

## NOTE

## PHENOL OXIDATION USING NATURAL ZEOLITE SUPPORTED METAL ION CATALYST

*Oksidasi Fenol Menggunakan Katalis Ion Logam Berpendukung Zeolit Alam*

Sri Wardhani\*, Danar Purwonugroho, and Diah Mardiana

Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences,  
Brawijaya University, Jl Veteran Malang, East Java, Indonesia 65145

Received 11 March 2008; Accepted 31 April 2008

## ABSTRACT

Phenol which contained in waste water has to be reduced and it could be done by oxygen oxidation. In order to increase the rate of reaction it was needed a catalyst. In this research the capability of various catalysts, namely zeolite-Zn(II), zeolite-Cu(II) and zeolite-Co(II) in oxidation of phenol has been investigated. The aim of this research was to study the type of metal ion catalyst towards the percentage of oxidated phenol. The oxidation process were carried out in an aqueous phenol of 100 ppm with oxygen flow rate of 200 mL/min. in the presence of catalysts with 0.2M of initial impregnation concentration. The capabilities of catalysts were performed by calculating the activation energy and it was done at two different temperatures, i.e. 70 and 90°C. The percentage of oxidated phenol was determined by measuring its concentration using UV-VIS spectrophotometer. In addition, the impregnated metal was calculated by measuring the ion concentration remains in the filtrate solution and it was determined using Atomic Absorption Spectrophotometer. The results showed that metal ion types affected the catalytic activity. The order of phenol oxidation activity decreased as Co(II) > Cu(II) > Zn(II). The surface characteristics of catalysts were supported by pore volume and pore diameter i.e. 0.009 cm<sup>3</sup>/g and 16.59 Å for Zn(II) whereas specific surface area was 10.32 m<sup>2</sup>/g for Zn(II), 0.004 cm<sup>3</sup>/g and 24.37 Å for Cu(II) whereas specific surface area was 3.57 m<sup>2</sup>/g for Cu(II), 0.001 cm<sup>3</sup>/g and 19.63 Å for Co(II) whereas specific surface area was 10.26 m<sup>2</sup>/g for Co(II).

**Keywords:** phenol, natural zeolite, catalyst, oxidation

## PENDAHULUAN

Indonesia merupakan salah satu negara yang kaya akan zeolit alam dengan sifat-sifat yang memungkinkan untuk dimodifikasi menjadi katalis maupun sebagai padatan pengemban logam aktif. Zeolit telah diketahui memiliki peranan penting sebagai katalis asam pada industri pengolahan minyak bumi dan petrokimia, termasuk dalam reaksi perengkahan dan isomerisasi hidrokarbon. Mengingat zeolit alam sangat melimpah dan murah, maka penggunaannya sebagai katalis dapat menurunkan biaya produksi

Fenol merupakan bahan berbahaya dan beracun. Menurut Peraturan menteri Kesehatan Republik Indonesia nomor 416/MENKES/PER/ IX/90 tentang syarat-syarat dan pengawasan kualitas air, batas maksimum yang diperbolehkan untuk fenol total diperairan adalah 0,002 ppm. Industri-industri yang berperan menghasilkan polutan fenol antara lain industri tekstil, cat, kayu lapis, pestisida dan pengilangan minyak bumi [1]. Keberadaan fenol di lingkungan perairan harus dikurangi. Tanpa bantuan katalis, fenol sangat sulit dioksidasi, dan biasanya memerlukan kondisi temperatur dan tekanan tinggi, karena itu memerlukan peralatan dan biaya sangat mahal. Penambahan katalis dapat meningkatkan laju oksidasi fenol serta mereduksi temperatur dan tekanan secara drastis dengan tingkat pencapaian yang sama dibandingkan tanpa katalis. Umumnya katalis yang digunakan berada dalam bentuk

ion logam atau partikel padatan oksida agar dicapai luas permukaan semaksimal mungkin. Akan tetapi partikel tersebut umumnya tidak stabil dan cenderung membentuk agregat sehingga menurunkan aktivitas katalitiknya [2]. Problem tersebut dapat diatasi dengan cara mendispersikan komponen katalis pada pengemban oksida anorganik berpori. Tujuan adanya katalis berpengemban ini adalah untuk menaikkan luas permukaan efektif per gram dari komponen logam. Logam yang sering digunakan sebagai katalis pengemban adalah logam transisi [3].

