanya sistem ikatan karbon terkonjugasi dalam molekul lignin menyebabkan lebih banyak atom C yang berikatan  $\pi$ . Akibatnya energi yang diperlukan untuk transisi  $\pi \rightarrow \pi^*$  semakin kecil dan serapan akan terjadi pada panjang gelombang yang lebih besar. Selain dari transisi  $\pi \rightarrow \pi^*$ , gugus fenoksi tersubstitusi memiliki transisi  $n \rightarrow \pi^*$  yang dihasilkan dari elektron tak berikatan pada gugus metoksi ( $-\text{OCH}_3$ ) dan hidroksil ( $-\text{OH}$ ), yang ditunjukkan dengan munculnya spektrum serapan pada panjang gelombang 277,0 nm.

Tabel 2. Panjang Gelombang Maksimum dan Absorbansi Sampel Limbah Cair Sebelum Ozonasi

$\pi$ maksimum (nm)	Absorbansi
731,5	0,0753
277,0	0,7864

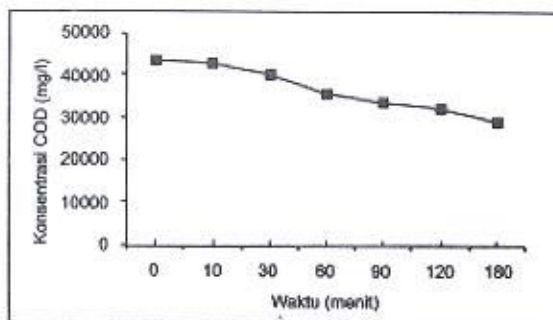


Setelah lindi hitam diozonasi terjadi pemendekan panjang rantai ikatan kimia yang berdampak kepada pergeseran panjang gelombang serapan sinar *polychromatic* yang dapat diserap oleh molekul sehingga terjadi perubahan penampakan warna. Hal ini ditunjukkan dengan menurunnya spektrum serapan pada panjang gelombang 731,5 nm dari 0,07 menjadi 0,05 dan terbentuknya senyawa kimia lain yang mempunyai panjang gelombang seperti ditunjukkan pada Tabel 3.

Tabel 3. Panjang Gelombang Absorbansi pada Pengenceran 5 kali Menit ke -180

$\lambda$ maksimum (nm)	Absorbansi
731,5	0,0501
340,0	1,0284
292,5	2,2949
285,5	2,8350
284,0	3,0682
283,0	3,0212
281,5	3,5650
280,5	5,0000

Selain terjadinya pergeseran pada spektrum serapan, perubahan karakteristik dari lindi hitam berpengaruh pula terhadap menurunnya konsentrasi COD.



Gambar 7. Grafik Penurunan Konsentrasi COD Terhadap Perubahan Waktu Ozonasi

Dari grafik tersebut, tampak terjadi perubahan nilai konsentrasi COD sebelum dan setelah lindi

hitam diozonasi. Konsentrasi COD sebelum dilakukan ozonasi sebesar 43.500 mg/l, setelah diozonasi selama 180 menit dengan kapasitas 178,3 mg O<sub>3</sub>/jam diperoleh konsentrasi COD 29.175 mg/l, dengan penurunan konsentrasi COD sebesar 33%.

## KESIMPULAN

1. Oksidasi lindi hitam menggunakan ozon dapat merubah karakteristik dan sifat-sifat lindi hitam dari warna hitam kecoklatan menjadi orange-kuning terang.
2. Ozonasi selama 180 menit dengan kapasitas 178,3 mg O<sub>3</sub>/jam menyebabkan perubahan nilai serapan lindi hitam pada panjang gelombang 731,5 nm dari 0,07 menjadi 0,05, serta pergeseran panjang gelombang serapan dengan munculnya beberapa spektrum serapan baru pada panjang gelombang 340,0 nm; 292,5 nm; 285,5 nm; 284,0 nm; 283,0 nm; 281,5 nm; dan 280,5 nm. Terjadi pula penurunan beban COD setelah diozonasi sebesar 33%.

## DAFTAR PUSTAKA

- (1) <http://dte.gn.apc.org/48ipp.html>. Diakses tanggal 11 November 2008.
- (2) [http://www.corfina.com/financial\\_news/2006/20060519.htm](http://www.corfina.com/financial_news/2006/20060519.htm). Diakses tanggal 26 November 2008.
- (3) P. Reddy et.al., 2005, *Degradation of pulp and paper-mill effluent by thermophilic micro-organisms using batch systems*, Durban Institute of Technology, South Africa.
- (4) <http://id.wikipedia.org/wiki/teknologikertas>. Diakses tanggal 26 Oktober 2007.
- (5) Y. Prastiyo, 1996, *Tinjauan Masalah Proses Evaporasi Lindi Hitam Dan*

- Alternatif Pengendaliannya*, Akademi Teknologi Pulp Dan Kertas, Bandung.
- (6) <http://www.pikiran-rakyat.com>. Diakses tanggal 10 Desember 2007.
- (7) J. Peter Balousek, 1979, *The Effects Of Ozone Upon A Lignin-Relate, Model Compound Containing A B-Aryl Ether Linkag*, The Institute of Paper Chemistry, Wisconsin.
- (8) F. Sumadi, 1996, *Studi Delignifikasi Oksigen*, Akademi Teknologi Pulp dan Kertas, Bandung.
- (9) Kirk and Othmer D.F, 1993. *Encyclopedia of Chemical Technology*, Fourth Edition. John Wiley & Sons, New York.
- (10) J. Tjahjono, 1995, *Teknologi Pemutihan Pulp Dengan Ozon*, Balai Besar Pulp dan Kertas, Bandung.
- (11) [www.rpi.edu/dept/chem-eng/Biotech-Environ/FUNDAMNT/lignin.html](http://www.rpi.edu/dept/chem-eng/Biotech-Environ/FUNDAMNT/lignin.html). Diakses tanggal 13 Nopember 2008.