

PENGARUH WAKTU DALAM PROSES FENTON DAN FOTO FENTON PADA PENGOLAHAN LIMBAH CAIR PULP DAN KERTAS MENGGUNAKAN MnO_2

¹Vina Rusdiana, ¹Muhammad Bakrie, ¹Rully Masriatini*

¹Teknik Kimia, Fakultas Teknik dan Informatika, Universitas PGRI Palembang, Kota Palembang, Indonesia, 30263

*Penulis korespondensi: masriatinirully@gmail.com

Abstrak. Industri pulp dan kertas menghasilkan sejumlah besar air limbah yang mengandung senyawa organik kompleks yang menyebabkan tingginya kadar COD, BOD, dan TSS, yang berpotensi mencemari lingkungan perairan. Studi ini bertujuan untuk menguji pengaruh penambahan MnO_2 sebagai katalis terhadap efektivitas pengolahan air limbah industri pulp dan kertas menggunakan metode Fenton dan Photo-Fenton. Proses pengolahan dilakukan menggunakan 0,34 gram MnO_2 , 12,252 mL H_2O_2 , dan 0,5 mL natrium tiosulfat sebagai penghenti reaksi, dengan waktu pengadukan yang bervariasi yaitu 15, 30, 45, dan 60 menit. Karakterisasi awal air limbah menunjukkan COD sebesar 676 mg/L, BOD sebesar 251,9 mg/L, dan TSS sebesar 64,4 mg/L. Hasil menunjukkan bahwa metode Photo-Fenton memberikan kinerja degradasi yang lebih baik daripada metode Fenton. Pada 60 menit, Photo-Fenton mengurangi COD menjadi 113 mg/L (83,3%), BOD menjadi 41,3 mg/L (83,6%), dan TSS menjadi 6,9 mg/L (89,3%), sedangkan metode Fenton hanya mencapai efisiensi penghilangan masing-masing sebesar 56,5%, 61,0%, dan 57,3%. Radiasi UV dalam sistem Photo-Fenton meningkatkan pembentukan radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$), mempercepat degradasi senyawa organik. Metode Photo-Fenton berbasis MnO_2 merupakan teknologi Advanced Oxidation Processes (AOPs) yang efektif untuk pengolahan air limbah industri pulp dan kertas.

Kata kunci: MnO_2 , fenton, photo-fenton, limbah pulp dan kertas

Abstract. The pulp and paper industry produces large amounts of wastewater containing complex organic compounds that cause high levels of COD, BOD, and TSS, which have the potential to pollute aquatic environments. This study aims to examine the effect of adding MnO_2 as a catalyst on the effectiveness of pulp and paper industry wastewater treatment using the Fenton and Photo-Fenton methods. The treatment process was carried out using 0.34 grams of MnO_2 , 12.252 mL of H_2O_2 , and 0.5 mL of sodium thiosulfate as a reaction stopper, with varying stirring times of 15, 30, 45, and 60 minutes. Initial characterization of the wastewater showed COD of 676 mg/L, BOD of 251.9 mg/L, and TSS of 64.4 mg/L. The results showed that the Photo-Fenton method provided better degradation performance than the Fenton method. At 60 minutes, Photo-Fenton reduced COD to 113 mg/L (83.3%), BOD to 41.3 mg/L (83.6%), and TSS to 6.9 mg/L (89.3%), while the Fenton method only achieved removal efficiencies of 56.5%, 61.0%, and 57.3%, respectively. UV radiation in the Photo-Fenton system increases the formation of hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$), accelerating the degradation of organic compounds. The MnO_2 -based Photo-Fenton method is an effective Advanced Oxidation Processes (AOPs) technology for pulp and paper industry wastewater treatment.

Keywords: MnO_2 , fenton, photo-fenton, pulp and paper waste

1. Pendahuluan

Industri pulp dan kertas merupakan salah satu sektor industri terbesar yang berkontribusi terhadap pencemaran air secara global. Air limbah yang dihasilkan dari industri ini mengandung senyawa organik kompleks seperti lignin, turunan selulosa, dan senyawa terklorinasi yang dihasilkan dari proses pemutihan. Senyawa-senyawa ini bertanggung jawab atas konsentrasi tinggi Kebutuhan Oksigen Kimia atau COD (Chemical Oxygen Demand), Kebutuhan Oksigen Biologis atau BOD (Biological Oxygen Demand), dan Total Padatan Tersuspensi atau TSS (Total Suspended Solid)

dalam limbah, yang jauh melebihi standar kualitas lingkungan yang ditetapkan. Jika dibuang tanpa pengolahan yang memadai, air limbah pulp dan kertas menimbulkan ancaman serius bagi ekosistem perairan dan kesehatan masyarakat (Pokhrel dan Viraraghavan 2018). Di Indonesia, industri pulp dan kertas terus berkembang, menjadikan pengelolaan air limbah sebagai tantangan lingkungan yang semakin kritis yang membutuhkan solusi pengolahan yang efektif dan efisien (Dewi dan Mangkoedihardjo 2020).

Metode pengolahan biologis konvensional, seperti lumpur aktif dan pencernaan anaerobik, banyak digunakan untuk pengolahan air limbah industri. Namun, metode-metode ini seringkali tidak efektif untuk limbah pulp dan kertas karena sifat senyawa turunan lignin yang sulit terurai dan beracun, yang resisten terhadap biodegradasi dan menghambat aktivitas mikroba. Akibatnya, limbah yang telah diolah seringkali gagal memenuhi standar pembuangan yang ditetapkan oleh peraturan, khususnya untuk parameter COD dan warna (Hermawan et al. 2021). Keterbatasan ini telah mendorong pengembangan Proses Oksidasi Lanjutan (AOP) sebagai alternatif yang lebih efektif. AOP bekerja dengan menghasilkan radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$) yang sangat reaktif dengan potensi oksidasi 2,80 V, yang mampu memineralisasi polutan organik persisten secara non-selektif menjadi CO_2 dan H_2O (Pignatello, Oliveros, dan MacKay 2019).

