

## PENGEMBANGAN REAKTOR FOTOKATALITIK ROTATING DRUM UNTUK PENGOLAHAN AIR LIMBAH INDUSTRI TEKSTIL

### PHOTOCATALYTIC ROTATING DRUM REACTOR DEVELOPMENT FOR TEXTILE WASTEWATER TREATMENT

**Cholid Syahroni dan Djarwanti**

Balai Besar Teknologi Pencegahan Pencemaran Industri

Jl. Ki Mangunsarkoro no. 6, Semarang

Email : cholidayah@gmail.com

Naskah diterima tanggal 9 September 2015, disetujui tanggal 10 November 2015

#### ABSTRACT

*Photocatalytic oxidation reactions have the potential to completely mineralize organic compounds to carbon dioxide for treatment of waste water. The aim of the present study was to design the photocatalytic rotating drum reactor and analyze its performance for wastewater treatment of textile industry. This study consist of  $TiO_2$  catalyst preparation by anodizing method, XRD and SEM characterization, followed by photocatalytic degradation. The anodizing was performed in an electrolyte comprised of water,  $NH_4F$  and ethylene glycol using 20 V of potential for 2 hours. It was revealed that  $TiO_2$  structure was anatase with crystalite size 8–19 nm and formed tube with pore diameter 30–110 nm. The activity of the catalyst showed by photocatalytic treatment of wastewater using the rotating drum reactor. It was found that the photocatalytic reactor was able to reduce 72,12% of COD with the addition of 0,15%  $H_2O_2$  after 2 hours of treatment.*

**Keywords:** *photocatalytic,  $TiO_2$ , rotating drum*

#### ABSTRAK

Reaksi oksidasi fotokatalitik memiliki potensi untuk mendegradasi senyawa organik hingga tingkat mineralisasi, sehingga tidak meninggalkan residu (*sludge*). Penelitian ini bertujuan membuat reaktor fotokatalitik *rotating drum* dan mengaplikasikan pada industri tekstil. Langkah percobaan meliputi pembuatan katalis  $TiO_2$  secara *anodizing* serta karakterisasi dengan XRD dan SEM, pembuatan reaktor fotokatalitik *rotating drum* dan uji coba degradasi air limbah industri tekstil. Proses *anodizing* dilakukan dengan bias potensial sebesar 40 volt selama 2 jam menggunakan elektrolit etilen glikol yang mengandung amonium fluorida dan air. Uji karakterisasi secara XRD dan SEM menunjukkan bahwa struktur kristal  $TiO_2$  adalah anatase dengan ukuran kristalit 8–19 nm. Bentuk kristal *nanotube*, dengan diameter 30–110 nm. Hasil uji coba menunjukkan bahwa degradasi secara fotokatalitik dengan penambahan  $H_2O_2$  0,15% terhadap air limbah bisa menurunkan COD 72,12% dalam waktu 2 jam.

**Kata kunci :** fotokatalitik,  $TiO_2$ , rotating drum

#### PENDAHULUAN

Fotokatalitik menggunakan titanium dioksida ( $TiO_2$ ) telah terbukti menjadi salah satu metode yang efektif untuk mendegradasi polutan organik yang ada dalam air limbah (Chong 2010), termasuk air limbah industri tekstil (Tekin 2014, Cardoso 2015). Senyawa organik mampu didegradasi hingga tingkat mineralisasi, sehingga tidak meninggalkan residu (*sludge*) yang selama ini menjadi masalah serius bagi pengolahan sistem konvensional. Di samping itu, proses ini dapat

memanfaatkan sinar matahari sebagai sumber energi, sehingga sangat cocok untuk diterapkan di negara tropis seperti Indonesia, yang sepanjang tahun terpapar oleh sinar matahari dengan intensitas yang tinggi.

Secara umum proses fotokatalitik diawali dengan absorpsi energi foton oleh semikonduktor, yang menyebabkan terjadinya pemisahan muatan atau fotoeksitasi dalam semikonduktor. Elektron ( $e^-$ ) akan tereksitasi ke pita konduksi dengan meninggalkan holes/ lubang positif ( $h^+$ ) pada pita valensi. Lubang

positif ini merupakan oksidator yang sangat kuat jika ada senyawa organik yang terabsorpsi pada permukaan  $\text{TiO}_2$  (Mills 1993).

