

DEGRADASI ZAT WARNA METHANIL YELLOW SECARA SONOLISIS DAN FOTOLISIS DENGAN PENAMBAHAN TiO_2 ANATASE

Safni, Fardila Sari, Maizatisna dan Zulfarman

Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas Padang

Kampus Unand Limau Manis, Padang 25163

e-mail : safni@yahoo.com

ABSTRAK

DEGRADASI ZAT WARNA METHANIL YELLOW SECARA SONOLISIS DAN FOTOLISIS DENGAN PENAMBAHAN TiO_2 ANATASE. Degradasi zat warna *methanil yellow* telah dilakukan secara sonolisis dan fotolisis dengan penambahan TiO_2 anatase. Metode sonolisis menggunakan iradiasi ultrasonik dengan frekuensi 47 kHz. Degradasi zat warna *methanil yellow* 6 mg/L secara sonolisis dengan penambahan 0,1000 g TiO_2 anatase optimum pada pH 5 suhu 40 °C, dan persentase degradasi diperoleh sebesar 41,74% setelah 300 menit sonolisis. Metode fotolisis menggunakan iradiasi sinar UV dengan $\lambda = 359$ nm. Degradasi *methanil yellow* 6 mg/L secara fotolisis dengan penambahan 0,1000 g TiO_2 anatase optimum pada pH 5 dengan persentase degradasi mencapai 80,99% setelah 90 menit fotolisis, sementara secara sonolisis hanya diperoleh persentase degradasi sebesar 26,86% pada waktu yang sama.

Kata kunci : *Methanil yellow*, Sonolisis, Fotolisis, TiO_2 anatase

ABSTRACT

DEGRADATION OF METHANIL YELLOW DYE USING SONOLYSIS AND PHOTOLYSIS METHODS WITH ADDITION OF ANATASE TiO_2 . Degradation of methanil yellow dye had been done by sonolysis and photolysis methods using anatase TiO_2 as catalyst. Ultrasonic irradiation with frequency of 47 kHz was used for sonolysis. The optimum conditions for degradation of 6 mg/L methanil yellow dye by sonolysis with addition of 0.1000 g anatase TiO_2 was found at pH 5, temperature 40 °C and degradation percentage was 41.74% after 300 minutes sonolysis. Photolysis method was performed using an irradiation of UV light ($\lambda = 359$ nm). Degradation of 6 mg/L methanil yellow dye by photolysis with addition of 0.1000 g anatase TiO_2 was optimum at pH 5 and degradation percentage was 80.99% after 90 minutes photolysis. While, degradation percentage of methanil yellow was 26.86% by sonolysis at the same time.

Key words : *Methanil yellow*, Sonolysis, Photolysis, Anatase TiO_2

PENDAHULUAN

Perkembangan industri tekstil dan industri lainnya menyebabkan banyak limbah organik dari golongan senyawa azo yang dihasilkan, sebagai konsekuensi pemakaian senyawa golongan ini dalam industri. Pembuangan limbah cair yang mengandung senyawa azo ke sungai oleh industri-industri akan mencemari lingkungan sungai, sehingga menimbulkan efek yang serius.

Zat warna organik sintetik yang termasuk golongan senyawa azo dalam limbah cair berpotensi mencemari lingkungan. Senyawa azo ini banyak digunakan dalam industri tekstil, kertas, farmasi ataupun laboratorium karena senyawa ini sangat serbaguna dan mudah untuk disintesis.

Methanil yellow adalah zat warna yang merupakan senyawa kimia azo aromatik, berbentuk serbuk berwarna kuning yang bersifat racun dan karsinogenik bagi manusia dan hewan. *Methanil yellow* dapat larut dengan baik dalam air sehingga jika sudah sampai ke lingkungan penyebarannya akan cepat. *Methanil yellow* dapat menyebabkan iritasi pada mata, kulit dan saluran pernapasan. *Methanil yellow* juga bisa mengakibatkan tumor dalam jaringan hati, kandung kemih, saluran pencernaan dan jaringan kulit [1].

Limbah pabrik tekstil, kayu dan kertas yang mengandung zat warna organik sintetik ini akan dialirkan ke sungai-sungai yang sering digunakan masyarakat untuk keperluan sehari-hari. Mengingat besarnya efek

negatif yang ditimbulkan oleh toksisitas zat ini, maka perlu dilakukan penelitian untuk mengatasinya. Selama ini cara umum untuk mengolah air limbah buangan ini adalah dengan cara pengendapan kimia dan koagulasi.