Di antara berbagai Proses Oksidasi Lanjutan (AOP), proses Fenton telah banyak diteliti karena kesederhanaan dan efisiensinya yang tinggi. Reaksi Fenton konvensional didasarkan pada reaksi homogen ion Fe^{2+} terlarut (besi(II)) dengan hidrogen peroksida (H_2O_2) dalam larutan. Proses ini menghasilkan radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$), yang mendegradasi polutan organik ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \bullet\text{OH} + \text{OH}^-$). Dalam penelitian ini, katalis Fe^{2+} digantikan oleh mangan dioksida padat (MnO_2). Hal ini menghasilkan dekomposisi heterogen H_2O_2 menjadi radikal $\bullet\text{OH}$ di permukaan katalis padat melalui siklus redoks $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$. Metode foto-Fenton mengoptimalkan proses ini melalui iradiasi UV, sehingga mempercepat regenerasi katalis dan meningkatkan produksi radikal $\bullet\text{OH}$, yang menyebabkan laju degradasi yang jauh lebih tinggi (Babuponnusami dan Muthukumar 2020). Mangan dioksida (MnO_2) telah membuktikan dirinya sebagai katalis heterogen yang menjanjikan dalam sistem Fenton karena kemampuannya untuk menguraikan H_2O_2 menjadi radikal $\bullet\text{OH}$, stabilitas kimianya, biaya rendah, dan kompatibilitas lingkungan dibandingkan dengan katalis berbasis besi konvensional (Wang dkk. 2021). Studi menunjukkan bahwa sistem katalis berbasis MnO_2 berkinerja baik dalam degradasi polutan organik dalam berbagai air limbah industri (Nidheesh 2020).

Meskipun minat terhadap AOP yang dikatalisis MnO_2 semakin meningkat, studi yang secara khusus membandingkan kinerja metode Fenton dan Photo-Fenton menggunakan MnO_2 sebagai katalis untuk pengolahan air limbah pulp dan kertas masih terbatas. Sebagian besar studi yang ada berfokus pada air limbah sintesis atau larutan pewarna, sehingga meninggalkan kesenjangan pengetahuan mengenai penerapan metode ini pada limbah industri nyata dengan matriks polutan yang kompleks (Kang, Liao, dan Chen 2022). Lebih lanjut, pengaruh waktu reaksi sebagai variabel operasional terhadap efisiensi pengolahan belum cukup dieksplorasi dalam konteks sistem yang dikatalisis MnO_2 untuk jenis air limbah spesifik ini. Dihipotesiskan bahwa metode Photo-Fenton akan mencapai efisiensi penghilangan COD, BOD, dan TSS yang lebih tinggi dibandingkan dengan metode Fenton konvensional karena peningkatan produksi radikal $\bullet\text{OH}$ yang difasilitasi oleh iradiasi UV. Oleh karena itu, penelitian ini bertujuan untuk mengevaluasi pengaruh penambahan MnO_2 terhadap efisiensi penghilangan COD, BOD, dan TSS dari air limbah industri pulp dan kertas menggunakan metode Fenton dan Photo-Fenton, serta membandingkan kinerja kedua metode tersebut pada variasi waktu pengadukan 15, 30, 45, dan 60 menit.

2. Bahan dan Metode

2.1. Bahan

Dalam penelitian ini, bahan-bahan yang digunakan adalah air limbah industri pulp dan kertas sebagai objek pengolahan utama; MnO_2 (nanoparticle) Pro Analysis sebagai katalis heterogen yang mengaktifkan dekomposisi H_2O_2 dan menghasilkan radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$);

hidrogen peroksida (H_2O_2) Merck, 30% kemurnian, sebagai sumber utama radikal $\bullet\text{OH}$; dan natrium tiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) Merck 99%, 0,5 ml sebagai penghenti reaksi ditambahkan pada setiap interval pengambilan sampel untuk mencegah oksida.

2.2. Metode

Limbah air pulp dan kertas terlebih dahulu disesuaikan pH-nya menjadi 3 sebelum diproses untuk menciptakan kondisi asam optimal untuk reaksi Fenton, gunakan H_2SO_4 1M untuk kondisi agar limbah menjadi asam. Untuk metode Fenton dan Foto fenton, 1000 mL limbah air ditempatkan dalam gelas kimia, kemudian ditambahkan 12,252 mL H_2O_2 dan 0,34 gram MnO_2 . Campuran diaduk menggunakan pengaduk magnetik dengan kecepatan 200 rpm untuk setiap interval waktu yang telah ditentukan yaitu 15, 30, 45, dan 60 menit. Untuk metode Photo-Fenton, prosedur yang sama diterapkan dengan modifikasi bahwa pengadukan dilakukan dalam reaktor yang dilengkapi dengan lampu UV-C, yang terus-menerus terpapar selama reaksi untuk mengaktifkan proses fotodegradasi polutan organik yang terkandung dalam limbah air. Pada akhir setiap interval waktu, 0,5 mL natrium tiosulfat ditambahkan ke setiap sampel untuk menghentikan reaksi oksidasi. Setiap sampel kemudian disaring menggunakan kertas saring sebelum dianalisis.



