

Penyahwarna Efluen Kilang Minyak Kelapa Sawit (POME) melalui Proses Pengoksidaan Fenton secara Berterusan menggunakan Limonit sebagai Pemangkin (Palm Oil Mill Effluent (POME) Decolorize through Continuous Fenton Oxidation Process using Limonite as Catalyst)

NUR FAZLINDA RAZALI, CHIN HUA CHIA*, SARANI ZAKARIA, MOHD SHAIFUL SAJAB,
TATSUYA TOBE & MIKU TSUDA

ABSTRAK

Industri minyak sawit mempunyai impak yang besar ke atas alam sekitar terutama di Malaysia. Efluen kilang minyak sawit (POME) merupakan air buangan yang mengandungi sebatian organik yang berasal daripada bahan boleh urai dan sedia direput oleh mikroorganisma. Teknologi rawatan POME masa kini banyak bertumpu kepada kaedah biologi untuk mengurangkan permintaan oksigen kimia (COD), permintaan oksigen bio-kimia (BOD) dan jumlah karbon organik (TOC). Walau bagaimanapun, kebanyakan proses biologi tidak dapat menguraikan warna yang terdapat dalam POME. Kajian ini mengkaji potensi teknologi pengoksidaan Fenton menggunakan biji limonit sebagai pemangkin kepada hidrogen peroksida untuk merawat POME selepas proses rawatan biologi yang diperoleh daripada kilang minyak kelapa sawit. Keputusan menunjukkan dengan hanya 50 mM H_2O_2 boleh menyahwarnakan POME sebanyak 800-1000 PtCo secara berterusan dengan pengkalan masa 1 jam pada pH 3.

Kata kunci: Limonit; pengoksidaan Fenton; POME; sistem kolum berterusan; warna

ABSTRACT

Palm oil industry has huge impact on the environment especially in Malaysia. The palm oil mill effluent (POME) is a liquid waste that contains organic compounds derived from degradable material and was easily decomposed by microorganisms. Today's POME treatment technology relies heavily on biological methods to reduce chemical oxygen demand (COD), biochemical oxygen demand (BOD) and total organic carbon (TOC). However, these processes cannot decompose the color compounds found in POME. This study describes a study on potential uses of Fenton oxidation using limonite ore as catalyst to treat POME after biological treatment which was obtained from a palm oil mill. The results showed that only 50 mM of H_2O_2 could decolorize 800 - 1000 PtCo of the POME via continuous treatment with 1 hour retention time at pH 3.

Keywords: Limonite; colour; continuous column system; Fenton oxidation; POME

PENDAHULUAN

Malaysia merupakan pengeluar kedua terbesar minyak sawit di dunia. Akibat daripada pengeluaran yang begitu besar, sejumlah besar efluen minyak sawit telah dihasilkan daripada kilang minyak kelapa sawit setiap hari. Proses pengeskrakan minyak sawit termasuklah penekanan, pensterilan, pencernaan, pelucutan, pembersihan dan pengeringan vakum (Alhaji et al. 2016) menggunakan kuantiti air yang sangat banyak (Aris et al. 2008). Sejumlah 44 juta tan POME dihasilkan di Malaysia dan angka tersebut dijangka akan meningkat setiap tahun (Wu et al. 2010).

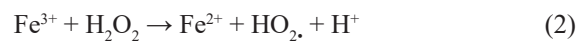
POME adalah cecair berwarna coklat pekat yang mempunyai pepejal terampai yang terdiri daripada pelbagai bahan organik dan bukan organik, seperti lignin, tannin, lipid dan asid lemak (Saeed et al. 2015). Warna kekeruhan akibat daripada bahan-bahan tersebut menyebabkan POME sukar untuk terbiodegradasi. Disebabkan ciri fizikal dan kimia POME dan isi padu POME yang besar, ia memerlukan satu rawatan yang lebih berkesan untuk mengurangkan

kandungan pencemaran supaya menepati piawaian. Rawatan POME telah dibangunkan sejak sedekad yang lalu. Kaedah yang biasa digunakan adalah sistem takungan kolam termasuk penyejukan, anaerobik, aerobik, fakultatif dan kolam alga, sebelum efluen dilepaskan ke dalam sungai (Othman et al. 2014). Untuk peringkat rawatan ketiga, iaitu sebelum dilepaskan ke sungai, teknologi penapisan membran kerap digunakan iaitu proses fizikal pilihan untuk mengasingkan molekul bersaiz tertentu (Nik Sulaiman & Chea 2004)

