

Degradasi Senyawa Alizarin-S Secara Sonolisis dan Fotolisis dengan Penambahan TiO₂-Anatase

Safni*, Zamzibar Zuki, Cheri Haryati, Maizatitsna, dan Tadao Sakai

Juruscsm Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Universitas, Andalas Padang

Department of Chemistry, Faculty of Engineering, Aichi Institute of Technology,

Toyota-City, Japan

Abstract

Degradation of alizarin S dye by added TiO₂-anatase had been done by Sonolysis and Photolysis. Sonolysis method used ultrasonic radiation with frequency on 47 kHz. Degradation of 20 mg/L Alizarin S by added TiO₂-anatase 0,1000 g, optimum pH 5.0, temperature 50± 1 °C and percentage of degradation has reached for 100 % after sonolizing for 30 minutes. Photolysis method used UV light irradiation with wavelength is 359 nm. Degradation of 20 mg/L alizarin S as photolysis by added TiO₂-anatase 0,1000 g, optimum pH 5.0. Percentage of degradation has reached for 100 % after irradiating for 30 minutes.

Keywords: Alizarin-S, Sonolisis, Photolysis

Pendahuluan

Zat warna merupakan senyawa organik aromatik dan pada umumnya digunakan pada industri tekstil, cat dan makanan. (Wang, *at al*, 2005) Senyawa ini tidak dapat dianggap remeh, karena ada yang bersifat karsinogenik, mutagen serta membahayakan kesehatan. Oleh karena beberapa dari zat warna ini merupakan senyawa yang sangat stabil maka akan menimbulkan masalah bila dilepas ke lingkungan. (Wang, *at al*, 2005) Semakin banyaknya penggunaan senyawa organik sintetik sejalan dengan perkembangan teknologi dan industri, memberikandampak negatif terhadap sumber daya air dari waktu ke waktu. (Andayani dan sumarsono, 1999) Warna dari limbah pada khususnya merupakan indikator yang nyata terhadap adanya polusi. Zat warna tersebut dapat menghalangi masuknya sinar matahari, sehingga menghambat kelangsungan fotosintesis pada tumbuhan air. (<http://www.chemelab.ucsd.edu/photocat03.html>)

Pengolahan limbah dengan metoda konvensional dilakukan dengan cara klorinasi, pengendapan, dan penyerapan oleh karbon aktif, kemudian lumpur atau *sludge* yang terbentuk dibakar atau diproses secara mikrobiologi. Pembakaran *sludge* akan mengakibatkan terbentuknya senyawa klorooksida dan karbondioksida, sedangkan penggunaan karbon aktif hanya menyerap pencemar organik yang mempunyai sifat non-polar dengan berat molekul rendah, sedangkan

untuk senyawa non-polar dengan berat molekul tinggi tidak tereliminasi. Proses mikrobiologi hanya dapat menguraikan senyawa *biodegradable*, sedangkan senyawa *non-biodegradable* tetap berada dalam *sludge* yang akan kembali ke lingkungan, akibatnya terjadi akumulasi senyawa tersebut di alam. (Andayani, 1999) Air limbah zat warna organik sintetik merupakan pencemar utama yang dilepas oleh industri. Salah satunya yaitu jenis *antraquinon* yang digunakan terutama pada berbagai variasi lanjutan dalam pembuatan barang dan bahan berwarna. Zat warna jenis ini merupakan salah satu zat warna yang berbahaya karena dapat menyebabkan iritasi berat pada mata, kulit, saluran pernafasan dan saluran pencernaan (<http://www.msds/alizarin red S.html>).

