

# Pengaruh Unsur Lanthanum (La) pada Katalis Fe-Zeolit dalam Pengolahan Limbah Cair yang Mengandung Fenol

Oleh:

Oberlin Sidjabat

## S A R I

Perkembangan teknologi dan pertumbuhan proses industri, seperti industri migas, selain menghasilkan produk utama yang bermanfaat bagi masyarakat juga menghasilkan produk samping seperti limbah cair yang mengandung fenol. Limbah yang mengandung fenol sangat banyak dihasilkan pada industri migas sebagai limbah yang sangat berbahaya. Senyawa fenol bersifat karsinogenik atau toksis yang dapat merusak kesehatan meskipun dalam konsentrasi rendah.

Untuk mengurangi dampak yang ditimbulkan maka limbah tersebut harus diolah terlebih dahulu, sebelum dibuang ke lingkungan, sampai memenuhi persyaratan baku mutu yang diperbolehkan. Salah satu cara mereduksi limbah yang mengandung fenol adalah dengan mendegradasi fenol dengan bahan oksidator dan bantuan katalis.

Percobaan degradasi senyawa fenol dilakukan dengan menggunakan proses katalitik yaitu dengan menggunakan katalis berbasis zeolit dengan logam aktif besi (Fe) dan hidrogen peroksida ( $H_2O_2$ ) sebagai bahan pengoksidasi. Katalis dipreparasi dengan metode impregnasi dan dikarakterisasi. Umpam yang digunakan mengandung fenol dengan konsentrasi 8 ppm. Pengaruh penambahan unsur lanthanum (La) pada katalis tersebut juga diteliti dalam degradasi senyawa fenol menjadi karbon dioksida ( $CO_2$ ) dan air ( $H_2O$ ).

Hasil percobaan menunjukkan bahwa aktivitas katalis dapat mengkonversi umpam yang hanya mengandung fenol rata-rata sampai 98%. Pengaruh penambahan unsur lanthanum (La) menunjukkan sedikit peningkatan konversi dibandingkan dengan katalis tanpa lanthanum. Sedangkan umpam yang mengandung campuran fenol dan hidrokarbon menunjukkan konversi lebih rendah dari pada umpam yang hanya mengandung fenol.

Kata kunci: fenol, limbah cair, degradasi, lanthanum, katalis, aktivitas.

## ABSTRACT

*The development of technology and the growth of industrial process, such as oil and gas industries, do not only produce the main product that has a benefit for people but they also produce by-product such as liquid waste that contains phenol. Phenol compound has a carcinogenic or toxic effect that can affect our health even in low concentration.*

*To reduce such effect the waste has to be treated before being dumped to the environment, until it fulfilled the requirement of the Standard. One of the ways to reduce the waste that contains of phenol is to degrade it by oxidiser and catalyst.*

*The experiment for degradation of phenol was conducted by catalytic process, using catalyst based on zeolite with iron (Fe) as active metal and hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) as oxidiser. The catalyst was prepared by impregnation method and then characterized. The concentration of phenol was 8 ppm as feedstock. The influence of addition of lanthanum (La) also studied in the degradation of phenol compound, which was degraded to carbon dioxide ( $CO_2$ ) and water ( $H_2O$ ).*

*Results of the experiment show that the average of catalyst activity for conversion of phenol compound as feedstock is 98%. The influence of addition of lanthanum shows a small improvement in conversion comparing to catalyst without lanthanum addition. Meanwhile the feedstock with a mixed phenol and hydrocarbon shows that the conversion is lower than the feedstock containing phenol only.*

*Key words: phenol, liquid waste, degradation, lanthanum, catalyst, activity*

## I. PENDAHULUAN

Kemajuan teknologi dan pertumbuhan industri akan menghasilkan produk yang diinginkan, namun produk samping yang tidak diinginkan juga diproduksi sebagai limbah dengan jenis yang berbeda yaitu limbah cair, gas, dan padat. Industri migas, petrokimia, kimia dan farmasi menghasilkan air buangan dengan jumlah besar yang mengandung substansi atau senyawa organik seperti fenol yang sangat toksis pada kehidupan air<sup>[1]</sup>. Meminimalisasi limbah tidak hanya menunjukkan suatu kemampuan untuk mengolah limbah dari segi ekonomi, tetapi juga suatu bagian penting dari tanggung jawab manajemen lingkungan. Proteksi lingkungan telah menjadi suatu tantangan besar yang dihadapi oleh industri pada dekade ini, dengan regulasi yang makin ketat di masa mendatang. Pada umumnya, prinsip 4R selalu diadopsi untuk penanganan limbah yaitu: *Reduce, Re-use, Recycle* dan *Recover*<sup>[2]</sup>. Jadi diharapkan dalam proses industri untuk meminimalkan limbah dapat dilakukan dengan prinsip mengurangi limbah (*reduce*), menggunakan kembali bahan-bahan yang ada untuk tujuan lain (*re-use*), mendaur ulang (*recycle*) untuk memperpanjang waktu/penggunaan semua sumber yang digunakan, dan mengambil kembali limbah (*recover*) dari bahan sumbernya sebelum dibuang atau ditimbun<sup>[2]</sup>.