Gambar 1. Reaktor Photo-fenton dengan UV-C

Reaktor foto-Fenton yang digunakan adalah kotak persegi tertutup berukuran 50 cm × 50 cm × 50 cm, yang berfungsi sebagai ruang gelap untuk mencegah masuknya cahaya eksternal selama iradiasi. Di dalam reaktor terdapat dua lampu UV-C 9 watt (panjang gelombang ± 254 nm) (total 18 watt). Lampu-lampu ini dipasang di bagian atas reaktor dan diarahkan ke sampel. Sampel diaduk dengan kecepatan 200 rpm oleh pengaduk magnetik yang terletak di bagian bawah reaktor. Sampel ditempatkan dalam gelas kimia tepat di bawah kedua lampu UV-C untuk memastikan iradiasi seragam pada seluruh volume sampel selama reaksi.

2.3 Metode Analisis

Analisis COD dilakukan menggunakan metode titrasi refluks tertutup sesuai dengan SNI 6989.2:2019. Sampel dicerna dengan larutan kalium dikromat ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) dan katalis perak sulfat dalam kondisi asam pada suhu tinggi selama periode tertentu. Selanjutnya, dikromat berlebih yang tidak tereduksi dititrasi dengan larutan besi(II) amonium sulfat (FAS) dan ferroin sebagai indikator. Analisis BOD_5 dilakukan menggunakan metode Winkler dengan titrasi iodometri selama 5 hari sesuai dengan SNI 6989.72:2009. Perbedaan oksigen terlarut (DO) sampel sebelum dan sesudah inkubasi pada suhu 20 °C

dalam gelap diukur. Analisis TSS dilakukan secara gravimetri sesuai dengan SNI 06-6989.3-2004. Dengan cara menyaring volume sampel tertentu menggunakan kertas saring berpori seragam, residu kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 103–105 °C hingga mencapai berat konstan, dan perbedaan berat kertas saring sebelum dan sesudah pengeringan diubah menjadi konsentrasi TSS (mg/L).

3. Hasil dan Pembahasan

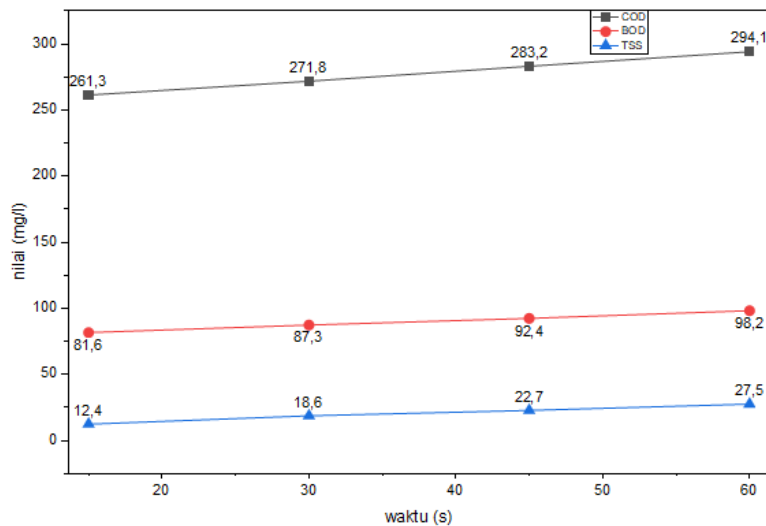
3.1. Hasil Pengolahan Limbah Pulp dan Kertas

Berdasarkan hasil analisis awal karakteristik yang dilakukan sebelum proses pengolahan, limbah cair dari industri pulp dan kertas menunjukkan kondisi yang cukup mengkhawatirkan dari segi kualitas lingkungan. Parameter utama yang diukur meliputi Kebutuhan Oksigen Kimia (COD), Kebutuhan Oksigen Biologis (BOD), dan Total Padatan Tersuspensi (TSS), yang masing-masing mencerminkan tingkat polusi organik terlarut, kapasitas dekomposisi biologis, dan kandungan padatan tersuspensi.

Hasil pengukuran menunjukkan bahwa nilai COD limbah cair tercatat sebesar 676 mg/L, nilai BOD sebesar 251,9 mg/L, dan nilai STS sebesar 64,4 mg/L. Nilai COD yang tinggi menunjukkan bahwa limbah tersebut mengandung sejumlah besar senyawa organik kompleks yang membutuhkan oksigen dalam jumlah besar untuk oksidasi kimia. Senyawa-senyawa ini umumnya berasal dari proses pembuatan pulp dan pemutihan kayu, yang menghasilkan turunan lignin, senyawa fenolik, resin, dan berbagai zat organik lainnya yang sulit terdegradasi secara alami. Nilai BOD yang tinggi juga menunjukkan beban organik yang dapat terurai secara biologis yang signifikan, yang dapat menyebabkan penurunan drastis kadar oksigen terlarut jika limbah dibuang langsung ke badan air tanpa pengolahan terlebih dahulu. Sebagai titik acuan untuk kecukupan pembuangan limbah, hasil pengukuran kemudian dibandingkan dengan standar kualitas yang ditetapkan dalam Peraturan Menteri Lingkungan Hidup Nomor 5 Tahun 2014 tentang Standar Kualitas Air Limbah untuk Perusahaan Pulp dan Kertas dan/atau Kegiatan Industri. Berdasarkan peraturan ini, batas maksimum yang diizinkan untuk COD adalah 300 mg/L, BOD adalah 100 mg/L dan TSS adalah 100 mg/L.

