

## PENGARUH WAKTU, SUHU DAN KOMPOSISI *CHELATING AGENT* PADA PROSES PELEPASAN *METAL IONS* DI DALAM *PULP*

A.M.Fuadi<sup>1</sup>, Kusmiyati<sup>2</sup>, Deny Vitasari<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup>Jurusan Teknik Kimia Universitas Muhammadiyah Surakarta  
Jl A Yani Tromol Pos 1 Pabelan Surakarta 57102  
E-mail: fuadi60@yahoo.com

### Abstrak

*Pemakaian senyawa klor pada proses bleaching pulp menyebabkan munculnya senyawa-senyawa yang berbahaya seperti dioksin, kloroform yang merupakan hasil klorinasi senyawa organik, di samping itu, sisa senyawa klor juga sangat mencemari lingkungan. Berbagai efek negatif dari proses pemutihan pulp dengan menggunakan senyawa klor memicu penggantian pemakaian klor dengan bahan yang ramah lingkungan sebagai bahan pemutih. Salah satu bahan yang berpotensi untuk menggantikan senyawa klor untuk proses bleaching adalah H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Keefektifan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sebagai bahan pemutih berkurang karena adanya berbagai metal ions yang ada di dalam pulp. Keberadaan metal ions di dalam pulp bisa diturunkan dengan proses chelating. Sekitar 10 gram pulp kering ditambah dengan EDTA dan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pada berbagai komposisi, kemudian dipanaskan di dalam pemanas air pada berbagai suhu dan waktu. Filtrat yang diperoleh dianalisa kandungan metal ionnya dengan metode AAS. Hasil analisa menunjukkan proses chelating bisa melepaskan ion Fe dan Cu dengan maksimal ketika komposisi EDTA 0,2% dan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,2% dari pulp kering pada suhu 70°C selama 60 menit akan tetapi kondisi ini kurang baik untuk melepaskan ion Mn. Pelepasan Mn maksimal ketika penambahan EDTA 0,8% dan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,2% pada suhu 70°C selama 60 menit.*

**Kata kunci:** EDTA, Chelating, Metal ion

### Pendahuluan

Kebutuhan kertas terus mengalami peningkatan, saat ini kebutuhan kertas dunia mencapai sekitar 200 juta ton tiap tahun, dan terus mengalami kenaikan sekitar 3,5 % tiap tahunnya. Peningkatan terhadap kebutuhan kertas ini juga memacu peningkatan bahan-bahan yang digunakan dalam proses pembuatan kertas. Bahan pemutih yang merupakan salah satu bahan yang digunakan dalam proses *bleaching* juga mengalami peningkatan, diperkirakan kebutuhannya pada tahun 2007 di Amerika saja mencapai sekitar 7000 juta kg per tahun (Bayer dkk., 1999). Saat ini bahan pemutih yang banyak digunakan dalam proses *bleaching* adalah bahan yang mengandung klor. Padahal bahan ini adalah bahan yang tidak ramah lingkungan. Oksidasi dengan senyawa yang mengandung klor bisa membentuk campuran yang berbahaya seperti kloroform, kloronitrometan, dan lain-lain. Beberapa campuran dari hasil halogenasi ini banyak yang mengandung racun dan sulit terdegradasi di lingkungan berair.

Beberapa penelitian telah dilakukan untuk mengamati efek samping pada proses *bleaching* dengan menggunakan bahan yang mengandung klor. Daru (2001), melakukan kajian tentang reaksi samping yang terjadi pada proses *bleaching* dengan menggunakan bahan yang menggunakan klor. Klorin akan bereaksi dengan senyawa organik dalam kayu membentuk senyawa toksik, misalnya dioksin. Dioksin ditemukan dalam proses pembuatan kertas, air limbah bahkan di dalam produk kertas yang dihasilkan. Meskipun konsentrasi dioksin di air limbah cukup kecil, tetapi jika masuk ke dalam rantai makanan, konsentrasinya akan menjadi berlipat ganda karena adanya proses *biomagnifikasi*. Akibatnya, konsentrasi dioksin dalam tubuh ikan di lingkungan ini, jauh lebih besar daripada konsentrasi dioksin di lingkungannya.

