

## Bab II Tinjauan Pustaka

### II.1 Industri pulp dan kertas

#### II.1.1 Proses pembuatan pulp

Kayu sebagai bahan baku pembuatan pulp terdiri dari 2 (dua) komponen utama yakni: selulosa (serat) dan lignin (getah yang menempel pada serat dan berfungsi mengikat serat kayu). Proses pembuatan pulp pada prinsipnya adalah proses pemisahan selulosa dari lignin (US EPA, 1997). Semua proses pembuatan pulp didesign untuk memisahkan serat-serat yang terdapat di dalam kayu. Metoda pembuatan pulp terdiri atas 4 (empat) kategori sebagai berikut:

##### 1) *Groundwood pulping*

Proses ini pada prinsipnya menghancurkan bahan baku kayu untuk menghasilkan pulp antara 90–98% dalam suatu sistem modern. Modifikasi proses mencakup penggunaan uap (*steam*) sebagai pemisah lignin dan proses berlangsung dibawah tekanan tertentu. Metoda ini biasanya menghasilkan pulp untuk diolah lebih lanjut menjadi *newsprint*, *toilet tissues*, dan *paperboard*. Warnanya semakin lama semakin kuning karena masih mengandung residual lignin.

##### 2) *Refiner mechanical pulping*

Proses ini berbeda dari *groundwood pulping*, pada prinsipnya menggunakan kayu chip dan limbah sawmill sebagai bahan baku. Proses yang dominan adalah proses termomekanik, dimana kayu chip dipanaskan dan dialiri *steam* sebelum dialirkan ke sistem *disc-refiner*. Pulp yang dihasilkan kurang cerah dibanding *groundwood pulping*.

### 3) *Semi-chemical pulping*

Proses *semi-chemical pulping* ditandai dengan penggunaan bahan kimia sodium sulfit (*white liquor*) yang diikuti oleh suatu tahap mekanis. Proses ini pada awalnya lebih banyak menggunakan kayu jenis *hardwoods*, namun juga bisa menggunakan kayu campuran. Suatu kelebihan proses ini adalah proses semi-kimia sulfit netral dan mencampur chip dengan larutan sodium sulfit, diikuti dengan pemasakan pada temperatur 160-190 °C. Pulp yang dihasilkan masih mengandung 10-15% residual lignin, lebih tinggi dibanding *full chemical pulping*, memiliki tingkat kekakuan yang tinggi dan cocok digunakan untuk *printing papers*, *greaseproof papers*, dan *bondpapers*.

### 4) *Chemical pulping*

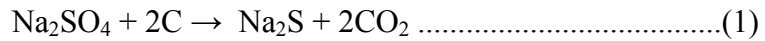
#### a) *Alkaline chemical pulping*

Ada 2 (dua) proses utama dalam metoda ini yaitu proses Kraft (Alkaline Sulfat) dan proses Soda. Dalam kedua proses ini, kayu chip dimasak dengan sodium hidroksida ( $\text{NaOH}$ ) untuk melarutkan lignin, kemudian Sodium Sulfida ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) ditambahkan untuk reaksi kimia di dalam proses Kraft. Kedua proses ini dinamakan sesuai bahan kimia yang digunakan dalam proses regenerasi bahan kimia sodium hidroksida yakni: sodium sulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) dan sodium karbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

Pulp yang dihasilkan dengan proses Kraft diketahui memiliki keunggulan karena memiliki kekuatan dan kualitas yang bagus. Banyak digunakan untuk *printing papers*, *photocopy papers*, *bag*, *wrapping papers*, *tissue papers*, dan sebagainya. Residual lignin yang terdapat dalam bubur pulp (disebut “kappa number”) dengan proses ini lebih rendah. Kappa number yang rendah menunjukkan kandungan residual lignin yang rendah. Residual lignin yang rendah berarti membutuhkan lebih sedikit bahan kimia pemutih dalam proses *bleaching*. (Johnston et al, 1996)

Reaksi-reaksi kimia yang terjadi selama *cooking* dalam proses kraft sebagai berikut:

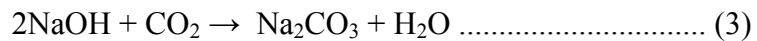
- Pembentukan  $\text{Na}_2\text{S}$ , diawali dengan penambahan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ke dalam proses.



- Pembentukan  $\text{NaOH}$



- Pembentukan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$



(Quindeconsulting, 2007)

Secara singkat prosesnya dimulai dengan pengiriman kayu chip ke unit pemasakan (digester) untuk dimasak dengan cairan pemasak yang disebut white liquor (  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  dan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) dengan temperatur, tekanan dan waktu pemasakan tertentu. Disini selulosa kayu akan terpisah dengan lignin kayu, selulosa inilah yang disebut pulp, cairan pemasak yang telah bereaksi dengan lignin akan berwarna hitam sehingga disebut *black liquor*. Campuran antara pulp dengan *black liquor* disaring dan dicuci, cairan pencucian di kirim ke unit evaporator untuk pemekatan sampai konsistensi 60-75% dan selanjutnya di bakar di Recovery Boiler untuk menghasilkan steam pembangkit energi listrik, uap air hasil pemekatan yang disebut kondensat akan menjadi limbah cair. Dalam furnace Recovery Boiler bahan organik dari *black liquor* akan terbakar, sedangkan zat anorganik tidak terbakar dan berubah warna menjadi hijau sehingga disebut *green liquor*, selanjutnya *green liquor* dikirim ke unit recausticizing untuk diolah kembali menjadi *white liquor* dan dikirim kembali ke digester untuk pemasakan chip (IKPP, 2006).

### ***b) Sulphite chemical pulping***

Proses ini mula-mula dikembangkan oleh Fengel dan Wegener (1989) serta Minor (1982). Proses ini mencakup: *acidic sulphite process*, *bisulphite process*, *multi-stage sulphite process*, *neutral sulphite process* dan *alkaline sulphite process*. Proses ini berjalan melalui proses pengaturan pH dan komposisi bahan kimia yang digunakan. Gas SO<sub>2</sub> digunakan untuk menghasilkan sulfit yang kemudian digunakan dalam pemasakan. Pulp dengan proses ini lebih sedikit diproduksi dibanding proses *kraft*, *semi-chemical* maupun *mechanical*.

### ***c) Organosolv pulping***

Metoda ini telah menjadi fokus perhatian dalam beberapa tahun terakhir. Metoda ini mengaplikasikan teknologi dengan tingkat konsumsi bahan kimia, energi, biaya produksi dan dampak lingkungan yang lebih rendah. Pelarut organik metanol dan etanol digunakan dalam proses delignifikasi untuk menghasilkan pulp yang lebih cerah tanpa bahan kimia klorin. Hasil penelitian yang dipublikasikan oleh Sierra-Alvarez dan Tjeerdsma (1995) menunjukkan bahwa metoda ini menghasilkan pulp dengan kekuatan dan hasil yang tinggi seperti halnya proses *kraft* (Johnston et al, 1996).

Secara umum, terdapat 3 (tiga) tahap proses pembuatan pulp, sebagai berikut:

#### **1) Proses awal (initial)**

Dalam *chemical pulping*, proses awal ditandai dengan pemasakan kayu di digester pada temperatur dan tekanan tertentu dengan larutan kimia untuk melarutkan lignin. Dalam *groundwood pulping*, kayu dihancurkan secara fisika untuk memisahkan serat. *Mechanical pulping*, disamping mengalami perlakuan fisika (mekanis), juga dialirkan energi ke dalam proses. Sedangkan dalam *semi-chemical pulping*, menggunakan

kombinasi *chemical* dan *mechanical pulping*, mula-mula kayu dimasak dengan bahan kimia, kemudian diberikan perlakuan mekanis.

## 2) Proses *washing*

Bubur pulp yang terbentuk setelah proses pemasakan, kemudian dicuci untuk menghilangkan lignin dan bahan kimia. Dalam proses ini, bubur pulp dilewatkan pada alat *washer* dan *screen*. Proses pencucian berlangsung pada temperatur tinggi. Cairan hasil samping pencucian mengandung lignin dan bahan kimia pemasak, yang dapat direcovery kembali untuk proses berikutnya.

