DEGRADASI ZAT WARNA NAPHTOL BLUE BLACK SECARA SONOLISIS DAN FOTOLISIS DENGAN PENAMBAHAN TiO_2-ANATASE

Safni[1], Maizatisna[1], Zulfarman[1], T. Sakai[2]
[1] *Laboratorium Kimia Analisis Instrumen, FMIPA Universitas Andalas*
[2] *Department of Chemistry, Aichi Institute of Technology Toyota City, Japan*

ABSTRACT

Degradation of naphtol blue black dye had been done by sonolysis and photolysis with adding anatase-TiO_2. Sonolysis method were performed using an ultrasound with frequency 45 kHz, and photolysis using an irradiation of UV light λ= 359 nm. The optimum condition for degradation of 6 mg/L naphtol blue black by sonolysis with addition of 0.1000 g anatase-TiO_2 were found at pH = 3.0 and temperature 30 ± 1°C. Percentage of degradation at pH and temperature optimum was 65.20% within 120 minutes treatment. Degradation of 6 mg/L naphtol blue black by photolysis with addition of 0.1000 g anatase-TiO_2 was optimum at pH=3.0 and percentage of degradation was 68.72% within 120 minutes irradiation without stirring. The combine of sonolysis and photolysis method simultaneously for degradation of naphtol blue black dye by adding anatase-TiO_2 achieved 92.51% degradation after 60 minutes treatment.

Keywords : sonolysis, photolysis, naphtol blue black

PENDAHULUAN

Kemajuan pembangunan industri dan teknologi telah membuka peluang yang sangat luas bagi penggunaan zat warna organik sintetik. Akan tetapi penggunaan zat kimia tertentu tanpa penanganan yang tepat akan mengancam keselamatan lingkungan global, karena dalam setiap proses produksi melibatkan zat warna organik sintetik, sedangkan keberadaan zat warna tersebut dalam limbah industri berpotensi menghasilkan masalah lingkungan yang serius.

Golongan senyawa azo adalah golongan senyawa yang banyak digunakan dalam industri tekstil, kertas, farmasi maupun di laboratorium. Hal ini disebabkan karena senyawa azo sangat serba guna dan mudah untuk disintesis. Akan tetapi kebanyakan zat warna azo bersifat karsinogenik dan termasuk senyawa *non-biodegradable*[1].

Pengolahan limbah dengan cara konvensional telah dilakukan dengan cara klorinasi, pengendapan dan penyerapan karbon aktif, kemudian lumpur atau *sludge* yang terbentuk dibakar atau diproses secara mikrobiologi. Akan tetapi pengolahan limbah secara konvensional kurang efektif, karena struktur senyawa organik yang terdapat dalam limbah mengandung satu atau beberapa buah cincin benzena[2].

Naphtol blue black merupakan salah satu senyawa kimia disazo aromatik yang diklasifikasikan sebagai zat kimia berbahaya karena bersifat karsinogenik. Dengan kelarutan 1-5 g dalam 100 g air maka penyebarannya akan cepat jika sudah sampai dilingkungan. Biasanya dilaboratorium, *naphtol blue black* digunakan sebagai pewarna protein pada membran nitroselulosa, dan sebagai indikator adanya protein dalam darah. Sedangkan dalam industri, *naphtol blue black* digunakan sebagai pewarna tekstil, cat, tinta, plastik dan kulit.

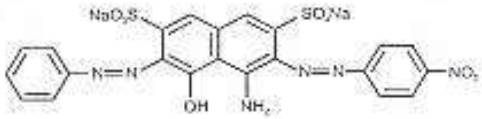
Penelitian ini dilakukan untuk mendegradasi polutan organik yaitu zat warna *naphtol blue black* menggunakan metoda sonolisis, fotolisis dan kombinasi keduanya dengan penambahan TiO_2-anatase. TiO_2-anatase

merupakan katalis yang efektif digunakan untuk mendegradasi senyawa-senyawa organik toksik seperti pestisida[3] dan zat warna[4].

METODOLOGI

Zat dan alat yang digunakan

Zat kimia yang digunakan yaitu *naphtol blue black* (Fisons Scientific Equipment, Loughborough, England), TiO_2-anatase (Ishihara Sangyo, Ltd. Japan), CH_3COOH *p.a*, CH_3COONH_4, NH_4Cl, NH_4OH 25% (Merck), dan akuades.



