

DEGRADASI LIMBAH ZAT WARNA DENGAN KATALIS KARBON AKTIF TEREMBAN OKSIDA BESI

Shinta Amelia^{1*}, Wahyudi Budi Sediawan², Imam Prasetyo³ dan Teguh Ariyanto^{4*}

^{1,2,3,4}Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada

^{3,4}Excellence of Advanced Material and Mineral Processing, Departemen Teknik Kimia, FT, UGM
Jl. Grafika 2, Kampus UGM, Yogyakarta, 55281 Telp. 0274-902171, Fax. 0274-902170

*Email : shinta.amelia@mail.ugm.ac.id; teguh.ariyanto@ugm.ac.id

Abstrak

Limbah zat warna dapat memberikan dampak negatif bagi kesehatan dan lingkungan. Metode adsorpsi yang dianggap paling efektif untuk mengelola limbah zat warna memiliki kekurangan karena sistem ini hanya mentransfer limbah ke bahan padat dan adsorben tidak dapat di recycle. Pada studi ini, reaksi degradasi katalitik heterogen zat warna dengan sistem reaksi Fenton dilakukan untuk mengatasi limitasi metode adsorpsi. Katalis heterogen oksida besi/karbon dibuat melalui dua tahapan, yaitu impregnasi garam besi dengan metode incipient wetness dan kalsinasi pada suhu 300 °C. Loading oksida besi divariasikan dari 0.5 sampai 2% massa. Reaksi degradasi katalitik zat warna dengan katalis oksida besi/karbon dilakukan pada sistem batch dengan 200 ml larutan metilen biru (konsentrasi 20 ppm) dan penambahan 5 ml H₂O₂ 50%v/v. Uji adsorpsi tanpa reaksi katalitik dilakukan sebagai pembandingan. Hasil penelitian menunjukkan bahwa degradasi katalitik lebih efektif 31.3% dibandingkan proses adsorpsi. Degradasi metilen biru meningkat dengan naiknya katalis loading dan hasil dekolorisasi tertinggi sebesar 0.365 mmol/(gr katalis) dengan katalis 2% oksida besi/karbon. Studi ini menunjukkan bahwa degradasi katalitik dapat menjadi metode yang efektif untuk mengatasi limbah zat warna.

Kata kunci: karbon aktif; oksida besi; oksidasi katalitik

1. PENDAHULUAN

Zat warna telah banyak digunakan dalam proses produksi untuk menghasilkan tekstil dengan kualitas yang baik. Namun, penggunaan zat warna dalam industri tekstil memberikan dampak negatif, yaitu pencemaran air jika limbah dibuang ke sungai secara langsung ataupun tidak diolah dengan baik. Limbah cair dari industri tekstil umumnya masih mengandung zat warna yang berbahaya bagi makhluk hidup dan lingkungan. Zat berwarna biasanya merupakan struktur molekul aromatik kompleks yang membuat mereka sangat tahan terhadap biodegradasi dengan proses perlakuan oksidasi fisik dan biologis konvensional (Fayazi dkk., 2016). *Methylene blue* adalah zat warna organik yang mudah larut dalam air dan banyak digunakan pada industri tekstil. Namun, *methylene blue* dapat menyebabkan iritasi yang dapat mengakibatkan luka permanen pada mata manusia dan hewan (Fayazi dkk., 2016).

Adsorpsi merupakan metode pemurnian yang banyak digunakan dalam industri minyak dan industri tekstil karena metode ini dinilai efektif dalam menghilangkan zat warna (Ketaren, 1986). Proses penghilangan zat warna ini sangat bergantung kepada jenis adsorben yang digunakan. Penghilangan zat warna dengan berbagai macam jenis adsorben, seperti silika, kitosan, tanah serap (*fuller earth*), dan *peat* telah dilakukan (McKay, dkk., 2001). Namun, adsorpsi dengan adsorben berupa karbon aktif tetap menjadi salah satu teknik paling efisien dan efektif dalam penghilangan zat warna karena kapasitas adsorpsinya yang relatif besar (Hameed, dkk., 2007). Meski demikian, metode adsorpsi dengan menggunakan karbon aktif hanya memindahkan senyawa-senyawa pencemar ke media atau fasa lain. Metode lain yang dapat digunakan diantaranya adalah *Advanced Oxidation Processes* (AOPs). Metode ini memiliki kelebihan yaitu dapat mendegradasi senyawa-senyawa berbahaya dalam limbah melalui proses oksidasi (*oxidative degradation*) (Malato, dkk., 2003).