Pengolahan air buangan (limbah) merupakan masalah sosial, teknologi, ekonomi dan politik. Tipikal pengolahan air limbah termasuk suatu kombinasi dari beberapa metode yang diklasifikasikan sebagai fisika, kimia dan biologi<sup>[3]</sup>.

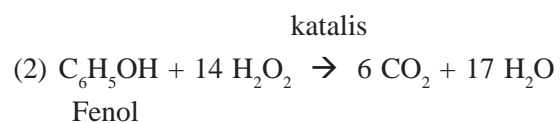
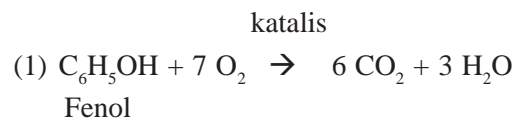
Metode biologi sangat penting untuk menghilangkan polutan organik, tetapi sering tidak sesuai untuk air buangan dari industri kimia karena mengandung polutan yang beracun, tidak dapat didegradasi secara biologi dan juga berbahaya. Sebagai contoh, senyawa yang beracun adalah fenol dan turunannya, juga senyawa organik yang mengandung khlor. Di samping itu dengan

menggunakan metode biologi membutuhkan waktu yang lama. Telah dilaporkan bahwa konsentrasi fenol maksimum untuk dapat didegradasi secara biologi terletak pada kisaran 50 – 200 mg/dm<sup>3</sup>, dan pada prakteknya konsentrasi fenol melebihi atau kurang dari kisaran tersebut<sup>[4]</sup>. Kadang-kadang konsentrasi air buangan sangat pekat untuk dibersihkan secara efektif dengan metode biologi. Adakalanya konsentrasinya sangat encer sehingga hanya mungkin dengan menginsinerasi komponen berbahaya dan polutannya dengan konsumsi energi yang sangat tinggi, sehingga membutuhkan biaya tinggi.

Proses katalitik merupakan suatu teknologi kunci untuk mendegradasi senyawa fenol dan turunannya dalam air buangan karena dapat mengurangi biaya proses<sup>[4-6]</sup>.

Fenol adalah salah satu senyawa organik yang paling umum terkandung dalam air buangan (limbah) yang berasal dari industri proses kimia dan pengolahan minyak dan gas bumi. Fenol dan turunannya merupakan senyawa karsinogenik, sangat racun atau mematikan kehidupan dalam air. Oleh karena itu perlu dieliminasi atau dihilangkan dari air limbah sebelum dibuang.

Prinsip untuk menghilangkan atau mereduksi fenol dalam air limbah adalah reaksi oksidasi, dengan bantuan katalis, sebagai berikut:



Pada umumnya, bahan pengoksidasi dalam reaksi degradasi fenol dapat menggunakan oksigen, hidrogen peroksida dan ozon dengan bantuan katalis<sup>[7-10]</sup>

Untuk mengantisipasi kecenderungan produk limbah proses minyak bumi atau industri kimia yang semakin banyak jenisnya maka katalis yang akan digunakan juga memerlukan katalis yang sesuai atau dengan karakteristik yang tepat dengan kondisi umpannya. Dalam hal ini perlu pengembangan katalis pengolahan limbah yang disesuaikan dengan umpan dan kondisi prosesnya.

Untuk mengolah limbah ini diperlukan suatu katalis yang sesuai dengan jenis limbah yang akan diolah. Banyak jenis logam yang dapat dijadikan sebagai katalis, misalnya Pt, Pd, Ru, Ce, Cu, Co, Zn, Mn dan sebagainya dengan suatu pendukung (*support*) seperti titania, zeolit dan zirkonia<sup>[11-13]</sup>. Namun perlu pengkajian untuk mendapatkan suatu formula yang baik sebagai katalis untuk proses yang diinginkan.

Perancangan katalis untuk pengolahan limbah sangat dipengaruhi oleh beberapa faktor penting yaitu harus dapat meminimalkan pembentukan limbah dari hasil proses, stabilitas katalis, meminimalkan pengaruh pengotor terhadap selektivitas, dan dapat meningkatkan kinerja katalis.

Dalam penelitian ini katalis yang digunakan adalah unsur besi (Fe) dengan pendukung zeolit dan juga diteliti pengaruh unsur lanthanum (La) dengan model umpan senyawa fenol.

## II. METODOLOGI

Metodologi yang dilakukan dalam penelitian adalah skala laboratorium yang terdiri dari:

- Preparasi katalis pengolahan limbah untuk senyawa fenol.
- Karakterisasi katalis yang dikembangkan.
- Uji aktivitas katalis yang dikembangkan.
- Evaluasi katalis yang dikembangkan.

### A. Preparasi Katalis

Preparasi katalis dilakukan dengan menggunakan bahan zeolit dengan perlakuan antara lain penambahan unsur besi (Fe) sekitar 10 %-berat dan dikombinasikan dengan logam lanthanum (La) sekitar 2%-berat. Metode yang digunakan adalah metode impregnasi. Kemudian, bahan katalis yang sudah diimpregnasi dikeringkan pada suhu 100°C sekitar 60 menit.

