

PENGOLAHAN LIMBAH MENGANDUNG ASAM OKSALAT DENGAN METODE *WET OXIDATION* BERKATALIS CoSO_4

Chairul, Is Sulistyati, Rahmi, Sri Handayani

Laboratorium Rekayasa Bioproses Teknik Kimia Universitas Riau
Kampus Bina Widya Jl. H. R. Subrantas Km 12,5 Simpang Baru Pekanbaru 28293
Email: rachmy_chem@yahoo.co.id

Abstrak

Wet Oxidation (WO) merupakan salah satu metode pengolahan limbah secara kimia dengan menggunakan reaksi oksidasi fasa cair pada temperatur dan tekanan yang tinggi ((125 – 320 °C dan 5 – 20 bar). Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari *WO* asam oksalat, pengaruh variabel proses dan kinetika reaksinya. Konsentrasi awal asam oksalat yang digunakan adalah setara dengan konsentrasi COD 1125 mg/L. Untuk mempercepat terjadinya reaksi digunakan CoSO_4 sebagai katalis. Peralatan yang digunakan berupa otoklaf berpengaduk dirangkai dengan peralatan untuk mengalirkan oksigen, penangas minyak (oilbath) serta kran pengeluaran sampel dan purging. Operasi dilakukan secara semibatch. Variabel yang digunakan adalah temperatur 120, 130 dan 140 °C dan penggunaan katalis. Hasil penelitian menunjukkan penyisihan COD rata-rata pada masa start-up adalah 16% sedangkan saat proses *WO* ± 4%.

Kata kunci : *wet oxidation*; asam oksalat; katalis CoSO_4 dan kinetika reaksi.

1. Pendahuluan

Wet Oxidation (WO) merupakan proses penolakan senyawa organik tersuspensi atau terlarut dalam air menjadi CO_2 dan H_2O dengan menggunakan oksigen sebagai oksidator. Jika udara digunakan sebagai sumber oksigen, maka prosesnya disebut dengan *Wet Air Oxidation (WAO)*. Reaksi oksidasi tersebut terjadi pada rentang temperatur 125-320 dan tekanan 0,5-20 Mpa (Mishra, 1995).

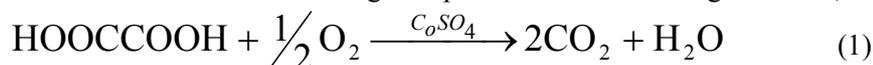
Teknologi ini pertama kali ditemukan oleh F.J. Zimmerman, di Rothschild, Wisconsin, USA pada tahun 1930, sehingga dikenal dengan teknologi *Zimpro wet oxidation*. Pertama kali Zimmerman dan stafnya melakukan oksidasi terhadap larutan kertas dari suatu pabrik kertas untuk menghasilkan vanilla dengan oksidasi parsial ligno-sulfonic acid. Zimmerman juga menyempurnakan penemuannya ini dengan memperluas penggunaannya termasuk untuk pengolahan air limbah (Zimmerman, 2004).

Wet Oxidation banyak diterapkan untuk mengolah aliran limbah cair yang mengandung senyawa organik dengan konsentrasi yang tinggi (500-1500 mg/L) (Zimmerman, 2004). Konsentrasi senyawa organik yang tinggi dapat diidentikkan dengan COD yang tinggi, karena COD merupakan suatu ukuran jumlah senyawa organik yang teroksidasi secara kimia. Menurut Pertiwi, (2001) penerapan *WO* pada pengolahan limbah dengan kadar COD yang tinggi lebih ditujukan pada pengolahan awal, agar pengolahan selanjutnya lebih mudah dilakukan dengan cara lain seperti pengolahan secara biologi.

Penggunaan katalis dalam proses *WO* menjadikan laju reaksi lebih cepat dibanding dengan *WO* non katalitik. *WO* dengan menggunakan katalis dikenal dengan istilah *Catalitic Wet Oxidation (CWO)*. *CWO* dari senyawa organik dalam limbah cair memungkinkan

digunakan di beberapa industri misalnya untuk pengolahan limbah cair organik endapan sampah (limbah domestik), pengolahan lindi hitam dari limbah kertas dan pengolahan air limbah yang mengandung sianida. CWO melibatkan gas oksigen terlarut kedalam fasa cairan diikuti dengan reaksi oksidasi katalitik dari umpan senyawa organik (Mishra, 1995). Jika reaksi oksidasi berjalan sempurna maka akan menghasilkan CO₂ dan H₂O.