Gambar 1. Struktur *naphtol blue black*

Alat yang digunakan yaitu Spektrofotometer UV/Vis (S.1000 Secomam, Sarcelles Perancis), Ultrasonik VC-1 (frekuensi 45 kHz dan daya 60 watt, As One Comp. Japan), Lampu UV (Hitachi, λ= 359 nm, 10 watt), kotak radiasi, pengaduk magnetik, neraca analitik, pH meter, mikrosentrifus dengan kecepatan 13000 rpm, pemanas, termometer, erlenmeyer, labu ukur dan peralatan gelas lainnya.

Prosedur

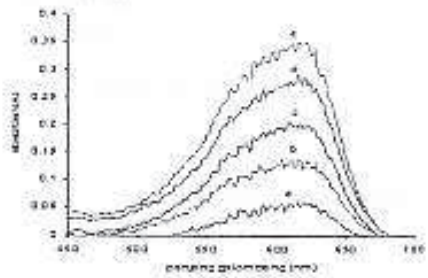
Sebanyak 0,1000 g *naphtol blue black* dilarutkan dalam 100 mL akuades disiapkan sebagai larutan induk. Pengukuran panjang gelombang serapan maksimum dari senyawa *naphtol blue black* dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer UV/Vis dan diperoleh λ_{max} 616 nm.

Larutan *naphtol blue black* dengan konsentrasi 6 mg/L dilakukan sonolisis dan fotolisis secara terpisah dengan penambahan 0,1 g TiO_2-anatase pada beberapa variasi yaitu ; pH, suhu dan waktu perlakuan. Kemudian dilakukan sonolisis dan fotolisis secara simultan (serentak) terhadap larutan *naphtol blue black* pada kondisi optimum yang telah didapatkan dari percobaan sebelumnya.

Hasil sonolisis maupun fotolisis disentrifus selama 15 menit untuk memisahkan TiO_2-anatase dari larutan. Adanya perbedaan serapan awal dengan serapan senyawa setelah sonolisis maupun fotolisis yang dideteksi dengan spektrofotometer UV/Vis mengindikasikan adanya senyawa *naphtol blue black* yang telah terdegradasi.

HASIL DAN DISKUSI

Pengukuran panjang gelombang serapan maksimum senyawa *naphtol blue black* dilakukan pada range panjang gelombang 300 – 700 nm.



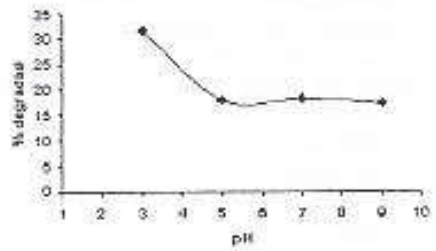
Gambar 2. Spektrum serapan *naphtol blue black* dalam pelarut akuades pada variasi konsentrasi (a) = 2 mg/L, (b) = 4 mg/L, (c) = 6 mg/L, (d) = 8 mg/L, (e) = 10 mg/L

Degradasi zat warna *naphtol blue black* secara Sonolisis dengan penambahan TiO_2-anatase

Penentuan pH optimum

Penentuan pH optimum sonolisis untuk degradasi *naphtol blue black* dilakukan pada 4 variasi range pH yaitu : 3,0; 5,0; 7,0 dan 9,0. Larutan *naphtol blue black* yang telah disonolisis selama 60 menit pada suhu 30°C diukur absorbannya dengan menggunakan spektrofotometer UV/Vis. Gambar 3 memperlihatkan persentase degradasi *naphtol blue black* sebagai fungsi pH. Dari grafik dapat dilihat bahwa pada suasana pH 3,0 diperoleh efisiensi degradasi yang lebih baik (31,72%).