Bahan zeolit yang sudah diimpregnasi tersebut kemudian dikalsinasi pada suhu 450°C selama 4 jam.

### B. Karakterisasi Katalis

Katalis-katalis yang telah dipersiapkan dan zeolit (ZYT) dikarakterisasi dengan karakter sebagai berikut: Luas permukaan, Volume pori, SEM (*Scanning Electron Microscopy*), XRD (*Diffraksi sinar-X*) dan FTIR (*Fourier Transform Infra-Red*)

### C. Uji Aktivitas

Uji aktivitas dilakukan dengan menggunakan tabung atau wadah gelas sebagai reaktor untuk proses reaksi dan sebagai umpan adalah larutan fenol yang sudah diketahui kandungannya (sebagai model umpan air limbah) dan campuran fenol dengan hidrokarbon yang juga diketahui kandungannya. Umpan dimasukkan ke dalam reaktor dengan jumlah tertentu (200 ml), yang telah berisi katalis sebanyak 5 gram, dan larutan peroksida dengan jumlah tertentu (1 ml) ditambahkan sebagai sumber oksigen. Kondisi operasi adalah pada suhu kamar (25°C). Kemudian diaduk perlahan-lahan dengan waktu tertentu, setelah itu kandungan fenolnya diukur dengan metode Photometer.

Aktivitas dihitung dengan rumus sebagai berikut:

$$\% \text{ Konversi} = \frac{(\text{Konsentrasi Fenol Awal} - \text{Konsentrasi Fenol Akhir})}{(\text{Konsentrasi Fenol Awal})} \times 100\%$$

## III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Katalis yang dipreparasi dalam penelitian ini dikarakterisasi untuk melihat karakter spesifiknya yaitu luas permukaan, volume pori, ukuran pori, difraksi sinar-X (XRD), *scanning electron microscopy* (SEM) dan FTIR (*Fourier Transform Infra-Red*).

Hasil karakterisasi luas permukaan, volume pori, dan ukuran pori dari katalis-katalis yang dipreparasi dapat dilihat pada Tabel 1. Dari tabel tersebut, terlihat bahwa pengaruh penambahan atau perlakuan dengan unsur besi (Fe) dan lanthanum (La) dalam bentuk kombinasinya sangat mempengaruhi karakteristik katalis zeolit yang dipreparasi. Penambahan unsur-unsur tersebut menunjukkan bahwa luas permukaan dan volume pori katalis menjadi turun, sedangkan ukuran pori bertambah bila dibandingkan dengan katalis ZYT (tanpa perlakuan). Dalam hal penambahan atau perlakuan dengan lanthanum (La), luas permukaan dan volume pori katalis yang mengandung Fe lebih besar dibandingkan dengan katalis-katalis

yang hanya mengandung Fe saja. Apabila dilihat dari ukuran pori yang dihasilkan dari katalis-katalis tersebut maka pori-pori katalis-katalis tersebut termasuk dalam ukuran meso-pori (20-500Å).

Hasil dari *scanning* secara elektron mikroskopik (SEM) terhadap katalis yang dipreparasi disajikan pada Gambar 1 sampai dengan Gambar 3 untuk masing-masing katalis ZYT, Fe-ZYT, dan FeLa-ZYT.

Penyebaran masing-masing unsur yang ditambahkan terlihat merata pendistribusiannya pada permukaan zeolit. Karakteristik dari hasil SEM dapat menunjukkan penyebaran logam yang ditambahkan dan dapat diamati dengan mudah. Hasil tersebut tidak menunjukkan adanya penggumpalan partikel-partikel katalis tersebut selama kalsinasi. Bila terjadi penggumpalan maka distribusi logam aktif tidak merata pada permukaan zeolit sehingga akan mengurangi keaktifan katalis.

Hasil karakterisasi difraksi sinar-X (XRD) dapat dilihat pada Gambar 4 sampai dengan Gambar 6 untuk katalis ZYT, Fe-ZYT, dan FeLa-ZYT. Hasil ini menunjukkan bahwa perbedaan yang mencolok adalah intensitas dari kristal bahan zeolit akibat perlakuan atau penambahan Fe dan La maupun kombinasinya.