Pengolahan air limbah dengan cara pengendapan kimia membutuhkan biaya yang tidak sedikit. Perlakuan lain terhadap limbah cair industri secara konvensional adalah dengan cara menghilangkan zat warna organik menggunakan adsorben atau koagulasi yang akan menghasilkan lumpur (*sludge*). Akan tetapi adsorben dan *sludge* yang terbentuk dianggap sebagai limbah yang berbahaya sehingga membutuhkan perlakuan lebih lanjut [2].

Salah satu alternatif dalam menjawab permasalahan tersebut adalah dengan proses oksidasi lanjut (*AOPs: Advanced Oxydation Process*). Sonolisis dan fotolisis merupakan bagian dari proses tersebut [3].

Sonolisis merupakan salah satu metode yang digunakan untuk mendegradasi zat warna organik dalam media air dengan menggunakan getaran ultrasonik. Dalam proses sonolisis ini akan dihasilkan radikal hidroksil dan efek kavitasi [4]. Radikal hidroksil tersebut akan mendekomposisi *methanil yellow* menjadi senyawa lain yang lebih sederhana.

Untuk mendapatkan hasil dekomposisi yang efektif maka ditambahkan TiO_2 anatase sebagai katalis yang telah terbukti mampu mengkatalisis dekomposisi zat warna [2,4,5] dan pestisida [6-9]. Pada proses fotolisis, *hole* pada TiO_2 akan bereaksi dengan molekul H_2O atau ion hidroksida (OH^-) dan kemudian menghasilkan radikal hidroksil yang akan memineralisasi *methanil yellow* menjadi senyawa yang lebih sederhana [2,10].

Penggunaan TiO_2 sebagai katalis dalam proses degradasi telah dikembangkan. Hal ini dibuktikan dengan terdegradasinya senyawa *Rhodamin B* sebanyak 90% dengan menggunakan katalis TiO_2 anatase pada sonolisis selama 6 jam [11], dan 68,48% dengan penambahan TiO_2 rutile [12].

Penggunaan katalis TiO_2 anatase juga telah dilakukan pada degradasi senyawa *Indigo Carmin* yang menghasilkan persentase degradasi sebesar 95,39% setelah diiradiasi selama 180 menit [13], senyawa *Sudan I* yang menghasilkan persentase degradasi sebesar 100% setelah diiradiasi selama 180 menit [14], *naphthol blue black* terdegradasi 100% setelah diiradiasi selama 60 menit [15] dan *alizarin* yang terdegradasi 100% setelah diiradiasi selama 30 menit [16].

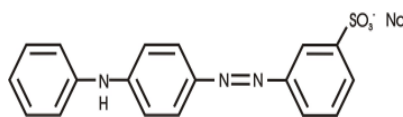
Dengan melakukan penelitian ini diharapkan dapat diketahui jumlah *methanil yellow* yang terdegradasi melalui proses sonolisis maupun fotolisis dengan mempelajari beberapa pengaruh seperti pH, suhu dan lamanya proses degradasi.

METODE PERCOBAAN

Alat dan Bahan

Alat yang digunakan adalah Spektrofotometer *UV-Vis (S.1000 Secoman, Sarcelles Perancis)*, *Branson Ultrasonic cleaner B 2210E-MT* frekuensi 47 kHz dengan daya 125 watt, Lampu *UV* dengan $\lambda = 359 \text{ nm}$ (*Hitachi 10 GL, Japan*), kotak iradiasi, neraca analitik, mikrosentrifus dengan kecepatan 13.000 rpm, *magnetic stirrer*, pemanas, *pH meter*, *thermometer* dan peralatan gelas lainnya.