## 3) Proses *bleaching*

Setelah proses *washing*, untuk mendapat produk pulp yang lebih cerah, maka dilanjutkan dengan proses *bleaching* untuk menghilangkan warna yang masih mengganggu karena masih terdapatnya lignin dalam pulp. Dikenal ada 3 (tiga) metoda pendekatan umum dalam *bleaching*, yakni:

### a) *Elemental Chlorine Bleaching (Non-ECF)*

Metoda ini menggunakan klorin ( $\text{Cl}_2$ ) dan hypoklorit ( $\text{NaOCl}$ ) untuk pemutihan pulp. Ketika klorin dan hypoklorit bereaksi dengan lignin, akan terbentuk polutan terklorinasi dalam air limbah seperti: chloroform, dioxin, dan furan, dan lain-lain.

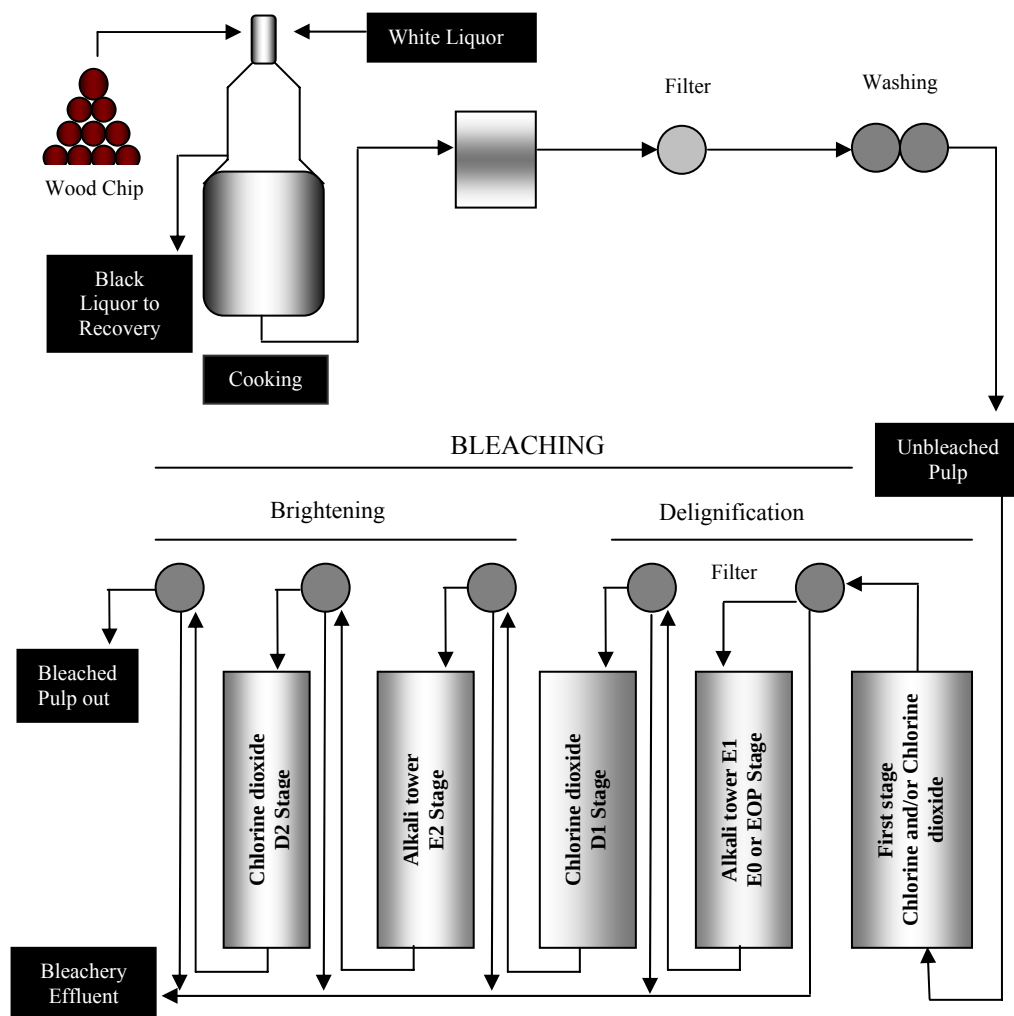
### b) *Elemental Chlorine Free Bleaching (ECF)*

Metoda ini menggunakan klorin dioksida ( $\text{ClO}_2$ ) sebagai pengganti klorin, hypoklorit juga digunakan tetapi tidak sepanjang proses. Aplikasi metoda ECF memberikan penurunan level polutan organik yang dihasilkan dalam air limbah.

**c) Chlorine Free Bleaching / Totally Chlorine Free (TCF)**

Metoda ini sama-sekali tidak menggunakan zat pemutih yang mengandung klorin. Zat pemutih yang biasa digunakan adalah oksigen dan peroksida. TCF mampu mengeliminasi polutan organik dari air limbah (US EPA, 1997).

Gambar II.1 di bawah ini menunjukkan flow chart proses pembuatan pulp dengan proses kraft secara umum.



**Gambar II.1** Flow chart proses pembuatan pulp dengan proses Kraft  
(Solomon, 1996)

### II.1.2 Masalah yang timbul dari proses *bleaching*

Saat ini, terdapat sedikitnya 500 industri pulp dengan proses kraft di dunia. Permasalahan yang muncul adalah penggunaan proses kraft dengan metoda *bleaching* yang berbasis pada penggunaan klorin, menimbulkan dampak negatif karena melepaskan senyawa toksik ke lingkungan. Diantara senyawa yang berasal dari proses *bleaching* pulp adalah senyawa organik terklorinasi (AOX) yang cepat masuk ke lingkungan dan rantai makanan (Brotten et al, 1999).

AOX merupakan polutan spesifik yang berasal dari effluent *bleaching* industri pulp, dan hingga saat ini lebih dari 300 jenis senyawa AOX telah teridentifikasi dari effluent industri pulp (Australianpaper, 2007). Penggunaan klorin diketahui menghasilkan senyawa AOX dalam jumlah besar yang berdampak negatif terhadap lingkungan (Calvin, 2007). Dalam industri pulp dan kertas, AOX terbentuk sebagai hasil reaksi antara residual lignin dari serat kayu dan klorin atau senyawa klorin yang digunakan dalam *bleaching*. Senyawa ini bersifat stabil dan mempunyai waktu paruh yang panjang sehingga persisten di lingkungan.

Sejumlah proses pengolahan limbah yang efektif mereduksi COD dan BOD, diketahui tidak mampu secara efektif mengurangi AOX dari air limbah. Namun demikian, diketahui bahwa deklorinasi secara maksimum dihasilkan dari proses dengan kondisi anaerobik, suatu mikroorganisme spesifik dengan design pengolahan anaerobik dapat secara efisien mereduksi AOX (Savant, 2006). Diperlukan penelusuran yang tepat dalam membedakan sumber bahan pencemar yang mengandung bahan organik yaitu antara domestik dan non-domestik. Untuk limbah domestik, memiliki rasio nilai BOD/COD dari 0,4 – 0,8. Jika rasio nilai tersebut kurang dari 0,4, maka limbah tersebut lebih dominan berasal dari aktifitas non domestik seperti industri. Semakin tinggi nilai rasio BOD/COD, mengindikasikan bahwa limbah tersebut semakin mudah mengalami biodegradasi (Tchobanoglous, 1991).

AOX dapat terbioakumulasi pada tubuh ikan, sehingga dapat menimbulkan resiko bagi kesehatan manusia jika mengkonsumsi ikan yang terkontaminasi dalam jumlah besar (US EPA, 1997). Level kontaminan lipofilik seperti senyawa organik terklorinasi, umumnya ditemukan meningkat dalam tubuh ikan seiring dengan peningkatan kandungan lemak dari ikan tersebut. Ikan jenis *oily fish* memiliki kecenderungan mengalami bioakumulasi kontaminan lipofilik yang lebih tinggi dibandingkan jenis *non-oily fish*. Tabel II.1 menunjukkan kandungan lemak beberapa spesies ikan di Irlandia dihubungkan dengan hasil penelitian kandungan dioxin (PCDD) dan furan (PCDF).