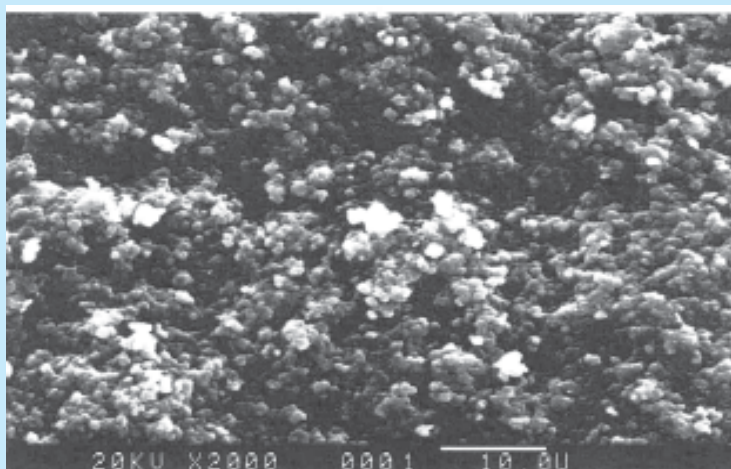
Karakterisasi dengan XRD (*X-Ray Diffraction*) bertujuan untuk mengetahui tekstur dari suatu unsur atau senyawa dalam bentuk padat. Pada umumnya setiap unsur atau senyawa dalam bentuk padat akan memberikan pola difraksi yang spesifik sehingga dapat dibedakan. Penambahan dengan unsur besi (Fe) dan lanthanum (La) tidak memperlihatkan perbedaan signifikan dalam pola difraksinya dengan bahan bakunya. Dalam hal ini perlakuan dengan unsur-unsur tersebut tidak terlihat karena senyawa ini ditambahkan dalam jumlah sangat kecil dan juga terdistribusi sangat merata. Hasil intensitasnya menunjukkan bahwa ada pengaruh terhadap tekstur

**Tabel 1**  
Luas permukaan dari katalis berbasis zeolit yang dipreparasi dengan perlakuan penambahan Fe dan La yang dikalsinasi pada suhu 450°C selama 4 jam

No	Katalis	Luar permukaan (m <sup>2</sup> /G)	Volume pori, (ml/G)	Ukuran pori, (Å)
1	ZYT	505,79	0.95	72,26
2	Fe-ZYT	372,23	0.81	81.42
3	FeLa-ZYT	374,95	0.82	80.46

**Tabel 2**  
Hasil uji aktivitas katalis dengan umpan limbah fenol dan campuran fenol dengan hidrokarbon pada suhu reaksi kamar (25°C)

No	Katalis	Aktivitas terhadap fenol (%)	
		Umpan fenol	Umpan fenol + hidrokarbon
1	Fe-ZYT	98,32	82,83
2	FeLa-ZYT	99,74	86,04



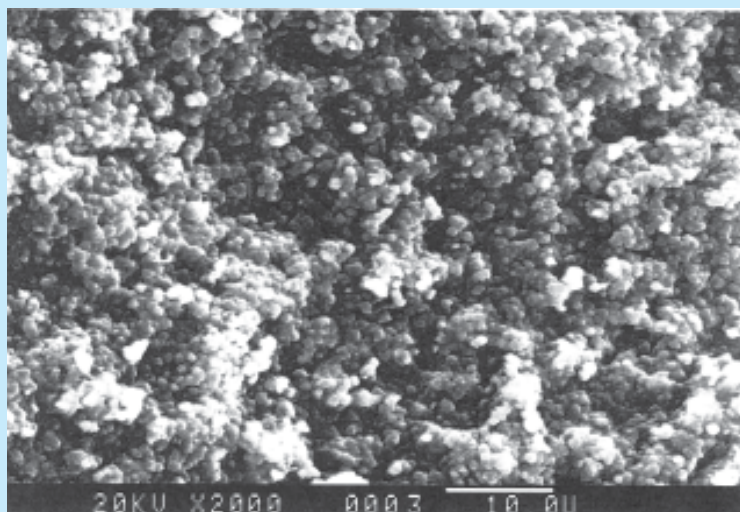
**Gambar 1**  
Scanning Electron Microscopy (SEM) dari katalis ZYT yang dikalsinasi pada suhu 450°C selama 4 jam

kristal dari setiap perlakuan yang ada kaitannya terhadap luas permukaan, ukuran pori, dan volume pori.

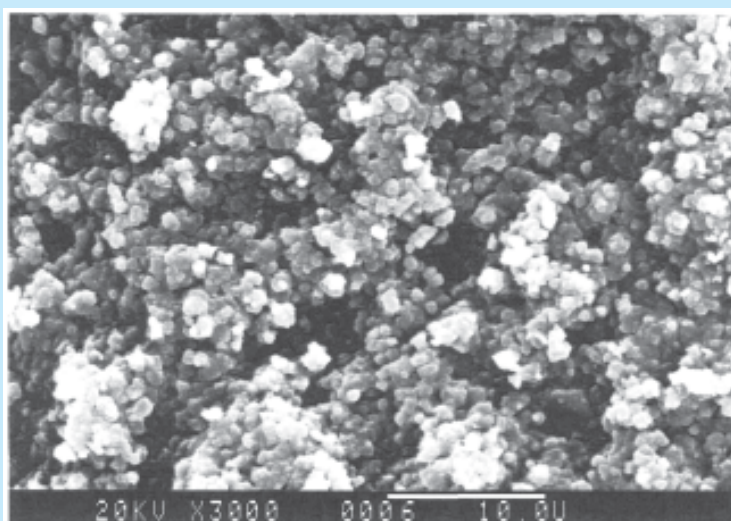
Hasil karakterisasi FTIR dari katalis-katalis yang dipreparasi ditunjukkan pada Gambar 7 sampai dengan Gambar 8. Metode analisis dengan FTIR (*Fourier Transform-Infra Red*) sudah banyak digunakan untuk mengarakterisasi katalis. Hasil karakterisasi dengan FTIR menunjukkan bahwa katalis-katalis tersebut mempunyai ciri khusus zeolit pada panjang gelombang  $1645\text{ cm}^{-1}$  dari setiap katalis yaitu Gambar 7 (katalis ZYT) dan Gambar 8 (katalis Fe-ZYT). Sifat keasaman dari katalis tersebut ditunjukkan pada gelombang  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Dalam hal ini dapat disimpulkan bahwa kemampuan alat FTIR tersebut dapat digunakan untuk mendukung evaluasi karakteristik katalis dalam penelitian ini. Metode ini akan lebih bermanfaat apabila digabung dengan metode uji lain seperti SEM (*Scanning Electron Microscopy*), XRD, dsb.