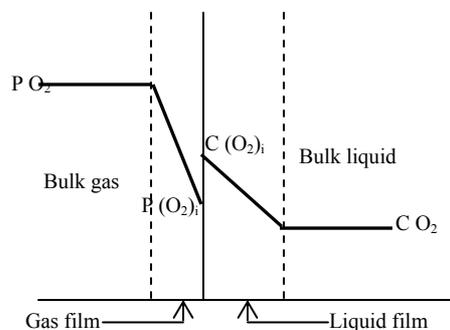
Untuk oksidasi asam oksalat akan mengikuti persamaan reaksi sebagai berikut,



Wet oxidation merupakan reaksi heterogen gas-cair yang mengikuti tahapan reaksi berikut:

1. Perpindahan massa O₂ dari fasa gas ke batas antar fasa gas-cair
2. Perpindahan massa O₂ dari batas antar fasa gas-cair ke fasa cairan
3. Reaksi kimia O₂ dan senyawa organik dalam fasa cair
4. Desorpsi produk

Tahap perpindahan massa oksigen dalam sistem mengikuti teori 2 lapisan film, secara skematis dapat dilihat pada Gambar 2.3 (Levenspiel, 1972).



Gambar 1. Teori dua-film perpindahan massa oksigen (gas-cair)

Kelarutan oksigen dalam larutan dapat ditingkatkan dengan menaikkan temperatur dan tekanan (Perry, 1984) sehingga akan memberikan daya pendorong yang kuat untuk oksidasi. Menurut Shende (1994), tekanan yang tinggi dibutuhkan untuk menjaga agar air tetap berada dalam fasa cair. Air cukup berperan sebagai perantara untuk transfer panas.

Reaksi WO merupakan reaksi radikal bebas (Devlin dan Harris, 1984), dan proses yang terjadi terdiri dari tahap awal yang cepat diikuti dengan tahap yang lambat (kecepatan yang menentukan). Penghancuran senyawa organik melalui teknik *wet oxidation* dikenal sebagai gabungan dari beberapa reaksi radikal bebas (Li, dkk, 1991; Shende, 1997):



dengan RH merupakan substrat organik (COD).

Menurut Shende (1994) reaksi radikal bebas akan berlangsung terus dan jika reaksi berjalan sempurna maka akan terbentuk CO₂ dan H₂O. Untuk mempermudah perhitungan,

dalam penelitian ini, hasil reaksi dinyatakan dalam konsentrasi COD, sehingga kinetika kecepatan reaksi dapat dinyatakan berdasarkan pengurangan COD.

Dari persamaan reaksi (1) maka dapat disusun persamaan laju reaksi WO asam oksalat dengan katalis CoSO_4 :

$$-r = -\frac{d(\text{COD})}{dt} = k [\text{COD}]^m [\text{O}_2]^n [\text{CoSO}_4]^o \quad (9)$$

dengan k = konstanta laju reaksi

r = kecepatan reaksi

Dalam fasa gas konsentrasi O_2 besar, tapi kelarutan O_2 dalam fasa cair kecil sehingga konsentrasi O_2 berlebih dari kebutuhan stoikiometri. Konsentrasi O_2 dalam hal ini dapat diasumsikan konstan (Smith, 1981). Katalis dapat mempercepat reaksi tapi tidak terkonsumsi selama reaksi berlangsung sehingga konsentrasi katalis dapat dianggap konstan. Dari dua hal di atas dapat dinyatakan dalam bentuk persamaan sbb

$$k [\text{O}_2]^n [\text{CoSO}_4]^o = k' \quad (10)$$

sehingga Persamaan (9) menjadi:

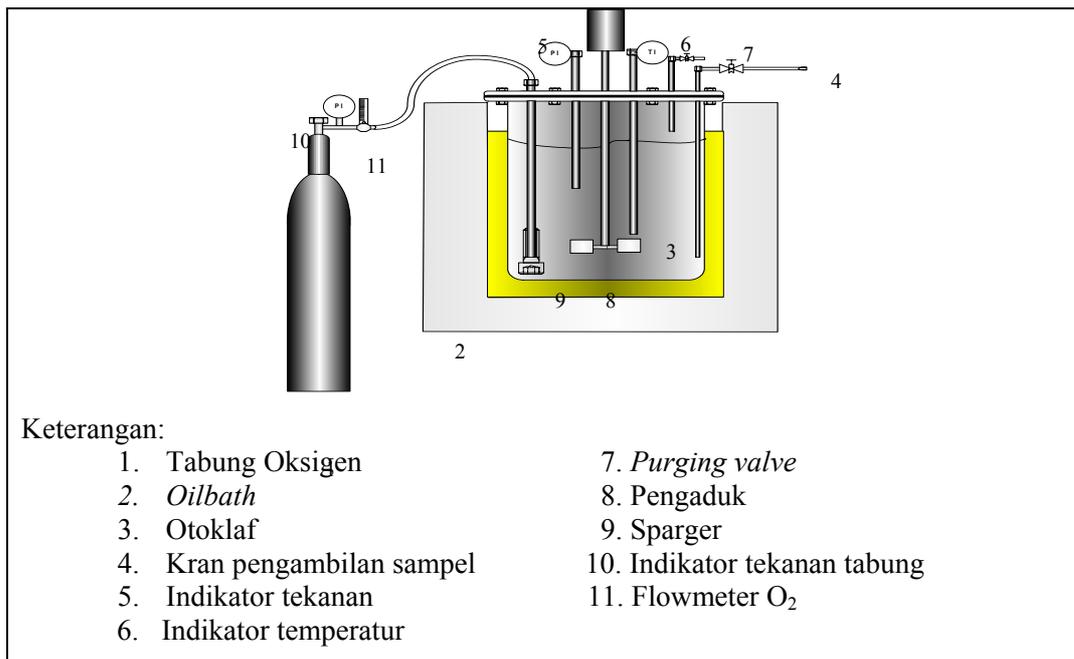
$$-\frac{d(\text{COD})}{dt} = k' [\text{COD}]^m \quad (11)$$

2. Metodologi

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah asam oksalat proanalisa (p.a), CoSO_4 p.a dan gas oksigen. Asam oksalat p.a digunakan sebagai sumber senyawa organik Kadar COD asam oksalat adalah 1125 mg/L, Variabel percobaan adalah temperatur operasi 120, 130, 140°C, dan penggunaan katalis.

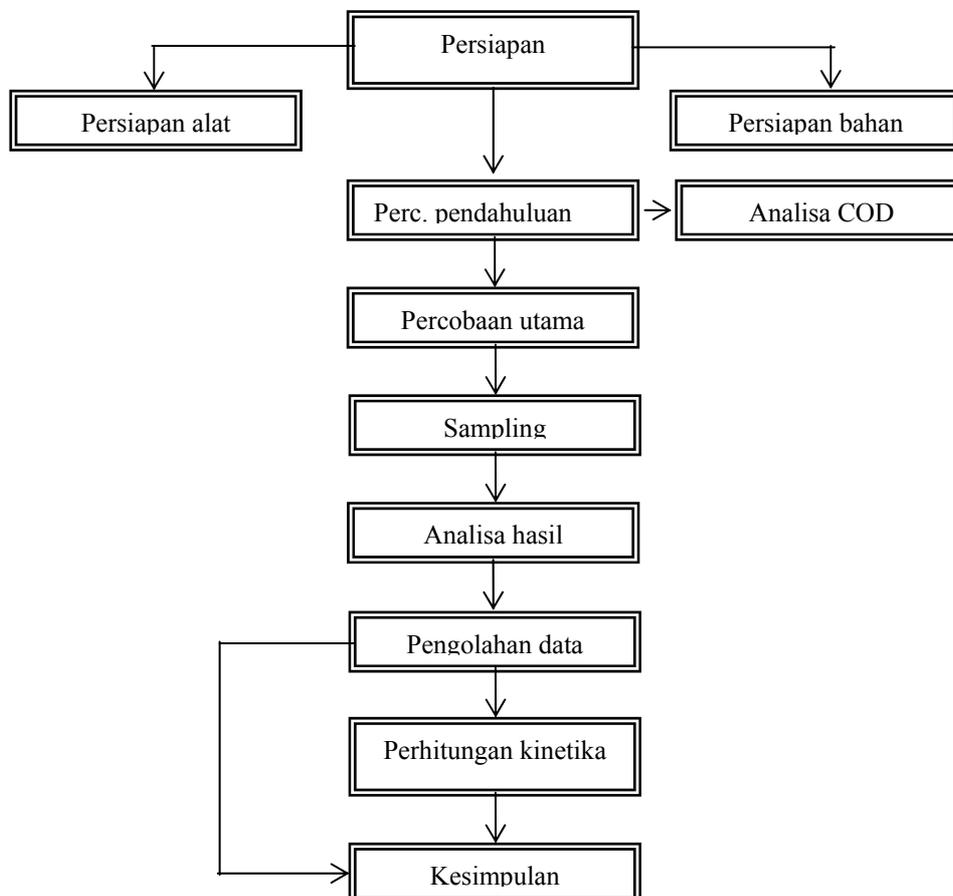
Percobaan dilakukan dengan menggunakan reaktor berupa otoklaf berpengaduk dengan volume 2L, yang dilengkapi dengan penangas minyak (*oil bath*), indikator tekanan dan temperatur,. Skema rangkaian alat penelitian ditampilkan dalam Gambar 1.