Pada masa ini, sistem takungan terbuka digunakan untuk merawat POME di seluruh negara. Walau bagaimanapun, terdapat beberapa kelemahan dalam sistem takungan terbuka, termasuk masa rawatan yang panjang, memerlukan kawasan tanah yang luas serta penghasilan gas metana yang menyebabkan kesan rumah hijau (Saeed et al. 2015). Kajian lepas telah membuktikan bahawa warna efluen adalah sukar dirawat disebabkan oleh sebatian fenol yang terdapat dalam POME dan turut menyebabkan POME

berwarna kekeruhan (Kietkwanboot et al. 2015; Neoh et al. 2014). Walaupun warna effluen bukan suatu ciri yang perlu dipantau oleh pengilang minyak kelapa sawit, tapi untuk tempoh masa yang panjang, pencemaran air tetap akan berlaku. Pelbagai rawatan telah dilakukan untuk merawat warna effluen, iaitu penggumpalan (Bhatia et al. 2007) dan penyerapan (Sajab et al. 2014), tetapi ia hanya menukarkan POME daripada fasa cecair kepada fasa pepejal (Aris et al. 2008).

Proses pengoksidaan Fenton merupakan sejenis rawatan yang telah dikaji oleh ramai penyelidik disebabkan oleh kebolehan untuk mendegradasikan sebatian organik dalam air buangan. Radikal hidroksil ($\text{OH}\cdot$) yang mempunyai kereaktifan yang tinggi untuk mengurai sebatian organik, seperti yang ditunjukkan dalam (1) dan (2) (Pereira et al. 2012):



Dalam kajian ini, POME yang telah melalui kaedah pra-rawat digunakan untuk rawatan pengoksidaan Fenton menggunakan limonit sebagai pemangkin. Kajian ini merupakan kajian pertama yang menggunakan limonit, iaitu sejenis biji limonit yang diperoleh dari Kumamoto, Jepun untuk dinyahwarna. Kajian ini tertumpu penuh untuk menyingkirkan warna POME.

BAHAN DAN KAEDAH

Bahan kimia bergred analitik digunakan dalam kajian ini termasuk hidrogen peroksida (H_2O_2) (30%, Merck), natrium hidroksida (NaOH) (99%, Sigma Aldrich) dan asid sulfurik (H_2SO_4) (95-97%, Merck). Biji limonit yang bersaiz sekitar 4 mm telah dibekalkan oleh Japan Limonite Pte Ltd, Jepun dan digunakan sebagai pemangkin dalam proses pengoksidaan Fenton. Air ternyahion digunakan untuk semua kerja uji kaji.

Sampel POME yang digunakan dalam kajian ini adalah effluen selepas pra-rawatan secara biologi yang dibekalkan oleh sebuah kilang minyak kelapa sawit di Gua Musang, Kelantan. Ia disimpan di dalam botol plastik dalam peti sejuk pada 4°C sebelum digunakan dalam uji kaji. Jadual 1 menunjukkan ciri sampel POME yang diperoleh.

Warna POME sebelum dan selepas rawatan telah diuji menggunakan spektrofotometer UV-Vis (Hach DR 3900) pada panjang gelombang maksimum 454 nm. pH POME diukur menggunakan meter pH (Euctech). Kandungan oksigen terlarut telah diukur menggunakan alat pengukur oksigen terlarut mudah alih (Hach) menggunakan air suling sebagai sampel kawalan. Bacaan COD dan BOD bagi sampel POME diukur dengan bahan larutan pencernaan (reagen) yang dibekalkan mengikut langkah yang ditentukan oleh *American Public Health Association* (APHA), *American Water Works Association* (AWWA) dan *Water Environment Federation* (WEF).