Perbandingan hasil pengukuran dengan standar kualitas yang berlaku menunjukkan bahwa parameter limbah utama seperti COD dan BOD tidak memenuhi persyaratan yang ditetapkan, akan tetapi parameter TSS memenuhi standar kualitas yang digunakan. Nilai COD sampel sebesar 676 mg/L melebihi standar kualitas sebanyak 2,25 kali, sedangkan nilai BOD sebesar 251,9 mg/L melebihi batas yang diizinkan sebanyak 2,52 kali. Kedua parameter ini mencerminkan beban polusi organik yang sangat tinggi dan berpotensi menyebabkan dampak ekologis serius seperti eutrofikasi, kematian biota perairan, dan penurunan kualitas air permukaan secara umum. Nilai TSS sebesar 64,4 mg/L tetap di bawah batas maksimum 100 mg/L, secara teknis memenuhi standar yang dibutuhkan. Namun, kadar padatan tersuspensi masih perlu dipantau, karena dapat meningkat selama proses pengolahan.

Fenton

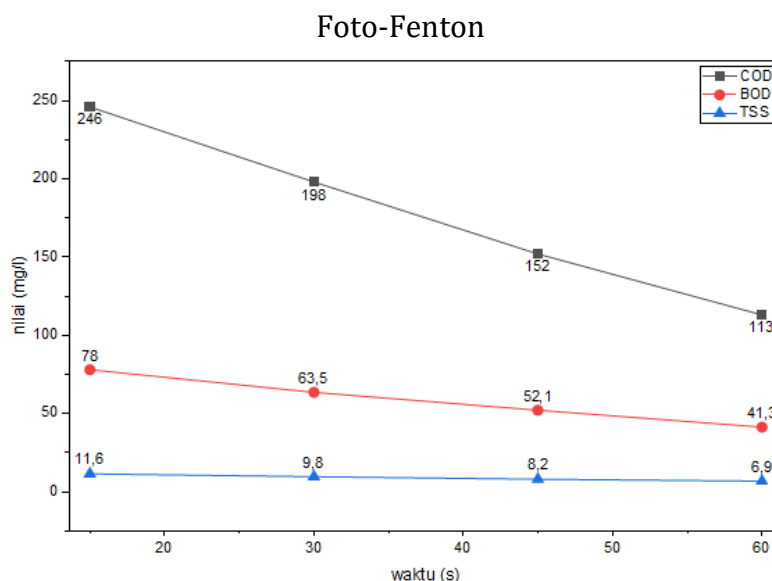


Gambar 2. Hasil Analisa dengan Metode Fenton

Gambar 2 menyajikan hasil pengolahan air limbah pulp dan kertas menggunakan metode Fenton, di mana nilai COD, BOD, dan TSS menunjukkan tren peningkatan yang tidak biasa seiring waktu reaksi. COD meningkat dari 261,3 mg/L pada menit ke-15 menjadi 294,1 mg/L pada menit ke-60, BOD dari 81,6 mg/L menjadi 98,2 mg/L, dan TSS dari 12,4 mg/L menjadi 27,5 mg/L. Fenomena ini menyimpang dari pola penghilangan polutan yang diharapkan dalam sistem berbasis Fenton dan terutama disebabkan oleh penipisan H_2O_2 pada tahap awal reaksi, yang membatasi pembentukan radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$) secara berkelanjutan. Tanpa pasokan $\bullet\text{OH}$ yang berkelanjutan, proses oksidasi menjadi tidak lengkap, yang menyebabkan akumulasi produk sampingan oksidasi perantara seperti asam organik dan aldehida berbobot molekul rendah yang berkontribusi pada peningkatan pengukuran COD dan BOD (Kang, Liao, dan Chen 2022). Hal ini konsisten dengan temuan Nidheesh (2020), yang melaporkan bahwa dalam sistem Fenton heterogen tanpa bantuan cahaya, aktivitas katalitik berkurang secara progresif seiring dengan konsumsi oksidan dan kejenuhan situs permukaan katalis.

Lebih lanjut, penurunan efisiensi degradasi proses Fenton konvensional (tanpa iradiasi UV) dapat dijelaskan oleh dua mekanisme yang saling terkait. Pertama, tanpa iradiasi UV, regenerasi fotokimia MnO_2 dari bentuk tereduksinya (Mn^{2+}) tidak dapat terjadi, sehingga secara bertahap mengurangi efisiensi dekomposisi katalitik H_2O_2 oleh MnO_2 selama reaksi. Kedua, dan tidak kalah pentingnya, tanpa UV-C, jalur pembentukan radikal $\bullet\text{OH}$ melalui fotolisis langsung H_2O_2 ($\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\bullet\text{OH}$) sepenuhnya tidak aktif, sehingga produksi radikal $\bullet\text{OH}$ hanya bergantung pada dekomposisi H_2O_2 oleh MnO_2 – jalur yang secara inheren lebih lambat dan lebih mudah jenuh daripada kombinasi kedua jalur dalam sistem foto-Fenton. Kombinasi dari kedua faktor inilah, dan bukan hanya ketidakaktifan katalis saja, yang menyebabkan pasokan $\bullet\text{OH}$ yang tidak berkelanjutan dalam metode Fenton tanpa cahaya. Peningkatan nilai TSS lebih lanjut menunjukkan bahwa tanpa degradasi oksidatif yang berkelanjutan, partikel koloid tersuspensi yang awalnya terganggu dapat menggumpal kembali seiring waktu, yang berkontribusi pada nilai TSS terukur yang lebih tinggi pada interval pengambilan sampel selanjutnya (Wang et al. 2021). Temuan ini sesuai dengan Hermawan et al. (2021), yang menekankan bahwa tidak adanya aktivasi fotokimia dalam sistem Fenton konvensional secara signifikan membatasi mineralisasi polutan, terutama dalam matriks air limbah industri yang kompleks. Secara kolektif, hasil-hasil ini menyoroti keterbatasan kritis metode Fenton ketika MnO_2

digunakan sebagai katalis utama tanpa dukungan iradiasi UV, dan menunjukkan perlunya aktivasi cahaya untuk mempertahankan kinerja katalitik optimal selama waktu reaksi yang panjang.