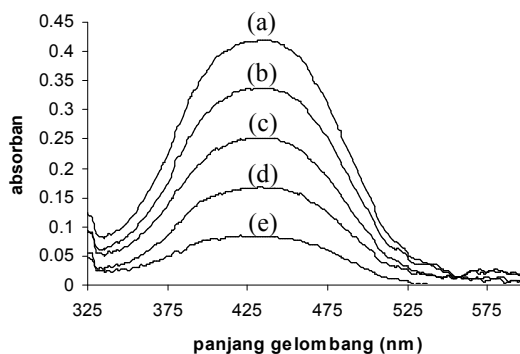
Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah *methanil yellow* bubuk (*Wako Pure Chemical Ind.*) yang strukturnya diperlihatkan pada Gambar 1, TiO_2 anatase (*Ishihara Sangyo, Ltd. Japan*), asam asetat (CH_3COOH) pro analisis, amonium asetat ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$), amonium hidroksida (NH_4OH) 25%, amonium klorida (NH_4Cl) dan *aquadest*.



Gambar 1. Struktur *methanil yellow*

Cara Kerja

Sebanyak 0,1000 g *methanil yellow* dilarutkan dalam 100 mL *aquadest* untuk mendapatkan larutan *methanil yellow* 1000 mg/L. Sebanyak 25 mL larutan *methanil yellow* dengan konsentrasi 6 mg/L dilakukan sonolisis dan fotolisis secara terpisah dengan beberapa variasi yaitu pH, suhu, waktu perlakuan dan penambahan katalis TiO_2 anatase. Pengaruh pH terhadap sonolisis dan fotolisis dilakukan pada pH 5, pH 7 dan pH 9 yang mewakili suasana asam, netral dan basa. Untuk mengetahui suhu optimum degradasi, dilakukan sonolisis pada suhu 30 °C hingga 60 °C. Kondisi optimum masing-masing metode diterapkan pada perlakuan lanjutan untuk mengetahui pengaruh waktu terhadap jumlah degradasi. Hasil sonolisis dan fotolisis kemudian disentrifus selama 15 menit untuk memisahkan TiO_2



Gambar 2. Spektrum serapan *methanil yellow* dalam pelarut *aquadest* pada *methanil yellow* : (a) 10 mg/L, (b) 8 mg/L, (c) 6 mg/L, (d) 4 mg/L dan (e) 2 mg/L

anatase dari larutan. Kemudian spektrum serapan masing-masing larutan diukur dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 325 nm hingga 600 nm.

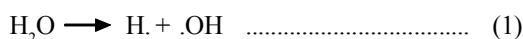
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengukuran spektrum serapan *methanil yellow* dalam pelarut air memperlihatkan puncak serapan maksimum pada panjang gelombang 435 nm.

Pengaruh pH Pada Proses Sonolisis

Perbedaan kecepatan degradasi senyawa *methanil yellow* pada kondisi asam, netral dan basa berhubungan dengan sifat hidrofobik dan hidrofilik yang dimilikinya. Senyawa yang lebih bersifat hidrofobik terkonsentrasi pada permukaan dalam gelembung kavitas [17]. Senyawa yang berada pada permukaan dalam kavitas akan lebih mudah diserang oleh radikal OH yang terbentuk dari sonolisis air [17,18] sehingga lebih mudah terdegradasi.

Reaksi pembentukan radikal OH dari sonolisis air [18]:



Dari Gambar 3 dapat dilihat bahwa pada pH 5 diperoleh efisiensi degradasi yang lebih baik yakni sebesar 23,97%. Pada kondisi asam, terjadi netralisasi pada ion *methanil yellow* (C₁₈H₁₄N₃SO₃⁻) yaitu dengan adanya protonasi (H⁺) pada muatan negatif SO₃⁻. Adanya protonasi ini menyebabkan *methanil yellow* lebih bersifat hidrofobik. Senyawa yang bersifat hidrofobik mudah terkumpul pada permukaan dalam gelembung kavitas, sehingga akan lebih mudah didegradasi [17,18].

Pada kondisi basa, *metanil yellow* masih berada dalam bentuk terionisasi (C₁₈H₁₄N₃SO₃⁻) karena tidak terjadi netralisasi pada muatan negatif SO₃⁻. Tidak adanya protonasi (H⁺) pada ion SO₃⁻ mengakibatkan *methanil yellow* lebih bersifat hidrofilik. Senyawa yang lebih bersifat hidrofilik tidak mudah terkumpul pada permukaan

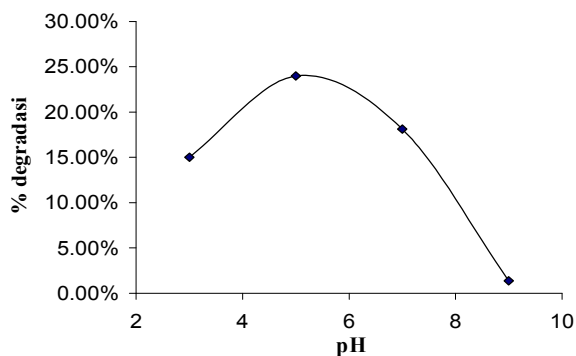
dalam gelembung kavitas sehingga lebih sukar terdegradasi [17,18].