Penanggulangan pencemaran ini membutuhkan suatu metoda yang cepat dan efektif. Pada praktek perlakuan air limbah industri secara konvensional, zat warna organik dihilangkan dengan cara koagulasi. Akan tetapi *sludge* yang terbentuk merupakan limbah berbahaya dan membutuhkan perlakuan lebih lanjut. Jadi pengolahan limbah secara konvensional tidaklah menguntungkan karena tidak merombak kontaminan, tetapi hanya mentransfernya dari suatu bentuk ke bentuk yang lain. (<http://www.msds/alizarin red S.html>)

Suatu alternatif dalam menjawab permasalahan tersebut adalah dengan proses oksidasi lanjut (AOPs; *Advanced Oxidation Processes*). Sonolisis dan fotolisis merupakan

bagian dari proses tersebut⁶. Sonolisis menggunakan gelombang ultrasonik dalam mendegradasi zat warna dan polutan organik lainnya, sedangkan metoda fotolisis menggunakan irradiasi sinar UV (200 nm - 400 nm). Kedua metoda ini menggunakan TiO_2 -anatase sebagai katalis yang telah terbukti mampu mengkatalisis dekomposisi senyawa organik. (N. L. Stock, et al, 2000) Selanjutnya dilakukan pengukuran hasil degradasi dengan menggunakan Spektrofotometer UV-Vis.

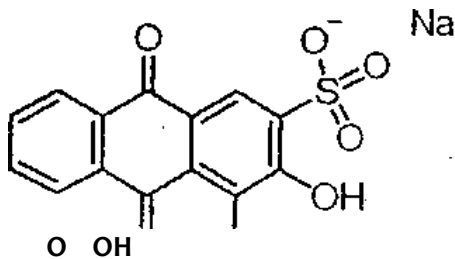
Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui persentase degradasi alizarin S secara sonolisis dan fotolisis dengan penambahan TiO_2 -anatase. Untuk itu perlu diketahui pH optimum, suhu serta waktu yang dibutuhkan untuk proses degradasi secara sonolisis. Sedangkan untuk metoda fotolisis perlu diketahui pH optimum serta waktu yang dibutuhkan untuk proses degradasi alizarin S dengan penambahan TiO_2 -anatase.

Metodologi Penelitian

Alat dan Bahan

Alat yang digunakan adalah Spektrofotometer UV-Vis (S.1000 Secoman, Sarcelles, Perancis), Ultrasonic Cleaner Branson B 2210E-MT dengan frekuensi 47 kHz (Branson Ultrasonic Corp., USA), lampu UV dengan panjang gelombang 359 nm (Hitachi GL-10, Japan), kotak iradiasi, pengaduk magnetik, neraca analitik, sentrifus dengan kecepatan 13000 rpm, pemanas, termometer, erlenmeyer dan peralatan gelas lainnya.

Bahan yang digunakan adalah alizarin S bubuk (BM = 342,26 g/mol Wako Pure Chemical Ind. Ltd., Japan), TiO_2 -anatase (Ishihara Sangyo Ka, Ltd., Japan), CH_3COOH p.a., $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4OH 25%, NH_4Cl dan akuades.



Gambar 1. Struktur Alizarin S

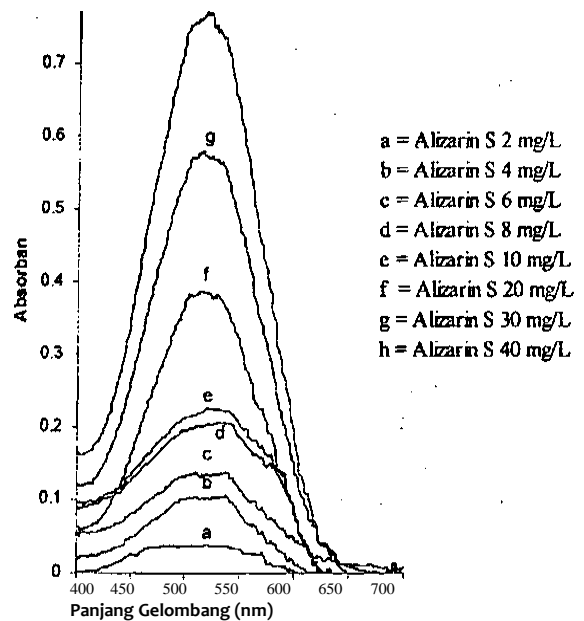
Prosedur Kerja

Sebanyak 0,1000 g alizarin S dilarutkan dalam 100 mL akuades untuk mendapatkan larutan induk alizarin S 1000 mg/L. Pengukuran panjang gelombang maksimum diukur menggunakan Spektrofotometer UV-Vis diperoleh emaks 520 nm.