Efisiensi reaksi fotokatalitik dapat ditingkatkan dengan memperbanyak produksi elektron dan lubang positif. Produksi lubang positif dan elektron ini dipengaruhi secara langsung oleh intensitas sinar yang sampai ke katalis  $\text{TiO}_2$ . Dalam sistem fotokatalitik, semakin tipis sel yang dilewati oleh sinar UV, maka intensitas sinar yang sampai ke permukaan katalis akan semakin besar, sehingga produksi lubang positif dan elektron akan semakin banyak. Beberapa peneliti telah mencoba merancang reaktor yang dapat menghasilkan lapisan tipis larutan di atas permukaan katalis  $\text{TiO}_2$ . Sistem lapisan tipis larutan dapat dicapai dengan model reaktor berputar, seperti yang telah dilakukan oleh Xu (2008) dengan menggunakan cakram berputar (*rotating disk*) dan Zhang (2001) yang menggunakan drum berputar (*rotating drum*). Pembentukan lapisan tipis larutan dimungkinkan karena  $\text{TiO}_2$  bersifat superhidrofilik jika diiluminasi oleh sinar UV. Dengan sistem berputar transfer massanya juga lebih baik dibanding sistem statis.

Penelitian sebelumnya (Djarwanti 2009), berhasil membuat reaktor fotokatalitik *rotating drum* menggunakan katalis  $\text{TiO}_2$  dalam skala laboratorium. Reaktor tersebut terbukti mampu mendegradasi zat warna tekstil dan dapat menurunkan nilai *Chemical Oxygen Demand* (COD) hingga 50 – 65% dalam waktu 60-120 menit. Dalam penelitian ini dilakukan *scale up* reaktor fotokatalitik tersebut serta menguji kinerjanya dengan menggunakan sampel air limbah yang sesungguhnya.

## METODE

Penelitian diawali dengan pembuatan katalis  $\text{TiO}_2$  dengan menggunakan metode anodizing. Proses anodizing dilakukan secara elektrokimia dengan menempatkan plat logam titanium sebagai anoda dan plat logam tembaga sebagai katoda serta larutan  $\text{NH}_4\text{F}$  dalam etilen glikol sebagai elektrolit. Lapisan katalis yang telah dipreparasi kemudian dikarakterisasi untuk mengetahui sifat-sifat fisik dan kimia dari katalis tersebut. Langkah berikutnya adalah perancangan dan pembuatan reaktor fotokatalitik sistem *rotating drum*. Reaktor ini kemudian digunakan untuk percobaan degradasi air limbah industri tekstil.

### Bahan dan pembuatan katalis $\text{TiO}_2$

Sebagai bahan untuk membuat katalis  $\text{TiO}_2$  digunakan plat Ti dengan kemurnian 99,9% dan ketebalan 0,2 mm serta plat Cu dengan ketebalan 0,3 mm. Sedangkan bahan

kimia yang digunakan adalah asam fluorida (*p.a*), asam nitrat (*p.a*), natrium nitrat (*p.a*), amonium florida (*p.a*) dan etilen glikol (teknis).

Plat Ti dipotong dengan ukuran 20 x 25 cm, kemudian dibersihkan menggunakan kertas abrasif 600 cc serta dicuci menggunakan deterjen dan air. Untuk mendapatkan permukaan yang segar, plat direndam dalam campuran asam fluorida, asam nitrat dan air (1 : 3 : 6) selama 2 menit. Setelah plat dikeringkan, dilakukan proses anodizing dengan menempatkan plat Ti sebagai anoda dan plat Cu (20 x 25 cm) sebagai katoda. Sebagai elektrolit adalah larutan 0,1%  $\text{NH}_4\text{F}$  + 3% air dalam gliserol, dengan bias potensial sebesar 40 V. Proses anodizing dilakukan selama 2 jam. Setelah dicuci kembali dengan akuabides, plat kemudian di kalsinasi pada suhu 500<sup>o</sup> C selama 2 jam.

Katalis  $\text{TiO}_2$  yang dihasilkan dikarakterisasi menggunakan difraksi sinar-X (XRD) untuk melihat karakteristik kristalografi dan *Scanning Microscope Electron* (SEM) untuk melihat morfologi permukaannya.

