



**PROSIDING
SEMINAR NASIONAL SAINS DAN ENTREPRENEURSHIP VII TAHUN 2021
"Digitalisasi Biosains dan Pembelajaran Bervisi Entrepreneurship di Era
Pandemi Covid 19"**

Semarang, 28 Agustus 2021

**Karakteristik Katalis Berbasis Zn pada Ozonisasi Katalitik
Air Limbah Berwarna**

Ningsih Ika Pratiwi¹⁾, Rame, Novarina Inaning Handayani, Rustiana Yuliasni, Silvy Djayanti, Nanik Indah Setianingsih, Yose Andriani, Agus Purwanto

Balai Besar Teknologi Pencegahan Pencemaran Industri, Kementerian Perindustrian RI

¹Email : ningsih.ika13@gmail.com

Abstrak – Aplikasi teknologi ozonisasi katalitik dalam pengolahan air limbah menunjukkan hasil pengolahan yang menjanjikan. Katalis berbasis seng (Zn) memiliki kemampuan yang baik sebagai katalis heterogen dalam pengolahan air. Berbagai senyawa yang terkandung dalam air limbah mampu didegradasi menggunakan teknologi ini. Uji coba pengolahan menggunakan teknologi ozonisasi katalitik dengan dan tanpa katalis dilakukan terhadap air limbah artifisial (pewarna metilen biru) dan air limbah industri tekstil dengan variasi waktu resirkulasi 5, 10, dan 15 menit. Persentase penurunan warna pada air limbah industri tekstil mencapai 93% dengan menggunakan katalis selama 15 menit. Karakterisasi katalis sebelum dan sesudah digunakan dilakukan dengan uji SEM (Scanning Electron Microscope), XRD (X-Ray Diffraction) dan XRF (X-Ray Fluorescence). Hasil menunjukkan bahwa terdapat perubahan karakteristik pada katalis, namun tidak signifikan. Unsur yang paling banyak terkandung pada katalis yaitu Zn, dengan unsur lainnya yang mengalami sedikit perubahan persentase baik sebelum maupun setelah digunakan. Perbedaan ini dimungkinkan akibat pengaruh reaksi yang terjadi maupun perbedaan kepingan katalis yang dinji. Kondisi fisik katalis sesudah digunakan memperlihatkan area berongga yang semakin sedikit, menunjukkan bahwa reaksi yang terjadi dapat berpengaruh pada permukaan katalis. Hasil analisis data XRD juga dilakukan menggunakan software MATCH. Fasa terdeteksi pada unsur Zn dengan struktur kristal heksagonal. Densitas atau massa jenis Zn sebelum dan sesudah digunakan yaitu $7,139 \text{ g/cm}^3$ dan $7,182 \text{ g/cm}^3$.

Kata Kunci : katalis berbasis Zn, ozonisasi katalitik, air limbah berwarna

PENDAHULUAN

Air limbah industri tekstil yang sebagian besar berwarna menjadi tantangan bagi pihak industri untuk dapat mengurangnya hingga memenuhi persyaratan kualitas lingkungan yang berlaku. Pengolahan air limbah secara konvensional memang mampu mendegradasi warna tersebut, namun memakan waktu. Semakin tinggi kadar warnanya, maka waktu yang dibutuhkan akan semakin lama. Zat warna reaktif paling banyak digunakan dalam industri tekstil, memiliki sistem kromofor dari gugus azo ($-N=N-$), dan berikatan dengan gugus aromatik, seperti metilen biru (Zille, 2005). Zat warna tekstil adalah senyawa yang sulit didegradasi karena struktur dan ikatan kimianya yang kompleks. Zat warna memiliki dampak negatif terhadap lingkungan maupun makhluk hidup, seperti mempengaruhi kandungan oksigen dan pH air, serta bersifat karsinogenik.

Katalis seringkali digunakan pada industri bahan kimia, seperti produksi ammonia, asam sulfat, hingga pengolahan minyak bumi. Menurut Ammar dkk. (2016), 85-90% produk kimia dihasilkan dengan bantuan katalis. Kemampuan katalis yang luar biasa ini kemudian diaplikasikan juga pada proses kimiawi lainnya, termasuk pengolahan air.