Teknologi AOPs adalah satu atau kombinasi dari beberapa proses seperti ozon (O₃), hidrogen peroksida, sinar UV, *titanium oxide*, *photo catalyst*, *sosnolysis*, *electron beam*, *electrical discharges* serta beberapa proses lainnya untuk menghasilkan hidroksil radikal. Salah satu metode AOPs adalah proses dengan menggunakan reagen Fenton. Oksidasi dengan reagen Fenton

merupakan metode oksidasi yang menggunakan hidrogen peroksida sebagai pengoksidasinya dan nanopartikel besi sebagai katalis. Akan tetapi reaksi Fenton homogen memiliki kekurangan dalam hal separasi katalis dari sistem/campuran. Hal ini menyebabkan biaya operasi yang tinggi. Untuk mengatasi hal ini, sistem reaksi heterogen dapat digunakan yaitu dengan mengembangkan katalis aktif besi dalam suatu bahan berpori, seperti alumina, karbon aktif, dan zeolit. Dalam fungsinya sebagai pengembang katalis, karbon sendiri memiliki afinitas terhadap zat warna. Oleh karena itu sebenarnya proses adsorpsi fisis dan reaksi degradasi Fenton terjadi secara simultan dalam sistem katalis heterogen tersebut. Model reaksi untuk gabungan fenomena ini hingga saat ini belum pernah dibahas.

Pada penelitian ini, pembuatan dan karakterisasi katalis besi oksida/karbon aktif berpori akan dilakukan. Jenis karbon aktif berpori yang digunakan yaitu karbon dari biomassa tempurung kelapa dengan karakter mikropori. Karbon berpori karena sifat kestabilan fisika dan kimia yang baik dan luas permukaan yang tinggi (500-2000 m²/g) merupakan katalis *support* yang sangat potensial (Prasetyo, Imam dkk., 2013). Model kinetika dan adsorpsi dalam material akan diturunkan dan dievaluasi dari data penelitian. Parameter-parameter kecepatan proses akan dievaluasi dan dihubungkan dengan karakteristik katalis yang diperoleh.

2. METODOLOGI

2.1. Alat dan Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah karbon aktif komersial dari tempurung kelapa yang diperoleh dari PT. HOME System Indonesia. Karbon tempurung kelapa komersial ini di-*treatment* dengan proses aktivasi menggunakan *steam* pada suhu 850°C. Fe(NO₃)₃·9H₂O (99%, Merk) dan isopropanol (97% *analytical grade*, Bratacem) masing-masing digunakan sebagai prekursor katalis besi dan solvent. Dalam reaksi Fenton, *methylene blue* (95% *analytical grade*, Sigma Aldrich) digunakan sebagai limbah simulasi dan H₂O₂ (50%, Merk) digunakan sebagai penghasil radikal hidroksil (OH*).

Struktur pori dari karbon diuji dengan menggunakan N₂-sorption analyzer (Nova 2000, Quantachrome). UV/Vis spectrophotometer (Shimadzu) digunakan untuk menganalisa konsentrasi *methylene blue*.

2.2. Tahapan Penelitian

Proses Impregnasi Oksida Besi pada Permukaan Karbon Berpori

Sebanyak 2 gram karbon aktif yang telah dikeringkan disiapkan dalam botol sampel. Larutan garam Fe(NO₃)₃·9H₂O ditambahkan sesuai variabel *loading* Fe (0,5%, 1%, atau 2%) ke dalam botol sampel yang telah berisi karbon aktif. Campuran larutan garam Fe(NO₃)₃·9H₂O dengan karbon aktif kemudian diaduk selama 1 jam. Setelah proses evaporasi pada suhu ruangan selanjutnya karbon tersebut dioven pada suhu 60°C. Proses kalsinasi kemudian dilakukan pada suhu 300°C selama 3 jam dengan aliran N₂ inert.