Percobaan dilakukan dengan memanaskan Asam oksalat sampai temperatur yang diinginkan tercapai. Masa *start-up* berlangsung ± 1 jam, dan kemudian sampel diambil secara berkala selama dua jam berikutnya. Sampel diambil sebanyak 2 ml dengan membuka kran pengambilan sampel secara hati-hati, dan ditampung menggunakan *tube*, kemudian didinginkan cepat untuk menghentikan reaksi oksidasi yang terjadi. Waktu pengambilan sampel setelah masa *start-up* dianggap sebagai waktu nol reaksi. Oksigen dialirkan kedalam otoklaf dengan laju alir 0,5 L/menit. Cuplikan yang dikumpulkan secara periodik, dianalisa dengan metoda titrasi asam-basa. Dari hasil titrasi tersebut dan dengan bantuan grafik kesetaraan antara konsentrasi asam oksalat sampel dengan kadar COD (gmb. 2) maka diperoleh kadar COD untuk setiap saat. Kemudian dari data tersebut dan dengan bantuan Persamaan (11) dan membuat hubungan antara data penurunan COD dengan waktu (t), akan diperoleh konstanta laju reaksi (k),



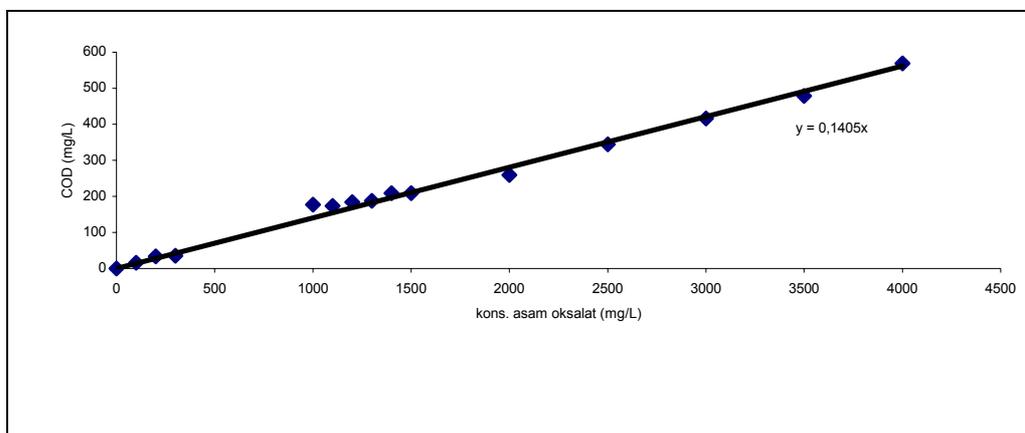
Gambar 1. Skema Peralatan Proses

Untuk lebih lengkapnya, algoritma metodologi penelitian dapat dilihat pada gambar berikut ini:



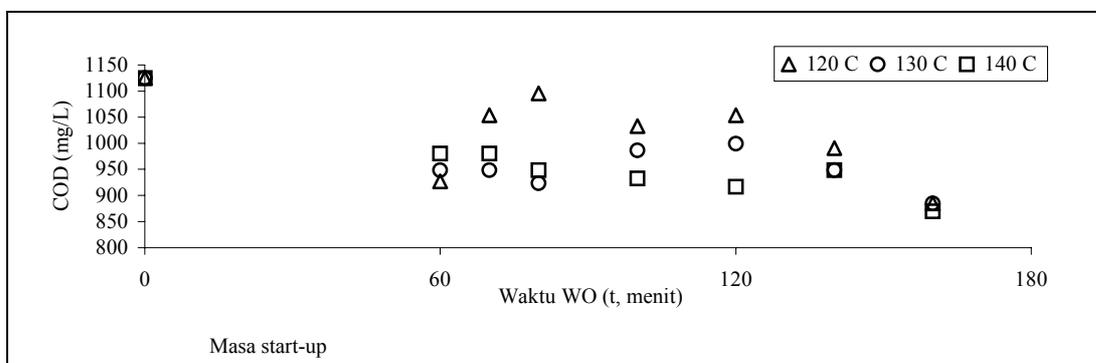
3. Hasil dan pembahasan

Pertama dilakukan pengambilan data untuk memperoleh hubungan kesetaraan konsentrasi asam oksalat (mg/L) dengan kadar COD yang hasilnya ditampilkan pada Gambar 2.

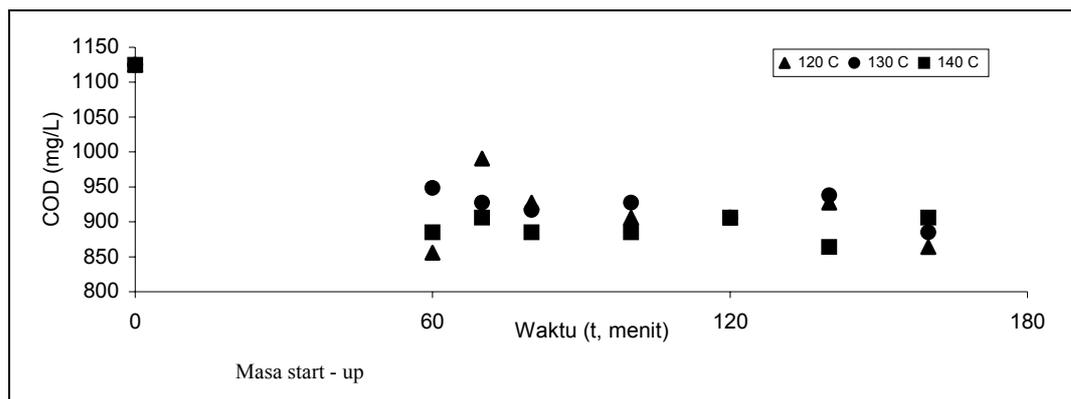


Gambar 3. Hubungan Kesetaraan Konsentrasi Asam Oksalat dengan COD

Hasil penelitian oksidasi asam oksalat dengan cara WO disajikan pada gambar 3 dan 4 . Pengaruh suhu terhadap hasil WO tanpa menggunakan katalis disajikan pada gambar 3, sedangkan WO dengan katalis ditampilkan pada gambar 4 .



Gambar 4. Pengaruh Temperatur terhadap Hasil *Wet Oxidation* Asam Oksalat tanpa Menggunakan Katalis



Gambar 5. Pengaruh Temperatur terhadap Hasil *Wet Oxidation* Asam Oksalat dengan Menggunakan Katalis CoSO_4

Dari gambar 4 dan 5 terlihat bahwa penurunan COD yang terjadi pada masa *start-up* lebih besar dibandingkan dengan waktu WO/pengaliran oksigen, penurunan yang diperoleh sekitar 16%. Hal ini diduga karena pada masa *start-up* telah terjadi reaksi oksidasi asam oksalat dengan udara yang terdapat di dalam reaktor. Kondisi seperti ini juga terjadi pada penelitian "WAO limbah arak palimanan" yang dilakukan oleh Pertiwi, (2001). Terungkap bahwa, penyisihan COD yang diperoleh Pertiwi pada masa *start-up* berada pada rentang 21 hingga 70%. Setelah berakhirnya masa *start-up*, yang ditandai dengan tercapainya kondisi operasi, kemudian dilakukan *purging* untuk menjaga tekanan di dalam reaktor agar oksigen tetap mengalir, perlakuan *purging* ini mengakibatkan peningkatan COD di beberapa titik (fluktuasi). Hal ini diperkirakan terjadi karena terjadinya penguapan air sebagai pelarut asam oksalat dan tidak terkontrolnya *purging* yang dilakukan. Dugaan terjadinya penguapan tersebut berdasarkan salah satu sifat fisik asam oksalat dan air yaitu tekanan uapnya. Pada temperatur operasi yang sama tekanan uap air jauh lebih tinggi dibandingkan tekanan uap asam oksalat. Tekanan uap merupakan ukuran kevolatilan suatu komponen, semakin tinggi tekanan uap suatu komponen maka komponen tersebut semakin volatil. Hal ini juga dijelaskan dengan Hukum Raoult dan Dalton (Himmelblau, 1996).