Selain itu, perbedaan kereaktifan pada interval pH tersebut juga berhubungan dengan keberadaan TiO₂ anatase sebagai katalis, karena terjadi kontak langsung antara zat warna *methanil yellow* dengan TiO₂ anatase. Permukaan TiO₂ dalam larutan berair tergantung pada pH, dimana pada kondisi asam permukaan TiO₂ akan bermuatan positif dengan adanya gugus TiOH₂⁺, sehingga semakin banyak ion *methanil yellow* (C₁₈H₁₄N₃SO₃⁻) diserap pada permukaan TiO₂ dan bereaksi dengan radikal bebas [2,5,19]. Sedangkan pada kondisi basa permukaan TiO₂ bermuatan negatif dengan adanya gugus TiO⁻, sehingga ion *methanil yellow* (C₁₈H₁₄N₃SO₃⁻) tidak mudah diserap pada permukaan TiO₂ dan sulit terdegradasi oleh radikal bebas [2,5,19].

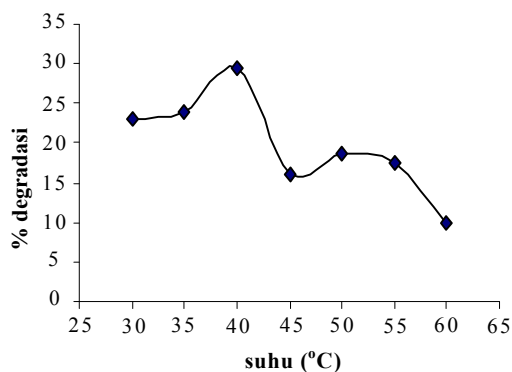
Degradasi secara sonolisis lebih efektif pada pH yang lebih rendah [17,19,20]. Akan tetapi pada pH 3 terjadi penurunan persentase degradasi. Hal ini diperkirakan karena pH 5, pH 7, dan pH 9 jauh dari interval pH senyawa *methanil yellow* (1,5-2,7), sehingga yang terdegradasi adalah bentuk ion *methanil yellow* (C₁₈H₁₄N₃SO₃⁻). Sedangkan pH 3 mendekati interval pH senyawa *methanil yellow* sehingga yang cenderung terdegradasi adalah bentuk molekul *methanil yellow* dan hal ini akan mengurangi persentase degradasi dari ion *methanil yellow*.

Pengaruh Suhu pada Proses Sonolisis

Pada Gambar 4 terlihat bahwa suhu optimum degradasi *methanil yellow* adalah 40 °C, dimana setelah 120 menit sonolisis diperoleh persentase degradasi terbesar yaitu 29,34%. Suhu 40 °C merupakan suhu yang paling optimal untuk membentuk kavitas dan juga merupakan kondisi yang paling bagus untuk penyerapan pada permukaan TiO₂ anatase. Kombinasi kedua keadaan ini akan memperbesar jumlah *methanil yellow* yang terdegradasi. Suhu yang cukup tinggi akan membentuk banyak kavitas, yang dapat memecah molekul air menjadi radikal hidrogen dan radikal hidroksil, sehingga mengoksidasi limbah organik [5,21].



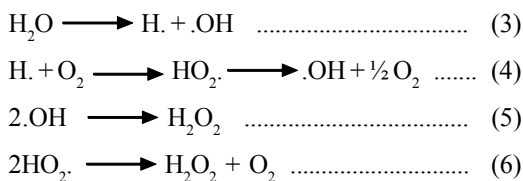
Gambar 3. Pengaruh pH terhadap sonolisis *methanil yellow* pada *methanil yellow* = 6 mg/L, suhu = 35 °C, waktu = 120 menit, TiO₂ anatase = 0,1000 g



Gambar 4. Pengaruh suhu pada sonolisis *methanil yellow* pada *methanil yellow* = 6 mg/L, pH = 5, waktu = 120 menit, TiO₂ anatase = 0,1000 g

Pada suhu yang lebih tinggi, meskipun kecepatan reaksi meningkat namun terjadi penurunan persentase degradasi. Hal ini diperkirakan terjadi karena berkurangnya kemampuan penyerapan permukaan TiO_2 anatase terhadap ion *methanil yellow* sehingga menurunkan kecepatan reaksi dan menyebabkan terjadinya penurunan efisiensi degradasi [5].