Proses Adsorpsi dan Reaksi Fenton

Sebanyak 200 ml larutan *methylene blue* dengan konsentrasi 20 ppm disiapkan dalam *beaker glass*. Larutan diaduk dengan *magnetic stirrer* pada kecepatan konstan 450 rpm dan suhu ruang 30°C. Sebanyak 5 ml H₂O₂ kemudian ditambahkan pada larutan tersebut. Selanjutnya 0,025 gram katalis Fe₂O₃/karbon aktif dengan variabel *loading* masing-masing dimasukkan kedalam *beaker glass* yang telah berisi larutan *methylene blue* dan H₂O₂. Sebanyak 2 ml larutan sampel diambil tiap selang waktu tertentu selama 3 jam. Selanjutnya konsentrasi *methylene blue* dalam larutan (C) tiap selang waktu tertentu dianalisis dengan Spektrofotometer UV-VIS pada panjang gelombang 663 nm.

Kinetika Degradasi Warna Pada *Methylene Blue*

Pada penelitian ini digunakan tinjauan perpindahan massa dengan menggunakan model modifikasi antara proses adsorpsi dan reaksi kimia akibat dari penambahan H₂O₂ dalam larutan *methylene blue*. Model *intraparticle reaction* tersebut digunakan untuk mengevaluasi data hasil percobaan. Model disusun berdasarkan persamaan matematis berikut :

Neraca massa metilen biru pada elemen volum padatan :

$$\frac{d^2 C_A}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC_A}{dr} - \frac{k_r C_A}{D_e} = \frac{1}{D_e} \cdot \frac{dC_A}{dt} \dots\dots\dots (1)$$

Persamaan (1) dapat diselesaikan dengan dua *boundary condition* dan satu *initial condition* sebagai berikut :

1. $C_A(r, 0) = 0$
 $-D_e \frac{dC_A}{dr}(R, t) = k_c (C_{AL} - C_A^*) \text{ atau } -D_e \frac{dC_A}{dr}(R, t) = k_c (C_{AL} - \frac{1}{H} C_{AL}(R, t))$
2. $\frac{1}{H} C_{AL}(R, t)$
3. $-\frac{dC_A}{dr}(0, t) = 0$ (konsentrasi A pada pusat bola selalu minimum, karena sambil berjalan kearah pusat bola, A bereaksi)

Parameter-parameter berupa k_r , k_c , D_e dan H diperoleh dengan melakukan iterasi yang akan menghasilkan nilai-nilai terhitung dari persamaan yang akan dibandingkan dengan nilai yang diperoleh dari hasil percobaan.

Metode Analisis

Data hasil adsorpsi dianalisis menggunakan spektrometer UV VIS dengan panjang gelombang $\lambda = 663 \text{ nm}$ di laboratorium analisa instrumen Departemen Teknik Kimia. Data hasil analisa tersebut digunakan untuk perhitungan konsentrasi *methylene blue* dalam cairan (C_{AL}). Sedangkan Pemodelan matematis untuk kinetika adsorpsi dilakukan secara numeris dengan software MATLAB.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