Coakley (2001) melakukan penelitian untuk mengamati cairan limbah yang berasal dari proses *bleaching* dengan menggunakan ClO<sub>2</sub> untuk mengetahui dampaknya terhadap ikan yang hidup di lingkungan sekitarnya. Cairan limbah dikumpulkan, diukur potensinya dalam mempengaruhi *enzym mixed function oxygenase* (MFO) di hati, yang ditunjukkan dengan keaktifan *ethoxyresorufin-o-deethylase* (EROD). Limbah yang diukur berasal dari proses *bleaching* untuk pulp dari *hard wood* dan *soft wood* pada berbagai tahapan. Hasilnya menunjukkan filtrat yang berasal dari *bleaching pulp hard wood* mempunyai potensi yang lebih besar daripada filtrat yang berasal dari pulp *soft wood*. Filtrat yang berasal dari tahap akhir menunjukkan potensi yang paling kecil.

Nakatama dkk (2004) melakukan proses pemutihan dengan menggunakan ClO<sub>2</sub>. Dalam penelitiannya, air limbah dari proses ini mengandung kloroform. Hal ini dibuktikan dengan pengujian sampel air buangan dan udara di sekitar proses, yang ternyata mengandung kloroform pada batas yang dapat terukur. Pembentukan kloroform pada *elemen chlor free (ECF) bleaching pulp* diperkirakan 2,07 sampai 5,34 g/ton pulp. Kloroform yang terbentuk, diperkirakan 30 % nya tidak dapat diuraikan oleh lumpur aktif, dan sekitar 97 % nya akan menguap ke udara.

Kloroform merupakan racun bagi organ-organ vital seperti jantung, ginjal maupun hati. Kloroform telah dipastikan termasuk bahan *carcinogenic* serta sangat beracun.

*Elemen chlor free (ECF) bleaching pulp* merupakan proses bleaching yang menggunakan  $\text{ClO}_2$  tanpa ada elemen klor yang bebas. Hal ini bertujuan untuk meniadakan efek samping dari proses *bleaching*, namun demikian penelitian-penelitian yang telah dilakukan di atas menunjukkan bahwa efek samping tersebut tidak bisa dihilangkan sama sekali. Mengingat betapa bahayanya senyawa-senyawa yang mengandung klor, maka akhir-akhir ini banyak dikembangkan penelitian-penelitian yang terkait dengan proses pemutihan dengan prinsip *total chlor free (TCF)*, menggunakan bahan yang benar-benar bebas dari senyawa klor, sehingga tidak ada bahan yang berbahaya dari sisa-sisa klorinasi yang berasal dari proses pemutihan (Paren, dkk., 1995).

Hidrogen peroksida merupakan salah satu bahan pemutih yang bisa digunakan untuk proses pemutihan dengan konsep TCF. Keefektifan hidrogen peroksida sebagai *bleaching agent* sangat dipengaruhi oleh keberadaan *metal ions* di dalam pulp. Pengaruh *metal ions* yang ada di dalam pulp terhadap hasil *bleaching* telah dilakukan (Fuadi dan Harald, 2006). Dalam penelitiannya, pulp yang akan di*bleaching* dengan hidrogen peroksida ada yang didahului dengan *chelating* dan ada yang tidak didahului dengan *chelating*. Proses *chelating* bertujuan untuk melepaskan *metal ions* yang ada di dalam pulp. Hasil *bleaching* menunjukkan bahwa pulp yang didahului dengan *chelating* memberikan peningkatan derajat putih yang jauh lebih tinggi daripada pulp yang tidak didahului dengan *chelating*. Disamping itu pemakaian hidrogen peroksida pada proses *bleaching* yang didahului dengan proses *chelating* juga lebih efisien. Hasil menunjukkan bahwa proses *chelating* merupakan tahapan yang sangat penting pada proses *bleaching* dengan hidrogen peroksida. Penelitian ini akan mencari kondisi yang optimum pada proses *chelating* sehingga keefektifan hidrogen peroksida sebagai bahan pemutih pulp bisa maksimal.

Komponen utama pulp adalah selulosa, hemiselulosa dan lignin serta sedikit *metal ions*, seperti Fe, Mn dan Cu. Keberadaan *metal ions* di dalam pulp menurunkan keefektifan hidrogen peroksida untuk memutihkan pulp. Keberadaan *metal ions* di dalam pulp juga mempunyai pengaruh terhadap kualitas pulp. Ion feri ( $\text{Fe}^{+3}$ ) termasuk *metal ions* yang sangat kuat dalam mempercepat proses *yellowing* terhadap lignin yang ada di dalam pulp. *Metal ions* di dalam pulp bisa membentuk senyawa-senyawa kompleks yang berwarna dengan makromolekul lignin (Dence dan Reeve, 1996). Beberapa *metal ions* yang ada di dalam pulp ditunjukkan pada Tabel I (Basta, dkk., 1991).