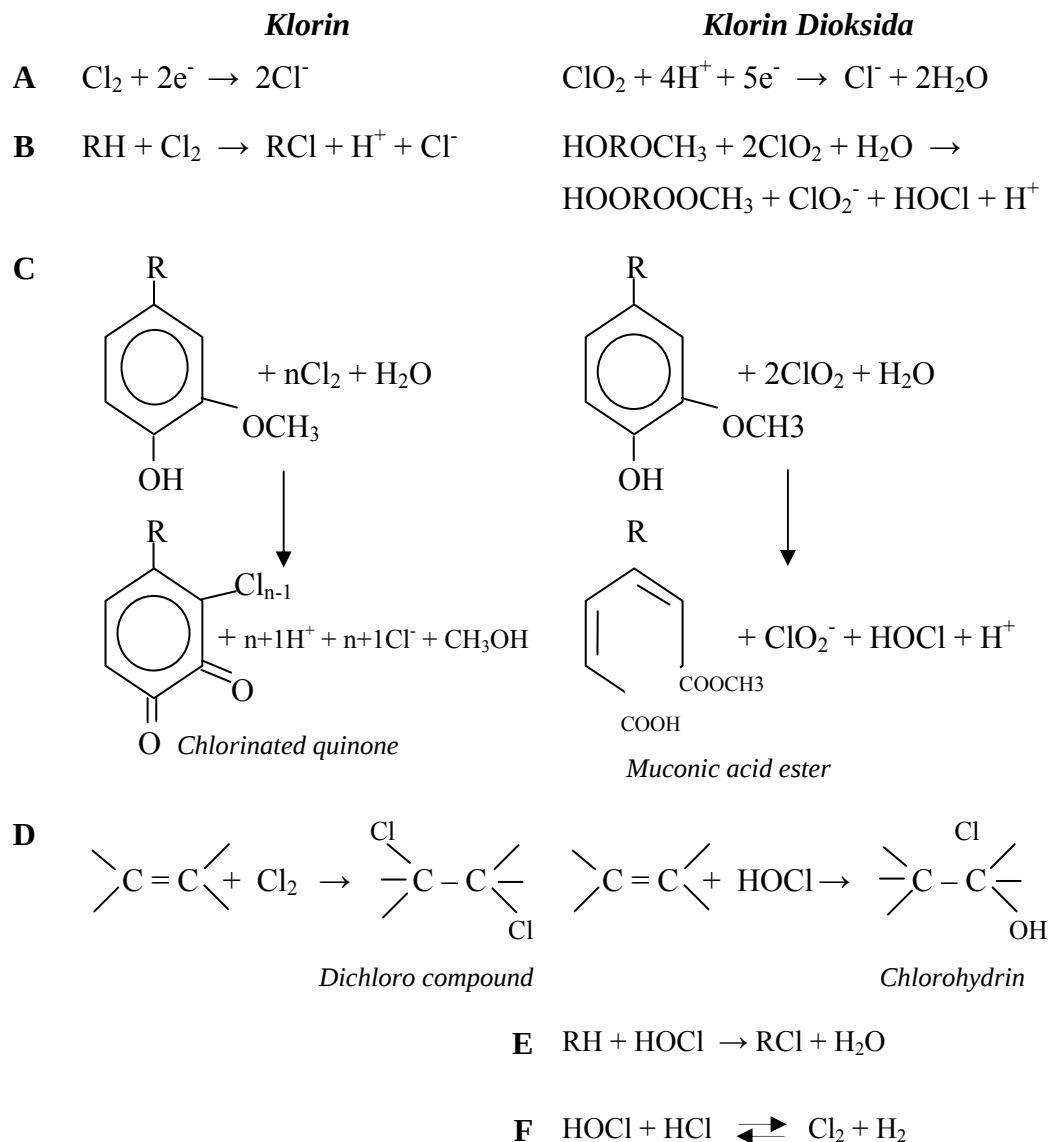
**Tabel II.1** Rata-rata level lemak (%) dan kandungan PCDD/PCDF pada beberapa spesies ikan di Irlandia

| <b>Fish Product</b> | <b>Average Lipid (%)</b> | <b>Kandungan PCDD/PCDF (ng/kg)</b> |
|---------------------|--------------------------|------------------------------------|
| Wild salmon         | 10.7                     | 0.34                               |
| Tinned red salmon   | 6.7                      | 0.19                               |
| Tined tuna          | 5.3                      | 0.02                               |
| Smoked salmon       | 10.3                     | 0.28                               |
| Tuna                | 10.1                     | 0.16                               |
| Herring             | 13.0                     | 0.42                               |
| Farmed salmon       | 14.5                     | 0.54                               |
| Mackerel            | 10.1                     | 0.28                               |
| Tinned mackerel     | 30.1                     | 0.31                               |
| Tinned herring      | 16.0                     | 0.38                               |
| Oysters             | 2.5                      | 0.21                               |

Sumber: Tlustos et al., 2007

Chloroform merupakan salah satu senyawa yang tergolong AOX, bersifat karsinogen yang pada paparan singkat dapat menyerang sistem syaraf dan

menyebabkan sakit kepala, sedangkan pada paparan yang lama akan menyerang organ hati dan menyebabkan hepatitis dan penyakit kuning. Dioxin dan furan dapat mengakibatkan kerusakan pada kulit, kanker, gangguan pada sistem reproduksi, dan menurunnya sistem kekebalan tubuh (US EPA, 1997). Bahkan untuk frekuensi paparan hanya 10 kali level rendah, dioxin juga dapat menyebabkan timbulnya penyakit diabetes (Australianpaper, 2007). Gambar II.2 menunjukkan tahapan reaksi antara lignin dengan bahan kimia klorin dan klorin dioksida selama proses *bleaching* berlangsung.



**Gambar II.2** Reaksi kimia lignin dengan klorin dan klorin dioksida dalam proses *Bleaching* (Solomon, 1996)

Secara sederhana, pada dasarnya klorin bereaksi dengan lignin membentuk suatu senyawa klorolignin dan HCl, seperti persamaan reaksi di bawah ini.



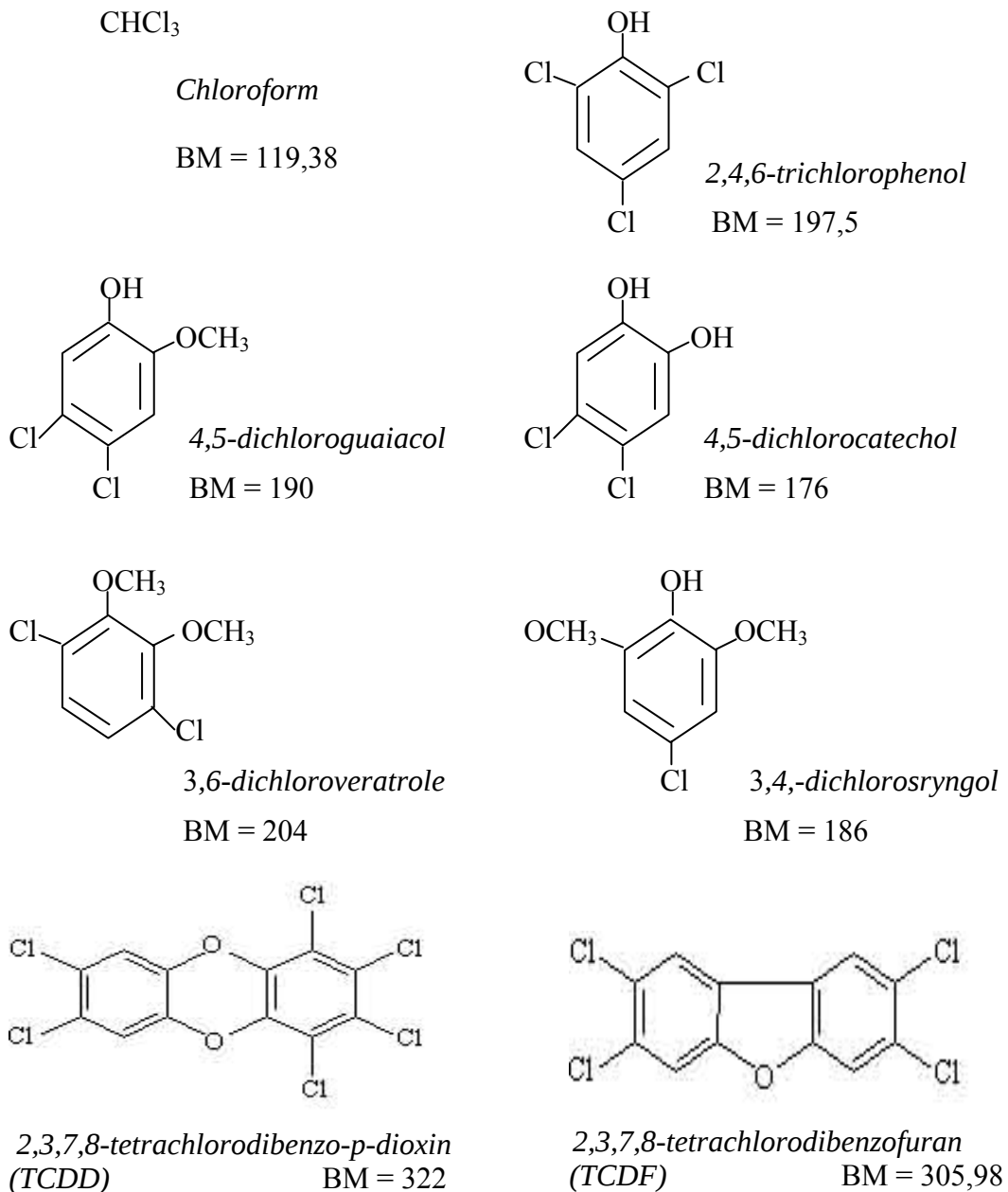
dimana: L = Lignin (Jones, 1991)