Larutan alizarin S dengan konsentrasi 20 mg/L dilakukan sonolisis dan fotolisis secara terpisah dengan beberapa variasi yaitu pH, suhu, waktu perlakuan dan pemberian katalis TiO_2 -anatase. Hasil sonolisis dan fotolisis kemudian disentrifus selama 15 menit untuk memisahkan TiO_2 -anatase dari larutan. Kemudian diukur spektrum serapan masing-masing larutan dengan Spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 300-700 nm.

Hasil dan Pembahasan

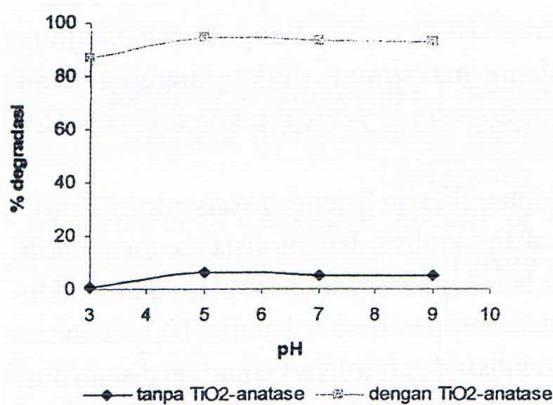
Pengukuran spektrum serapan alizarin S dalam pelarut air memperlihatkan puncak serapan maksimum pada panjang gelombang 520 nm.



Gambar 2. Spektrum serapan alizarin S dalam pelarut akuades pada variasi konsentrasi.

Degradasi Zat Warna Alizarin S Secara Sonolisis

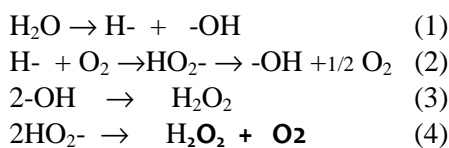
Penentuan pH Optimum



Gambar 3. Kurva pengaruh pH sonolisis alizarin S 20 mg/L pada suhu $40 \pm 1^\circ\text{C}$ selama 30 menit tanpa penambahan dan dengan penambahan TiO_2 anatase terhadap persentase degradasi.

Metoda sonolisis menggunakan gelombang bunyi yang dapat bertransmisi melewati medium cair yang menyebabkan gerakan vibrasi pada molekul yang dilewatinya. Gelombang bunyi yang digunakan pada metoda sonolisis ini yaitu gelombang ultrasonik yang berada pada frekuensi 47 kHz. Efek kavitas akustik dapat terjadi pada larutan berair yang diberi gelombang ultrasonik pada rentang frekuensi 20 kHz-100 kHz (<http://www.sonochemistryresearch.htm> 1).

Efek kavitas akustik merupakan pembentukan, pengembangan dan pengempisan gelembung pada larutan. Proses kimia pada permukaan gelembung disebabkan oleh radikal hidrogen dan radikal hidroksil yang terbentuk selama sonolisis air. Molekul zat terlarut yang tidak berdifusi kedalam gelembung atau berada pada permukaan dalam pada bagian luar gelembung akan lebih mudah diserang oleh radikal H dan OH. (http://www.sonochemistry_research.html) Reaksi pembentukan radikal OH dan H_2O_2 (J. Peller, a/a/, 2001):