Hasil uji aktivitas dari katalis tersebut disajikan pada Tabel 2. Uji aktivitas sangat penting untuk mengetahui lebih lengkap dari kinerja suatu katalis. Uji aktivitas sangat erat hubungannya dengan karakteristik katalis sehingga akan lebih mudah untuk mengevaluasi kinerja katalis tersebut secara optimal. Namun dalam penelitian ini sampel katalis diuji dengan menggunakan model umpan yang mengandung fenol yang dicampur dengan hidrokarbon (n-heksana). Produk yang diukur adalah produk cair fenol yang tersisa atau tidak teroksidasi.

Dari hasil uji aktivitas terlihat bahwa katalis-katalis yang mengandung unsur besi (Fe) menunjukkan aktivitas sangat tinggi (dengan konversi sekitar 98%). Namun katalis-katalis yang mengandung unsur lan-



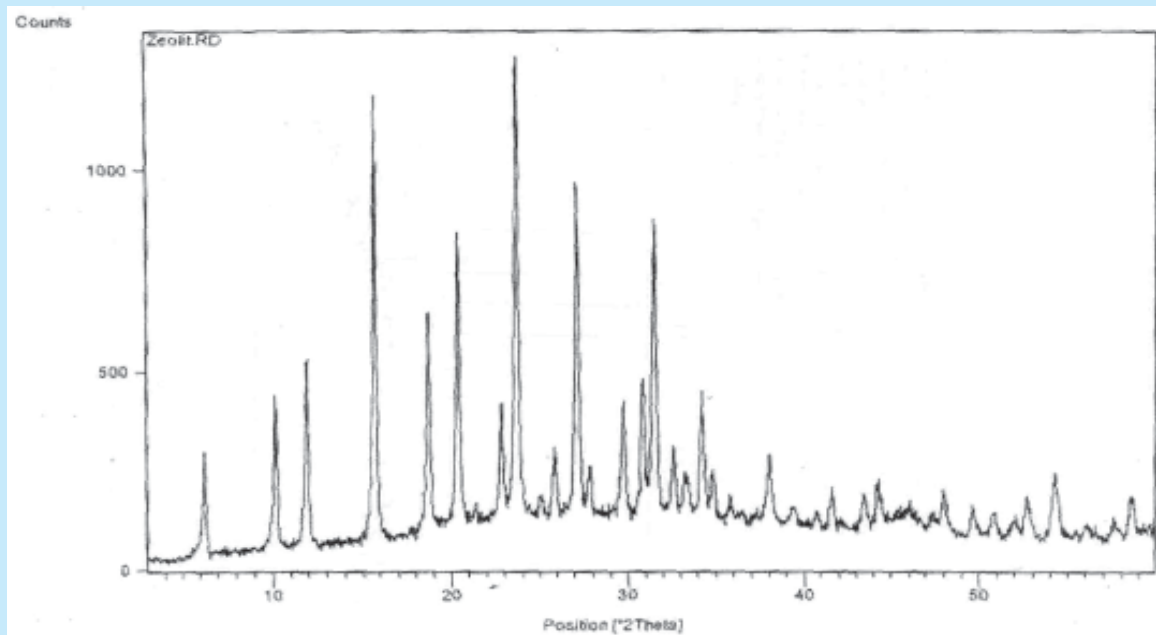
**Gambar 2**  
**Scanning Electron Microscopy (SEM) dari katalis Fe-ZYT yang dikalsinasi pada suhu  $450^{\circ}\text{C}$  selama 4 jam**