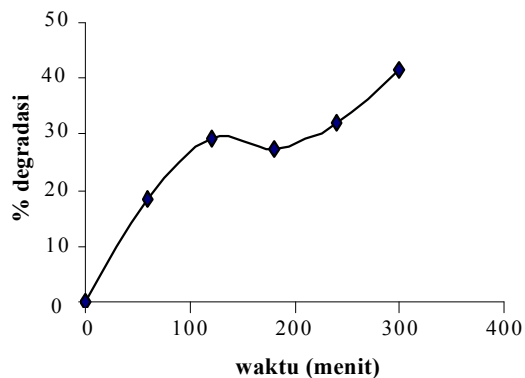
Di samping itu, penurunan persentase degradasi *methanil yellow* pada suhu yang lebih tinggi terjadi karena semakin cepatnya penggabungan radikal OH menjadi H_2O_2 (reaksi 5 hingga reaksi 6). Senyawa H_2O_2 mengurangi radikal hidroksil yang mendegradasi *methanil yellow* dengan reaksi pembentukan peroksida [17]:



Pengaruh Waktu Sonolisis

Persentase degradasi *methanil yellow* semakin meningkat dengan bertambahnya waktu, karena semakin lama waktu sonolisis maka jumlah *methanil yellow* yang berhasil didegradasi akan meningkat sebagai akibat dari bertambahnya jumlah radikal OH yang terbentuk untuk mendegradasi *methanil yellow*.

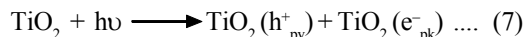
Gambar 5 memperlihatkan terjadinya peningkatan persentase degradasi *methanil yellow* dengan bertambahnya waktu sonolisis. Akan tetapi setelah persentase degradasi mencapai 29,34% selama 120 menit sonolisis, terjadi penurunan persentase degradasi menjadi 27,27% pada waktu yang lebih lama (180 menit). Hal ini diperkirakan karena senyawa intermediet yang terbentuk kurang stabil pada waktu 180 menit sonolisis, sehingga persentase degradasi menurun akibat dari puncak serapan senyawa intermediet tersebut dekat dengan puncak serapan *methanil yellow*.



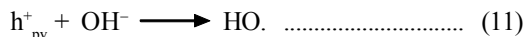
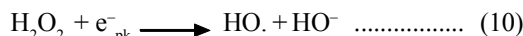
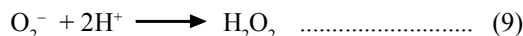
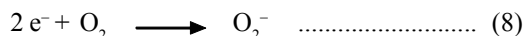
Gambar 5. Pengaruh waktu sonolisis *methanil yellow* pada *methanil yellow* = 6 mg/L, pH 5, suhu = 40 °C

Pengaruh pH pada Proses Fotolisis

Absorpsi sinar UV oleh TiO_2 akan diikuti perpindahan elektron pita valensi ke pita konduksi dimana terbentuk pasangan elektron pada pita konduksi (e^-_{pk}) dan lubang positif pada pita valensi (h^+_{pv}). Mekanisme fotokatalis semikonduktor melibatkan spesi oksigen sebagai berikut:



Elektron pada pita konduksi ditangkap oleh oksigen terlarut sebagai spesies reduktor.