## II.2 AOX dan sifat-sifatnya

AOX merupakan singkatan dari *Adsorbable Organic Halides*, dimana halida sebagian besar berarti klorida, sehingga AOX dinamakan Chlorinated Organic Matter, oleh karena dihasilkan dari proses reaksi antara bahan organik dengan klorin, dan juga klorin dioksida walaupun kontribusinya lebih kecil (Stromberg dalam Pratomo, 2003). AOX menunjukkan karakteristik beracun, hidrofobik, bioakumulatif, karsinogen, dan persisten (Rosita, 2003).

Lebih dari 80% senyawa organik terklorinasi yang terlarut dalam effluent bleaching dengan proses kraft merupakan senyawa dengan berat molekul tinggi. Berat molekul yang tinggi menyebabkan senyawa ini sulit terurai dan memberikan dampak biologis yang buruk terhadap organisme yang hidup di badan air penerima (O'Connor et al, 1992). Rute paparan AOX masuk ke dalam tubuh manusia dapat melalui berbagai cara, misalnya 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) dapat masuk ke dalam tubuh melalui pernafasan dan pencernaan. Kontak kulit dapat terjadi melalui kontaminasi dengan tanah dan air. Menurut WHO (1988): ibu menyusui dapat menularkan 4 hingga 12% melalui air susu ke bayinya. Sekali dioxin masuk ke tubuh manusia, akan terjadi bioakumulasi dalam lemak tubuh. Besarnya konsentrasi dioxin di dalam tubuh tergantung pada kecepatan pencernaan, eliminasi dan kapasitas penyimpanan dioxin di dalam tubuh. Diperkirakan, waktu paruh dioxin di dalam tubuh manusia berkisar antara 6 sampai 10 tahun (Marple, et al, 2007). Penelitian menunjukkan bahwa AOX menyebabkan kerusakan sifat genetik dan menurunkan laju pertumbuhan ikan Salmon dan ikan jenis lainnya (Brotten et al, 1999).

Beberapa contoh senyawa AOX seperti: chloroform, chlorophenol, chlorocatechol, chloroguaiacol, chloroveratrole, chlorosyringol, 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD), 2,3,7,8-tetrachlorodibenzofuran (TCDF), dan lain-lain. Gambar II.3 menunjukkan beberapa rumus kimia senyawa AOX.



**Gambar II.3** Rumus kimia beberapa senyawa AOX (Fahmy et al, 1994)

Suatu penelitian telah mengidentifikasi senyawa-senyawa utama yang tergolong AOX yang terdapat dalam effluent bleaching seperti terlihat pada Tabel II.2.

**Tabel II.2** Senyawa-senyawa AOX utama dari effluent bleaching pulp

| Nama Senyawa                               | Keterangan                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|--------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Chloroform                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofurans (TCDF)    | Paling toksik dari 135 chlorinted dibenzofurans.                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD) | Paling toksik dari 75 chlorinated dibenzodioxin.                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| 12 Chlorinated Phenolic Compounds          | 4-Chlorosyringol<br>3,4,5-Trichlorocatechol<br>3,4,6-Trichlorocatechol<br>3,4,5-Trichloroguaiacol<br>3,4,6-Trichloroguaiacol<br>4,5,6-Trichloroguaiacol<br>2,4,5-Trichlorophenol<br>2,4,6-Trichlorophenol<br>3,4,5,6-Tetrachlorocatechol<br>3,4,5,6-Tetrachloroguaiacol<br>2,3,4,6-Tetrachlorophenol<br>2,3,4,5,6-Pentachlorophenol |

Sumber: US EPA, 1998

Zat yang persisten memiliki waktu paruh lebih dari 25 minggu dalam tes hidrolisis, atau waktu paruh dalam tanah lebih dari 2 – 3 minggu, atau waktu paruh lebih dari 1 minggu pada studi fotolisis (Soemirat, 2003). Tabel II.3 menunjukkan kategori persistensi suatu zat atau bahan kimia.

**Tabel II.3** Kategori persistensi

| <b>Kelas Degradasi</b> | <b>Persistensi (Hidrolisis)</b> |
|------------------------|---------------------------------|
| 1 = mudah              | 1 – 3 minggu                    |
| 2 = dapat              | 1 – 3 bulan                     |
| 3 = sulit              | 3 bulan – 1 tahun               |
| 4 = sulit sekali       | 1 – 2 tahun                     |
| 5 = refractory         | > 2 tahun                       |

Sumber: Soemirat, 2003

Tabel II.4 sampai II.9 di bawah ini menunjukkan sifat-sifat beberapa senyawa AOX, mulai dari berat molekul, partisi oktanol/air, kelarutan dalam air, titik leleh, LD<sub>50</sub>, konstanta disosiasi, hingga waktu paruh.

**Tabel II.4** Sifat-sifat senyawa 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin (TCDD)

|                                |                                |
|--------------------------------|--------------------------------|
| Berat Molekul                  | 322                            |
| Log Kow (Partisi Oktanola/Air) | 7,02                           |
| Kelarutan dalam Air            | 19,3 ng/L pada 22 °C           |
| Titik Leleh                    | 305 – 306 °C                   |
| LD <sub>50</sub>               | 0,022 mg/kg (tikus)            |
| Konstanta Disosiasi            | $5,02 \pm 0,30 \cdot 10^{-10}$ |
| Waktu Paruh ( $t_{1/2}$ )      | 600 hari = 1,64 tahun          |

Sumber: Marple, et al, 1989, Budavari, et al, 1996, Endojournals, 2008

Dari tabel di atas terlihat bahwa senyawa 2,3,7,8-TCDD merupakan senyawa yang sulit sekali mengalami degradasi (sangat persisten) dan konstanta disosiasi yang sangat rendah sehingga sulit terurai.

**Tabel II.5** Sifat-sifat senyawa 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofurans (TCDF)

|                               |                                      |
|-------------------------------|--------------------------------------|
| Berat Molekul                 | 305,98                               |
| Log Kow (Partisi Oktanol/Air) | 6,53                                 |
| Kelarutan dalam Air           | $4,10 \cdot 10^{-4}$ mg/L pada 20 °C |
| Titik Leleh                   | 227-228 °C                           |
| LD <sub>50</sub>              | -                                    |
| Konstanta disosiasi           | $2,3 \pm 0,5 \cdot 10^{-10}$         |
| Waktu Paruh ( $t_{1/2}$ )     | -                                    |

Sumber: Endojournals, 2008

Senyawa 2,3,7,8-TCDF memiliki konstanta disosiasi yang sangat rendah hampir sama dengan senyawa 2,3,7,8-TCDD sehingga sulit terurai.