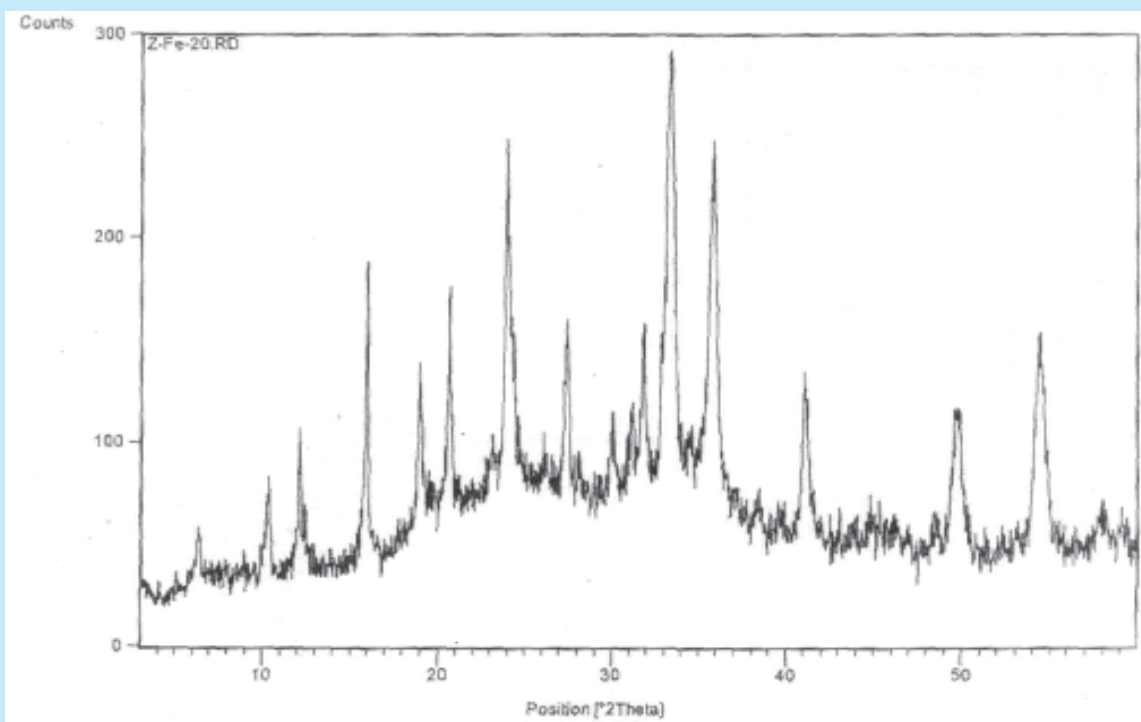
**Gambar 3**  
**Scanning Electron Microscopy (SEM) dari katalis FeLa-ZYT yang dikalsinasi pada suhu  $450^{\circ}\text{C}$  selama 4 jam**

thanum (La) menunjukkan aktivitas lebih tinggi dibandingkan dengan katalis-katalis yang tidak mengandung lanthanum. Penambahan unsur lanthanum sangat berpengaruh sangat signifikan terhadap oksidasi senyawa fenol.

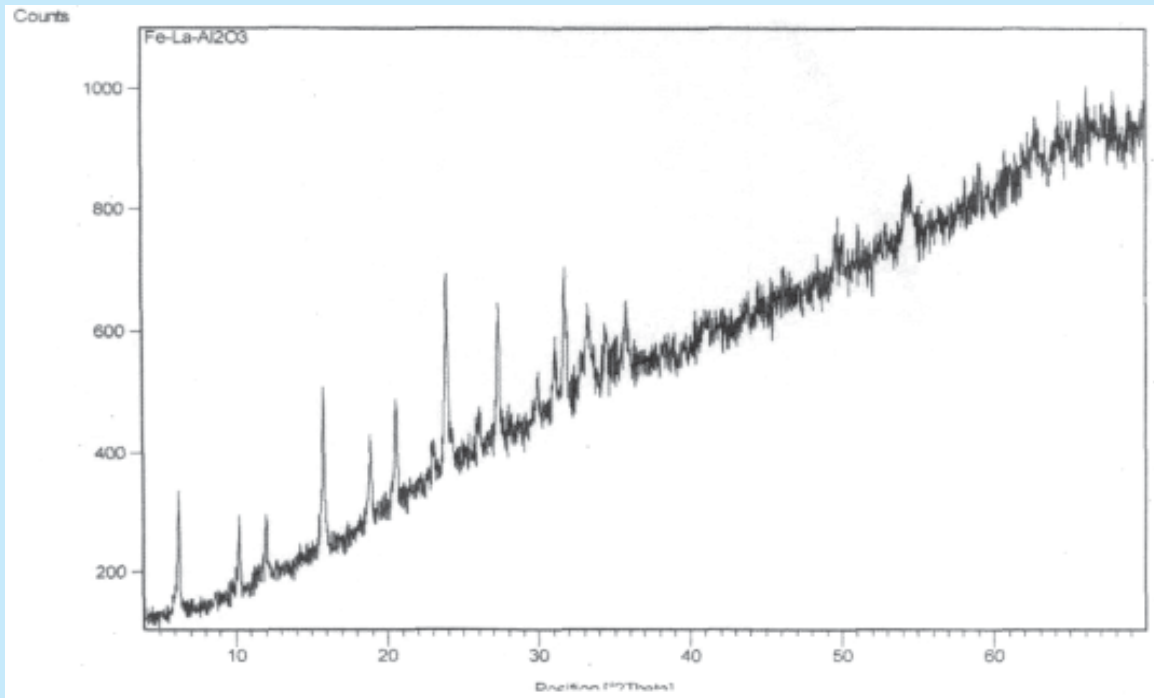
Aktivitas katalis dengan menggunakan umpan