ISSN : 1978-628X



Gambar 3. Pengaruh pH sonolisis *naphtol blue black* 6 mg/L dengan penambahan TiO_2-anatase pada suhu 30 ±1°C selama 60 menit terhadap persentase degradasi

Perbedaan persentase degradasi senyawa *naphtol blue black* pada kondisi asam, netral, dan basa berhubungan dengan sifat hidrofobik dan hidrofilik senyawa tersebut. Senyawa yang lebih bersifat hidrofobik terkonsentrasi pada permukaan dalam gelembung kavitasi dan lebih mudah diserang oleh radikal OH yang terbentuk dari sonolisis air, sehingga lebih mudah terdegradasi. Reaksi pembentukan radikal OH dari sonolisis air:

$$H_2O \longrightarrow H^{\bullet} + {}^{\bullet}OH \qquad (1)$$

$$H^{\bullet} + O_2 \longrightarrow HO_2^{\bullet} \longrightarrow {}^{\bullet}OH + {}^{1}O \qquad (2)$$

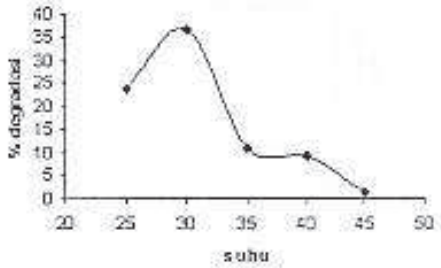
Pada kondisi asam *naphtol blue black* berada dalam bentuk terprotonasi dan berada dalam jumlah yang besar pada permukaan dalam gelembung (bersifat hidrofobik) sehingga akan diserang lebih cepat oleh radikal OH. Pada kondisi basa (pH larutan yang tinggi) *naphtol blue black* dalam bentuk terionisasi dan tidak dengan cepat terakumulasi pada permukaan dalam gelembung karena bersifat hidrofilik[5,6]. Bentuk terionisasi tidak diadsorpsi dengan baik oleh permukaan dalam gelembung sebagaimana bentuk terprotonasinya[5].

Perbedaan kereaktifan pada kondisi asam, netral dan basa juga disebabkan oleh keberadaan TiO_2-anatase sebagai katalis, dimana terjadi kontak langsung antara zat warna *naphtol blue black* dengan TiO_2-anatase. Aktivitas katalitik permukaan TiO_2 dalam larutan berair juga tergantung pada pH. Pada kondisi asam (pH ≤ 5) TiO_2 akan membentuk muatan permukaan positif dengan adanya gugus $TiOH_2^+$ sehingga semakin banyak ion *naphtol blue black* ($C_{22}H_{14}N_6S_2O_9^-$) yang diserap pada permukaan TiO_2 dan bereaksi dengan radikal bebas. Sedangkan pada kondisi basa (pH ≥ 7) akan membentuk muatan permukaan negatif dengan adanya gugus TiO^-, sehingga ion *naphtol blue black* ($C_{22}H_{14}N_6S_2O_9^-$) tidak mudah diserap pada permukaan TiO_2 dan sulit didegradasi oleh radikal bebas[2,7].

Penentuan suhu optimum

Pengaruh suhu terhadap persentase degradasi naphtol blue black dilakukan pada range 25, 30, 35, 40, dan 45(±1°C) selama 60 menit sonolisis. Dari Gambar 4 terlihat bahwa suhu optimum degradasi naphtol blue black adalah 30±1°C, dimana setelah 1 jam sonolisis persentase degradasi diperoleh sebesar 31,72%.

Pada suhu yang lebih tinggi terjadi penurunan persentase degradasi. Secara umum, dengan kenaikan suhu maka kecepatan reaksi juga meningkat[8]. Suhu yang cukup tinggi akan membentuk banyak "kavitasi", dimana suhu dalam kavitasi mampu untuk memecah molekul air menjadi radikal H dan OH[2,3]. Radikal ini mampu merusak limbah organik karena potensial oksidasinya yang tinggi.



Gambar 4. Pengaruh suhu sonolisis naphtol blue black 6 mg/L suasana pH 3,0 dengan penambahan 0,1000 g TiO_2-anatase selama 60 menit terhadap persentase degradasi

Akan tetapi kemampuan penyerapan pada permukaan TiO_2-anatase berkurang pada suhu yang lebih tinggi sehingga menyebabkan penurunan efisiensi degradasi. Di samping itu, pada suhu yang tinggi efek kavitasi dari ultrasonik menjadi lemah karena gelembung yang dihasilkan sangat kecil dan telah menguap dari larutan sebelum

mengalami pertumbuhan dan akhirnya pecah karena iradiasi ultrasonik[8].