Tabel I. Kandungan *metal ions* pada *kraft pulp*

Jenis kayu	Mg, mg/kg	Mn, mg/kg	Fe, mg/kg	Cu, mg/kg
<i>Soft wood</i>	200 – 300	86 – 210	3 – 25	1 – 2
<i>Hard wood</i>	180 – 280	115 – 130	8 – 11	< 1

Sumber utama pencemaran *metal ions* di dalam sistem *bleaching* adalah pulp itu sendiri. Secara umum, tumbuh-tumbuhan memperoleh *metal ions* dan makanan berasal dari tanah dimana tumbuhan tersebut tumbuh. Sehingga jumlah dan jenis *metal ions* yang ada di dalam pulp tergantung dari jenis dan lokasi tumbuh. Sumber pencemaran oleh *metal ions* dari luar pulp adalah air dan peralatan untuk proses.

*Chelating* adalah *treatment* awal yang bertujuan untuk melepaskan *metal ions* dari dalam pulp. Meskipun profil *metal ions* yang ideal tidak diketahui, namun *pretreatment* dengan menggunakan *chelating agent* menunjukkan efek yang menguntungkan. Pengendalian dekomposisi hidrogen peroksida adalah hal yang sangat penting pada *bleaching* peroksida. Dekomposisi meningkat tajam dengan adanya ion-ion logam transisi. Dari beberapa ion logam transisi, telah diketahui bahwa Mn adalah salah satu logam transisi yang mempunyai pengaruh paling jelek selama *bleaching* dengan peroksida pada suasana alkali.

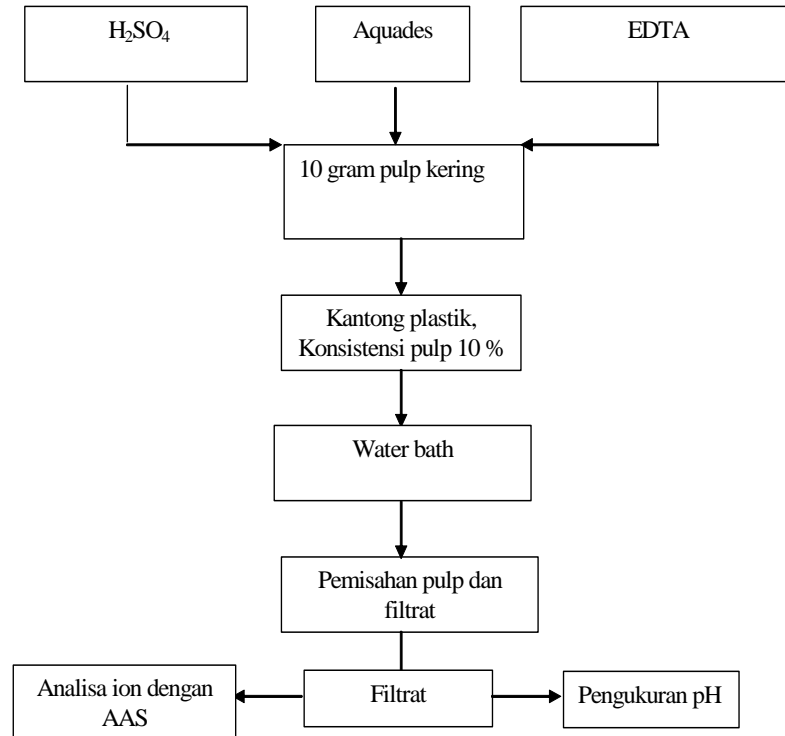
### Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mengamati pengaruh kondisi *chelating* terhadap banyaknya *metal ion* yang bisa dilepaskan dari dalam pulp jenis *hard wood*.

### Metode Penelitian

Bahan baku yang digunakan pada penelitian ini adalah pulp dari jenis *hard wood*, *Eucalyptus globulus*. *Chelating agent* yang digunakan adalah kombinasi antara ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) dan  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Sebanyak 10 gram pulp kering ditambah dengan larutan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dan larutan (EDTA) pada berbagai komposisi. Kemudian ditambah aquades sehingga konsistensinya 10 %, dicampur sampai benar-benar homogen lalu dimasukkan dalam kantong plastik, dipanaskan dalam *waterbath* pada berbagai waktu dan suhu, sebagaimana gambar 1.