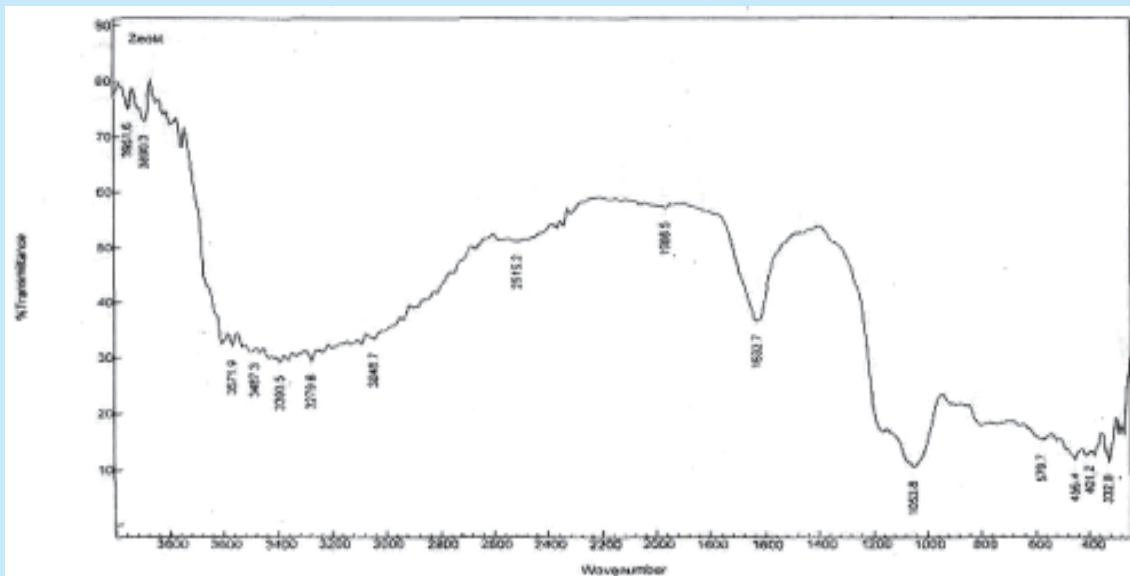
**Gambar 4**  
Pola difraksi sinar-X (XRD) dari katalis ZYT yang dikalsinasi pada suhu 450°C selama 4 jam



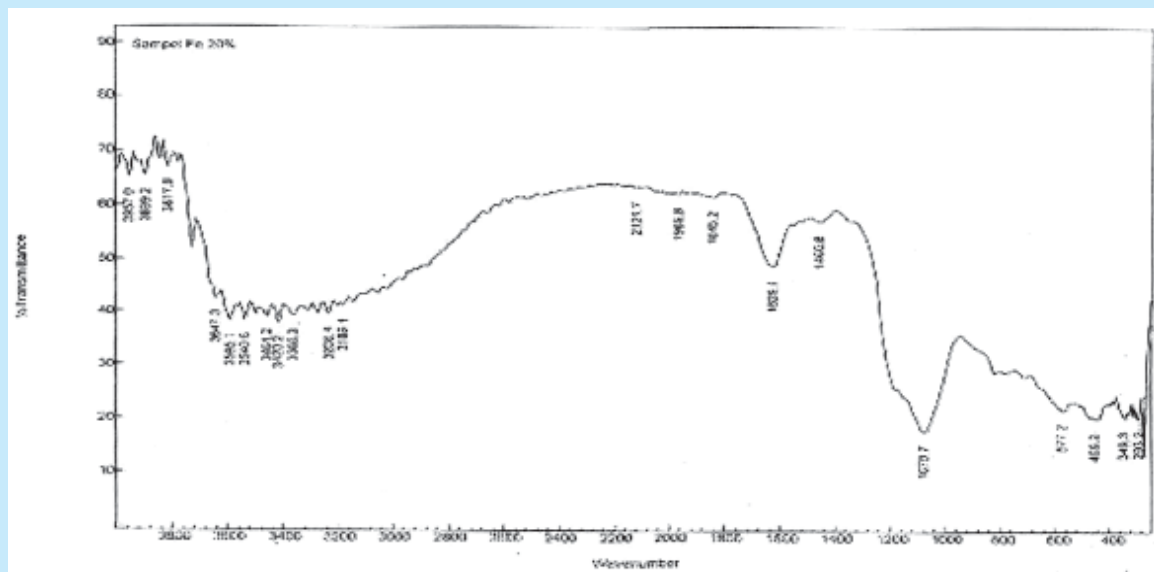
**Gambar 5**  
Pola difraksi sinar-X (XRD) dari katalis Fe-ZYT yang dikalsinasi pada suhu 450°C selama 4 jam