Pilihan jenis pengemban katalis sangat dipengaruhi oleh luas permukaan dan ukuran pori pengemban tersebut. Luas permukaan yang besar akan memberikan kemungkinan penyediaan jumlah situs aktif yang banyak, sedang ukuran pori yang besar akan memudahkan reaktan mendekati situs aktif katalis dalam rongga pori pengemban tersebut. Pemilihan pengemban harus memperhatikan sifat-sifat bahan pengemban itu sendiri, seperti stabilitas termal yang tinggi memiliki rongga yang memungkinkan terjadinya adsorpsi, mempunyai kemampuan untuk mengikat logam sebagai katalis, mempunyai luas permukaan yang besar [4].

Wu dkk [5] telah melakukan kajian reaksi oksidasi fenol dengan katalis silika mesopori terpillar Cu(II) menggunakan konsentrasi Cu(II) antara 80 mg/g hingga 200 mg/g untuk oksidasi fenol. Oksidasi fenol tersebut dilakukan dengan konsentrasi 1300 ppm pada

\* Corresponding author. Tel/Fax : +62-341-575835  
Email address : wardhani@brawijaya.ac.id

temperatur 150 °C selama 80 menit fenol yang tersisa adalah 50 ppm. Penggunaan temperatur tinggi (200 °C) menyebabkan terdesorpsinya sebagian besar Cu(II) sehingga dalam aplikasinya untuk pengolahan limbah cair akan menimbulkan masalah baru, yaitu pencemaran ion logam berat Cu(II).

Harmankaya [6] mengoksidasi larutan fenol dengan berbagai macam logam yang diimbangkan pada alumina. Logam yang menghasilkan hasil oksidasi terbaik adalah campuran CuO dan ZnO. Penggunaan logam Fe(III) untuk oksidasi fenol telah dilakukan oleh Zhu dan Xu [7] dengan oksidator ozon dengan konsentrasi Fe(III) 10 mg/L dan waktu 20 menit.

Pada penelitian ini akan dilakukan oksidasi fenol dengan oksidator oksigen dengan menggunakan pengemban zeolit alam dengan pertimbangan bahwa preparasi silika mesopori jauh lebih mahal karena melibatkan penggunaan surfaktan dan reaktor bertekanan tinggi, sedangkan pengemban  $\gamma$ -alumina harganya relatif mahal sementara zeolit alam banyak tersedia di Indonesia khususnya Malang. Ion logam yang diimbangkan adalah Cu, Zn, dan Co dengan pertimbangan logam-logam tersebut merupakan logam-logam transisi untuk bersifat sebagai asam Lewis sehingga dapat menerima pasangan elektron dari reaktan yang akan menyebabkan reaktan menjadi lebih reaktif dan logam-logam tersebut telah digunakan untuk mengoksidasi fenol dengan pengemban silika atau alumina.

## METODE PENELITIAN

### Bahan

Zeolit alam yang digunakan dalam penelitian ini diperoleh dari Turen Kabupaten Malang. Bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini berderajat pro analisis, yaitu :  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , HCl,  $\text{HNO}_3$ , fenol,  $\text{AgNO}_3$ , dan gas oksigen.

### Alat

Seperangkat alat gelas, ayakan 120 dan 150 mesh, pengaduk magnet, neraca Mettler AE 50, pengocok listrik (*shaker*) Edmund SM 25, oven, spektrofotometer serapan atom Shimadzu AA 6200, spektrofotometer UV-Vis. *Surface Area Analyser* (merk NOVA 1000).

### Prosedur Kerja

#### Aktivasi Asam Zeolit Alam Turen [8]

Batuan zeolit dipecah dengan palu hingga berbentuk bongkahan. Kemudian bongkahan tersebut kembali dihancurkan dengan mortal porselin dan diayak dengan ayakan ukuran 120 mesh, selanjutnya padatan yang lolos diayak kembali dengan ayakan berukuran 150 mesh. Zeolit yang tertahan pada ayakan ke dua

ini yang akan digunakan untuk penelitian selanjutnya. Kemudian zeolit hasil penyaringan dicuci dengan aquades, dan dikeringkan dalam oven pada suhu 110 °C selama 2 jam. Selanjutnya ditimbang hingga didapatkan massa konstan. Zeolit kemudian ditimbang sebanyak 20 g direndam dalam HCl 0,4 M dan dikocok selama 4 jam dengan kecepatan 100 rpm. Zeolit kemudian disaring dan dicuci dengan aquades hingga pencucinya bebas  $\text{Cl}^-$ . Zeolit kemudian dikeringkan dalam oven hingga diperoleh berat konstan.