Gambar 1. Proses *chelating stage*

**Hasil dan Pembahasan**

Proses *chelating* dilakukan dengan menggunakan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dan EDTA. Proses ini bertujuan untuk mengeluarkan *metal ions* yang ada di dalam pulp. Banyaknya *metal ions* yang dilepaskan dari dalam pulp ditunjukkan pada Tabel II sampai Tabel V.

Tabel II. Hasil *chelating* untuk berbagai penambahan EDTA pada 70°C, selama 60 menit

Komposisi		pH akhir	Fe (ppm)	Cu (ppm)	Mn (ppm)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (% pulp)	EDTA (% pulp)				
0,2	0	4,5	0,1054	0,0174	1,1576
0,2	0,2	4,6	0,4216	0,2769	1,6886
0,2	0,4	4,2	0,1913	0,0655	4,2903
0,2	0,6	4,3	0,2030	0,1886	4,4650
0,2	0,8	4,1	0,0839	0,0789	5,3846

Tabel III. Hasil *chelating* untuk berbagai penambahan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pada 70°C, selama 60 menit

Komposisi		pH akhir	Fe (ppm)	Cu (ppm)	Mn (ppm)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (% pulp)	EDTA (% pulp)				
0	0,2	8,5	0,1230	0,0482	2,4256
0,2	0,2	4,6	0,4216	0,2769	1,6886
0,4	0,2	4,0	0,4587	0,0602	2,5825
0,6	0,2	3,7	0,4275	0,0803	2,8185
0,8	0,2	3,6	0,4099	0,0856	3,0668

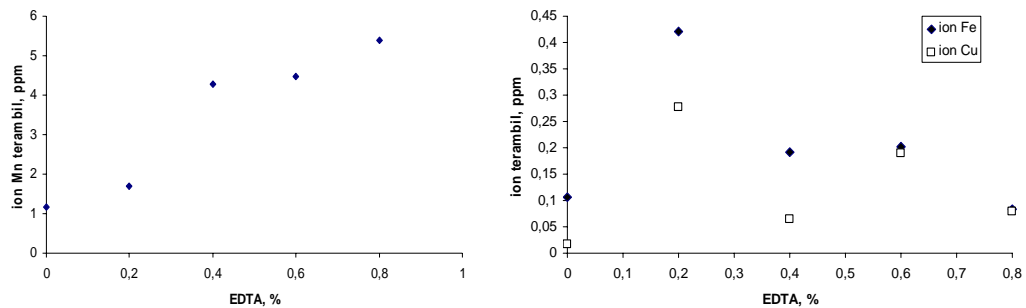
Tabel IV. Hasil *chelating* pada berbagai suhu , untuk H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,2% dan EDTA 0,2% Selama 60 menit

Suhu (°C)	pH	Fe (ppm)	Cu (ppm)	Mn (ppm)
26	3,5	0,4119	0,0482	2,2942
50	3,7	0,3845	0,0361	2,7272
60	3,6	0,3748	0,0441	2,2853
70	4,6	0,4216	0,2769	1,6886
80	7,1	0,1093	0,0054	0,3327
90	3,8	0,5153	0,0535	2,7462

Tabel V. Hasil *chelating* pada berbagai waktu, untuk H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,2% dan EDTA 0,2% pada suhu 70°C

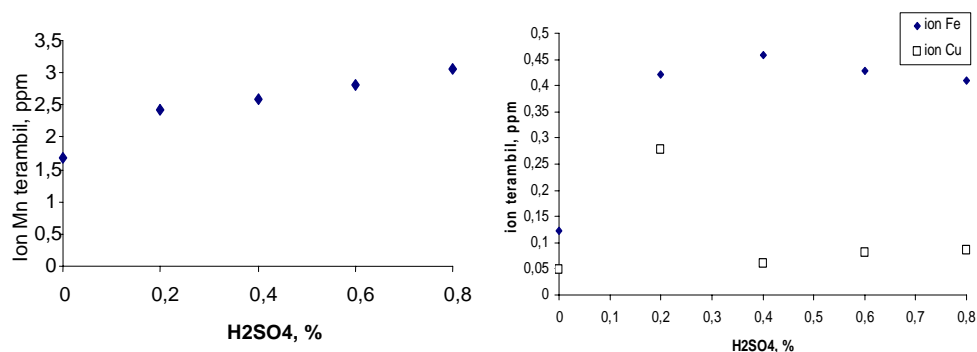
Waktu (menit)	pH	Fe (ppm)	Cu (ppm)	Mn (ppm)
20	4,6	0,3123	0,0669	1,5728
40	4,6	0,4470	0,0869	1,6852
60	4,6	0,4216	0,2769	1,6886
80	4,7	0,4040	0,0736	1,6274
100	4,6	0,4548	0,0829	2,0927