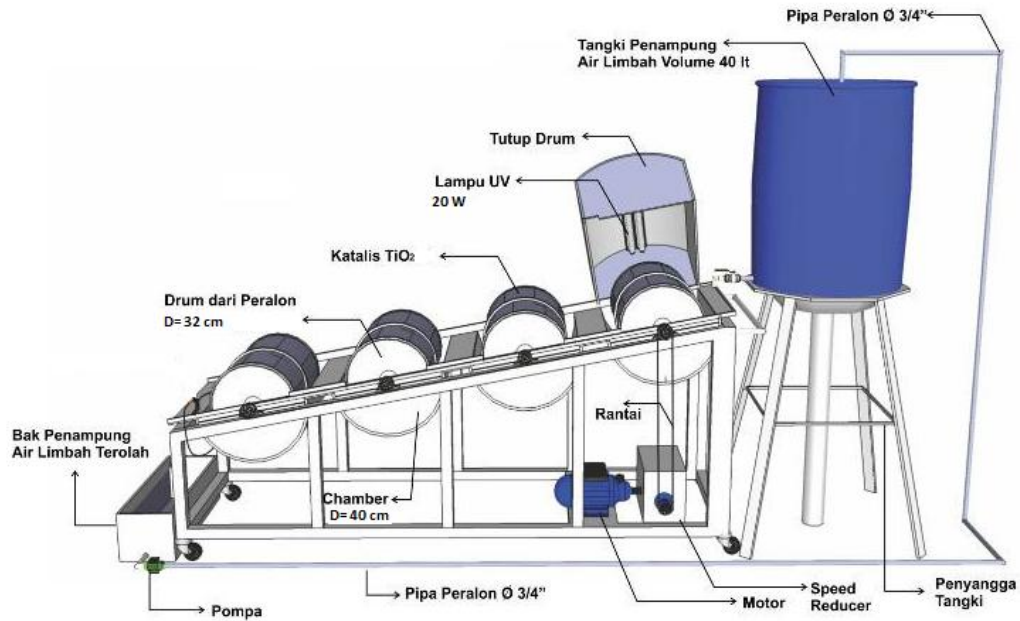
### Pembuatan Reaktor

Reaktor fotokatalitik *rotating drum* dibuat seperti pada gambar 1. Bagian utama dari reaktor adalah 4 buah drum berlapis katalis  $\text{TiO}_2$  yang dipasang secara seri. Posisi drum dibuat bertingkat sehingga memungkinkan air limbah mengalir secara gravitasi dari drum satu ke drum berikutnya. *Overflow* dari drum terakhir bisa disirkulasi lagi kedalam tangki *feeding* (volume 40 L) menggunakan pompa, selanjutnya didistribusikan lagi ke drum-drum secara seri.

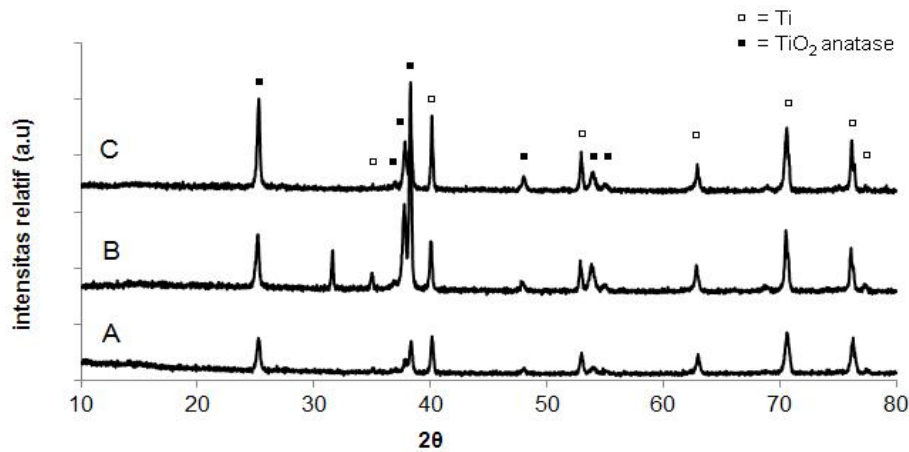
### Degradasi Air Limbah Indigo Secara Fotokatalitik

Untuk mengetahui dan mempelajari kinerja reaktor *rotary drum* serta katalis yang telah dibuat, dilakukan percobaan degradasi air limbah industri tekstil menggunakan reaktor tersebut. Keasaman (pH) diatur dengan menambahkan  $\text{HNO}_3$  kedalam air limbah. Selanjutnya air limbah ditambah dengan  $\text{H}_2\text{O}_2$  dengan variasi 0,015; 0,03; 0,15 dan 0,3% volume. Selain % volume dari peroksida variabel lainnya yang diamati adalah waktu degradasi, yaitu : 0; 1; 2, hingga 9 jam.

Untuk mengetahui efisiensi kinerja katalis dan reaktor fotokatalitik maka selama proses degradasi dilakukan pengambilan sampel dari bak penampung setiap 1 jam, yaitu pada jam ke 0; 1; 2, hingga 9 jam. Terhadap sampel tersebut diuji kandungan COD dan TOC.