Proses ozonisasi katalitik dikenal sebagai salah satu teknologi pengolahan air untuk mengeliminasi senyawa-senyawa polutan. Selain mudah dalam

pengoperasian, teknologi ini juga aman dan memiliki efisiensi yang tinggi (Chen, et.al., 2018), ramah lingkungan karena tidak menimbulkan residu, bahkan mampu membunuh berbagai virus dan bakteri (Poznyak, et.al., 2019). Namun bagaimanapun, teknologi ini sangat fleksibel untuk dikembangkan dan dikombinasikan dengan teknologi lainnya, seperti sistem reuse maupun instalasi IoT (internet of things) (Rame, dkk, 2020).

Katalis yang digunakan dalam ozonisasi katalitik sangat beragam, termasuk yang berbasis seng (Zn). Salah satunya yang paling sering digunakan adalah seng oksida, misalnya dalam proses remediasi lingkungan karena stabilitas kimianya yang tinggi, toksisitas rendah, biokompatibilitas, aktivitas katalitik yang tinggi dalam ozonasi katalitik (Huang, 2005), kelarutan yang sangat rendah, dan harga yang murah. Serbuk ZnO, sebagai katalis, telah digunakan dalam berbagai ukuran dan bentuk partikel untuk menghilangkan bahan organik (Chaundary, 2016)(Oskoei, 2015)(Sathe, 2016). Terkait efektivitasnya terhadap penyisihan zat warna, ZnO efektif dalam mengurangi senyawa pewarna rhodamin B (Saeed et al., 2017), katalis nano ZnO/ perlite juga mampu menghilangkan pewarna azo (Soheila, 2018). Maka dari itu, katalis berbasis Zn digunakan dalam penelitian ini untuk menghilangkan zat warna metilen biru.



**PROSIDING
SEMINAR NASIONAL SAINS DAN ENTREPRENEURSHIP VII TAHUN 2021**
"Digitalisasi Biosains dan Pembelajaran Bervisi Entrepreneurship di Era
Pandemi Covid 19"

Semarang, 28 Agustus 2021

Adapun berbagai macam katalis Zn memiliki struktur yang berbeda, seperti struktur dendritik (Rosen, et al, 2015), struktur heksagonal (Won, et al, 2016), atau struktur busa (Moreno, et al, 2018).

Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui perubahan karakteristik pada katalis berbasis Zn yang digunakan dalam teknologi ozonasi katalitik. Performa teknologi ini dianalisis dari konsentrasi warna pada air limbah artifisial dan air limbah industri tekstil.

METODE

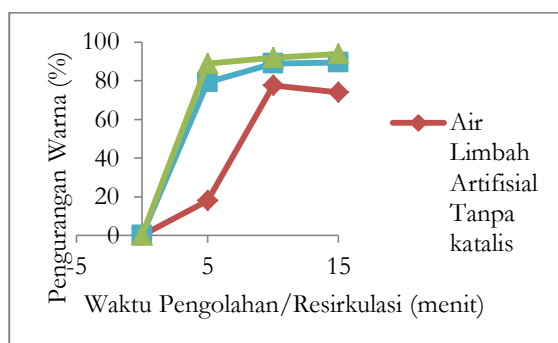
Katalis berbasis Zn yang digunakan diperoleh dari Kunimine Industries Jepang dan Jiangsu XFNANO Materials China. Metode yang digunakan dalam karakterisasi katalis yaitu analisis XRF (*X-Ray Fluorescence*) menggunakan Rigaku Supermini200, SEM (*Scanning Electron Microscope*) menggunakan JEOL JSM-6510LA, XRD (*X-Ray Diffraction*) menggunakan SHIMADZU XRD-7000. Karakteristik katalis yang diuji berasal dari katalis sebelum digunakan (*fresh catalyst*) dan sesudah digunakan baik terhadap air limbah artifisial maupun air limbah industri tekstil.