Berdasarkan hasil penelitian yang disajikan pada Tabel I sampai IV, bisa dibuat grafik sebagaimana disajikan pada Gambar 2 sampai 5.



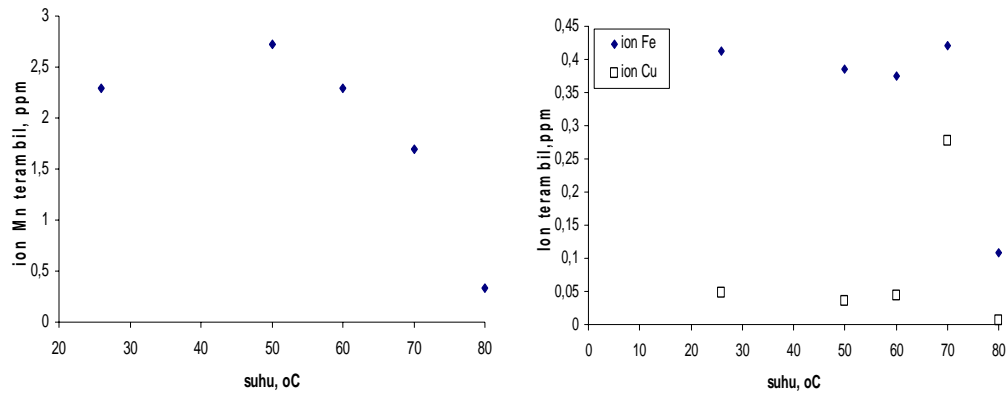
Gambar 2. Pengaruh penambahan EDTA terhadap pelepasan metal ion

Gambar 2 menunjukkan penambahan EDTA mempunyai pengaruh yang cukup kuat terhadap pelepasan metal ion di dalam pulp. Pelepasan ion Fe dan Cu mencapai maksimum ketika penambahan EDTA 0,2%, kondisi ini tidak sama dengan pelepasan ion Mn. Pelepasan ion Mn bertambah dengan bertambahnya EDTA.



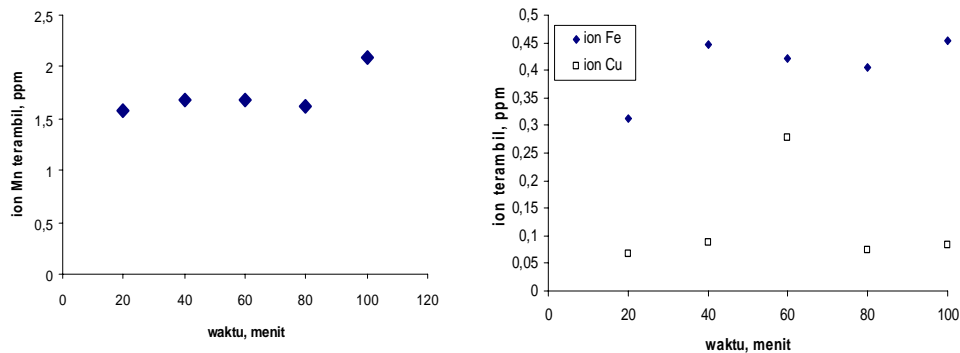
Gambar 3. Pengaruh penambahan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> terhadap pelepasan metal ion

Pengaruh penambahan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dalam melepaskan ion Fe dan Cu mempunyai kecenderungan yang hampir sama. Ketika penambahan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,2% pelepasan ion Fe meningkat tajam, selanjutnya hampir konstan. Pelepasan ion Cu juga meningkat tajam ketika penambahan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,2%, kemudian menurun dan selanjutnya hampir konstan. Pelepasan ion Mn mengalami kenaikan dengan bertambahnya H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