**Gambar 6**  
Pola difraksi sinar-X (XRD) dari katalis FeLa-ZYT  
yang dikalsinasi pada suhu 450°C selama 4 jam



**Gambar 7**  
Spektra FTIR dari katalis ZYT (mengandung zeolit)  
yang dikalsinasi pada suhu 450°C selama 4 jam



Gambar 8  
Spektra FTIR dari katalis Fe-ZYT yang dikalsinasi pada suhu 450°C selama 4 jam

campuran fenol dan hidrokarbon menunjukkan nilai lebih rendah (82,83% dan 86% masing-masing untuk katalis Fe-ZYT dan FeLa-ZYT) dibandingkan dengan aktivitas katalis dengan menggunakan umpan yang hanya mengandung senyawa fenol (98,32% dan 99,7% masing-masing untuk katalis Fe-ZYT dan FeLa-ZYT). Hal ini dapat dijelaskan bahwa analisis atau uji aktivitas didasarkan hanya pada senyawa fenol saja. Oleh karena itu nilai aktivitas pada umpan yang mengandung campuran senyawa fenol dan hidrokarbon lebih rendah nilainya karena kemungkinan terjadi oksidasi senyawa hidrokarbon oleh katalis-katalis tersebut. Dengan kata lain bahwa unsur oksigen yang dibutuhkan untuk mengoksidasi fenol terpakai juga untuk mengoksidasi senyawa hidrokarbon sehingga kebutuhan untuk mengoksidasi fenol kekurangan oksigen. Dalam hal ini analisis senyawa hidrokarbon tidak dilakukan karena pengujian senyawa hidrokarbon dalam bentuk campuran cairan sangat sulit dalam jumlah kecil (ppm).

#### IV. KESIMPULAN DAN SARAN

##### A. Kesimpulan

- Hasil penelitian menunjukkan bahwa untuk mendapatkan luas permukaan, volume pori, dan

ukuran pori tertentu dalam merancang katalis sangat dipengaruhi oleh perlakuan atau penambahan suatu bahan tertentu dalam preparasi katalis.

- Penambahan unsur besi (Fe) dan lanthanum (La) tidak menunjukkan peningkatan luas permukaan yang signifikan tetapi menurunkan luas permukaan, yang disebabkan pemblokiran porinya.
- Perlakuan dengan penambahan unsur lanthanum (La) pada campuran unsur besi (Fe) menunjukkan pertambahan luas permukaan katalis bila dibandingkan dengan katalis yang mengandung hanya unsur besi (Fe) pada karakterisasi katalis.
- Ukuran pori yang dihasilkan dari katalis-katalis tersebut menunjukkan bahwa pori-pori katalis-katalis tersebut termasuk dalam ukuran meso-pori (20-500Å).
- Hasil karakterisasi pola difraksi sinar-X (XRD) tidak memperlihatkan adanya penambahan unsur-unsur logam Fe, Cu dan La pada preparasi katalis karena dalam jumlah sangat kecil dan terdistribusi secara merata.
- Karakterisasi dengan FTIR dapat memberikan hasil yang memuaskan karena dapat mengidentifikasi zeolit.



- Uji aktivitas menunjukkan bahwa dengan adanya perlakuan unsur-unsur Fe dan La dapat mempercepat reaksi oksidasi fenol dengan adanya bahan pengoksidasi hydrogen peroksida sebagai bahan oksigen. Katalis yang mengandung unsur besi (Fe) menunjukkan aktivitas sangat tinggi dengan konversi sampai 98% untuk fenol, sedangkan untuk konversi fenol yang mengandung hidrokarbon hanya 82,83%. Aktivitas konversi oksidasi meningkat dengan adanya perlakuan unsur lanthanum (La) dengan konversi 99,7% untuk umpan fenol, sedangkan untuk konversi fenol dengan adanya hidrokarbon hanya 86%.

#### B. Saran

- Dalam perancangan katalis pengolahan limbah perlu memperhatikan karakteristik seperti ukuran pori dan harus disesuaikan dengan ukuran molekul umpan dan juga kestabilan katalis.
- Pengolahan air buangan atau limbah yang mengandung fenol dan campurannya dengan hidrokarbon harus menggunakan bahan pengoksidasi atau sumber oksigen.
- Perlu dilakukan pengujian rasio katalis dengan konsentrasi umpan yang mengandung senyawa-senyawa yang terdapat dalam limbah migas untuk mendapatkan kondisi optimal.

#### KEPUSTAKAAN

1. <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~AAAcpaq6n:37>
2. Buron, M., Better Technology for Hazardous Waste Treatment, <http://www.eco-web.com/>
3. Noworyta, A., Trusek-Holownia, A., Mielczarski, S., and Kubasiewicz-Ponitka, M., *Desalination*, 198 (2006) 191
4. Cybulski, A., and Trawczynski, J., *Appl. Catal B: Environmental* 47 (2004) 1
5. Centi, G. and Perathoner, S., *Catal. Today*, 77 (2003) 287
6. Centi, G., Ciambelli, P., Perathoner, S., and Russo, P., *Catal. Today*, 75 (2002) 3
7. Ernst, M., Lurot, F., and Shrotter, J., *Appl. Catal B: Environmental* 47 (2004) 15
8. European Patent No. 1 097 907
9. Hadj Salah, N., Bouhelassa, M., Bekkouche, S and Boultif, A., *Desalination*, 166 (2004) 347
10. US Patent No. 5 620 610
11. Harmankaya, M and Gunduz, G., *J. of Engineering and Environmental Science*, 22 (1998) 9
12. Matatov-Meytal, Y., and Sheintuch, M., *Catal. Today*, 75 (2002) 63
13. Pollution Control Technologies for Oil Refinery, <http://cpcb.delhi.nic.in/>