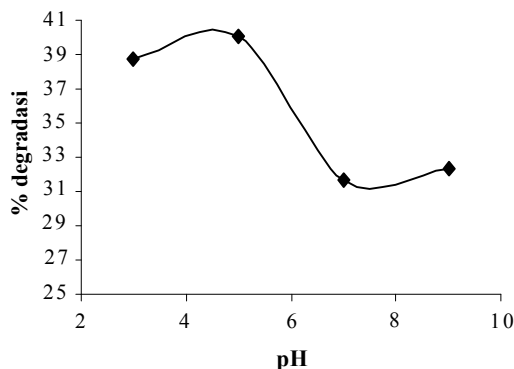


Dari Gambar 6 menunjukkan persentase degradasi yang lebih baik dicapai pada pH 5 sebesar 40,08%. Pada kondisi asam, akan semakin banyak ion *methanil yellow* ($C_{18}H_{14}N_3SO_3^-$) yang diserap pada permukaan TiO_2 dengan adanya *hole* $TiO_2(h^+_{pv})$ yang bermuatan positif [2,10] (reaksi 7). *Hole* pada TiO_2 ini akan bereaksi dengan molekul H_2O atau ion OH^- dan memproduksi radikal hidroksil (reaksi 11) yang akan mendekomposisi *methanil yellow* [2].

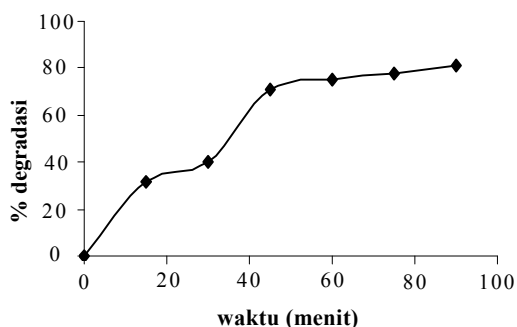
Selain itu, peningkatan persentase degradasi *methanil yellow* pada kondisi asam terjadi karena semakin banyak jumlah ion H^+ yang bereaksi dengan O_2^- akan meningkatkan jumlah H_2O_2 (reaksi 9). Akibat dari meningkatnya jumlah H_2O_2 maka jumlah radikal OH dan OH^- yang dihasilkan bertambah (reaksi 10), dimana banyaknya OH^- yang terbentuk akan meningkatkan jumlah radikal OH yang berperan dalam mendegradasi *methanil yellow* (reaksi 11).

Pengaruh Waktu Fotolisis

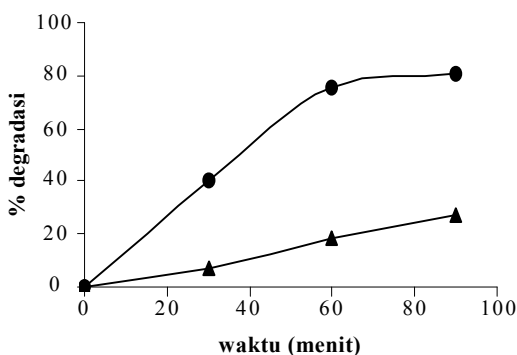
Pada Gambar 7 ditampilkan persentase degradasi *methanil yellow* yang semakin besar dengan bertambahnya waktu fotolisis, sama halnya dengan



Gambar 6. Pengaruh pH pada fotolisis *methanil yellow* pada *methanil yellow* = 6 mg/L, waktu fotolisis = 30 menit, TiO_2 anatase = 0,1000 g



Gambar 7. Persentase degradasi *methanil yellow* secara fotolisis pada *methanil yellow* = 6 mg/L, pH 5, TiO_2 anatase = 0,1000 g



Gambar 8. Persentase degradasi *methanil yellow* (▲%) sonolisis (●%) fotolisis pada *methanil yellow* = 6 mg/L, pH 5, TiO_2 anatase = 0,1000 g

sonolisis dimana semakin banyak radikal hidroksil yang terbentuk untuk mendegradasi *methanil yellow*.

Sedangkan pada Gambar 8 dapat dilihat bahwa persentase degradasi *methanil yellow* 6 mg/L pH 5 mencapai 80,99% setelah 90 menit fotolisis. Sedangkan pada waktu yang sama, sonolisis *methanil yellow* 6 mg/L pH 5 hanya menghasilkan persentase degradasi sebesar 26,86%. Hal ini disebabkan frekuensi sinar UV yang digunakan untuk degradasi *methanil yellow* lebih tinggi yaitu sebesar $8,36 \times 10^{11}$ kHz (dengan $\lambda = 359$ nm), sedangkan frekuensi ultrasonik yang digunakan hanya sebesar 47 kHz. Perubahan warna (dari kuning berubah menjadi bening) juga terlihat lebih jelas dalam degradasi *methanil yellow* secara fotolisis.