Radikal OH adalah radikal bebas yang berperan dalam reaksi degradasi. Kecepatan

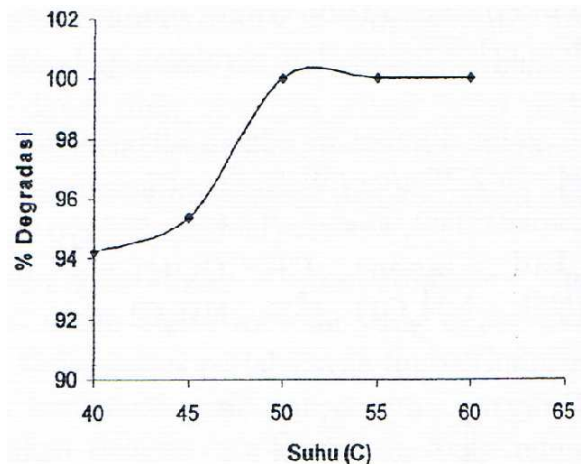
pembentukan radikal OH tersebut mempengaruhi efisiensi sonolisis. Akan tetapi radikal OH yang dihasilkan tersebut dapat bergabung satu sama lain membentuk H_2O_2 dalam air dan berperan mengurangi efisiensi sonolisis. (Peller, *at al*, 2001) Untuk meningkatkan efisiensi degradasi sonolisis ditambahkan katalis TiO_2 -anatase yang dapat meningkatkan produksi radikal OH sehingga mempercepat proses degradasi senyawa organik. (Lachheb, *at al*, 2002)

Gambar 3 menunjukkan bahwa pada pH 5 diperoleh persentase degradasi yang lebih baik untuk sonolisis tanpa penambahan TiO_2 -anatase (6,15%) maupun dengan penambahan TiO_2 -anatase (94,23%). Perbedaan persentase degradasi senyawa alizarin S pada kondisi asam, netral dan basa berhubungan dengan sifat hidrofobik dan hidrofilik. Senyawa yang lebih bersifat hidrofobik terkonsentrasi pada permukaan dalam pada bagian luar gelembung kavitas dan lebih mudah terdegradasi. (Peller, *at al*, 2001)

Berdasarkan struktur alizarin S (Gambar 1), pada pH 5 Alizarin S bersifat hidrofobik. Sedangkan pada pH 3, pH 7 dan pH 9, alizarin S lebih bersifat hidrofilik. Senyawa yang lebih bersifat hidrofilik tidak mudah terkumpul pada permukaan dalam pada bagian luar gelembung kavitas sehingga lebih sukar terdegradasi (Peller, *at al*, 2001)

Penentuan suhu optimum

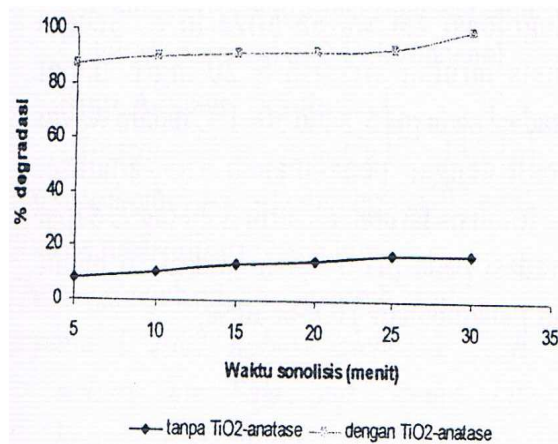
Pengaruh suhu terhadap persentase degradasi alizarin S dilakukan pada suhu $40 \pm 1^\circ\text{C}$, $45 \pm 1^\circ\text{C}$, $50 \pm 1^\circ\text{C}$, $55 \pm 1^\circ\text{C}$ dan $60 \pm 1^\circ\text{C}$.



Gambar 4. Kurva pengaruh suhu sonolisis alizarin S 20 mg/L pH 5 selama 30 menit dengan penambahan TiO_2 -anatase terhadap persentase degradasi.

Dari gambar 4 dapat dilihat bahwa pada suhu $50 \pm 1^\circ\text{C}$ persentase degradasi telah mencapai 100% dan begitu juga pada suhu yang lebih tinggi, yaitu pada suhu $55 \pm 1^\circ\text{C}$ serta $60 \pm 1^\circ\text{C}$. Hal ini disebabkan karena semakin tinggi suhu maka kecepatan reaksi semakin meningkat. Dimana suhu yang cukup tinggi akan membentuk banyak kavitas yang dapat memecah molekul air menjadi radikal H dan OH.