**Tabel II.6** Sifat-sifat senyawa 2,4,5-Trichlorophenol

|                               |                           |
|-------------------------------|---------------------------|
| Berat Molekul                 | 197,45                    |
| Log Kow (Partisi Oktanol/Air) | 3,87                      |
| Kelarutan dalam Air           | < 0,2 g/100 g air (25 °C) |
| Titik Leleh                   | 67 °C                     |
| LD <sub>50</sub>              | 0,82 g/kg (tikus)         |
| Konstanta Disosiasi           | $4,3 \cdot 10^{-8}$       |
| Waktu Paruh ( $t_{1/2}$ )     | -                         |

Sumber: Budavari, et al, 1996

Senyawa 2,4,5-Trichlorophenol memiliki konstanta disosiasi yang sangat rendah sehingga senyawa ini juga sulit terurai, tetapi lebih mudah dari TCDD dan TCDF.

**Tabel II.7** Sifat-sifat senyawa 2,3,4,5,6-Pentachlorophenol

|                                 |                                      |
|---------------------------------|--------------------------------------|
| Berat Molekul                   | 266,35                               |
| Log Kow (Partisi Oktanol/Air)   | 5,2                                  |
| Kelarutan dalam Air             | 20 mg / L                            |
| Titik Leleh                     | 190 °C                               |
| LD <sub>50</sub>                | 50 mg/kg (tikus)                     |
| Konstanta Disosiasi             | -                                    |
| Waktu Paruh (t <sub>1/2</sub> ) | 130 hari = 4,3 bulan pada pH 6, 30°C |

Sumber: Itcilo, 2008, Budavari, et al, 1996

Dengan waktu paruh 4,3 bulan, senyawa 2,3,4,5,6-Pentachlorophenol merupakan senyawa yang sulit terdegradasi (persisten).

**Tabel II.8** Sifat-sifat senyawa Chloroform

|                                 |                                                                                            |
|---------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| Berat Molekul                   | 119,38                                                                                     |
| Log Kow (Partisi Oktanol/Air)   | 1,97                                                                                       |
| Kelarutan dalam Air             | 7,2-9,3 g/L pada 25 °C                                                                     |
| Titik Leleh                     | -63 °C                                                                                     |
| Titik Didih                     | 60,5-61,5 °C                                                                               |
| LD <sub>50</sub>                | 2,18 ml / kg (tikus)                                                                       |
| Konstanta Disosiasi             | $0,47 \pm 0,3 \cdot 10^{-3}$                                                               |
| Waktu Paruh (t <sub>1/2</sub> ) | 1,5 - 10 hari (volatilisasi) (US EPA, 1984)<br>> 1000 tahun (hidrolisis) (McCulloch, 2003) |

Sumber: Budavari, et al, 1996

Chloroform merupakan senyawa yang sangat volatil dengan waktu paruh 1,5-10 hari di udara, namun waktu paruhnya sangat panjang secara hidrolisis.

**Tabel II.9** Sifat-sifat senyawa 3,4,5,6-Tetrachloroguaiacol

|                                 |            |
|---------------------------------|------------|
| Berat Molekul                   | 261,93     |
| Log Kow (Partisi Oktanol/Air)   | 4,29       |
| Kelarutan dalam Air             | 27 mg/L    |
| Titik Leleh                     | 121-122 °C |
| LD <sub>50</sub>                | -          |
| Konstanta Disosiasi             | -          |
| Waktu Paruh (t <sub>1/2</sub> ) | < 10 hari  |

Sumber: Mackay, 2008

Senyawa 3,4,5,6-Tetrachloroguaiacol relatif lebih mudah terurai karena meskipun memiliki log Kow yang tinggi, tetapi nilai konstanta disosiasinya tinggi dan waktu paruh yang relatif lebih rendah.

Peran gas Cl<sub>2</sub> dan ClO<sub>2</sub> dalam menghasilkan AOX dapat digambarkan dalam rumus berikut:

$$AOX = 0,11 [ C + D/5 ] \dots\dots\dots(5)$$

dimana: C = chlorine yang digunakan, dalam kg Cl<sub>2</sub> aktif/ton pulp

D = chlorine dioxide yang digunakan, dalam kg Cl<sub>2</sub> aktif/ton pulp

Dari rumus (5) dapat disimpulkan bahwa kontribusi ClO<sub>2</sub> dalam menghasilkan AOX jauh lebih kecil dibanding kontribusi gas Cl<sub>2</sub>. Definsi tersebut cocok bila proses bleaching hanya mengandalkan gas chlorine dan chlorine dioxide saja. Apabila menggunakan Sodium hypochlorite, maka rumus umumnya berubah menjadi:

$$AOX = 0,11 [ C + 0,2D + 0,5H ] \dots\dots\dots(6)$$

dimana: H = Sodium hypochlorite yang digunakan, dalam kg Cl<sub>2</sub> aktif/ton pulp (Shrinath dan Bowen, dalam Pratomo, 2003)

Peran terbesar dalam pembentukan AOX adalah gas klor. Senyawa AOX memberi dampak negatif terhadap lingkungan karena sulit terdegradasi oleh bakteri, bahkan beberapa senyawa diduga sebagai penyebab kanker, atau penyebab kerusakan hati, seperti chlorophenol, chloroguaiacols, chlorocatechols, 2,3,7,8 tetrachloro dibenzo dioksida (dioksin). Semakin banyak ion klorida (Cl<sup>-</sup>) yang berikatan dengan senyawa organik dalam effluent bleaching, maka senyawa AOX yang terbentuk semakin memiliki sifat bioakumulatif yang semakin kuat, ditunjukkan oleh nilai log Kow yang semakin bertambah, seperti terlihat pada Tabel II.10 di bawah ini.

**Tabel II.10** Nilai partisi oktanol/air (log Kow) senyawa Dioksin

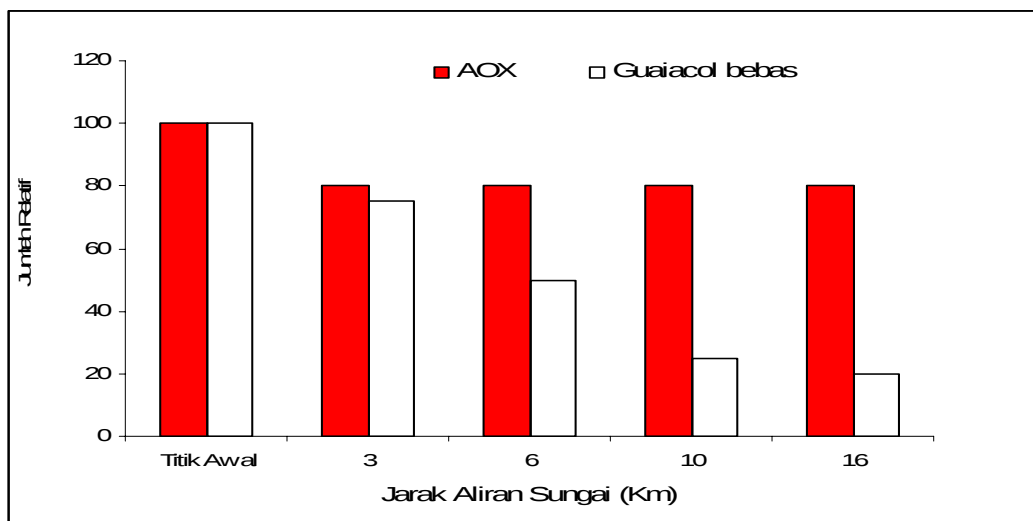
| Senyawa                  | Log Kow     |
|--------------------------|-------------|
| Mono-chlorodibenzodioxin | 4,75 – 5,00 |
| Dichlorodibenzodioxin    | 5,60 – 5,75 |
| Trichlorodibenzodioxin   | 6,35        |
| Tetrachlorodibenzodioxin | 7,02        |
| Pentachlorodibenzodioxin | 7,40        |
| Hexachlorodibenzodioxin  | 7,80        |
| Heptachlorodibenzodioxin | 8,00        |
| Octachlorodibenzodioxin  | 8,20        |

Sumber: UNEP, 2008

AOX merupakan polutan spesifik yang berasal dari effluent bleaching industri pulp, meskipun secara alami diketahui terdapat sekitar 191 strain jamur yang dapat memproduksi AOX jika dibiakkan pada media cair tertentu. Produksi AOX secara alami terutama terjadi dari proses degradasi sampah-sampah hutan

seperti ranting, dahan atau daun dan secara alami pula AOX yang dihasilkan secara alami ini dapat dinetralkan dengan proses fotokimia (Rosita, 2003).