Hukum Raoult: $P_i = x_i P_i^o$

Hukum Dalton: $P_i = y_i P$

Dari dua persamaan di atas, diperoleh hubungan kesetimbangan yaitu:

$$K_i = \frac{y_i}{x_i} = \frac{P_i^o}{P}$$

Jika dibandingkan perolehan COD proses WO tanpa dan menggunakan katalis, pada beberapa titik membuktikan bahwa katalis CoSO_4 dapat mempercepat terjadinya reaksi WO asam oksalat. Pengolahan data untuk kinetika reaksi WO asam oksalat tidak bisa dilakukan, karena sistem pengendalian peralatan di laboratorium tidak berfungsi sebagaimana mestinya sehingga dihasilkan data yang tidak cukup representatif untuk dihitung kinetiknya. Dengan demikian perhitungan energi aktivasi juga tidak bisa ditampilkan.

4. Kesimpulan

Proses *Wet Oxidation* asam oksalat mampu menyisihkan COD asam oksalat yang lebih tinggi pada masa *start-up* dibandingkan pada masa kondisi operasinya. Penggunaan katalis CoSO_4 mampu mempercepat terjadinya reaksi *Wet Oxidation* asam oksalat dan sistem pengendalian alat proses sangat berpengaruh terhadap hasil yang diperoleh.

Daftar notasi

k	= konstanta laju reaksi
K _i	= konstanta kesetimbangan komponen i
m, n, o	= orde reaksi
P _i	= Tekanan parsial komponen
P _i ^o	= Tekanan uap komponen
P	= Tekanan total
r	= laju reaksi
x _i	= fraksi komponen i di fasa cairan
y _i	= fraksi komponen i di fasa uap
t	= waktu

Daftar pustaka

- [1] APHA, AWWA, WPCF, 1985, *Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater*, 16th ed., Washington.
- [2] Himmeblau, D.M., 1989, *Basic Principles and Calculation in Chemical Engineering*, 6th ed., Prentice Hall, Inc
- [3] Levenspiel, O., 1972, *Chemical Reaction Engineering*, 2nd ed., John Wiley & Sons, NewYork.
- [4] Mishra, V.S., Mahajani, V.V., and Joshi, J.B., 1995, Wet Air Oxidation (review), *Ind. Eng. Chem.Res.* (34) 2 – 48.
- [5] Pertiwi, D.S., 2001, Wet Air Oxidation untuk Mengolah Limbah Cair Organik Berkadar COD Tinggi, *Prosiding Seminar Nasional*, Fundamental dan Aplikasi Teknik Kimia 2001, Surabaya 8–9 November, 2001.
- [6] Shende, R. V., and Mahajani, V.V., 1994, Kinetics of Wet Air Oxidation of Glyoxalic Acid and Oxalic Acid, *Ind.Eng.Chem.Res.*(33) 3125 – 3130.
- [7] Yaws, C.L., 1999, *Chemical Properties Handbook*, Mc Graw Hill, New York.
- [9] Zimmermann, 2004, *Zimprowet Oxidation Innovative Technology for Difficult Problems*, <http://www.zimpro.usfilter.com/wetox/histmgthindz.htm>, April 2005.
- [10] Zimmermann, 2004, *Zimpro Wet Air Regeneration*, <http://www.zimpro.usfilter.com/wetox/wo101.htm>, April 2005.



Filename: makalah_ami1
Directory: C:\Documents and Settings\bundo\My Documents\My Documents
Template: C:\Documents and Settings\bundo\Application Data\Microsoft\Templates\Normal.dot
Title: PENGOLAHAN ASAM OKSALAT DENGAN METODE WET OXIDATION BERKATALIS COSO4
Subject:
Author: User
Keywords:
Comments:
Creation Date: 21/11/2006 10:45:00
Change Number: 19
Last Saved On: 02/12/2006 13:21:00
Last Saved By: bundo
Total Editing Time: 90 Minutes
Last Printed On: 02/12/2006 13:21:00
As of Last Complete Printing
Number of Pages: 7
Number of Words: 1.895 (approx.)
Number of Characters: 10.807 (approx.)