Gambar 1. Reaktor Fotokatalitik



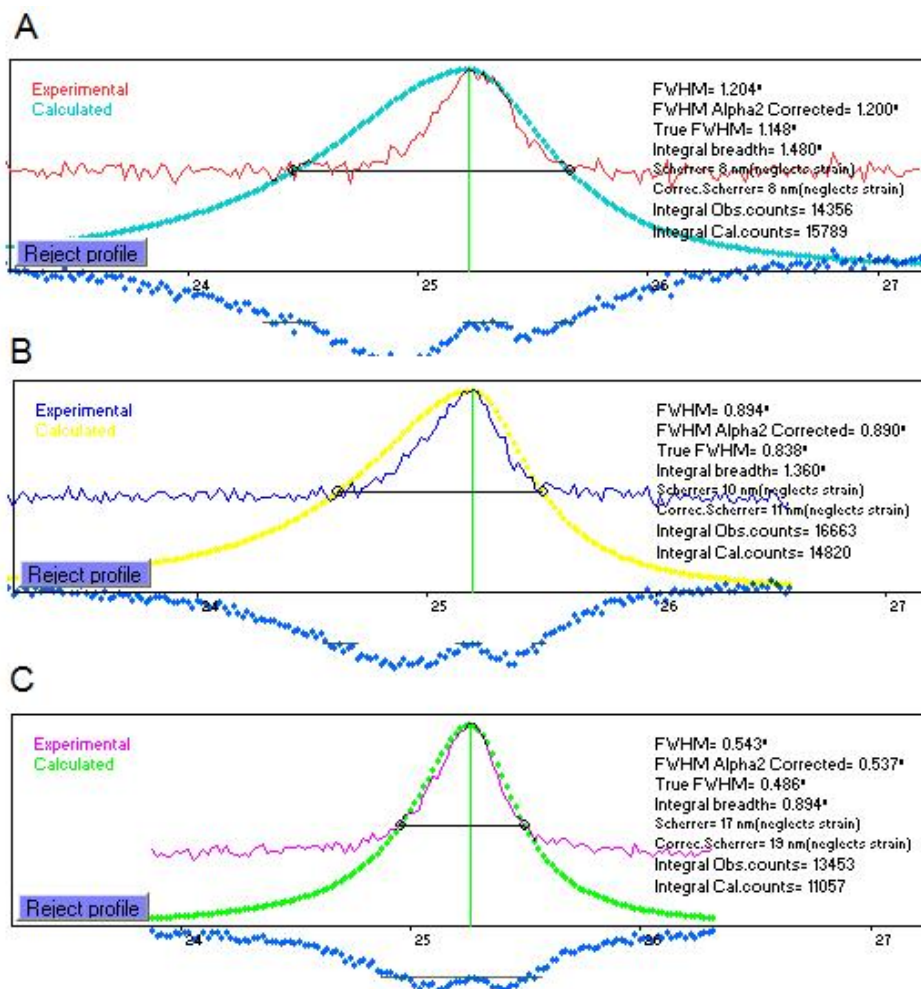
Gambar 2. Pola difraksi sinar-X film tipis  $\text{TiO}_2$  yang dipreparasi secara *anodizing* pada bias potensial 40 V selama 2 jam

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Karakterisasi katalis dengan uji XRD (X-Ray Diffraction)

Karakterisasi dengan alat XRD dilakukan untuk mendapatkan informasi struktur dan ukuran kristal  $\text{TiO}_2$ . Ada 3 buah katalis yang diuji yaitu katalis A, B dan C. Secara visual, katalis A mewakili katalis kualitas baik, katalis B mewakili kualitas sedang dan katalis C mewakili kualitas kurang baik. Pengukuran terhadap film tipis  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  yang dipreparasi dengan metode *anodizing*,

masing-masing sampel A, B dan C diperlihatkan pada Gambar 2. Terlihat bahwa pada pola difraksi film  $\text{TiO}_2$  terdapat puncak tambahan yang bukan pola difraksi  $\text{Ti}$ , yaitu masing-masing pada sudut  $2\theta$  : 25,2°; 37,0°; 37,8°; 38,3°; 47,9°; 53,9° dan 55,1°. Hasil ini merujuk pada bidang kristal (101), (103), (004), (112), (200), (105) dan (211) struktur  $\text{TiO}_2$  anatase (PCPDF No. 78-1510). Hasil tersebut juga menunjukkan bahwa tidak terdapat struktur kristal lain yang dihasilkan dari preparasi  $\text{TiO}_2$  dengan metode *anodizing* pada percobaan ini.



Gambar 3. Hasil perhitungan ukuran kristalit TiO<sub>2</sub> berdasarkan persamaan Scherer menggunakan software Xpolder

Ukuran kristalit dapat diperkirakan menggunakan data pelebaran puncak XRD sesuai dengan persamaan Scherer:

$$r = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta}$$

dengan r adalah ukuran kristalit, K adalah tetapan,  $\lambda$  adalah panjang gelombang sinar-X,  $\beta$  adalah lebar setengah-puncak dan  $\theta$  adalah setengah sudut difraksi dalam derajat. Dengan perhitungan menggunakan software Xpolder, diperoleh ukuran kristal TiO<sub>2</sub> sampel A, B dan C berturut-turut adalah 8 nm, 11 nm dan 19 nm.