Gambar 3. Grafik Hasil Analisa Proses Foto-Fenton

Sebaliknya, Gambar 3 menunjukkan bahwa metode Photo-Fenton menghasilkan tren penurunan yang konsisten pada semua parameter yang diukur selama durasi reaksi. Nilai COD menurun secara signifikan dari 246 mg/L pada 15 menit menjadi 113 mg/L pada 60 menit, BOD dari 78 mg/L menjadi 41,3 mg/L, dan TSS dari 11,6 mg/L menjadi 6,9 mg/L. Penurunan progresif COD, BOD, dan TSS dalam proses foto-Fenton menunjukkan bahwa iradiasi UV-C berkontribusi pada pembentukan radikal $\bullet\text{OH}$ melalui dua jalur paralel potensial: (1) fotolisis langsung H_2O_2 oleh UV-C ($\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\bullet\text{OH}$), yang terjadi secara independen dari keberadaan katalis logam, dan (2) regenerasi fotokimia Mn^{2+} menjadi MnO_2 yang dipercepat, sehingga mempertahankan kapasitas dekomposisi katalitik H_2O_2 oleh katalis selama reaksi (Pignatello, Oliveros, dan MacKay 2019). Dalam penelitian ini, kontribusi relatif dari masing-masing jalur terhadap jumlah total radikal $\bullet\text{OH}$ yang terbentuk tidak dapat diisolasi, sehingga kontribusi spesifik MnO_2 di luar efek fotolisis H_2O_2 oleh UV-C tidak dapat ditentukan secara kuantitatif. Namun, hasil ini konsisten dengan hasil penelitian Wang et al. (2021), yang melaporkan bahwa iradiasi UV secara signifikan meningkatkan kinerja oksidatif sistem berbasis MnO_2 heterogen dengan mencegah deaktivasi katalis dan memperpanjang ketersediaan oksidan reaktif.

Efisiensi penghilangan COD, BOD, dan TSS dihitung untuk setiap interval waktu menggunakan persamaan berikut:

$$\text{Efisiensi (\%)} = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100 \%$$

di mana C_0 adalah konsentrasi parameter (COD, BOD, atau TSS) dalam air limbah sebelum pengolahan dan C_t adalah konsentrasi parameter yang sama pada waktu reaksi t (menit 15, 30, 45, atau 60). Perbandingan kedua metode pada 60 menit menunjukkan perbedaan kinerja yang substansial. Metode Photo-Fenton mengungguli metode Fenton dalam semua parameter, mencapai efisiensi penghilangan COD sebesar 83,3%, BOD 83,6%, dan TSS 89,3%, dibandingkan dengan metode Fenton, yang hanya mencapai efisiensi COD sebesar 56,5%, BOD 61,0%, dan TSS 57,3%. Perbedaan kinerja yang signifikan ini menegaskan bahwa iradiasi UV-C adalah faktor penentu utama dalam efektivitas keseluruhan kedua metode tersebut (Babuponnusami dan Muthukumar 2020). Hasil ini lebih lanjut

menunjukkan bahwa aktivasi cahaya dalam sistem Photo-Fenton tidak hanya meningkatkan efisiensi degradasi polutan tetapi juga memastikan mineralisasi yang lebih lengkap dari senyawa organik kompleks yang terkandung dalam air limbah industri pulp dan kertas. Dengan demikian, kualitas air limbah yang dicapai dengan metode Photo-Fenton pada menit ke-60 mendekati standar kualitas pembuangan yang dipersyaratkan berdasarkan Peraturan Pemerintah No. 22 Tahun 2021, yang menegaskan potensinya sebagai teknologi pengolahan yang efektif dan dapat diterapkan untuk air limbah industri pulp dan kertas sebelum dibuang ke badan air penerima (Pemerintah Indonesia 2021).

Table 1. Hasil Penurunan COD, BOD, TSS pada Metode Fenton dan Foto-Fenton

Waktu (menit)	FENTON			FOTO-FENTON		
	COD (mg/L)	BOD (mg/L)	TSS (mg/L)	COD (mg/L)	BOD (mg/L)	TSS (mg/L)
Awal	676	251,9	64,4	676	251,9	64,4
15	261,3	81,6	12,4	246	78	11,6
30	271,8	87,3	18,6	198	63,5	9,8
45	283,2	92,4	22,7	152	52,1	8,2
60	294,1	98,2	27,5	113	41,3	6,9

Pengamatan pada setiap interval waktu menunjukkan bahwa metode Photo-Fenton secara konsisten mengungguli metode Fenton konvensional dalam kapasitas pengurangan polutan untuk COD, BOD, dan TSS, dengan perbedaan kinerja yang terlihat sejak menit pertama pengamatan dan menjadi lebih jelas seiring bertambahnya waktu reaksi. Selama periode pengolahan 60 menit, metode Photo-Fenton mengurangi COD dari 676 mg/L menjadi 113 mg/L (83,3%), BOD dari 251,9 mg/L menjadi 41,3 mg/L (83,6%), dan TSS dari 64,4 mg/L menjadi 6,9 mg/L (89,3%), di mana nilai BOD dan TSS berhasil memenuhi standar kualitas yang ditetapkan dalam Peraturan Pemerintah No. 22 Tahun 2021, sedangkan nilai COD akhir sebesar 113 mg/L masih sedikit di atas ambang batas yang diizinkan, menunjukkan bahwa optimasi lebih lanjut diperlukan untuk mencapai kepatuhan peraturan sepenuhnya (Pemerintah Indonesia 2021).