Stabilitas AOX terhadap serangan mikrobiologi diuraikan oleh Carlberg. Studi yang dilakukan oleh Holmbom yang dikutip oleh Carlberg menunjukkan bahwa 80% AOX masih terbawa arus sepanjang 16 km aliran sungai, padahal sungai tersebut memberikan pengenceran, hidrodinamika, adanya proses biodegradasi atau fotokimia, tetapi AOX tetap stabil, sedangkan bahan organik lain telah mengalami penurunan dengan tajam, seperti terlihat pada gambar II.6. Menurut Carlberg perbedaan tersebut disebabkan oleh proses adsorpsi dan degradasi mikroorganisme terhadap guaiacol sedangkan AOX tahan terhadap mikroorganisme.



**Gambar II.6** Jumlah AOX relatif stabil dibanding guaiacol bebas  
(Carlberg, dalam Pratomo, 2003)

Namun demikian, hasil penelitian Verta dkk memberi harapan baru, yaitu bahan-bahan yang disebut tadi tidak berbahaya apabila konsentrasinya rendah dan proses bleaching menggunakan chlorine dioxide. Hasil penelitian Verta dkk ini dijadikan acuan untuk menekan atau mereduksi AOX ada industri pulp. Penelitian

Servos, mengembangkan proses pengelantangan pulp yang baru seperti penggunaan  $H_2O_2$ , Ozone dan *Enzyme*, yang memberi tingkat toksisitas yang rendah (Pratomo, 2003).

### II.3. Strategi mengurangi AOX

Terdapat beberapa cara untuk mengurangi bahkan menghindari diproduksinya AOX, yang paling efektif adalah dengan cara mengurangi bahkan menghindari penggunaan bahan-bahan yang dapat menghasilkan AOX dengan cara substitusi bahan. Karena pada dasarnya teknologi yang diterapkan pada instalasi pengolah air limbah yang ada di Indonesia pada umumnya tidak mampu mereduksi atau memisahkan senyawa-senyawa AOX dari air limbah, sehingga senyawa-senyawa tersebut akan tetap terbawa dalam effluent yang dibuang ke badan air.

Substitusi bahan yang dapat dilakukan untuk mengurangi konsentrasi AOX dalam air limbah dapat dilakukan dengan cara sebagai berikut:

1. Mengganti penggunaan *bleaching agent* yang mengandung *elemental chlorine* ( $Cl_2$ ) dengan *bleaching agent* yang tidak mengandung elemental chlorine (*elemental chlorine free*) misalnya  $ClO_2$ . Penggantian ini akan mengurangi konsentrasi AOX pada effluent sekitar 80%, atau jika menggunakan  $Cl_2$  maka konsentrasi AOX pada air limbah akan berada pada kisaran 3,7-6,8 kg/ADT, sedangkan jika menggunakan  $ClO_2$  konsentrasi AOX-nya akan berkisar pada 0,9-1,7 kg/ADT.
2. Menggunakan proses *bleaching* yang bebas klorin dengan cara menggantinya dengan *non chlorinated bleaching agent* seperti  $O_2$ ,  $O_3$ ,  $H_2O_2$  atau *enzyme*. Dengan cara ini, maka timbulan AOX di air limbah dapat dihindari.

Perhatian pemerintah terhadap AOX merupakan pendorong agar industri pulp menyesuaikan diri, berorientasi pada kesetimbangan lingkungan. Strategi pengurangan AOX yang dapat dilakukan pemerintah pada dasarnya ada 2 yaitu:

### 1. Pendekatan pencegahan (*prevention*)

Langkah-langkahnya terdiri dari:

- Penghilangan lignin sebelum *bleaching process*
- Penggantian gas  $\text{Cl}_2$  oleh bahan oksidan lain
- Modifikasi peralatan yang mendukung langkah di atas

Pendekatan pencegahan ini merupakan langkah yang mengaplikasi teknologi bersih, dengan prinsip *up the pipe treatment*.

### 2. Pendekatan kuratif (*cure the problem*)

Perbaikan unit pengolah limbah *end of pipe treatment* yang berbasis pengolahan biologis.

#### II.3.1. Pendekatan pencegahan (*prevention*)

Brunner dan Pullian menemukan ada 3 alternatif dalam pendekatan pencegahan AOX yaitu:

- *Oxygen extended delignification*

Sebelum proses pengelantangan dilakukan delignifikasi pada *brown stock washing*. Bisa menurunkan kappa number dari 30-32 cara konvensional, menjadi 24 pada *softwood*, sedangkan untuk *hardwood* bisa turun dari 22-24 menjadi 15. Dengan demikian pembentukan AOX akan menurun. Pengalaman Pikka dan Coffey menunjukkan bahwa *medium consistency washer* memberi hasil yang sempurna, tingkat konsistensi pulp 8-12% dan konsumsi oksigen sekitar 4,1 kg/ADT pulp. Bahkan pengalaman Barrat, proses ini bisa menurunkan kappa number hingga 16 untuk *softwood* dan 10 untuk *hardwood*.

- *High chlorine dioxide substitution*

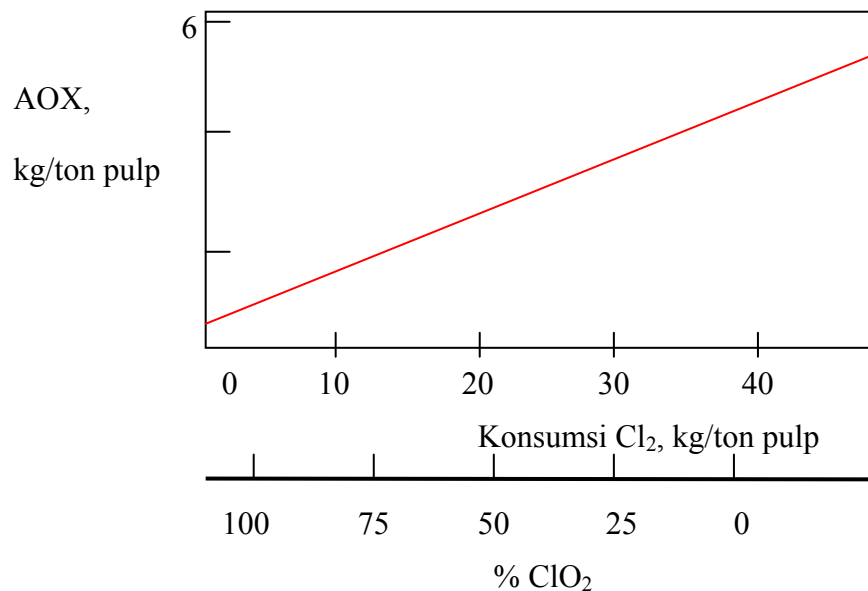
Sebenarnya baik gas  $\text{Cl}_2$  maupun  $\text{ClO}_2$  sama-sama menghasilkan AOX bila beraksi dengan bahan organik, tetapi seperti yang telah diuraikan pada rumus (1)

dan (2) di atas,  $\text{ClO}_2$  memberi kontribusi lebih sedikit dibanding  $\text{Cl}_2$ . Hasil penelitian Shrinath dan Bowen dipaparkan pada gambar II.7.