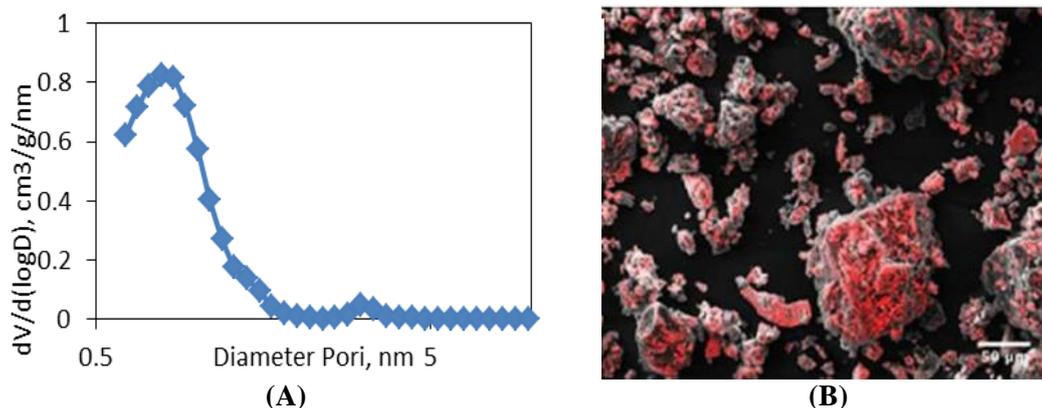
3.1. Preparasi Katalis Fe₂O₃/Karbon Aktif

Struktur dari karbon aktif berpori yang meliputi luas permukaan spesifik, diameter pori rata-rata dan volume pori disajikan pada Tabel 1. Tabel tersebut menunjukkan bahwa karbon berpori komersial dari tempurung kelapa merupakan karbon mikropori (klasifikasi IUPAC) dengan diameter rerata yaitu 1,8 nm. Lebih lanjut, hal tersebut dapat dilihat dari luas permukaan dan volume mikropori lebih dominan dari luas permukaan dan volume mesoporinya, yaitu sebesar 92% dan 75%.

Distribusi ukuran pori yang dihitung dengan model *Quenched Solid State Functional Theory* (QSDFT) dari karbon ditunjukkan pada Gambar 1.A. Terlihat bahwa distribusi pori dengan ukuran dibawah 2 nm sangat dominan dan terlihat terdapat dua *peak* dominan yaitu pada 0.8 nm dan 4 nm.

Tabel 1. Karakteristik karbon berpori tempurung kelapa

Karakter	Nilai
Luas permukaan spesifik (S_{BET}), m ² /gram	1320
Luas mikropori (S_{mic}), m ² /gram	1220
% S_{mic}	92
Total volume pori, cm ³ /gram	0.60
Volume mikropori (V_{mic}), cm ³ /gram	0.45
% V_{mic}	75
Diameter pori rata-rata, nm	1.82



Gambar 1. A) Distribusi ukuran pori dengan QSDFT-N₂ model. B) SEM-EDX untuk katalis Fe₂O₃/Karbon aktif (gambar B diambil dari Han, Zhantao dkk., 2015)

Tahapan dalam pembuatan katalis Fe₂O₃/Karbon aktif diawali dengan impregnasi *precursor* katalis dalam permukaan pori karbon. Dari segi ukuran ion besi (194 pm, *hydrate*), ion ini dapat masuk ke dalam pori-pori karbon tempurung kelapa. Proses impregnasi diawali dengan mengontakkan larutan logam pada permukaan karbon. Kemudian dilanjutkan dengan pengeringan dan kalsinasi untuk pembentukan oksida besi. Distribusi oksida besi pada permukaan karbon merupakan aspek yang cukup penting dalam proses impregnasi oksida besi pada permukaan karbon. Distribusi logam yang merata pada permukaan karbon akan memaksimalkan proses penjerapannya. Untuk melihat pemetaan logam pada permukaan karbon dapat dilakukan analisis menggunakan analisis SEM-EDX seperti ditunjukkan pada Gambar 1.B yaitu merupakan analisis *elemental mapping* SEM-EDX untuk Fe pada permukaan karbon (Han, Zhantao dkk., 2015). Warna merah menunjukkan keberadaan Fe pada permukaan karbon. Dari gambar dapat dilihat bahwa besi dapat tersebar cukup baik pada permukaan karbon.