Sedangkan untuk metode terhadap performa ozonisasi katalitik dilakukan dengan dan tanpa penggunaan katalis. Percobaan dilakukan terhadap air limbah artifisial (menggunakan pewarna *methylene blue*/C₁₆H₁₈CIN₃S) dengan konsentrasi 20 ppm dan air limbah tekstil melalui percobaan skala laboratorium dengan prototype alat ozonisasi katalitik. Variasi waktu pengolahan dengan metode resirkulasi selama 5, 10, dan 15 menit. Pengukuran parameter warna dilakukan oleh laboratorium terakreditasi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Efek Penggunaan Katalis

Kualitas air limbah setelah diolah menggunakan ozonasi katalitik dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Hasil pengurangan warna pada air limbah tanpa dan dengan katalis

Kurva menunjukkan hasil yang signifikan pada proses penurunan warna air limbah artifisial antara pengolahan ozonisasi katalitik tanpa katalis dan dengan menggunakan katalis. Hasil dengan perbedaan tertinggi berada pada 5 menit pengolahan, dimana tanpa katalis hanya memberikan penurunan sebesar 18%, sedangkan menggunakan katalis melonjak naik hingga 79% dalam waktu 5 menit. Hasil optimum dengan katalis diperoleh pada waktu pengolahan/resirkulasi selama 15 menit dengan persentase penurunan sebesar 89%. Demikian juga halnya pada air limbah tekstil, penurunan terbesar terjadi setelah 15 menit yaitu hingga 93%.

Menurut (Tong et al., 2003), adsorpsi molekul organik pada permukaan katalis dan pengaruh ozon selanjutnya pada molekul organik teradsorpsi bertanggung jawab dalam aktivitas katalitiknya. Namun ternyata, ozonasi saja tidak cukup untuk mendegradasi polutan organik sepenuhnya karena adanya selektivitas ketika menyerang beberapa senyawa organik (Shokri, 2017). Rendahnya kelarutan dan ketidakstabilan ozon dalam air menyebabkan tingkat pemanfaatannya rendah (Wang, 2019). Hal inilah yang menyebabkan proses ozonisasi katalitik sulit untuk mencapai penyisihan 100% dalam waktu singkat.

Karakteristik Katalis

Tabel 1 menunjukkan hasil XRF yang terdiri dari persentase unsur yang terdapat pada katalis sebelum dan sesudah digunakan pada proses ozonisasi katalitik. Unsur terdeteksi sebagai unsur utama dengan persentase tertinggi tertinggi yaitu 46,602% pada fresh katalis dan 41,3002% pada katalis sesudah digunakan.

Tabel 1. Hasil XRF Katalis Berbasis Zn

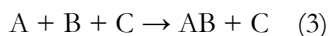
Unsur	Persentase (%)	
	Sebelum	Sesudah
Mg	7.252	6.1091
Al	0.5814	0.4809
Si	4.4038	6.2718
P	0.2495	0.4995
S	0.2227	0.4518
K	0.3795	0.5816
Ca	10.6188	12.9506
Cr	0.2601	0.5619
Mn	25.8826	25.9334
Fe	1.4702	2.1445
Ni	0.1627	0.3533
Cu	0.2536	0.3758
Zn	46.602	41.3002



Komposisi unsur yang terkandung di dalam katalis sebelum dan sesudah pengolahan cenderung sama, tidak ada penambahan unsur baru. Berikut ini merupakan skema umum reaksi katalitik (Purnami, dkk, 2015):

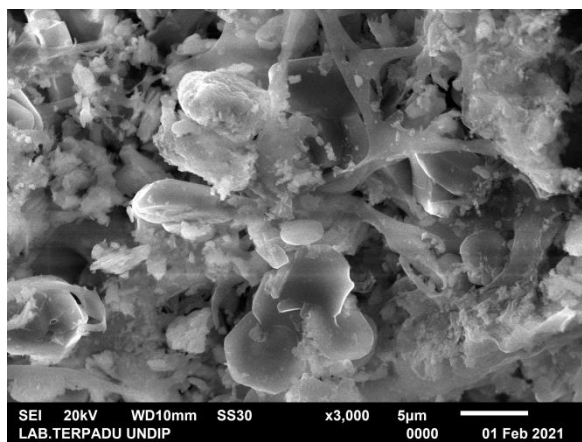


Meskipun katalis (C) telah bereaksi pada reaksi (1), namun kemudian terbentuk kembali pada reaksi (2), sehingga reaksi keseluruhannya menjadi:

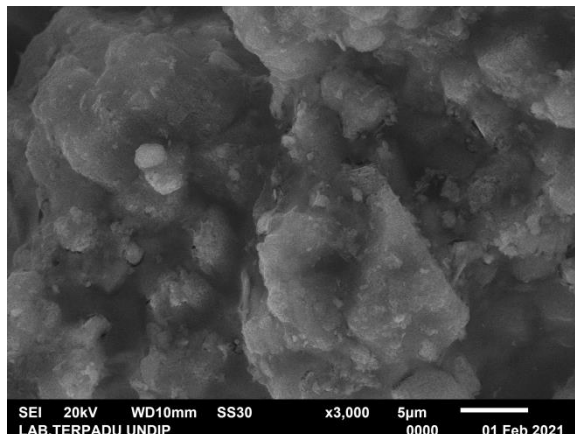


Meskipun demikian, terdapat beberapa unsur yang mengalami penurunan maupun peningkatan. Hal ini dimungkinkan terjadi karena bagian katalis yang dianalisis tidak sama. Katalis yang diuji merupakan kepingan katalis yang berbeda. Unsur-unsur yang mengalami penurunan antara lain seng (Zn), aluminium (Al), dan magnesium (Mg). Sedangkan unsur lainnya mengalami peningkatan persentase, antara lain silika (Si), fosfor (P), sulfur (S), kalium (K), kalsium (Ca), kromium (Cr), mangan (Mn), besi (Fe), nikel (Ni), tembaga (Cu), dan titanium (Ti).

Reaksi yang terjadi pada katalisis heterogen memiliki tahapan-tahapan yang lebih kompleks dibandingkan dengan reaksi katalisis homogen. Hal ini terjadi karena pada reaksi katalisis heterogen, katalis tidak terdistribusi merata ke dalam media reaksi (Augustine, 1996). Fasa katalis yang padat tidak seluruhnya terjangkau oleh fasa cair yang melewatinya.



(a)



(b)

Gambar 2. Hasil SEM katalis sebelum (a) dan sesudah (b) digunakan

Kondisi katalis sebelum digunakan memperlihatkan lebih banyak rongga dan permukaan yang tampak lebih jelas berbentuk serpihan runcing. Sedangkan katalis yang sudah digunakan terlihat cenderung lebih sedikit rongga dengan permukaan yang melengkung/bulat dan tampak seperti gumpalan. Hal ini serupa dengan hasil yang diperoleh (Bo, 2015). Ciri khas reaksi katalitik yaitu katalis dengan skala nano cenderung cepat membentuk agregat dan menghasilkan bongkahan besar, yang menyebabkan pengurangan luas permukaan aktif (Zhang, 2013).

Sintering (penggumpalan) katalis dapat mengakibatkan penurunan aktivitas dan selektivitas katalis (deaktivasi katalis). Deaktivasi katalis ini dapat diminimalkan dengan pemakaian umpan yang relatif murni, pemilihan kondisi reaktor yang optimum, serta pengoperasian yang tepat (Utomo, 2007).

Tabel 2. Perhitungan Ukuran Kristal Katalis

Sampel Katalis	2θ (°)	FWHM (°)	Ukuran Kristal (Å)	Ukuran Kristal Rata-rata (Å)
Sebelum digunakan	43,3187	0,6200	2,41	3,36
	36,4696	0,4067	3,82	
	62,3915	0,4200	3,86	
Setelah digunakan	43,9003	0,2078	7,19	6,49
	64,2364	0,2092	7,83	
	43,1288	0,3600	4,14	

Perhitungan ukuran kristal menggunakan data uji XRD dengan persamaan Scherrer dengan katoda Cu ($\lambda = 1.541874 \text{ \AA}$). Ukuran rata-rata kristal sesudah digunakan yaitu 6,49 Å, cenderung lebih besar dibandingkan sebelum digunakan yaitu 3,36 Å. Hal ini dimungkinkan karena penggunaan katalis yang mengakibatkan adanya senyawa yang menempel atau terperangkap pada rongga katalis. Semakin kecil ukuran kristal maka semakin luas permukaan



**PROSIDING
SEMINAR NASIONAL SAINS DAN ENTREPRENEURSHIP VII TAHUN 2021
"Digitalisasi Biosains dan Pembelajaran Bervisi Entrepreneurship di Era
Pandemi Covid 19"**

Semarang, 28 Agustus 2021

katalis yang dapat bereaksi dengan reaktan (Nining, 2009). *Fresh* katalis tentu akan memiliki kemampuan yang lebih baik karena luas permukaannya yang lebih luas.