Penurunan persentase degradasi *naphtol blue black* pada suhu yang lebih tinggi juga terjadi karena semakin cepatnya penggabungan radikal OH menjadi H_2O_2 (reaksi 3-4). Senyawa H_2O_2 mengurangi radikal hidroksil yang mendegradasi *naphtol blue* black[9]. Reaksi pembentukan peroksida[5] :

$$H_2O \longrightarrow H^{\bullet} + {}^{\bullet}OH \quad (1)$$

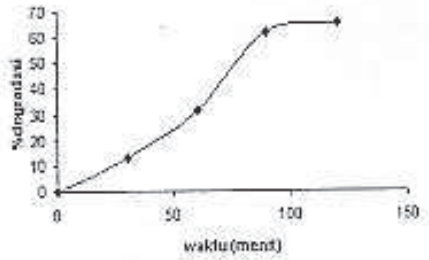
$$H^{\bullet} + O_2 \longrightarrow HO_2^{\bullet} \longrightarrow {}^{\bullet}OH + {}^{1}O_2 \quad (2)$$

$$2\ {}^{\bullet}OH \longrightarrow H_2O_2 \quad (3)$$

$$2\ HO_2^{\bullet} \longrightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (4)$$

Penentuan persentase degradasi dengan variasi waktu

Sonolisis *naphtol blue black* 6 mg/L suasana pH 3,0 pada suhu 30±1°C dengan penambahan TiO_2-anatase dilakukan selama 120 menit dengan interval 30 menit. Gambar 5 memperlihatkan bahwa persentase degradasi *naphtol blue black* meningkat dengan bertambahnya waktu, karena semakin lama waktu sonolisis semakin banyak radikal OH yang terbentuk untuk mendegradasi *naphtol blue black*.

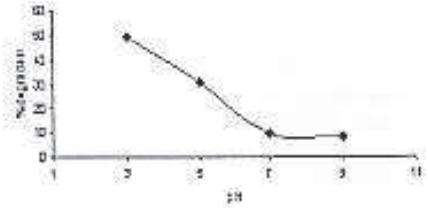


Gambar 5. Persentase degradasi *naphtol blue black* 6 mg/L suasana pH 3,0 pada 30±1 °C dengan penambahan TiO_2-anatase terhadap variasi waktu

Degradasi zat warna naphtol blue black secara Fotolisis dengan penambahan TiO_2-anatase

Penentuan pH optimum

Oksidasi fotolitik zat warna menghasilkan radikal hidroksil di dekat permukaan semikonduktor TiO_2[4]. Dari grafik terlihat bahwa persentase degradasi yang lebih baik dicapai pada suasana pH 3,0 sebesar 49,34%. Pada pH netral dan kondisi basa terjadi penurunan persentase degradasi menjadi 9,54% dan 8,32%.



Gambar 6. Pengaruh pH fotolisis *naphtol blue black* 6 mg/L dengan penambahan 0,1000 g TiO_2-anatase selama 30 menit terhadap persentase degradasi

Absorbsi sinar UV oleh titanium dioksida 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 fotolisis semikonduktor melibatkan spesi oksigen sebagai berikut :