JADUAL 1. Ciri sampel POME

Parameter (unit)	POME
Warna (PtCo)	900~1200
pH	8.38
DO (mg/L)	9-11
COD (mg/L)	200-300
BOD (mg/L)	110-160

UJI KAJI PENYAHWARNAAN POME

Sampel POME telah diempar pada kelajuan 12,000 rpm selama 30 min pada suhu 4°C menggunakan mesin pengemparan untuk mengasingkan pepejal terampai dalam larutan POME. Uji kaji untuk rawatan POME dijalankan menggunakan sistem kolum yang dilengkapi dengan pam peristatik dan kolum kaca yang berdiameter dalaman 1 cm (Rajah 1). Biji limonit dimasukkan ke dalam kolum dengan ketinggian 12 cm. Semua uji kaji telah dijalankan pada suhu bilik. Kadar aliran POME adalah pada 0.2 mL/min bersamaan dengan masa pengekaln selama 1 jam di dalam kolum. H_2O_2 ditambah ke dalam bikar yang mengandungi POME sebelum uji kaji bermula.

Di sepanjang uji kaji rawatan POME, sampel POME (2 mL) telah diperoleh dan dicairkan sebanyak lima kali dan dituras menggunakan membran penapis ($0.45 \mu\text{m}$) sebelum dianalisis menggunakan mesin spektrofotometer. Permintaan oksigen kimia (COD), pepejal terampai (TSS) dan pH sampel POME sebelum dan selepas rawatan juga telah diukur dalam kajian ini.

KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

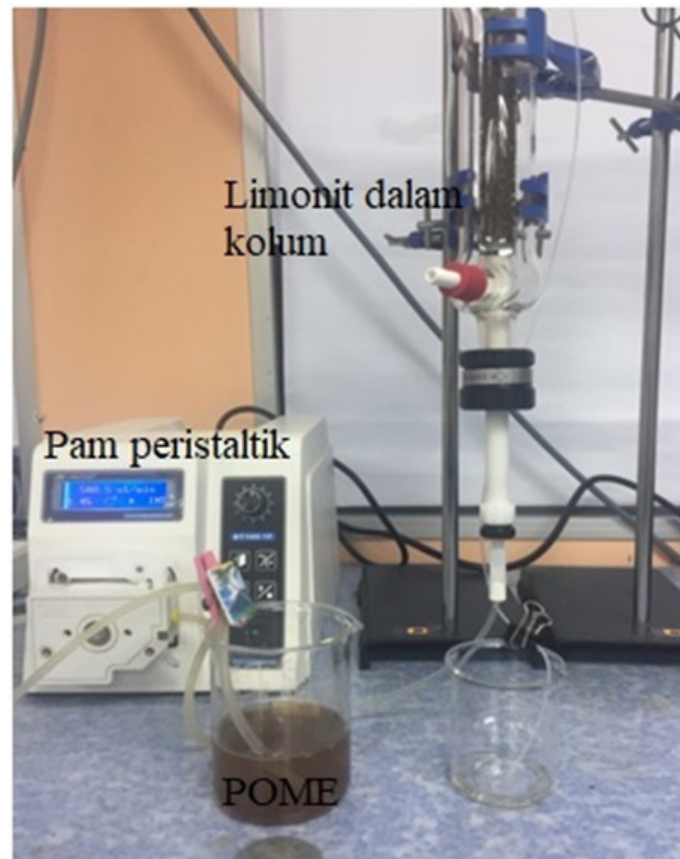
Rajah 2 menunjukkan sampel biji limonit mentah yang mempunyai permukaan kasar dan berliang. Keputusan XRF dalam Jadual 2 menunjukkan bahawa Fe_2O_3 adalah sebatian utama dalam sampel limonit, iaitu sekitar 70%. Kandungan Fe_2O_3 merupakan sumber Fe^{2+} dan Fe^{3+} yang bertindak sebagai pemangkin untuk penguraian H_2O_2 dan menghasilkan radikal $\text{OH}\cdot$.