Hasil analisis data XRD juga dilakukan menggunakan *software* MATCH. Fasa terdeteksi pada unsur Zn dengan struktur kristal heksagonal. Densitas atau massa jenis Zn sebelum dan sesudah digunakan yaitu 7,139 g/cm³ dan 7,182 g/cm³.

KESIMPULAN

Aplikasi katalis berbasis Zn pada teknologi ozonisasi katalitik terbukti dapat mengurangi warna pada air limbah tekstil hingga 93% dalam waktu 15 menit resirkulasi. Karakteristik katalis sebelum dan sesudah digunakan cenderung tidak mengalami banyak perubahan. Unsur Zn dengan jumlah tertinggi (46,602%), struktur kristal heksagonal dengan densitas 7,139 g/cm³. Struktur berongga menjadikan luas permukaan kontak yang besar mampu mendukung proses ozonisasi katalitik dengan baik. Kualitas air limbah terolah juga menunjukkan performa katalis yang masih layak digunakan untuk jangka waktu yang cukup lama.

SARAN

Perlu analisis SEM-EDX, BET, FTIR dan analisis lain yang diperlukan untuk mengetahui karakteristik katalis lebih lanjut.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini bekerja sama dengan Laboratorium Lingkungan BBTPPI, serta didanai oleh DIPA Badan Penelitian dan Pengembangan Industri, Kementerian Perindustrian RI tahun 2020.

DAFTAR PUSTAKA

Augustine. R.L., 1996, *Heterogenous Catalysis for Chemist*, Marcel Dekker, New Y

Ammar, M., Jiang, S., dan Ji, S. (2016). Heteropoly acid encapsulated into zeolite imidazolate framework (ZIF-67) cage as an efficient heterogeneous catalyst for Friedel-Crafts alkylation. *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 233, 303-310

Bo Wu, Yuanquan Xiong, Jinbo Ru, Hao Feng. (2015). Enhancement of NO absorption in ammonium-based solution using heterogeneous Fenton reaction at low H₂O₂ consumption. *Korean J. Chem. Eng.*, 32(4), 1-11. DOI: 10.1007/s11814-016-0195-2

Chaudhary S, Kaur Y, Umar A, Chaudhary GR. :1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate functionalized ZnO nanoparticles for removal of toxic organic dyes. *J Mol Liq.* 2016;220:1013–1021

Chen, C., Yan, X., Yoza, B. A., Zhou, T., Li, Y., Zhan, Y., et al. (2018). Efficiencies and mechanisms of ZSM-5 zeolites loaded with cerium, iron, or manganese oxides for catalytic ozonation of nitrobenzene in water. *Sci. Total Environ.* 612, 1424–1432. doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.09.019

Huang WJ, Fang GC, Wang CC. (2005). A nanometer-ZnO catalyst to enhance the ozonation of 2, 4, 6-trichlorophenol in water. *Colloid Surf A: Physicochem Eng Asp.*;260:45–51

Moreno-Garcia, P.; Schlegel, N.; Zanetti, A.; Cedeno Lopez, A.; Galvez-Vazquez, M.J.; Dutta, A.; Rahaman, M.; Broekmann, P. (2018) Selective Electrochemical Reduction of CO₂ to CO on Zn-Based Foams Produced by Cu(2+) and Template-Assisted Electrodeposition. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10, 31355–31365

Nining Sudini Ningrum, Suganal dan Hermanu Prijono. (2009). Pengkajian Pengaruh Penambahan Nikel dan Krom pada Katalis Berbasis Besi Untuk Pencairan Batubara. *Jurnal Teknologi Mineral dan Batubara* Vol. 5, No. 3, Juli 2009 : 131 – 137

Oskoei V, Dehghani MH, Nazmara S, et al. (2015). Removal of humic acid from aqueous solution using UV/ZnO nano-photocatalysis and adsorption. *J Mol Liq.*;213:374–380