Sebaliknya, metode Fenton konvensional hanya mencapai pengurangan COD hingga 294,1 mg/L (56,5%), BOD hingga 98,2 mg/L (61,0%), dan TSS hingga 27,5 mg/L (57,3%), dengan nilai COD dan BOD akhir tetap berada pada atau di atas standar pembuangan, sehingga pembuangan langsung ke badan air penerima tidak aman tanpa pengolahan lebih lanjut. Kesenjangan kinerja yang substansial antara kedua metode ini dijelaskan oleh mekanisme reaksi yang mendasarinya; Perbedaan kinerja yang signifikan antara kedua metode tersebut dapat dijelaskan oleh jalur pembentukan radikal $\bullet OH$ yang berbeda dalam sistem masing-masing. Dalam sistem Fenton konvensional, pembentukan radikal $\bullet OH$ bergantung secara eksklusif pada satu jalur tunggal: reaksi gelap antara MnO_2 dan H_2O_2 . Proses ini melambat seiring waktu dengan penurunan konsentrasi H_2O_2 dan penurunan kapasitas regenerasi katalis. Sebaliknya, dua jalur pembentukan radikal $\bullet OH$ terjadi secara bersamaan dalam sistem foto-Fenton: fotolisis langsung H_2O_2 oleh radiasi UV-C ($H_2O_2 + hv \rightarrow 2\bullet OH$), yang tidak bergantung pada katalis, dan dekomposisi katalitik H_2O_2 oleh MnO_2 , yang regenerasinya semakin dipercepat oleh UV-C (Pignatello, Oliveros, dan MacKay 2019). Kombinasi kedua jalur ini

menjadikan sistem foto-Fenton lebih unggul daripada sistem Fenton konvensional. Namun, penelitian ini tidak dapat secara kuantitatif menentukan kontribusi masing-masing jalur reaksi terhadap jumlah total radikal $\bullet\text{OH}$ yang dihasilkan, karena pengaturan eksperimental ini tidak memiliki kelompok kontrol $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV-C}$ tanpa MnO_2 (Wang et al. 2021). (Pignatello, Oliveros, dan MacKay 2019). Ketersediaan spesies reaktif yang berkelanjutan sepanjang reaksi ini mempertahankan laju degradasi yang lebih tinggi dan mineralisasi senyawa organik kompleks yang lebih lengkap, yang menegaskan bahwa iradiasi UV-C adalah faktor penentu yang menjadikan metode Photo-Fenton sebagai teknologi pengolahan yang lebih unggul dibandingkan dengan Fenton konvensional, khususnya dalam kondisi konsentrasi polutan awal yang tinggi yang menjadi ciri khas air limbah industri pulp dan kertas (Wang et al. 2021).



(a) Sampel Sebelum Diolah (b) Sampel Setelah Diolah
Gambar 4. Sampel Sebelum dan Setelah Diolah

Gambar 4 menunjukkan perbandingan visual sampel air limbah dari industri pulp dan kertas sebelum dan setelah 60 menit pengolahan foto-Fenton. Sampel sebelum pengolahan (Gambar 4a) tampak gelap dan keruh, menunjukkan konsentrasi tinggi senyawa organik terlarut dan tersuspensi seperti lignin, senyawa fenolik, dan partikel koloid. Hal ini berkorelasi dengan nilai awal yang tinggi untuk COD (676 mg/L), BOD (251,9 mg/L), dan TSS (64,4 mg/L). Sebaliknya, sampel setelah pengolahan (Gambar 4b) menunjukkan perubahan warna yang nyata, menghasilkan air yang lebih jernih dan kekeruhan yang berkurang. Hal ini secara visual mengkonfirmasi hasil kuantitatif pengurangan COD, BOD, dan TSS masing-masing sebesar 83,3%, 83,6%, dan 89,3% yang dicapai dengan metode foto-Fenton. Perubahan warna dari gelap ke terang ini menunjukkan proses dekolorisasi, yang umumnya terkait dengan pemutusan struktur kromofor dalam senyawa lignin dan turunannya oleh serangan radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$) yang dihasilkan selama proses foto-Fenton (Pignatello, Oliveros, dan MacKay 2019). Temuan ini konsisten dengan hasil penelitian Riadi, Miracle, dan Hartawati (2019), yang melaporkan bahwa oksidasi Fenton pada limbah lignin dari industri pulp dan kertas Indonesia mampu menghilangkan hingga 99% warna optik (densitas optik) sekaligus mengurangi kandungan lignin dan COD. Hal ini menegaskan bahwa penghilangan warna terkait erat dengan degradasi oksidatif senyawa lignin oleh radikal $\bullet\text{OH}$. Hasil visual pada Gambar 4 dengan demikian mendukung bukti kuantitatif bahwa metode Foto-Fenton berbasis MnO_2 secara efektif mendegradasi senyawa organik kompleks yang bertanggung jawab atas warna dan kekeruhan dalam air limbah dari industri pulp dan kertas.