JADUAL 2. Sebatian utama yang terdapat dalam biji limonit

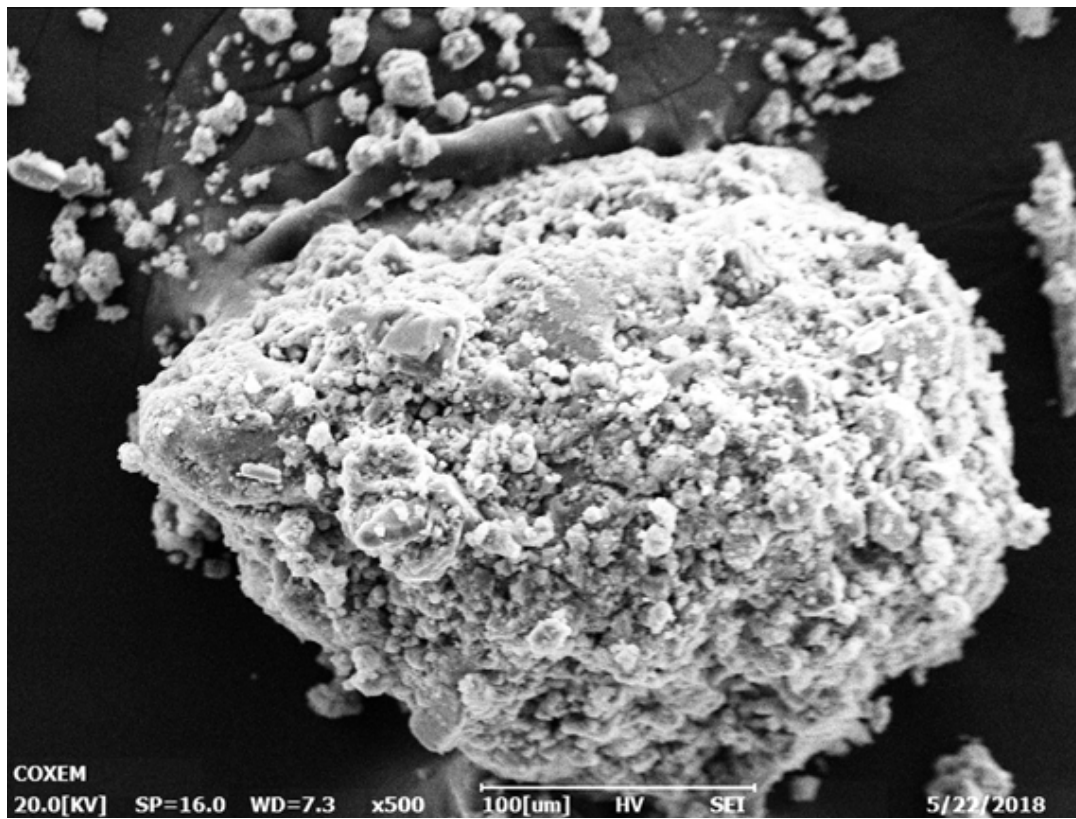
Komposisi	Peratus (%)
Fe_2O_3	71.04
SiO_2	12.18
SO_3	5.26
CaO	3.09

KESAN pH KE ATAS PENGURANGAN WARNA

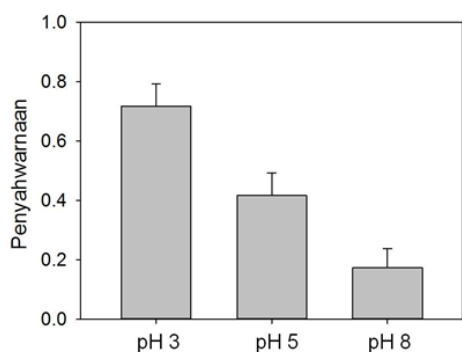
Rajah 3 menunjukkan kesan pH ke atas penurunan warna POME dengan menggunakan 100 mM H_2O_2 dan masa



RAJAH 1. Sistem berkolum pengoksidaan Fenton untuk rawatan POME



RAJAH 2. Mikroskop Elektron Imbasan biji limonit sebelum digunakan untuk rawatan POME



RAJAH 3. Kesan pH kepada penyahwarna POME melalui proses pengoksidaan Fenton menggunakan limonit sebagai katalis

pengekaln 1 jam. Keputusan menunjukkan peningkatan dalam kadar pengurangan warna POME dengan peningkatan pH (Alhaji et al. 2016). Daripada graf pada Rajah 3 dapat disimpulkan pada pH 3 kadar pengurangan warna POME adalah paling tinggi. Ini disebabkan pada pH 4 dan ke atas, pemendakan ion besi (limonit) sekaligus merencatkan penghasilan radikal OH^{\bullet} untuk mengurai molekul sebatian organik warna dalam POME (Kongnoo et al. 2012). Selain itu, julat pH ini dikaji juga kerana telah diteliti kajian terdahulu yang menyatakan bahawa kereaktifan proses pengoksidaan Fenton dipengaruhi oleh cas zarah pemangkin. Daripada hasil kajian menggunakan Potensi Zeta, limonit bercas positif pada keadaan berasid, ini membantu penghasilan radikal OH^{\bullet} selepas bertindak balas dengan H_2O_2 di dalam kolum (He et al. 2015).