KESIMPULAN

Degradasi zat warna *methanil yellow* 6 mg/L secara sonolisis dengan penambahan 0,1000 g TiO_2 anatase optimum pada pH 5, suhu 40 °C, dan persentase degradasi diperoleh sebesar 41,74% setelah 300 menit sonolisis. Degradasi *methanil yellow* 6 mg/L secara fotolisis dengan penambahan 0,1000 g TiO_2 anatase optimum pada pH 5 dengan persentase degradasi mencapai 80,99% setelah 90 menit fotolisis, sementara secara sonolisis hanya diperoleh persentase degradasi sebesar 26,86% pada waktu perlakuan yang sama. Hal ini memperlihatkan bahwa dengan menggunakan metode

fotolisis dihasilkan jumlah *methanil yellow* yang terdegradasi lebih banyak jika dibandingkan dengan metode sonolisis.

DAFTAR ACUAN

- [1]. E. PERRY, *Natural News*, **9** (2005) 23-25
- [2]. W.S KUO, P.H. HO, *J. Chemosphere*, **45** (2001) 77-83
- [3]. YULIANTO, M. E. D. HANDAYANI dan SILVIANA, *Gema Teknologi*, (2005) 22
- [4]. N.L STOCK, J. PELLER., K.VINADGOPAL and P.V. KAMAT, *J. Environ. Sci. Tech.*, **34** (2000) 1747-1750
- [5]. J. WANG, B. GUO, X. ZHANG, Z. ZHANG, J. HAN and J. WU, *Ultrasonic Sonochemistry*, **12** (2005) 331-337
- [6]. YUNIERA, SAFNI dan HAMZAR SUYANI, *J. Ris. Kim.*, **2** (1) (2008) 94-100
- [7]. SAFNI, DESMIATI dan HAMZAR SUYANI, *J. Ris. Kim.*, **2** (2) (2009) 140 - 147
- [8]. ZILFA, HAMZAR SUYANI, SAFNI dan NOVESAR JAMARUN, *J. Ris. Kim.*, **2** (2) (2009) 194-199
- [9]. SAFNI, HELMA NISMAR, HAMZAR SUYANI, *J. Dampak*, **5** (2) (2008) 6-10
- [10]. SAFNI, TITIN NOFITA HANDA PUTRI dan HAMZAR SUYANI, *J. Sains. Tek. Far.*, **13** (1) (2008) 38-42
- [11]. J. M. HERRMANN, *Recent Advances in Catalysis.*, **L.A3:** (2005) 16-18
- [12]. SYUKRI ARIF, SAFNI dan PUTRI PERDANA ROZA, *J. Ris. Kim.*, **1** (1) (2007) 64-69
- [13]. SAFNI, DINA FITRI WULANDARI dan ZULFARMAN, *J. Sains MIPA*, **14** (3) (2008) 143-149
- [14]. SAFNI, UMIATI LOEKMAN dan FITRA FEBRIANTI, *J. Ris. Kim.*, **1** (2) (2008) 164-170
- [15]. SAFNI, MAIZATISNA, ZULFARMAN dan T. SAKAI, *J. Ris. Kim.*, **1** (1) (2007) 43-48
- [16]. SAFNI, ZAMZIBAR ZUKI, CHERY HARYATI dan MAIZATISNA, *J. Pilar Sains*, **17** (1) (2008) 31-36
- [17]. J. PELLER, O. WIEST and P. V. KAMAT, *J. Phys. Chem A.*, **105** (2001) 3176-3181
- [18]. K. OKITSU, K. IWASAKI, Y. YOBICO, H. BANDOW, R. NISHIMURA and Y. MAEDA, *Ultrasonic Sonochemistry*, **12** (2005) 255-262
- [19]. H. PARK and W. CHOI, *J. Phys. Chem. B.*, **109** (2005) 11667-11674
- [20]. N. H. INCE and G. T. GEUYER, *Ultrasonic Sonochemistry*, **42** (2004) 591-596
- [21]. A. HISKIA, M. ECKE, A. TROUPIS, A. KOKORAKIS, H. HENNIG and E. PAPAConstantinou, *J. Environ. Sci. Technology*, **35** (2001) 2358-2364