Poznyak, T.I., Chairez Oria, I., Poznyak, A.S. (2019). *Catalytic ozonation, in: Ozonation and Biodegradation in*



**PROSIDING
SEMINAR NASIONAL SAINS DAN ENTREPRENEURSHIP VII TAHUN 2021**
"Digitalisasi Biosains dan Pembelajaran Bervisi Entrepreneurship di Era
Pandemi Covid 19"

Semarang, 28 Agustus 2021

Environmental Engineering, pp. 115–168.
doi:10.1016/B978-0-12-812847-3.00015-9

Purnami, ING Wardana, Veronika K. (2015). Pengaruh Penggunaan Katalis Terhadap Laju Dan Efisiensi Pembentukan Hidrogen. *Jurnal Rekayasa Mesin ISSN 2477-6041*, Vol.6, No.1. pp 51-59

Rame, Novarina, I.H., Rustiana, Y., Silvy, D., Nanik, I.S., Ningsih, I.P., Yose, A., Agus, P. (2020). *Pengembangan Unit Reuse Air Limbah Industri Tekstil Menggunakan Teknologi Ozonasi Katalitik (E-Sikat) dan Mikro Filtrasi* (Unpublished research). BBT PPI, Semarang.

Rame, Novarina, I.H., Rustiana, Y., Nanik, I.S., Ningsih, I.P. (2020). *Continuous mode reactor design for industrial textile wastewater treatment through catalytic ozonation*. The 2nd INCRID. UNDIP

Rosen, J.; Hutchings, G.S.; Lu, Q.; Forest, R.V.; Moore, A.; Jiao, F. (2015). Electrodeposited Zn Dendrites with Enhanced CO Selectivity for Electrocatalytic CO₂ Reduction. *ACS Catal.*, 5, 4586–4591

Saeed, M., Mohsin Siddique, Muhammad Usman, Atta ul Haq, Samreen Gul Khan and Hafiz Abdur Raof. (2017). Synthesis and Characterization of Zinc Oxide and Evaluation of its Catalytic Activities for Oxidative Degradation of Rhodamine B Dye in Aqueous Medium. *Z. Phys. Chem.* DOI 10.1515/zpch-2016-0921

Sathe P, Myint MTZ, Dobretsov S, Dutta J. (2016). Removal and regrowth inhibition of microalgae using visible light photocatalysis with ZnO nanorods: A green technology. *Sep Purif Technol.*;162:61–67

Shokri, A.; Mahanpoor, K. (2017). Degradation of ortho-toluidine from aqueous solution by the TiO₂/O₃ process. *Int. J. Ind. Chem.*, 8, 101–108

Soheila Shokrollahzadeh, Masoud Abassi, Maryam Ranjbar. (2018). A new nano-ZnO/perlite as an efficient catalyst for catalytic ozonation of azo dye. *Environ Eng Res*, 24(3) 513-520. DOI: <https://doi.org/10.4491/eer.2018.322>

S.-P. Tong, W.-P. Liu, W.-H. Leng, Q.-Q. Zhang. (2003). Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater. *Chemosphere* 50, 1359–1364

Utomo, M. Pranjoto dan Endang Widjajanti Laksono. (2007). *Tinjauan Umum Tentang Deaktivasi Katalis Pada Reaksi Katalisis Heterogen*. Prosiding Seminar Nasional Penelitian, Pendidikan dan Penerapan MIPA, UNY

Wang, B., Huan Zhang, Feifei Wang, Xingyuan Xiong, Kun Tian, Yubo Sun, Tingting Yu. (2019). Application of Heterogeneous Catalytic Ozonation for Refractory Organics in Wastewater. *Catalysts*, 9, 241; doi:10.3390/catal9030241

Won da, H.; Shin, H.; Koh, J.; Chung, J.; Lee, H.S.; Kim, H.; Woo, S.I. (2016). Highly Efficient, Selective, and Stable CO₂ Electroreduction on a Hexagonal Zn Catalyst. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 55, 9297–9300

Q. Zhang, I. Lee, J.B. Joo, F. Zaera and Y. Yin, Core–Shell Nanostructured Catalysts. *Acc. Chem. Res.*, 46, 1816 (2013).

Zille, A. (2005). *Laccase Reaction for Textile Application* (Desertation). Textile Department Universidade do Minho.