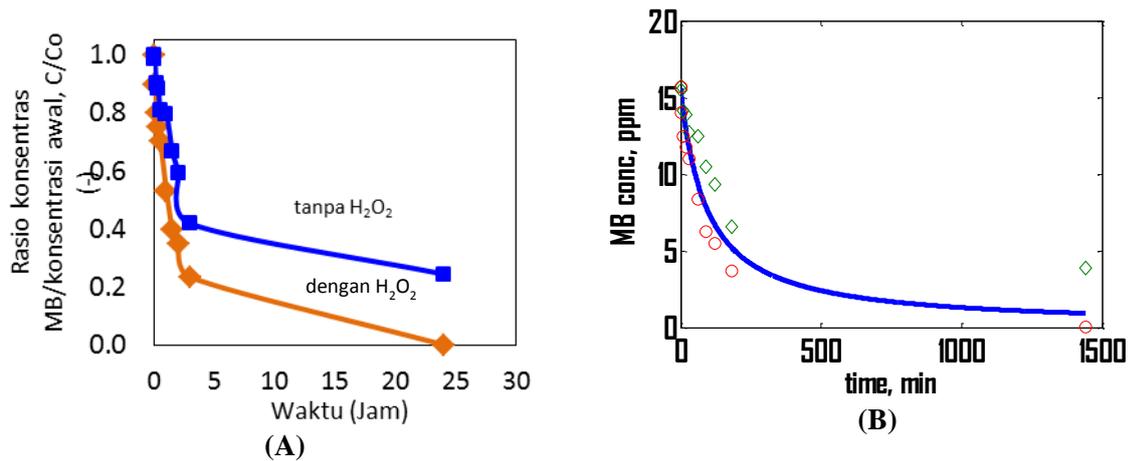
Setelah katalis selesai dibuat, katalis kemudian digunakan untuk testing adsorpsi MB tanpa reaksi Fenton. Hal ini penting untuk menunjukkan daya serap dari karbon setelah adanya loading Fe. Tabel 2 menunjukkan adsorpsi *methylene blue* pada berbagai katalis dengan loading Fe yang berbeda-beda. Adsorpsi tertinggi didapat pada sampel dengan konsentrasi *loading* Fe sebesar 2% dengan kapasitas adsorpsi sebesar 0.344 mmol/gr katalis. Hal ini kemungkinan jumlah Fe yang cukup banyak dan berkontribusi positif terhadap peningkatan adsorpsi *methylene blue* (Mukti dkk., 2015).

Tabel 2. Pengaruh *loading* Fe terhadap kapasitas adsorpsi *methylene blue*

Variasi <i>loading</i> Fe (% massa)	Q (mmol/gram)
Blank Carbon	0.321
0.5%	0.296
1%	0.228
2%	0.344

3.2. Hasil Uji Reaksi Dekolorisasi *Methylene Blue*

Gambar 2 menunjukkan perubahan konsentrasi MB ketika larutan berkontak dengan katalis baik ketika ada ataupun tanpa peroksida. Adsorpsi menggunakan katalis Fe₂O₃/karbon aktif dengan penambahan reagen Fenton (H₂O₂) memberikan hasil yang lebih signifikan bila dibandingkan dengan adsorpsi katalis Fe₂O₃/karbon aktif tanpa penambahan reagen Fenton (H₂O₂). Hal ini dikarenakan sifat oksidatif yang sangat kuat dari radikal hidroksil (OH*) yang dihasilkan dari hidrogen peroksida. Radikal hidroksil tersebut akan bereaksi dengan ion Fe untuk menguraikan senyawa metilen biru (Hudaya, T.dkk., 2011). Sehingga kapasitas adsorpsi akan lebih besar.



Gambar 2. A) Perubahan konsentrasi MB dalam larutan selama proses reaksi katalitik Fenton dengan menggunakan katalis 1%Fe₂O₃/karbon B) Data yang difitting dengan model *intraparticle reaction*

3.3. Kinetika Reaksi Dekolorisasi *Methylene Blue*

Dari data percobaan seperti pada Gambar 2 dilakukan evaluasi menggunakan model kinetika dan adsorpsi sesuai Persamaan 1. Parameter-parameter kecepatan proses dievaluasi dan dihubungkan dengan karakteristik katalis yang diperoleh. Nilai-nilai parameter untuk model kinetika reaksi dekolourisasi *methylene blue* disajikan pada Tabel 3.