#### Preparasi Katalis Ion Logam- Zeolit

Pembuatan katalis zeolit-Logam dengan menggunakan metode impenasi. Langkah pertama yang dilakukan yaitu mencampur masing-masing 1 g zeolit hasil perlakuan dengan larutan :  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  dengan konsentrasi 0,2 M sebanyak 25 mL ke dalam erlenmeyer. Selanjutnya campuran dikocok selama 3 jam pada suhu kamar. Campuran kemudian dicuci dengan aquades hingga volume filtrat 25 mL. Endapan dikeringkan dalam oven hingga berat konstan. Endapan katalis yang sudah kering kemudian dihaluskan. Selanjutnya dilakukan proses kalsinasi yakni sampel katalis zeolit-logam dikalsinasi pada temperatur 600 °C selama 3 jam, kemudian didinginkan. Zeolit-Logam yang diperoleh dikarakterisasi dengan adsorpsi  $\text{N}_2$  dan diolah dengan metode BET untuk menentukan luas permukaan, volume pori, dan diameter pori. Jumlah logam yang terimpregnasi pada zeolit diuji dengan AAS dengan cara menentukan konsentrasi sisa logam pada filtrat hasil perendaman.

#### Oksidasi Fenol dengan Katalis Zeolit-Logam

Larutan fenol 100 ppm sebanyak 250 mL dalam labu alas bulat pada satu set alat destilasi ditambah dengan 0,5 g katalis hasil preparasi kemudian dipanaskan hingga temperatur 70 °C. Campuran diaduk hingga homogen kemudian dialiri gas  $\text{O}_2$  dengan kecepatan 200 mL/menit. Pemanasan terus dilakukan hingga 90 °C, reaksi dilakukan selama 40 menit. Campuran dibiarkan hingga dingin. Filtrat diambil untuk diuji kadar fenol sisanya.

#### Penentuan Laju Reaksi

Larutan fenol 100 ppm sebanyak 250 mL dalam labu alas bula ditambah dengan 0,5 g katalis dan dipanaskan hingga temperatur 50 °C. Campuran diaduk hingga homogen kemudian pendingin air dipasang dan dialiri gas  $\text{O}_2$  dengan kecepatan 100 mL/menit selama 5 menit. Pemanasan terus dilakukan hingga temperature 90 °C reaksi dilakukan 40 menit. Campuran dibiarkan hingga dingin. Filtrat diambil untuk diuji kadar fenolnya dengan spektrofotometer UV-Vis.

### Analisis Fenol [9]

Fenol sisa ditentukan dengan spektrofotometer UV-VIS. Penentuan kadar fenol dilakukan pada pH 3. Larutan sampel diambil 1 mL ditambah dengan sedikit akuades diatur pH nya dengan larutan asam hingga pH menunjukkan pH 3 dalam pH meter, kemudian larutan diencerkan dengan larutan pH 3 hingga volume 10 mL.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Pengaruh Jenis Ion Logam(II) terhadap Oksidasi Fenol

Pengaruh jenis ion logam (II) terhadap kemampuan mengoksidasi fenol tersaji pada Gambar 1. Pada Gambar 1 menyatakan bahwa Ion Co(II) mempunyai kemampuan mengoksidasi yang paling tinggi dibandingkan dengan Ion Cu(II) dan Zn(II). Hal ini kemungkinan disebabkan Ion Co(II) mempunyai 2 orbital 3d yang kosong sedangkan Cu(II) mempunyai 1 orbital 3d yang kosong dan Zn(II) tidak mempunyai orbital 3d yang kosong. Hal ini memungkinkan Co(II) lebih mudah untuk terisi oleh pasangan elektron dibandingkan dengan ion-ion lainnya. Mudahnya ion logam terisi oleh pasangan elektron dari reaktan menyebabkan interaksi antara reaktan dengan katalis lebih mudah terjadi sehingga memungkinkan lebih banyak fenol yang teroksidasi pada kondisi yang sama.

### Laju Oksidasi Fenol

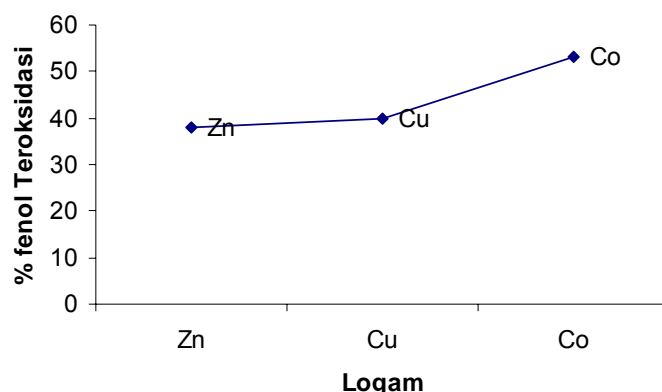
Katalis merupakan komponen dalam suatu reaksi yang turut mempengaruhi laju reaksi meskipun tidak mempengaruhi harga tetapan kesetimbangan karena produk yang dihasilkan tidak berubah. Kinerja katalis pada umumnya spesifik dan akan berfungsi pada suatu harga temperatur optimum. Katalis tidak berperan sebagai inisiator karena tidak memulai suatu reaksi, tetapi turut menentukan laju reaksi.