Penentuan Persentase Degradasi dengan Variasi Waktu



Gambar 5. Kurva variasi waktu sonolisis izarin S 20 mg/L pH 5 pada suhu $50 \pm 1^\circ\text{C}$ tanpa penambahan dan dengan penambahan TiO_2 -anatase terhadap persentase degradasi.

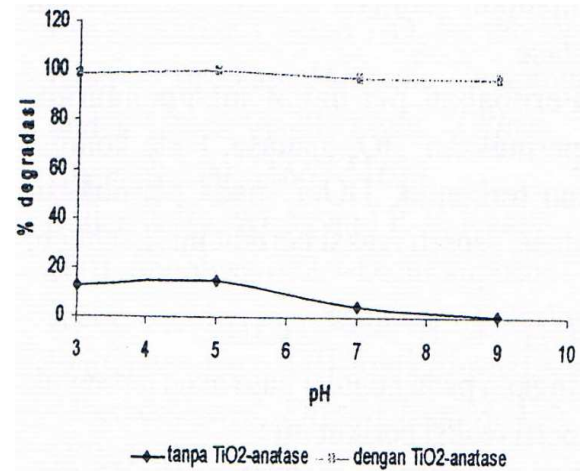
Penentuan Persentase Degradasi dengan Variasi Waktu

Pada gambar 5 dapat dilihat bahwa persentase degradasi larutan alizarin S tanpa penambahan TiO_2 -anatase sebesar 17,31% setelah sonolisis berlangsung selama 30 menit. Sedangkan pada waktu yang sama, persentase degradasi larutan alizarin S yang disonolisis dengan penambahan TiO_2 -anatase mencapai 100%, dimana terjadi perubahan warna yang jelas dari pa merah bata menjadi bening.

Perbedaan spektrum serapan antara sonolisis tanpa penambahan TiO_2 -anatase dan sonolisis dengan penambahan TiO_2 -anatase menunjukkan bahwa TiO_2 berfungsi sebagai katalis yang mempercepat proses degradasi alizarin S. Dengan bertambahnya waktu yang dipakai pada proses sonolisis, maka semakin banyak radikal OH yang terbentuk untuk mendegradasi zat warna alizarin S.

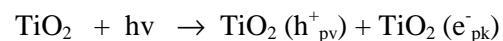
Degradasi Zat Warna Alizarin S Secara Fotolisis

Penentuan pH Optimum

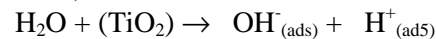


Gambar 6. Kurva pengaruh pH fotolisis alizarin S 20 mg/L pada selama 30 menit tanpa penambahan dan dengan penambahan TiO_2 -anatase terhadap persentase degradasi.

Fotolisis merupakan suatu proses irradiasi³⁵ Ultra Violet (UV) dengan panjang gelombang 200 - 400 nm. (Kameyama, 2002) Proses fotolisis pada penelitian ini menggunakan TiO_2 -anatase sebagai katalis. Penyerapan permukaan TiO_2 (semikonduktor) oleh sinar UV akan menyebabkan perpindahan elektron pita valensi ke pita konduksi. (Roza, 2005) Dimana terbentuk pasangan elektron pada pita konduksi (e^-_{pk}) dan lubang positif pada pita valensi (h^+_{pv}) pada permukaannya. Mekanisme fotokatalis semikonduktor adalah sebagai berikut. (Park, 2005)



Irradiasi UV pada larutan yang mengandung TiO_2 menyebabkan molekul H_2O terion, dengan reaksi sebagai berikut (Lachheb, 2002):



$\text{OH}^-_{(ads)} + h^+_{(ads)} \rightarrow \text{OH}^\cdot_{(ads)}$ Radikal OH terbentuk akibat reaksi $\text{OH}^-_{(ads)}$ dengan h^+ pada permukaan TiO_2 Seperti halnya pada proses sonolisis, radikal OH yang terbentuk pada proses fotolisis sangat berperan dalam mendegradasi zat warna alizarin S.