3.2 Pengaruh Waktu Reaksi

Pada metode Foto-Fenton, pola reduksi kadar COD, BOD, dan TSS menunjukkan peningkatan efisiensi yang konsisten seiring bertambahnya waktu reaksi hingga 60 menit. Tren ini dapat dijelaskan oleh prinsip dasar kinetika reaksi oksidasi, di mana semakin lama waktu kontak yang tersedia, semakin besar peluang radikal $\bullet\text{OH}$ untuk berinteraksi dan bereaksi dengan molekul senyawa organik yang ada dalam larutan limbah (Babu, D.S. et al. 2021). Dengan kata lain, durasi reaksi yang diperpanjang memberikan peluang yang lebih besar bagi spesies reaktif untuk mencapai dan mendegradasi senyawa polutan yang belum teroksidasi pada interval waktu sebelumnya. Lebih lanjut, paparan UV terus menerus selama reaksi memastikan produksi radikal $\bullet\text{OH}$ yang berkelanjutan melalui fotolisis H_2O_2 dan regenerasi fotokimia katalis MnO_2 , sehingga menjaga konsentrasi spesies reaktif dalam sistem pada tingkat optimal sepanjang durasi pengolahan (Liu, X. et al. 2024).

Berbeda dengan metode Foto-Fenton, pada metode Fenton konvensional, tren peningkatan nilai COD dan BOD diamati pada interval waktu tertentu. Fenomena ini diduga terjadi karena beberapa faktor yang saling terkait. Pertama, tanpa bantuan iradiasi cahaya, kapasitas regenerasi katalis MnO_2 sangat terbatas karena siklus redoks $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$ tidak dapat berjalan optimal tanpa energi foton sebagai pemicu (Liu, X. et al. 2024). Kedua, dekomposisi H_2O_2 yang suboptimal menyebabkan laju produksi radikal $\bullet\text{OH}$ menurun secara progresif seiring waktu, karena konsentrasi H_2O_2 terus menurun tanpa mekanisme regenerasi yang memadai. Ketiga, produk antara yang dihasilkan dari degradasi parsial senyawa organik kompleks juga berkontribusi pada peningkatan nilai COD dan BOD yang terukur, karena beberapa senyawa antara dapat memiliki nilai oksigen terlarut yang lebih tinggi daripada senyawa induknya sebelum akhirnya sepenuhnya dimineralkan menjadi CO_2 dan H_2O . Kombinasi ketiga faktor ini menyebabkan produksi radikal $\bullet\text{OH}$ dalam metode Fenton menjadi tidak berkelanjutan dan kinerjanya cenderung menurun seiring dengan durasi reaksi yang lebih lama tanpa sumber energi eksternal seperti sinar UV (Ayoub, M. 2022).

Tingkat pemurnian yang ditentukan dalam penelitian ini sesuai dengan tren umum dalam literatur tentang pengolahan limbah pulp dan kertas menggunakan proses Fenton dan foto-Fenton. Namun, terdapat perbedaan besaran karena variasi jenis katalis dan kondisi operasi. Tingkat penghilangan COD sebesar 83,3% yang dicapai dalam penelitian ini dengan proses foto-Fenton konsisten dengan hasil Abedinzadeh dkk. (2018), yang melaporkan tingkat penghilangan COD sebesar 82,18% pada proses Fenton klasik dan 84,16% pada proses Fenton modifikasi dengan bantuan UV-C. Nilai BOD dan TSS dalam penelitian ini (masing-masing 83,6% dan 89,3%) juga sebanding dengan hasil Ruslan dkk., yang mencapai tingkat pemurnian masing-masing 87,5% dan 87,0% menggunakan proses Fenton dalam kondisi optimal untuk limbah pulp dan kertas dari Industri Kehutanan Sabah di Malaysia. Sebaliknya, efisiensi metode Fenton konvensional (tanpa iradiasi UV) dalam penelitian ini (COD 56,5%; BOD 61,0%; TSS 57,3%) lebih rendah daripada penelitian yang menggunakan proses Fenton berbasis Fe^{+} pada air limbah yang sebanding, yang umumnya melaporkan efisiensi COD melebihi 82% (Olabi et al. 2023; penelitian Fenton lainnya juga melaporkan tingkat penghilangan COD hingga 82% pada rasio reagen optimal). Perbedaan ini kemungkinan besar disebabkan oleh mekanisme katalitik yang berbeda dari MnO_2 (katalis heterogen yang digunakan dalam penelitian ini) dan Fe^{+} (katalis homogen terlarut yang digunakan dalam sebagian besar penelitian literatur). Katalis Fe^{2+} bereaksi lebih cepat dan lebih homogen dengan H_2O_2 dalam larutan, sedangkan MnO_2 bergantung pada luas permukaan kontak padat-cair, yang membatasi laju reaksi tanpa bantuan aktivasi tambahan seperti iradiasi UV. Hasil ini memperkuat asumsi bahwa iradiasi UV-C memainkan peran penting dalam mengoptimalkan kinerja katalis MnO_2 heterogen,

sebagaimana tercermin dalam peningkatan kinerja yang signifikan dari metode Foto-Fenton dibandingkan dengan metode Fenton konvensional dalam penelitian ini.

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan pada pengolahan air limbah industri pulp dan kertas menggunakan metode Fenton berbasis MnO_2 dan Foto-Fenton, kesimpulan berikut dapat ditarik:

- a) Dibandingkan dengan metode Fenton konvensional, metode Foto-Fenton telah terbukti menghasilkan efisiensi pengolahan yang jauh lebih tinggi di semua parameter yang diuji. Dalam waktu 60 menit, metode Foto-Fenton mengurangi COD sebesar 83,3%, BOD sebesar 83,6%, dan TSS sebesar 89,3%, secara signifikan melampaui kinerja metode Fenton, yang hanya mengurangi COD sebesar 56,5%, BOD sebesar 61,0%, dan TSS sebesar 57,3% dalam durasi yang sama.
- b) Penyinaran UV-C kontinu yang diterapkan dalam sistem Foto-Fenton telah terbukti memainkan peran penting dalam mempercepat dan mempertahankan laju pembentukan radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$) melalui dua jalur utama: fotolisis langsung H_2O_2 menjadi radikal $\bullet\text{OH}$ dan percepatan fotokimia siklus redoks $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$ pada permukaan katalis MnO_2 , menghasilkan degradasi senyawa organik kompleks yang lebih cepat dan lebih komprehensif di udara dibandingkan dengan sistem tanpa cahaya.
- c) Metode Foto-Fenton berbasis MnO_2 berpotensi menjadi teknologi Proses Oksidasi Lanjutan (AOP) yang efektif dan menjanjikan untuk pengolahan air limbah industri pulp dan kertas, dengan keuntungan tambahan berupa stabilitas katalis yang baik, produksi lumpur residu minimal, dan kemudahan spionase katalis pasca-pemrosesan, yang mendukung keberlanjutan operasional dalam skala yang lebih besar