Pada penelitian ini reaksi oksidasi fenol dilakukan dengan menggunakan gas oksigen. Dengan asumsi jumlah gas O<sub>2</sub> yang direaksikan dalam jumlah yang sangat berlebih, maka laju reaksi dapat ditentukan berdasarkan laju berkurangnya fenol, sehingga dapat dinyatakan sebagai berikut

$$v = - \frac{\Delta [C_6H_5OH]}{\Delta t}$$

Jenis katalis yang digunakan adalah katalis heterogen karena memiliki fasa berbeda dengan pereaksi, masing-masing katalis Cu, Zn dan Co. Hasil penentuan laju reaksi pada temperatur percobaan yaitu 70 dan 90 °C dicantumkan pada Tabel 1.

Berdasarkan Tabel 1 diketahui bahwa laju reaksi oksidasi fenol dengan katalis Zn(II), Cu(II) dan Co(II) laju reaksi meningkat dari Zn(II) kemudian Cu(II) dan yang paling besar lajunya adalah Co(II). Hal ini kemungkinan disebabkan katalis ion logam ini mempunyai jumlah elektron yang terisi pada orbital d berbeda-beda. Untuk



Gambar 1. Pengaruh Jenis Ion Logam (II) terhadap fenol yang teroksidasi

Tabel 1. penentuan laju reaksi pada variasi jenis katalis (suhu 363 K dan 2400 detik)

Katalis	v (M/detik)
Zn	$1.72 \cdot 10^{-7}$
Cu	$1.80 \cdot 10^{-7}$
Co	$2.38 \cdot 10^{-7}$

ion Zn(II) jumlah elektron pada orbital d adalah 10 sedangkan Cu(II) mempunyai 9 elektron dan Co(II) mempunyai 7 elektron. Perbedaan jumlah elektron yang terisi pada orbital d ini menyebabkan jumlah orbital kosong d berbeda sehingga kemampuan untuk bertindak sebagai asam Lewis juga berbeda. Ion Co(II) yang mempunyai orbital kosong lebih banyak dibandingkan Cu(II) dan Zn(II) lebih mampu untuk menerima pasangan elektron dari reaktan sehingga reaktan lebih mudah menjadi reaktif.

## KESIMPULAN

Ion logam Cu(II), Zn(II), dan Co(II) dengan konsentrasi 0,2M yang diimpregnasikan pada zeolit yang memberikan persen oksidasi fenol paling besar adalah ion Co(II) kemudian Cu(II) dan Zn(II).

Laju reaksi yang terkecil adalah katalis ion Zn(II) kemudian meningkat untuk ion Cu(II) dan Co(II). Besarnya laju reaksi untuk ketiga katalis Zn(II), Cu(II), Co(II) berturut-turut adalah  $1,72 \cdot 10^{-7}$ ,  $1,80 \cdot 10^{-7}$ , dan  $2,38 \cdot 10^{-7}$  M/detik.

## DAFTAR PUSTAKA

1. Anonymous, 2002, Baku Mutu Limbah Cair Bagi Industri atau Kegiatan Usaha Lainnya di Jawa Timur, Keputusan Gubernur No : 45, BAPEDAL, Jawa Timur.
2. Augustine, R.L., 1996, Heterogenous Catalysis for the Synthetic Chemist, Marcel Dekker Inc., New York.
3. Gusevskaya, E.V., 2003, Quim Nova, 26 (2), 292-298

4. Setyawan, D. and P. Handoko, 2002, *Jurnal Ilmu Dasar*, 3, 1, Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Jember, Jember, hal 15-23.
5. Wu, Q., Hu, X., Yue, P.L., Zhao, X.S., and Lu, G.Q., 2001, *Applied catalysis*, V.32, 151
6. Harmankaya, M., and Gunduz, G., 1998, , *J. Eng. Env. Sci.*, 22, pp 9-15
7. Zhu, Xiang-feng., and Xu, Xin-hua, 2004, *J. Zhejian univ. sci.*, 5(12), 1543-1547.
8. Nirwana, F.I., 2002, Studi Pengaruh Konsentrasi Asam Klorida dan Kalsinasi zeolit Alam Untuk adsorben Anion, *skripsi, Kimia-FMIPA*, Univ. Brawijaya, Malang.
9. Maimuna, S., 2006, Studi Adsorpsi Fenol Oleh Karbon Mesopori Dari Gula Pasir, *Skripsi Kimia-FMIPA*, Univ. Brawijaya, Malang.