$$TiO_2 + h\nu \longrightarrow TiO_2(e^-_{pk}) + TiO_2(h^+_{pv}) \quad (5)$$

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

$$2\ e^- + O_2 \longrightarrow O_2^{\bullet-} \quad (6)$$

$$O_2 + 2H^+ \longrightarrow H_2O_2 \quad (7)$$

$$H_2O_2 + e^-_{pk} \longrightarrow HO^{\bullet} + HO^- \quad (8)$$

$$h^+_{pv} + OH^-_{(ads)} \longrightarrow HO^{\bullet}_{ads} \quad (9)$$

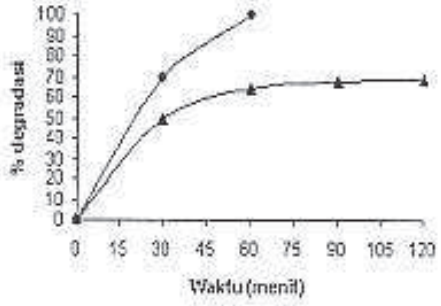
Peningkatan persentase degradasi *naphtol blue black* dalam kondisi asam terjadi karena semakin banyak ion *naphtol blue black* ($C_{22}H_{14}N_6S_2O_9^-$) yang diserap pada permukaan TiO_2 dengan adanya *hole* (h^+_{pv}) yang bermuatan positif[9] (reaksi 5). *Hole* pada TiO_2 ini akan bereaksi dengan molekul H_2O atau ion OH^- dan menghasilkan radikal hidroksil (reaksi 9) yang akan mendekomposisi senyawa *naphtol blue black*[10].

ISSN : 1978-628X

Selain itu, peningkatan persentase degradasi *naphtol blue black* pada pH rendah terjadi karena semakin banyak jumlah ion H^+ yang bereaksi dengan O_2^- akan meningkatkan jumlah H_2O_2. Akibat meningkatnya jumlah H_2O_2 maka semakin banyak OH^- yang dihasilkan (reaksi 8). Banyaknya OH^- yang terbentuk akan meningkatkan jumlah radikal hidroksil (reaksi 9) yang berperan dalam mendegradasi *naphtol blue black*.

Pengaruh pengadukan terhadap persentase degradasi dengan variasi waktu

Larutan *naphtol blue black* yang ditambah dengan katalis TiO_2-anatase ketika dilakukan iradiasi dengan UV dengan pengadukan dan tanpa pengadukan memperlihatkan persentase degradasi yang cukup signifikan. Hal ini dapat dilihat dari Gambar 7, dimana dalam waktu 60 menit pada proses fotolisis tanpa pengadukan diperoleh persentase degradasi sebesar 64,32%. Sedangkan proses fotolisis pada waktu yang sama dengan menggunakan pengaduk magnetik sehingga seluruh senyawa telah terdegradasi secara sempurna.



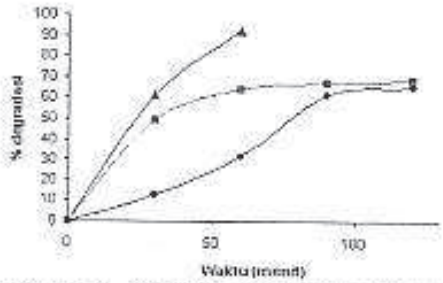
Gambar 7. Kurva persentase degradasi *naphtol blue black* 6 mg/L suasana pH 3 dengan penambahan 0,1000 g TiO_2-anatase pada variasi waktu secara (▲) fotolisis tanpa pengadukan, (•) fotolisis dengan pengadukan

Perbedaan yang cukup signifikan antara proses fotolisis tanpa pengadukan dengan fotolisis disertai pengadukan seperti yang terlihat pada Gambar 7, terjadi karena dengan pengadukan partikel TiO_2-anatase tersebar lebih merata di seluruh permukaan larutan sehingga interaksi antara muatan permukaan TiO_2 dengan senyawa *naphtol blue black* lebih sempurna sehingga dalam waktu yang lebih singkat dapat diperoleh persentase degradasi yang lebih besar jika dibandingkan dengan proses fotolisis tanpa disertai pengadukan.

Penentuan Persentase degradasi dengan kombinasi metoda sonolisis dan fotolisis secara simultan

Larutan *naphtol blue black* 6 mg/L suasana pH 3,0 dengan penambahan TiO_2-anatase yang didegradasi dengan sonolisis dan fotolisis secara simultan memperlihatkan persentase degradasi yang lebih besar dalam waktu yang singkat. Sonolisis dan fotolisis secara serentak ini dilakukan selama 60 menit dengan interval 15 menit.

Persentase degradasi senyawa *naphtol blue black* 6 mg/L suasana pH 3,0 yang diperoleh dengan cara kombinasi sonolisis dan fotolisis (simultan) dengan penambahan 0,1000 g TiO_2-anatase mencapai 92,51% dalam waktu 60 menit. Dalam waktu yang sama, persentase degradasi *naphtol blue black* 6 mg/L suasana pH 3,0 dengan sonolisis dan fotolisis berturut-turut adalah 31,72 dan 64,32%.