PERANAN H_2O_2

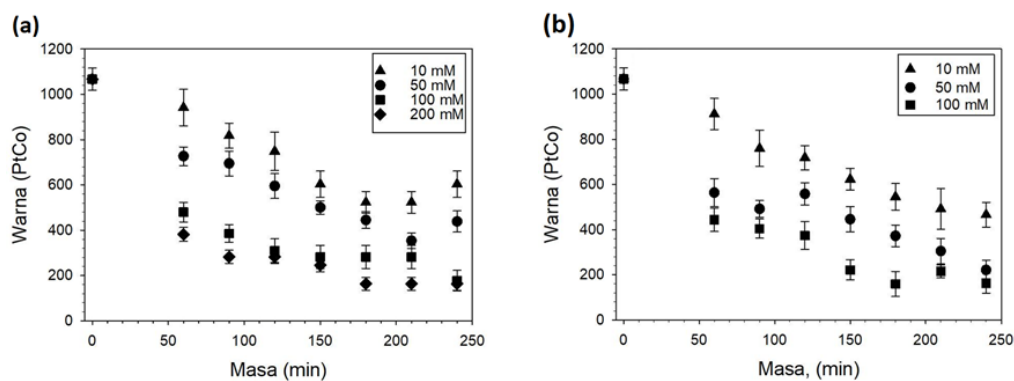
Kesan daripada kepekatan H_2O_2 di dalam julat 10 mM sehingga 200 mM telah dikaji. Masa pengekaln 1 jam diselaraskan untuk semua uji kaji. Kesan perbezaan kepekatan H_2O_2 ke atas pengurangan warna ditunjukkan dalam Rajah 4. Ini disebabkan oleh penjanaan radikal OH^{\bullet} yang meningkat seiring dengan peningkatan kepekatan H_2O_2 . Walau bagaimanapun, untuk pH 5 (Rajah 4(a)) pada

kepekatan 200 mM H_2O_2 bacaan pengurangan menunjukkan prestasi yang sama dengan 100 mM H_2O_2 , ini menjelaskan penghasilan radikal OH^{\bullet} berlaku pada paras yang sama dan menunjukkan bahawa H_2O_2 yang lebih daripada 100 mM tidak membantu dalam penyahwarna (Kallel et al. 2009). Manakala untuk pH 3 (Rajah 4(b)), hanya 100 mM H_2O_2 diperlukan untuk menyahwarna POME. Kadar pengurangan warna (Rajah 5) yang nampak ketara ini adalah kerana pemecahan ikatan dalam kumpulan kromofor oleh radikal OH^{\bullet} (Kongnoo et al. 2012). Menurut Kongnoo, pigmen organik POME terdiri daripada antosianin, karoten, polifenol, lignin dan tanin. Parameter 10 sehingga 200 mM dipilih kerana berdasarkan stoikiometri tindak balas (Ibrahim et al. 2015):

$$1 \text{ g COD} = 1 \text{ g O}_2 = 0.03125 \text{ mol O}_2 = 0.0625 \text{ mol H}_2\text{O}_2 = 2.125 \text{ g H}_2\text{O}_2$$

PERMINTAAN OKSIGEN KIMIA (COD)

Beberapa rakan penyelidik telah melaporkan tentang gangguan ukuran nilai COD bagi sampel air yang mengandungi H_2O_2 (Lee et al. 2011). Kajian ini tidak terkecuali, walaupun pada permulaan, bacaan COD kelihatan agak rendah, ia meningkat selepas rawatan pengoksidaan Fenton dijalankan. Ini adalah kerana terdapat tindak balas antara baki H_2O_2 yang tidak digunakan telah bertindak balas asid kromik dalam bahan kimia pencernaan COD (Zhang et al. 2013). Hal ini dapat diperhatikan pada bacaan COD bagi sampel air suling yang mengandungi H_2O_2 seperti yang ditunjukkan dalam Jadual 3. Oleh sebab itu, bacaan COD bagi sampel POME selepas rawatan telah ditolak dengan nilai COD sampel air suling yang mengandungi H_2O_2 . Walau bagaimanapun, bacaan COD sampel POME selepas rawatan masih lebih tinggi daripada sampel POME asal. Bacaan BOD sampel POME selepas rawatan juga telah diukur tetapi gagal kerana kehadiran H_2O_2 yang akan terurai kepada oksigen dan air, dengan kandungan oksigen akan mengganggu bacaan kepekatan oksigen terlarut (Jadual 4).