Gambar 6 menunjukkan persentase degradasi alizarin S sebagai fungsi dari pH. Dari kurva terlihat bahwa persentase degradasi telah mencapai 100% pada pH 5. Sedangkan pada pH yang lebih rendah dan lebih tinggi

terjadi penurunan persentase degradasi pada larutan alizarin S secara fotolisis tanpa penambahan TiO₂-anatase maupun fotolisis dengan penambahan TiO₂-anatase.

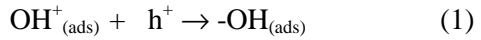
Perubahan pH dapat mempengaruhi kondisi permukaan TiO₂-anatase. Pada kondisi asam akan terbentuk TiOH₂⁺ pada permukaan TiO₂-anatase, seperti reaksi berikut ini (Lachheb, 2002).

Ti-OH + H⁺ ↔ TiOH₂⁺ Sedangkan pada kondisi basa akan terbentuk TiO⁻. seperti reaksi berikut ini:

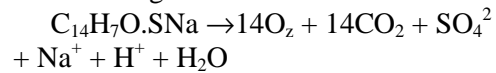
Ti-OH + OH⁻ ↔ TiO⁻ + H₂O Seperti halnya pada metoda sonolisis, berdasarkan struktur alizarin S (Gambar 1) pada kondisi basa, 2 gugus OH pada struktur alizarin S mudah terionisasi sehingga sukar terdegradasi pada permukaan TiO₂-anatase.

Penentuan Persentase Degradasi dengan Variasi Waktu Fotolisis

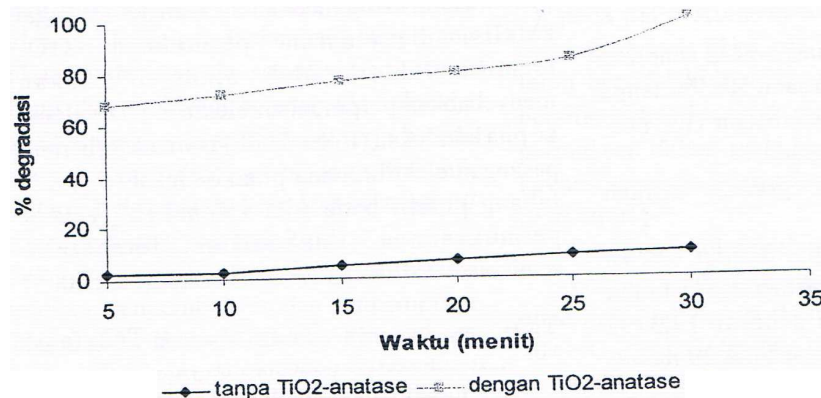
akibat oksidasi fotokatalitik zat warna alizarin S pada permukaan semikonduktor TiO₂ Pelepasan dari gugus SO₄²⁻ disebabkan penyerangan oleh radikal OH, dengan reaksi sebagai berikut:



Mineralisasi dari zat warna alizarin S adalah sebagai berikut:



Metoda fotolisis maupun sonolisis dengan penambahan TiO₂-anatase dapat digunakan dalam mendegradasi zat warna alizarin S. Secara sonolisis larutan alizarin S 20 mg/L dapat didegradasi pada pH 5, suhu 50 ± 1 °C dalam waktu 30 menit dengan penambahan TiO₂-anatase. Secara fotolisis larutan alizarin S 20 mg/L dapat didegradasi pada pH 5 dalam waktu 30 menit dengan penambahan TiO₂-anatase.



Gambar 7. Kurva variasi waktu fotolisis alizarin S 20 mg/L pH 5 tanpa penambahan dan dengan penambahan TiO₂-anatase terhadap persentase degradasi.