Berdasarkan hasil penelitian ini, beberapa saran diajukan untuk pengembangan lebih lanjut. Pertama, perlu dilakukan optimasi variabel operasional seperti dosis MnO_2 , konsentrasi H_2O_2 , pH awal larutan, dan intensitas iradiasi UV-C untuk memaksimalkan efisiensi degradasi, terutama untuk mengurangi nilai COD agar memenuhi standar kualitas yang dibutuhkan. Kedua, disarankan untuk melakukan penelitian lebih lanjut untuk mengeksplorasi penggunaan sumber cahaya tampak atau sinar matahari sebagai pengganti lampu UV-C buatan, sehingga sistem pengolahan dapat beroperasi dengan konsumsi energi yang lebih rendah dan lebih ekonomis untuk aplikasi skala industri. Ketiga, uji coba skala pilot diperlukan untuk mengevaluasi kelayakan teknis dan ekonomi metode Foto-Fenton berbasis MnO_2 sebelum implementasi penuhnya dalam sistem pengolahan air limbah industri pulp dan kertas yang sebenarnya.

4. Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Laboratorium Teknik Kimia di Universitas PGRI Palembang atas penyediaan fasilitas, peralatan analitik, dan dukungan teknis selama analisis sampel. Mereka juga berterima kasih kepada PT Tanjung Enim Lestari atas penyediaan sampel air limbah dari industri pulp dan kertas sebagai bahan awal untuk penelitian ini. Ucapan terima kasih khusus ditujukan kepada pembimbing kami atas kontribusi, saran, dan nasihat ilmiahnya yang berharga selama penyusunan artikel ini.

References

- Abedinzadeh, N., M. Shariat, S. M. Monavari, dan A. Pendashteh. 2018. "Evaluation of Color and COD Removal by Fenton from Biologically (SBR) Pre-Treated Pulp and Paper Wastewater." *Process Safety and Environmental Protection* 116: 82–91.
- Ayoub, M. (2022). "Fenton process for the treatment of wastewater effluent from the edible oil industry." *Water Science & Technology*, 86(6), 1388–1401
- Babu, D.S. et al. (2021). "Catalytic activity of metals in heterogeneous Fenton-like oxidation of wastewater contaminants: a review." *Environmental Chemistry Letters*, 19, 2411–2456.
- Babuponnusami, A., dan K. Muthukumar. 2020. "A Review on Fenton and Improvements to the Fenton Process for Wastewater Treatment." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8 (2): 103–18.
- Dewi, T. K., and S. Mangkoedihardjo. 2020. "Wastewater Management in Pulp and Paper Industry: A Review of Current Practices in Indonesia." *Journal of Ecological Engineering* 21 (5): 45–54.
- Government of Indonesia. 2021. *Government Regulation No. 22 of 2021 on the Implementation of Environmental Protection and Management*. Jakarta: State Secretariat of the Republic of Indonesia.
- Kang, S. F., C. H. Liao, and M. C. Chen. 2022. "Fenton-Based Oxidation Processes for Industrial Wastewater Treatment: A Comparative Study." *Chemosphere* 290: 133–45.
- Hermawan, D., R. Situmorang, and A. Purwanto. 2021. "Biological Treatment Limitations for Pulp and Paper Wastewater: Challenges and Opportunities." *Environmental Technology and Innovation* 22: 101–15.
- Kang, S. F., C. H. Liao, and M. C. Chen. 2022. "Fenton-Based Oxidation Processes for Industrial Wastewater Treatment: A Comparative Study." *Chemosphere* 290: 133–45.
- Liu, X. et al. (2024). "Preparation of Heterogeneous Fenton Catalysts Cu-Doped MnO_2 for Enhanced Degradation of Dyes in Wastewater." *Nanomaterials*, 14(10), 833.
- Nidheesh, P. V. 2020. "Heterogeneous Fenton Catalysts for the Abatement of Organic Pollutants from Aqueous Solution: A Review." *RSC Advances* 10 (44): 26210–37.
- Pemerintah Indonesia. 2021. *Peraturan Pemerintah No. 22 Tahun 2021 tentang Penyelenggaraan Perlindungan dan Pengelolaan Lingkungan Hidup*. Jakarta: Sekretariat Negara Republik Indonesia.
- Pokhrel, D., and T. Viraraghavan. 2018. "Treatment of Pulp and Paper Mill Wastewater: A Review." *Science of The Total Environment* 638: 23–40.
- Riadi, L., T. Miracle, and M. Hartawati. 2019. "Fenton Degradation of Lignin Wastewater in a Batch Process for Pulp and Paper Industry: Kinetic and Economic Aspect." *International Journal of Engineering and Technology (IJET)* 11 (5): 1101–1107.
- Wang, N., T. Zheng, G. Zhang, and P. Wang. 2021. " MnO_2 -Based Heterogeneous Fenton-Like Processes for Organic Wastewater Treatment: A Review." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 (3): 105–21.