#### Karakterisasi katalis dengan SEM

Tujuan uji SEM adalah untuk mendapatkan gambaran morfologi lapisan TiO<sub>2</sub>. Dari uji SEM terlihat bahwa lapisan katalis TiO<sub>2</sub> A, B maupun C berbentuk nanotube. Perkiraan diameter tube katalis A

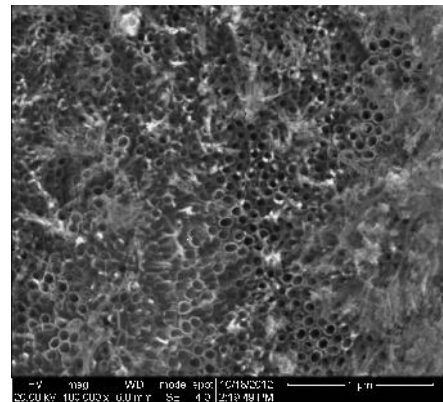
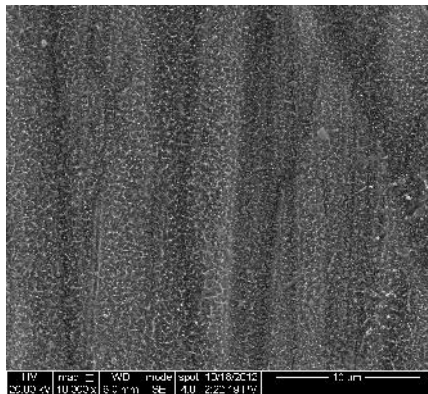
antara 60 – 70 nm, katalis B antara 80- 110 nm dan katalis C antara 30 – 60 nm.

#### Percobaan degradasi air limbah dari bak ekualisasi

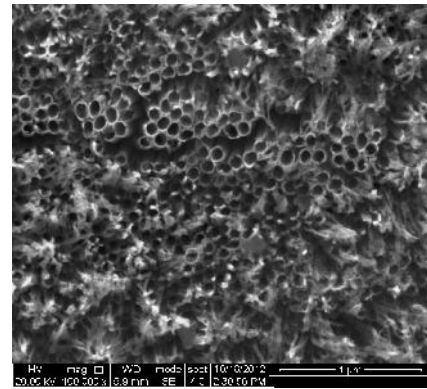
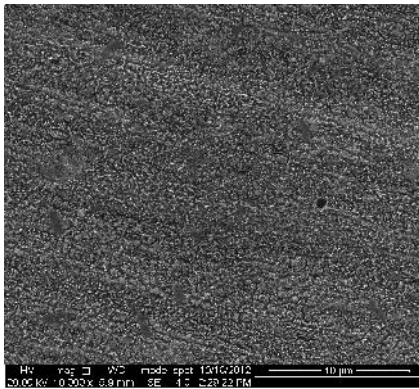
Percobaan pertama dilakukan terhadap sampel air limbah yang diambil dari bak ekualisasi industri tekstil. Ada dua jenis pewarna tekstil yang digunakan yaitu pewarna indigo dan pewarna black sulfur. Selain air limbah dari unit pewarnaan, air limbah dari unit scrubber, unit water treatment, unit sizing dan unit-unit lainnya dimasukkan kedalam bak ekualisasi. Degradasi fotokatalitik didalam percobaan dilakukan secara batch dan paralel. Sebagai sumber sinar UV adalah sinar matahari. Hasil degradasi ditampilkan pada Tabel 1. Dari tabel terlihat bahwa hasil degradasi tidak bagus karena sampai dengan waktu 4 jam nilai COD sangat fluktuatif bahkan terjadi kenaikan nilai COD walaupun pada degradasi 5 jam terjadi penurunan mendekati

60%. Nilai COD yang fluktuatif ini diduga penyebab utama adalah sampel masih mengandung TSS cukup besar. Putaran drum yang sekaligus berfungsi sebagai pengadukan

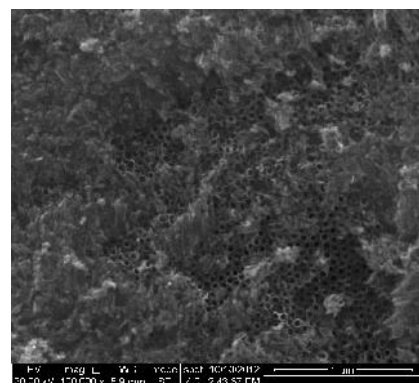
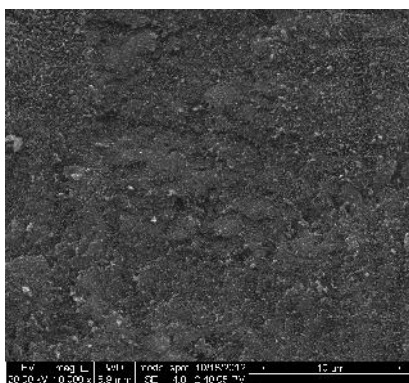
tidak cukup membuat TSS homogen di dalam *chamber*. Sampel yang diambil dari bagian bawah kadang terikut TSS yang berbentuk flok yang menyebabkan COD menjadi tinggi.