RAJAH 4. Penyahwarna POME pada kepekatan H_2O_2 yang berbeza pada pH 5 (a) dan pH 3 (b) dengan masa pengekaln 1 jam



RAJAH 5. Gambar sampel POME sebelum dan selepas rawatan pengoksidaan Fenton (pH = 3, H₂O₂ = 50 mM, masa pegekalan = 1 jam)

JADUAL 3. Bacaan COD bagi sampel POME sebelum dan selepas rawatan pengoksidaan Fenton pada kepekatan H₂O₂ berbeza (10 mM & 50 mM)

H ₂ O ₂ (mM)	POME (sebelum rawatan)	COD (mg/L)		
		POME + H ₂ O ₂ (Selepas rawatan)	Air suling + H ₂ O ₂ *	POME (selepas rawatan)
10	202	449	223	226
50	205	1420	1169	251

*Bacaan COD sampel air suling + H₂O₂ digunakan untuk tujuan pembetulan kerana kehadiran H₂O₂ mengganggu

JADUAL 4. Ciri sampel POME sebelum dan selepas rawatan pengoksidaan Fenton (pH = 3, H₂O₂ = 50 mM, masa pegekalan = 1 jam)

	Sebelum rawatan	Selepas rawatan
Warna	900-1200	100-300
pH	3	5
COD	200-300	220-260
BOD	110-160	-*
TSS	150	20

*Tidak dapat diukur menggunakan meter oksigen terlarut

Bacaan pepejal terampai (TSS) juga menunjukkan penurunan selepas rawatan yang mungkin disebabkan oleh penguraian dan pemecahan sebatian organik telah berlaku. Selepas proses rawatan penyahwarnaan, dapat dilihat nilai pH POME terawat meningkat kepada pH 5 kerana penghasilan OH⁻ dalam proses pengoksidaan Fenton (Ibrahim et al. 2015).

KESIMPULAN

Hasil daripada kajian ini menunjukkan bahawa biji limonit berjaya digunakan sebagai pemangkin pepejal untuk penyahwarnaan POME melalui proses pengoksidaan Fenton dengan warna POME adalah sukar disingkirkan melalui

proses rawatan secara biologi. pH 3 adalah pH optimum untuk mencapai tahap penyahwarnaan yang paling tinggi. Kepekatan H₂O₂ memainkan peranan penting dalam proses rawatan, tetapi kehadiran baki H₂O₂ telah mengganggu penentuan bacaan COD dan BOD. Kajian ini membuktikan bahawa hanya 1 jam masa pegekalan diperlukan untuk menyahwarnakan sepenuhnya POME yang berwarna 800-1000 PtCo. Sistem rawatan yang diperkenalkan dalam kajian ini berpotensi untuk merawat POME yang masih berwarna gelap setelah dirawat melalui proses rawatan biologi.

PENGHARGAAN

Terima kasih kepada *Japan Limonite Co. Ltd.* atas dana penyelidikan yang diberi. Fazlinda menghargai biasiswa MyPHD yang diberikan oleh Kementerian Pendidikan Malaysia (MOE).