Gambar 4. Pengaruh suhu terhadap pelepasan metal ion

Berdasarkan gambar 4 bisa dilihat bahwa pengaruh suhu terhadap pelepasan ion Fe dan Cu cukup kuat mulai suhu 70°C. Pelepasan ion Fe mulai meningkat, demikian juga pelepasan ion Cu meningkat sangat tajam kemudian menurun lagi. Pelepasan ion Mn maksimum ketika suhu 50°C, namun pada kondisi ini pelepasan ion Fe dan Cu tidak maksimal. Berdasarkan hasil ini, secara keseluruhan suhu 70°C merupakan suhu yang bisa memberikan hasil yang baik untuk melepaskan metal ion.



Gambar 5. Pengaruh waktu terhadap pelepasan metal ion

Pengaruh waktu terhadap pelepasan ion Fe mengalami kenaikan ketika proses chelating dijalankan selama 40 menit, kemudian hampir konstan, sedang untuk pelepasan ion Cu, kenaikannya meningkat ketika proses chelating dijalankan selama 60 menit. Pelepasan ion Mn relatif konstan untuk waktu chelating 20 menit hingga 80 menit. Pelepasan ion Mn sedikit mengalami kenaikan ketika proses chelating dijalankan selama 100 menit. Berdasarkan hasil yang ditunjukkan pada Gambar 6, bisa disimpulkan bahwa secara keseluruhan waktu chelating yang baik untuk melepaskan metal ion adalah 60 menit.

### Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian bias disimpulkan beberapa hal, antara lain:

1. Pada pemakaian  $H_2SO_4$  yang konstan, pemakaian EDTA 0,2% mampu melepaskan ion Fe dan Cu maksimum, yaitu 0,4126 ppm untuk ion Fe dan 0,2769 ppm untuk ion Cu, akan tetapi kondisi ini tidak maksimal untuk melepaskan ion Mn. Pelepasan ion Mn maksimal ketika penambahan EDTA 0,8%, yaitu 5,3846 ppm.
2. Pada pemakaian EDTA konstan, pemakaian  $H_2SO_4$  0,2% mampu melepaskan ion Fe dan Cu maksimum, yaitu 0,4126 ppm untuk ion Fe dan 0,2769 ppm untuk ion Cu, akan tetapi kondisi ini tidak maksimal untuk melepaskan ion Mn. Pelepasan ion Mn maksimal ketika penambahan  $H_2SO_4$  0,8%, yaitu 3,0668 ppm.
3. Suhu yang optimal untuk melepaskan ion Fe dan Cu adalah 70°C. Akan tetapi suhu ini kurang cocok untuk melepaskan ion Mn.
4. Waktu yang optimal untuk melepaskan ion Fe dan Cu adalah 60 menit, akan tetapi untuk ion Mn semakin lama waktu chelating semakin banyak juga ion yang bias dilepaskan.

**Daftar Pustaka**

- Basta, J., Holtinger, I., Hook, J., 1991, "Controlling the Profil of Metal in the Pulp befor Hydrogen Peroxide Treatment", 6 th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry Notes, Appita, Parkville, Victoria, Australia, page: 237.
- Bayer, J., Dilme, Fernandez-Zapico, J.M., 1999, Tendencious on in Industria Papelera en Los Inicios del Singlo XXI Ingeneria Quimico 3, 177-181
- Coakley, J., Honsen, P.V., Heiningen, A.V., Cross, T., 2001, MFO Induction in Fish By Filtrates From Chlorine Dioxide Bleaching of Wood Pulp, Wat.Res., 35, 921-928.
- Daru, S.R., 2002, Minimasi Limbah Dalam Industri Pulp dan Kertas, [WWW.Terranet.or.id](http://WWW.Terranet.or.id)
- Dence, C.W., Reeve, D.W., 1996, Pulp Bleaching Principle and Practice, Tappi Perss, Atlanta, Page:349-415.
- Fuadi, A.M., and Harald, B., 2006, "Benefits of Chelating Stage Prior to Peroxide Bleaching", Gelagar, 17, 91-97.
- Nakatama, K., Motoe, Y., Ohi, H., 2004, Evaluation of Chloroform Formed in Process of Kraft Pulp Bleaching Mil Using Chlorine Dioxide, J., Wood Sci., 50, 242-247.