Katalis A



Katalis B



Katalis C

**Gambar 4.** Hasil uji SEM katalis A, B dan C dengan perbesaran 10 ribu kali (kiri) dan 100 ribu kali (kanan)

**Tabel 1.** Hasil Uji COD dan prosentase penurunan COD pada proses degradasi fotokatalitik dari bak ekualisasi (volume limbah 15 L, pengenceran 3 kali)

Waktu (jam ke-)	Drum 1		Drum 2	
	ppm	%	ppm	%
0	572,50	0,00	498,00	0,00
1	316,90	44,65	925,50	neg
2	416,50	27,25	796,80	neg
3	956,10	neg	761,60	neg
4	430,60	24,79	693,30	neg
5	232,90	59,32	287,80	42,21

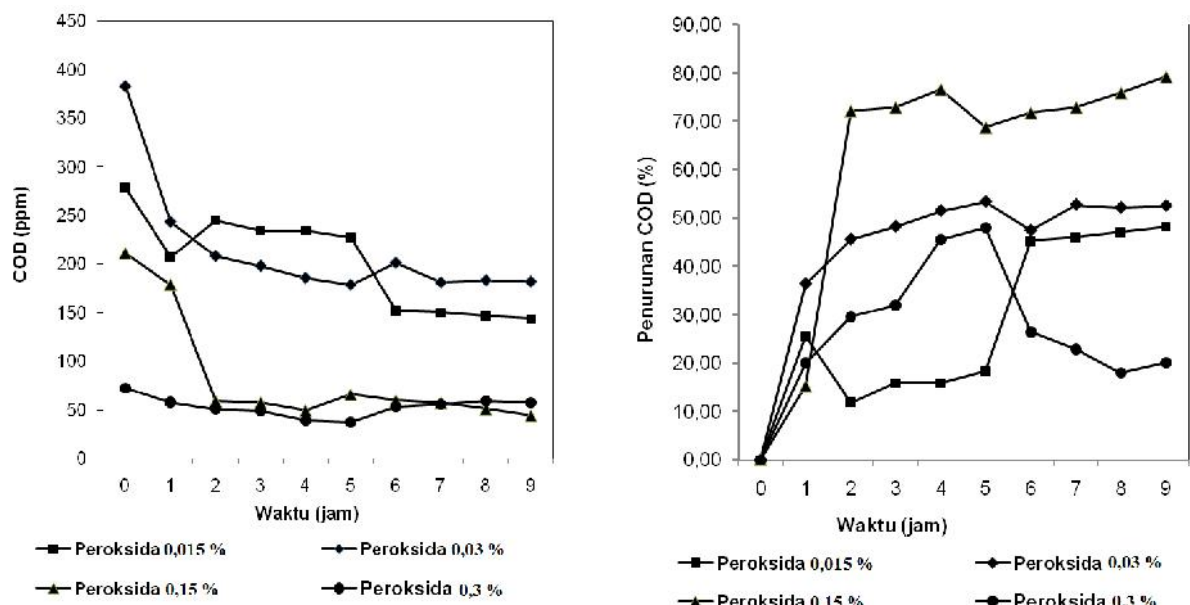
Penyebab kedua adalah limbah yang terkumpul di bak ekualisasi tidak hanya berasal dari unit pewarnaan tetapi juga berasal dari berbagai sumber antara lain dari water treatment, scrubber boiler, scrubber incinerator, unit packing yang mengandung B<sub>3</sub> dan sebagainya. Jadi limbah selain mengandung bahan pewarna juga mengandung bahan-bahan anorganik yang sulit untuk didegradasi dan bisa menyebabkan gangguan didalam analisa COD.