- *Ozone, oxygen and peroxide bleaching*

Cara lain untuk mengurangi konsumsi gas  $\text{Cl}_2$  dengan menambahkan  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  atau  $\text{H}_2\text{O}_2$  pada proses ekstraksi alkalin. Oleh karena berkurangnya  $\text{Cl}_2$ , maka *delignifying power* menurun.

Strategi untuk memperkecil  $\text{Cl}_2$  dengan penggunaan  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  dan  $\text{H}_2\text{O}_2$  telah dilakukan di Swedia dan Finlandia, mula-mula dengan konsep *Elemental Chlorine Free*, ECF, dimana  $\text{Cl}_2$  diganti dengan  $\text{ClO}_2$ , kemudian meningkat menjadi *Totally Chlorine Free*, TCF, dimana peran  $\text{ClO}_2$  diganti oleh  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  dan  $\text{H}_2\text{O}_2$  dalam rangka menekan emisi AOX. Dalam hal ini tidak berarti 100% *chlorine compound free*, tetapi masih ada sedikit dan AOX yang dihasilkan benar-benar aman, apalagi setelah itu masih diolah pada *end of pipe treatment* berbasis pengolahan biologis (Pratomo, 2003).

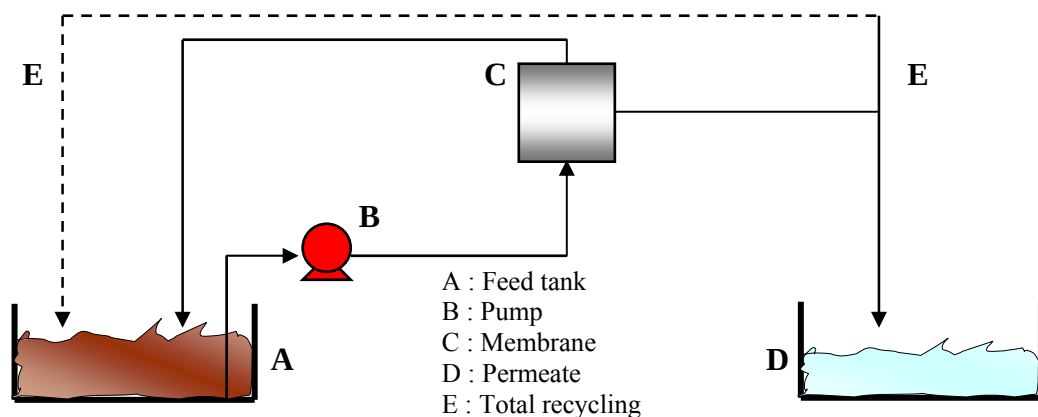


**Gambar II.7** Pengaruh penambahan  $\text{ClO}_2$  sebagai pengganti  $\text{Cl}_2$  menghasilkan penurunan yang signifikan pada AOX (Shrinath dan Bowen, dalam Pratomo, 2003)

Menurut Laverger, kombinasi extended delignification dan oxygen delignification telah berkembang pesat di Swedia. Sampai tahun 1993, penerapan ECF 87% Dan TCF 13%. Sedangkan di Amerika, hingga 1996 ternyata TCF belum ada, kecuali pada sebuah pabrik pulp kecil di Louisiana Pacific di Eureka, California, sedangkan yang lainnya ECF. Tetapi di beberapa pabrik seperti di Canton, North Carolina, dijumpai modifikasi ECF dengan Bleach Filtrate Recycling (BFR) yang menghasilkan AOX lebih kecil.

### II.3.2. Pendekatan kuratif (*cure the problem*)

Dalam upaya mengurangi kontaminasi AOX dari effluent *bleaching*, sebuah eksperimen menunjukkan bahwa kombinasi proses Ultrafiltration (UF) dan Sorption Technique / Reverse Osmosis (RO) dapat menghilangkan kadar AOX dan ion klorida dari effluent bleaching 65-75%, penurunan toksisitas 50% dan penurunan zat dengan potensi bioakumulasi sekitar 90%. Gambar II.8 menunjukkan prinsip design dari proses Ultra Filtrasi. (Ekengren et al, 1991) Kombinasi proses ultra filtrasi dan pengolahan biologis akan menghasilkan penurunan konsentrasi AOX lebih maksimal.



**Gambar II.8** Prinsip design proses Ultra Filtrasi  
(Eriksson, 1991)

Solomon (1980) menemukan mekanisme degradasi yang terjadi dalam deklorinasi suatu senyawa organik terklorinasi melalui substitusi ion hidroksil ( $\text{OH}^-$ ) yang biasanya dikenal sebagai hidrolisis alkali (substitusi nukleofilik). Contoh mekanisme deklorinasi melalui substitusi nukleofilik sebagai berikut:



dimana:

$\text{Nu}^-$  = nukleofilik ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ )

$\text{R} - \text{X}$  = senyawa organik terklorinasi

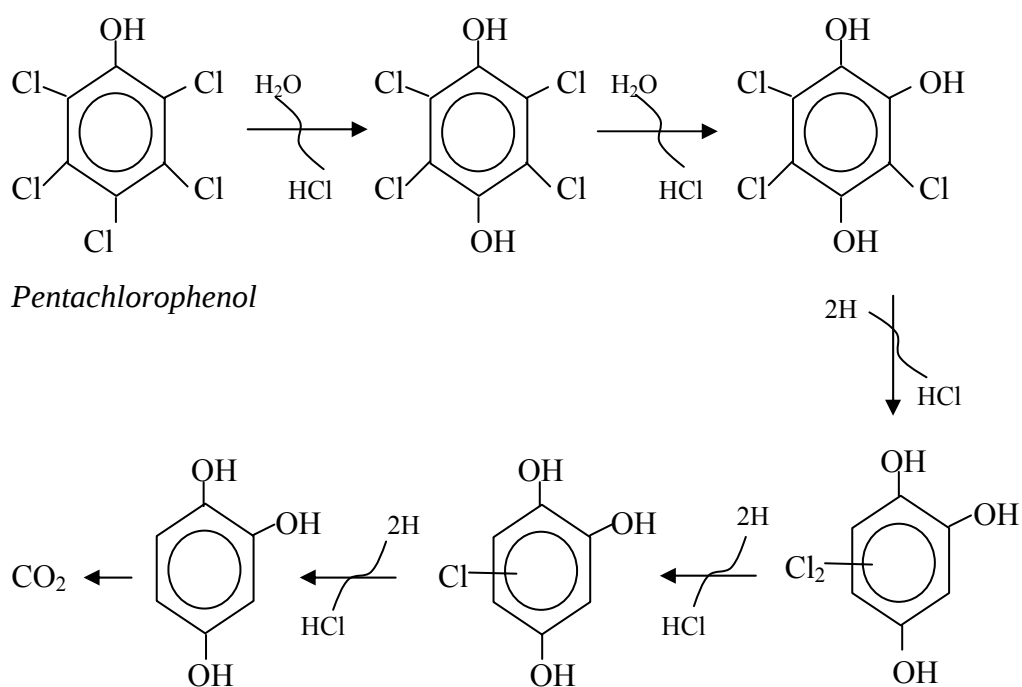
$\text{R} - \text{Nu}$  = senyawa organik tersubstitusi nukleofilik

$\text{X}^-$  = halide (Parker et al, 1993)

Pada pH tinggi, makromolekul suatu senyawa dapat terbuka dengan mudah oleh repulsi mutual dari muatan negatif, sehingga memperbesar bagian reaktif dari molekul (Roosmini, 1991).

Penelitian lain menunjukkan bahwa bakteri *Rhodococcus chlorophenolicus* secara biologis mampu mendegradasi 18 senyawa organik terklorinasi dalam effluent *bleaching*. Sebagai contoh, degradasi polychlorinated phenol oleh *Rhodococcus chlorophenolicus* melalui suatu proses hidroksilasi dan deklorinasi dapat mengubah senyawa tersebut menjadi 70% gas  $\text{CO}_2$ .