Dari gambar 7 dapat dilihat bahwa persentase degradasi alizarin S meningkat dengan bertambahnya waktu fotolisis. Hal ini disebabkan semakin lama waktu yang dibutuhkan untuk proses fotolisis, maka jumlah radikal OH yang terbentuk untuk mendegradasi larutan alizarin S semakin bertambah. Persentase degradasi sebesar 100% dicapai pada proses fotolisis dengan penambahan TiO₂-anatase selama 30 menit.

Proses Fotolisis dengan penambahan TiO₂-anatase pada persentase degradasi sebesar 100 % akan menyebabkan terjadinya mineralisasi

Kesimpulan

Degradasi alizarin S 20 mg/L secara sonolisis dengan penambahan 0,1000 g TiO₂-anatase optimum pada pH 5 dan suhu 50 ± 1 °C. Persentase degradasi alizarin S 20 mg/L sebesar 100 % setelah 30 menit sonolisis. Degradasi alizarin S 20 mg/L secara fotolisis dengan penambahan 0.1000 g TiO₂-anatase optimum pada pH 5. Persentase degradasi alizarin S 20 mg/L sebesar 100 % diperoleh setelah penyinaran selama 30 menit.

Daftar Pustaka

- Andayani,W., A. Sumartono. 1999. *Aplikasi Radiasi Pengion dalam Penguraian Limbah Industri. Radiolisis Larutan Standar Zat Warna Reaktif Cibacron Violet 2R*, Majalah Batan, Vol XXXII No.
- Elvers, B., S. Hawkins. 1992. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCA, German, A. 14:130,144,A.24:573
- Entezari,M.H., A. Heshmati, A.S. Yazdi, A. 2005. Combination of Ultrasound and Inorganic Catalyst: Removal of 2-Chlorophenol from Aqueous Solution, *J. Ultrasound Sonochemistry*, 12 : 137-141
<http://www.chemelab.ucsd.edu/photocat03.htm>
<http://www.msds/alizarin red S.html>
http://www.sonochemistry_research_
- Kameyama. T. 2002. *Robust Science & Technology for Safe and Secure Life Space-Photocatalyst*, AIST's Photocatalys, p 3-7
- Kuo,W.S., PH. Ho. 2001. Solar Photocatalytic Decolorization of Methylene Blue in Water, *J. Chemospher* ,45: 77-83
- Lachheb, H., E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E.
- Elaloui, C. Guillard, J. Herrmann, 2002. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G Methyl Red, Congo Red,. Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania, *J. Environmental*. 39: 75-90
- Park, H., W. Choi,2005. Photocatalytic Reactivities of Nafion-Coated TiO₂ for the Degradation of charged Organic Compound under UV or Visible Light, *J.Phys. Chem.B*. 109:11667-11674
- Peller, J., O. Wiest, and P. V. Kamat. 2001. Sonolysis of 2,4-Dichlorophenoxy acetic Acid in Aqueous Solution. Evidence for -OH-Radical-Mediated Degradation, *J. Phys. Chem. A*. 105: 3176-3181
- Roza, P.P., 2005. *Degradasi Senyawa Rhodamin B secara Sonolisis dengan Penambahan TiO₂ Hasil Sintesa melalui proses Sol-Gel*, Skripsi, Universitas Andalas, Padang
- Stock, N.L., J. Peller, K. Vinodgopal, P. V. Kamat 2000. Combinative Sonolysis & Photocatalysis for Textile Dye Degradation, *J. Environ. Sci. Tech nology*, 34: 1747-1750
- Wang, J., B. Guo, X. D. Zhang, Z. Zhang, J. Han,
- J. Wu. 2005. Sonocatalytic Degradation of Methylene Orange in the Presence of TiO₂ Catalysts and Catalytic Activity Comparison of Rutile and Anatase, *J. Ultrasonic Sonochemistry*, 2: 331-337
<http://www.stainsfile.info/stainsfile/dyes/structure and color in dyes.html>.