#### **Percobaan degradasi air limbah dari proses dyeing**

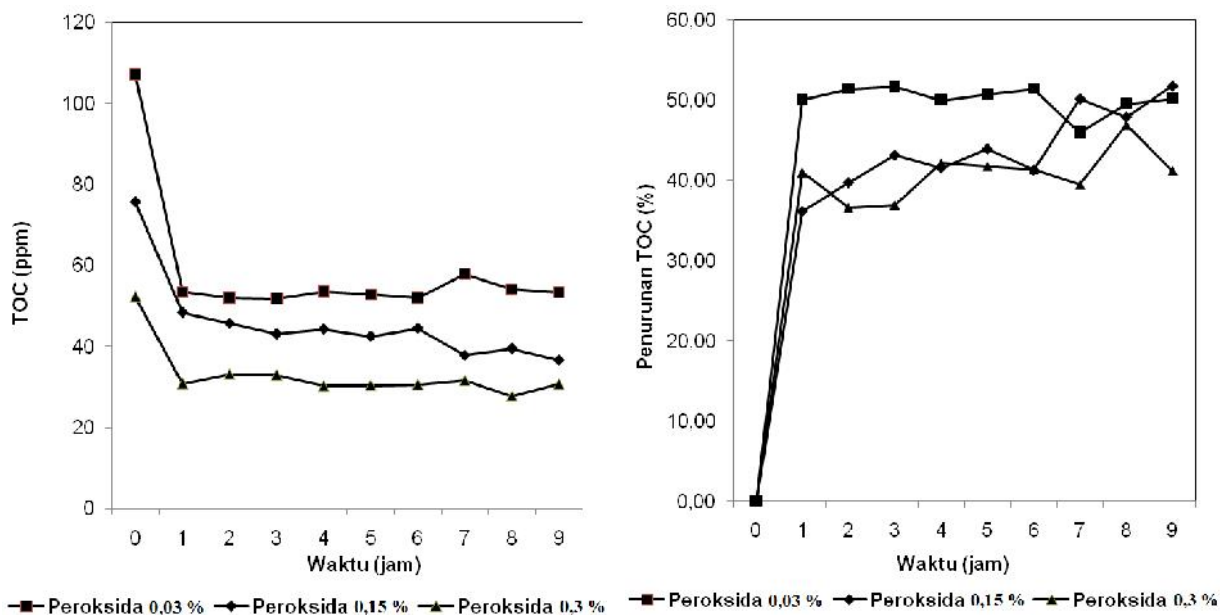
Percobaan selanjutnya menggunakan sampel air limbah langsung dari proses dyeing pewarna indigo. Air limbah ini berasal dari pencucian kain setelah dilakukan pencelupan warna indigo. Percobaan sebelumnya dilakukan secara *batch*. Percobaan ini dilakukan secara kontinyu. Jumlah air limbah yang diolah setiap percobaan sejumlah 50 liter. Air limbah dialirkan dari bak *feeding* ke drum satu dan drum berikutnya secara seri. Dari drum terakhir air limbah ditampung dan disirkulasi kembali melalui pompa ke bak *feeding*. Aliran limbah ke drum-drum secara spray melalui pipa yang diberi lubang. Dengan demikian tidak diperlukan aerasi untuk suplai oksigen. pH dinetralkan dengan menambah HNO<sub>3</sub>. Variasi percobaan adalah konsentrasi peroksida H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sebesar 0,015; 0,03; 0,15 dan 0,3% dan waktu degradasi 0 jam, 1 jam, 2 jam hingga 9 jam. Sumber sinar sepenuhnya menggunakan lampu UV black light, 20 watt, 352 nm. Oleh karena itu percobaan tidak terpancang waktu seperti halnya percobaan menggunakan sinar matahari. Penurunan nilai COD dan prosentase penurunannya bisa dilihat pada Gambar 5.

Terlihat bahwa pada awal kenaikan konsentrasi hidrogen peroksida, tingkat degradasi COD semakin meningkat, hingga mencapai optimum pada konsentrasi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 0,15%. Pada konsentrasi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yang lebih tinggi (0,3%), tingkat degradasi COD justru menurun. Secara umum, kehadiran hidrogen peroksida meningkatkan laju pembentukan radikal hidoksil. Peningkatan ini disebabkan oleh dua hal: (1) reduksi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pada pita konduksi dan (2) dekomposisi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> karena iluminasi oleh sinar UV (Lee, 2003). Pada konsentrasi rendah, hidrogen peroksida meningkatkan degradasi senyawa organik karena pembentukan radikal hidoksil yang lebih efisien dan inhibisi rekombinasi pasangan *electron-hole* (Saggiaro, 2011; Prado,2008). Pada konsentrasi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yang tinggi, akseptor elektron akan bereaksi dengan radikal hidoksil dan berperan sebagai pemangsa hole (Daneshvar, 2003). Hal ini yang menyebabkan terjadinya penurunan tingkat degradasi COD.