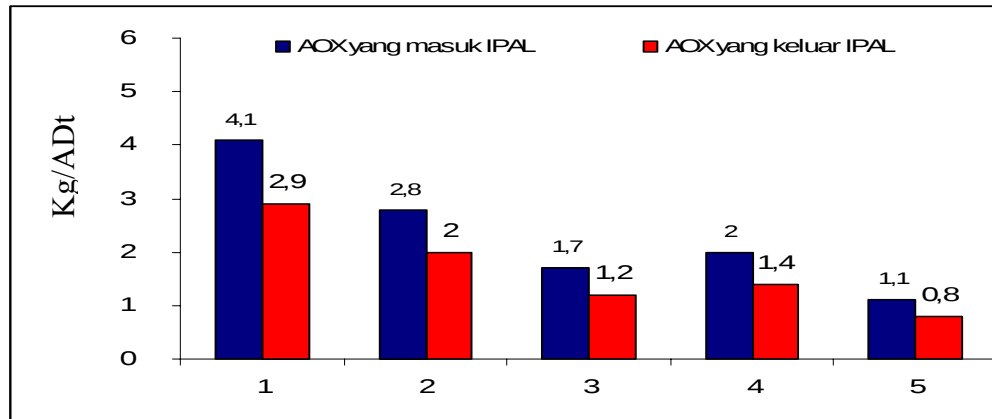
Tahap reaksi deklorinasi pentachlorophenol oleh *Rhodococcus Chlorophenolicus* dapat dilihat pada gambar II.9 di bawah ini.



**Gambar II.9** Reaksi deklorinasi pentachlorophenol oleh *Rhodococcus chlorophenolicus* (Haggbloom et al, 1988)

Namun perlu diingat bahwa tidak semua senyawa AOX (yang jumlahnya tidak kurang dari 300 jenis) mampu didegradasi oleh bakteri *Rhodococcus chlorophenolicus* ini.

Apabila AOX dengan konsentrasi yang tinggi masuk ke *secondary treatment plant* misalnya, *oxydation lagoon* atau *activated sludge*, hasil akhir effluent masih tinggi. Sebaliknya bila AOX yang masuk kecil, maka effluent lebih kecil lagi. Hasil penelitian lain yang dilakukan oleh Brunner dan Pullian menunjukkan hasil pengolahan limbah secara biologis, seperti terlihat pada gambar II.10. Kemampuan untuk mengurangi beban AOX oleh IPAL hanya berkisar antara 27-29% saja (Pratomo, 2003).



**Gambar II.10** Hasil pengolahan pada Instalasi Pengolah Limbah (IPAL) secara biologis (Pratomo, 2003)

#### II.4 Keuntungan mengurangi AOX

AOX merupakan indikator yang baik dari suatu perkembangan teknologi. Dengan mengeleminasi AOX, pencapaian Zero AOX oleh industri sangat menguntungkan dari aspek teknologi. Karena dengan demikian, industri telah melakukan penghematan energi, air dan sumber daya lainnya. Industri yang mampu menekan AOX hingga level terendah merupakan industri yang mampu menekan volumen limbah cair. AOX yang rendah mengindikasikan bahwa sejumlah biaya dan tenaga telah dihemat dalam upaya pencegahan pencemaran dan efisiensi produksi.

Di bawah ini adalah beberapa hal penting yang dapat dicapai apabila industri menghentikan penggunaan bahan kimia klorin, diantaranya:

- Mengeliminasi senyawa organik terklorinasi dalam effluent pulp, bukan hanya sekedar tidak terdeteksi.
- Meningkatkan keselamatan dan kesehatan pekerja dan masyarakat.
- Mengurangi kontaminasi terhadap ikan, kerang, dan organisme lainnya dalam rantai makanan.
- Mengeliminasi emisi udara dari senyawa organik terklorinasi (misalnya, chloroform dan gas-gas yang lain menyebabkan masalah pernafasan serius).

- Mengurangi pencemaran (warna dan partikel tersuspensi) yang dapat merusak kelangsungan hidup ikan dan habitat aquatik lainnya.
- Menekan dan mencegah timbulnya kasus-kasus berupa komplain dari customer, masyarakat dan pemerintah.
- Optimasi penghematan biaya dan efisiensi produksi.

(Brotten, et al, 1999)

## II.5 Baku mutu AOX

Hingga saat ini, secara nasional baku mutu untuk parameter AOX sendiri belum diterapkan di Indonesia. Peraturan perundang-undangan di Indonesia yang khusus mengatur tentang AOX hingga saat ini juga belum ada. KepMen LH No. KEP-51/MENLH/10/1995 tentang Baku Mutu Limbah Cair Bagi Kegiatan Industri yang dijadikan oleh industri pulp dan kertas sebagai acuan pemenuhan baku mutu sejumlah parameter juga belum memuat parameter AOX (Rosita, 2003). Tabel II.11 menunjukkan baku mutu AOX yang diterapkan pada industri pulp dan kertas di beberapa negara.

**Tabel II.11** Baku mutu AOX di beberapa negara

| No. | Negara          | Baku Mutu AOX (kg/ADT) |
|-----|-----------------|------------------------|
| 1   | Amerika Serikat | 0,623                  |
| 2   | Brasil          | 0,2 – 1,0              |
| 3   | Finlandia       | 1,0 (HW) 2,0 (SW)      |
| 4   | Kanada          | 1,5                    |
| 5   | Prancis         | 1,0 (HW) 2,0 (SW)      |
| 6   | Selandia Baru   | 0,34                   |
| 7   | Swedia          | 0,2                    |

Keterangan: HW = Hard Wood      SW = Soft Wood

Sumber: Johnson, 2007

Di Indonesia, penerapan baku mutu AOX baru dilakukan secara sukarela di beberapa industri pulp dan kertas, misalnya di PT. Indah Kiat Pulp and Paper di Perawang Riau, dimana berkisar pada 0,2-0,4 kg/ADT (untuk non ECF) dan 0,1-0,25 (untuk ECF). Sedangkan di PT. Tanjung Enim Lestari berada pada kisaran 3,7-6,8 kg/ADT (untuk non ECF) dan 0,9-1,7 kg/ADT (untuk ECF) (Rosita, 2003).

## II.6 Prediksi resiko AOX terhadap manusia

Untuk memperkirakan ada tidaknya resiko toksisitas AOX dalam ikan yang dikonsumsi manusia, harus dilihat terlebih dahulu beberapa hal penting sebagai berikut:

- Faktor Biokonsentrasi (BCF)

Faktor biokonsentrasi dalam tubuh organisme akuatik dapat dihitung dengan rumus:

$$BCF = \frac{\text{Konsentrasi dalam jaringan organisme}}{\text{Konsentrasi dalam air}}$$

Biokonsentrasi atau bioakumulasi dalam tubuh organisme merupakan sifat yang sangat penting dalam evaluasi berbahaya atau tidaknya suatu zat. Bioakumulasi menjadi berbahaya apabila rasio organik/lingkungan 100-1000. Biokonsentrasi sendiri ialah kasus spesifik dari bioakumulasi, dimana zat yang terlarut secara selektif masuk ke jaringan organisme dan terkonsentrasi melalui rute bukan makanan (Soemirat, 2003).

- Konsentrasi senyawa di dalam badan air (sungai) (mg/L).

Konsentrasi senyawa dalam air menentukan konsentrasi senyawa yang dapat terakumulasi dalam tubuh organisme air seperti ikan, dan berhubungan erat dengan nilai BCF organisme.

- Konsentrasi senyawa yang dapat masuk ke tubuh ikan (mg/kg).

Konsentrasi senyawa dalam tubuh ikan berbanding lurus dengan nilai BCF dan konsentrasi senyawa di dalam air.

- *Tolerable Daily Intake* (TDI) pada tubuh manusia ( $\mu\text{g}/\text{hari}/\text{kg}$  berat badan).  
TDI digunakan untuk mengetahui nilai atau jumlah harian suatu senyawa diperbolehkan masuk ke dalam tubuh. TDI berhubungan dengan berat badan rata-rata orang dewasa.
- Tingkat konsumsi ikan per kapita per hari ( $\text{kg}/\text{kapita}/\text{hari}$ )  
Semakin tinggi konsumsi ikan, maka resiko terkena dampak akibat suatu senyawa yang terakumulasi dalam tubuh ikan, cenderung semakin meningkat.