Tabel 3. Nilai parameter kinetika reaksi dekolourisasi *methylene blue* berbagai variasi *loading Fe*

Parameter kinetika reaksi	Variasi <i>loading Fe</i>		
	0.5%	1%	2%
k_c , koefisien transfer massa (m/s)	0.333	0.333	0.275
H, konstanta Henry	11.34	11.50	12.41
D_e , konstanta difusivitas (m/s ²)	2.115x 10 ⁻⁹	2.778x 10 ⁻⁹	2.778x 10 ⁻⁹
k_r , konstanta kecepatan reaksi (m ³ /s)	0.240	0.333	0.343

Tabel 3 memberikan informasi bahwa perbedaan konsentrasi *loading Fe* berpengaruh terhadap nilai parameter yang dihasilkan, terutama pada nilai konstanta kecepatan reaksi (k_r). Nilai konstanta kecepatan reaksi berbanding lurus dengan peningkatan konsentrasi *loading Fe*. Hal tersebut mengindikasikan bahwa semakin besar *loading Fe* maka reaksi dekolourisasi *methylene blue* semakin cepat.

4. KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa degradasi katalitik sangat efektif untuk dekolourisasi limbah zat warna. Degradasi metilen biru meningkat dengan naiknya katalis *loading* dan hasil dekolourisasi tertinggi pada 3 jam reaksi sebesar 0.365 mmol/(gr katalis) dengan katalis 2% oksida besi/karbon dan katalis konsentrasi 0,025 g/200mL.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada PT. HOME System Indonesia yang telah memberikan karbon komersial sebagai bahan penelitian dalam penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Fayazi, M., Taher, M.A., Afzali, D., Mostafavi, A., 2016, *Enhanced Fenton Like Degradation of Methylene Blue by Magnetically Activated Carbon/Hydrogen Peroxide with Hydroxylamine as Fenton Enhancer*, *Journal of Molecular Liquids*, 216, 781-787.
- Hameed, B.H.; Ahmad, A.A.; Aziz, N., 2007, *Isotherm, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash*, *Chemical Engineering Science*, 133, 193-203.
- Han, Zhantao; Sani, Badruddeen; Mroziq, Wojciech; Obst, Martin; Beckingham, Barbara; K., Hrisi; Werner, David., 2015, *Magnetite Impregnation Effects on The Sorbent Properties of Activated Carbons and Biochars*, *Water Research*, 70, 394-403.
- Hudaya, T., M. Stefanus, dan Maria A., 2011, *H₂O₂/UV Photo-oxidation Of Non-biodegradable DYA Textile-dye Wastewater In a Multi-lamp Bubble Column Photoreactor*, *Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia*, ISSN 1693 – 4393.
- Ketaren, S, 1986, *Minyak dan Lemak Pangan*, Jakarta, Universitas Indonesia Press.
- Malato, S., J. Blanco, A. Campos, J. Caceres, C. Guillard, J. M. Herrmann, and A. R. Fernandez-Alba, 2003, *Applied Catalysis B: Environmental*, 42, 349 – 357.
- McKay, Gordon; Keith; Choy, K.H.; Potter, John F., 2001, *A Film-Pore-Surface Diffusion Model for the Adsorption of Acid Dyes on Activated Carbon*, *Adsorption*, 7, 231-247.
- Mukti, N.I.F., Prasetyo, I., dan Mindaryani, A., 2015, *Preparasi Karbon Teremban Oksida Cobalt dari Limbah Kulit Manggis sebagai Adsorben Penjerap Etilen untuk Pengawetan Buah*, *Reaktor*, 15(3), 165-174.
- Prasetyo, I., Rochmadi, Ariyanto, T., Yunanto, R., 2013, *Simple Method to Produce Nanoporous Carbon for Various Applications by Pyrolysis of Specially Synthesized Phenolic Resin*, *Indo. J. Chem*, 13(2), 95-100.