Pada 1 jam pertama percobaan, kecepatan degradasi terlihat jauh lebih tinggi dibanding pada jam-jam berikutnya, baik untuk konsentrasi peroksida 0,015, 0,03, 0,15% maupun 0,3%. Konsentrasi COD awal sangat mempengaruhi laju degradasi fotokatalitik. Ike (2006) membuktikan bahwa jika konsentrasi organik di dalam larutan itu kecil, maka transfer massa dari larutan ke permukaan katalis akan menjadi sedikit. Laju degradasi akan semakin meningkat jika konsentrasi polutan lebih besar, karena akan semakin banyak polutan yang teradsorpsi ke permukaan katalis.



Gambar 5. Penurunan COD pada proses degradasi fotokatalitik air limbah proses dyeing



Gambar 6. Penurunan TOC pada proses degradasi fotokatalitik air limbah proses dyeing

Selain dilakukan uji COD, juga dilakukan uji TOC (Total Organic Carbon) sebagai pembanding. Hasilnya bisa dilihat pada Gambar 6. Konsentrasi peroksida 0,03%, 0,15% dan 0,3% volum pada waktu degradasi 9 jam menghasilkan prosentase penurunan TOC berturut-turut 50,19%, 51,72% dan 41,19%.

**KESIMPULAN**

Telah berhasil dibuat reaktor fotokatalisis dengan kapasitas 50 L dan melakukan uji coba

untuk mendegradasi air limbah industri tekstil. Hasil uji coba degradasi fotokatalisis menunjukkan bahwa dengan penambahan peroksida 0,15 % dalam waktu 2 jam dan 9 jam bisa menurunkan COD sebesar 72,12 % dan 79,18 %.

**DAFTAR PUSTAKA**

Chong, M. N., Jin, B., Chow, C.W.K., Saint, C., 2010, Recent developments in photocatalytic water treatment technology:

- A review, *Water Research*, 44, 2997-3027.
- Tekin, D., 2014, Photocatalytic degradation of textile dyestuffs using TiO<sub>2</sub> nanotubes prepared by sonoelectrochemical method, *Applied Surface Science*, 318, 132-136.
- Cardoso, J. C., Lucchiari, N., Zanoni, M. V. B., 2015, Bubble annular photoelectrocatalytic reactor with TiO<sub>2</sub> nanotubes arrays applied in the textile wastewater, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3 (2), 1177–1184.
- Mills, R.H. Davies, D. Worsley. Water purification by semiconductor photocatalysis, *Chem Soc Rev*, 1993, 22, 417-425.
- Skoog, D. A., Holler, F. J.; Nieman, T. A., 1998, *Principle of Instrumental Analysis*, 5th ed., Thomson Learning, New York.
- Xu, Y., He, Y., Cao, X., Zhong, D., Jia, J., 2008, TiO<sub>2</sub>/Ti rotating disk photoelectrocatalytic (PEC) reactor: a combination of highly effective thin-film PEC and conventional PEC processes on a single electrode, *Environ. Sci. Technol.*, 42 (7), 2612–2617.
- Zhang, L., Kanki, T., Sano, N., Toyoda, A., 2001, Photocatalytic degradation of organic compounds in aqueous solution by a TiO<sub>2</sub>-coated rotating-drum reactor using solar light, *Solar Energy*, 70, 4, 331–337.
- Djarwanti, D., Syahroni, C., Yuniarti, A., 2009, Proses degradasi fotokatalisis TiO<sub>2</sub> nano partikel terhadap senyawa zat warna indigo dengan sistem rotating drum menggunakan sinar matahari sebagai sumber sinar ultra violet, *Bulletin Penelitian dan Pengembangan Industri*, Vol. III, No. 1, 53-64.
- Lee, J.M., Kim, M.S, Hwang, B., Bae, W., Kim, B.W., 2003, Photodegradation of acid red 114 dissolved using a photo-Fenton process with TiO<sub>2</sub>, *Dyes Pigments*, 56, 59–67.
- Saggiaro, E.M., Oliveira, A.S., Pavesi, T., Maia, C.G., Ferreira, L.F.V., Moreira, J.C., 2011, Use of titanium dioxide photocatalysis on the remediation of model textile wastewaters containing azo dyes, *Molecules*, 16, 10370–10386.
- Prado, A.G.S., Bolzon, L.B., Pedroso, C.P., Moura, A.O., Costa, L.L., 2008, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation, *Appl Catal B*, 82, 219–224.
- Daneshvar, N., Salari, D., Khataee, A.R., 2004, Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO<sub>2</sub>, *J. Photochem Photobiol A*, 162, 317–322.
- Ike, Y., Krisnadi, Y. K., Sihombing, R., Gunlazuardi, J., 2006, Degradasi linear LAS secara fotokatalitik dengan TiO<sub>2</sub> yang diimobilisasi pada dinding bagian dalam kolom gelas, *Prosiding Seminar Nasional MKICS, UI, Jakarta*.
-