RUJUKAN

- Alhaji, M. H., Sanaullah, K., Lim, S. F., Khan, A., Hipolito, C. N., Abdullah, M. O., Bhawani, S. A. & Jamil, T. 2016. Photocatalytic treatment technology for palm oil mill effluent (POME) - A review. *Process Safety and Environmental Protection* 102: 673-686.
- Aris, A., Siew, O. B., Kee, K. S. & Ujang, Z. 2008. Tertiary treatment of palm oil mill effluent using Fenton oxidation. *Malaysia Journal of Civil Engineering* 20(1): 12-25.
- Bhatia, S., Othman, Z. & Ahmad, A. L. 2007. Coagulation-flocculation process for POME treatment using *Moringa oleifera* seeds extract: Optimization studies. *Chemical Engineering Journal* 133(1-3): 205-212.
- He, R., Tian, B. H., Zhang, Q. Q. & Zhang, H.T. 2015. Effect of Fenton oxidation on biodegradability, biotoxicity and dissolved organic matter distribution of concentrated landfill leachate derived from a membrane process. *Waste Manag.* 38: 232-239.
- Ibrahim, A. H., Taha, M. R. & Azhar, A. W. 2015. Removal of COD from palm oil mill effluent (POME) via advanced Fenton process: Optimization study. *Advances in Environmental Biology* 9(15): 1-10.
- Kallel, M., Belaid, C., Boussahel, R., Ksibi, M., Montiel, A. & Elleuch, B. 2009. Olive mill wastewater degradation by Fenton oxidation with zero-valent iron and hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials* 163(2-3): 550-554.
- Kietkwanboot, A., Tran, H. T. M. & Suttinun, O. 2015. Simultaneous dephenolization and decolorization of treated palm oil mill effluent by oil palm fiber-immobilized *trametes hirsuta* strain AK 04. *Water, Air, and Soil Pollution* 226: 345.
- Kongnoo, A., Suksaroj, T., Intharapat, P., Promtong, T. & Suksaroj, C. 2012. Decolorization and organic removal from palm oil mill effluent by Fenton's Process. *Environmental Engineering Science* 29(9): 855-859.
- Lee, E., Lee, H., Kim, Y. K., Sohn, K. & Lee, K. 2011. Hydrogen peroxide interference in chemical oxygen demand during ozone based advanced oxidation of anaerobically digested livestock wastewater. *International Journal of Environmental Science and Technology* 8(2): 381-388.

- Neoh, C. H., Lam, C. Y., Lim, C. K., Yahya, A. & Ibrahim, Z. 2014. Decolorization of palm oil mill effluent using growing cultures of *Curvularia clavata*. *Environmental Science and Pollution Research* 21(6): 4397-4408.
- Nik Sulaiman, N. M. & Chea, K. L. 2004. Membrane ultrafiltration of treated palm oil mill effluent (POME). *Jurnal Teknologi* 41(1): 113-120.
- Othman, M. R., Hassan, M. A., Shirai, Y., Baharuddin, A. S., Ali, A. A. M. & Idris, J. 2014. Treatment of effluents from palm oil mill process to achieve river water quality for reuse as recycled water in a zero emission system. *Journal of Cleaner Production* 67: 58-61.
- Pereira, M. C., Oliveira, L. C. A. & Murad, E. 2012. Iron oxide catalysts: Fenton and fentonlike reactions-A review. *Clay Minerals* 47(3): 285-302.
- Saeed, M. O., Azizli, K., Isa, M. H. & Bashir, M. J. K. 2015. Application of CCD in RSM to obtain optimize treatment of POME using Fenton oxidation process. *Journal of Water Process Engineering* 8: e7-e16.
- Sajab, M. S., Chia, C. H., Zakaria, S. & Sillanpää, M. 2014. Fixed-bed column studies for the removal of cationic and anionic dyes by chemically modified oil palm empty fruit bunch fibers: Single- and multi-solute systems. *Desalination and Water Treatment* 3994(8): 1-8.
- Wu, T. Y., Mohammad, A. W., Jahim, J. M. & Anuar, N. 2010. Pollution control technologies for the treatment of palm oil mill effluent (POME) through end-of-pipe processes. *Journal of Environmental Management* 91(7): 1467-1490.
- Zhang Qing, Fu Shiyu, Li Hailong & Liu, Y. 2013. A novel method for the determination of hydrogen peroxide in bleaching effluents by spectroscopy. *Bioresources* 8(3): 3699-3705.
- Nur Fazlinda Razali, Chin Hua Chia* & Sarani Zakaria
 Bioresources and Biorefinery Laboratory
 Faculty of Science and Technology
 Universiti Kebangsaan Malaysia
 43600 UKM Bangi, Selangor Darul Ehsan
 Malaysia
- Mohd Shaiful Sajab
 Research Center for Sustainable Process Technology (CESPRO)
 Faculty of Engineering and Built Environment
 Universiti Kebangsaan Malaysia
 43600 UKM Bangi, Selangor Darul Ehsan
 Malaysia
- Tatsuya Tobe
 Nihon Suido Consultants Co., Ltd.
 Shinjuku-ku, Tokyo, 160-0023
 Japan
- Miku Tsuda
 Japan Limonite Co., Ltd.
 Aso City, Kumamoto, 869-2235
 Japan
- *Pengarang untuk surat-menyurat; email: chia@ukm.edu.my
- Diserahkan: 25 Disember 2018
 Diterima: 10 Oktober 2019