Gambar 8. Persentase degradasi *naphtol blue black* 6 mg/L suasana pH 3,0 secara sonolisis (•), fotolisis tanpa pengadukan (▪) dan kombinasi sonolisis dan fotolisis secara simultan (▲) dengan penambahan 0,1000 g TiO_2-anatase pada variasi waktu

Persentase degradasi senyawa *naphtol blue black* meningkat seiring bertambahnya waktu. Dengan mengkombinasikan kedua metoda sonolisis dan fotolisis maka waktu

yang dibutuhkan untuk mendekomposisi senyawa *naphtol blue black* lebih singkat.

Metoda sonolisis dan fotolisis dalam proses kimianya sama-sama menghasilkan radikal OH dalam larutan berair yang akan menyerang senyawa organik untuk mengawali proses mineralisasi. Sonolisis dengan gelombang ultrasonik mendegradasi senyawa *naphtol blue black* dengan memproduksi radikal OH dan spesies radikal lainnya pada permukaan dalam gelembung kavitasi[5,6,11]. Pada metoda fotolisis, radikal OH dihasilkan melalui oksidasi permukaan anion hidroksida dan penyerapan molekul senyawa organik pada permukaan semikonduktor dengan adanya *hole* pada pita valensi[11].

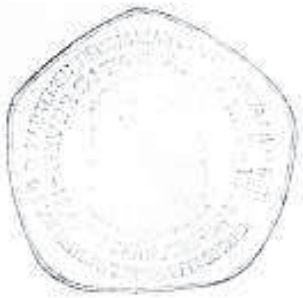
Dengan penggabungan kedua metoda ini, maka jumlah dan kecepatan pembentukan radikal OH akan semakin besar sehingga degradasi senyawa *naphtol blue black* akan semakin cepat.

KESIMPULAN

Zat warna *naphtol blue black* dapat didegradasi dengan menggunakan metoda sonolisis dan fotolisis. Degradasi zat warna *naphtol blue black* 6 mg/L secara sonolisis dengan penambahan 0,1000 g TiO_2-anatase optimum pada suasana pH 3,0; suhu 30±1°C, dan persentase degradasi sebesar 65,20% setelah 120 menit sonolisis. Degradasi *naphtol blue black* 6 mg/L secara fotolisis dengan penambahan 0,1000 g TiO_2-anatase optimum pada suasana pH 3,0 dan persentase degradasi mencapai 68,72% setelah penyinaran selama 120 menit. Kombinasi kedua metoda ini memberikan persentase degradasi yang lebih besar dalam waktu yang lebih singkat yaitu sebesar 92,51% setelah perlakuan selama 60 menit.

DAFTAR PUSTAKA

1. Andayani, W., Sumartono, A., 1999, Aplikasi radiasi Pengion Dalam Penguraian Limbah Industri I. Radiolisis Larutan standar Zat warna reaktif Cibacron Violet 2R, *Majalah Batan.*, Vol XXXII No.1/2, Januari/April.
2. Wang, J., Guo, B., Zhang, X., Zhang, Z., Han, J., Wu, J., 2005, Sonocatalytic Degradation of Methyl Orange in the Presence of TiO_2 Catalysts and Catalytic Activity Comparison of Rutile and Anatase, *J. Ultrasonics Sonochemistry.*, 12: 331-337.
3. Hiskia, A., Ecke, M., Troupis, A., Kokorakis, A., Hennig, H., Papaconstantinou, E., 2001, Sonolytic, and Photocatalytic Decomposition of Atrazin in Presence of Polyoxometalates, *J. Environ. Sci. Technology.*, 35: 2358-2364.
4. Stock, N. L., Peller, J., Vinadgopal, K., Kamat, P. V., 2000, Combinative Sonolysis & Photocatalysis for Textile Dye Degradation, *J. Environ. Sci. Technology.*, 34: 1747-1750.
5. Peller, J., Wiest, O., Kamat, P. V., 2001, Sonolysis of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid in Aqeous Solutions. Evidence for •OH-radical-Mediated Degradation, *J. Phys. Chem. A.*, 105: 3176-3181.
6. Okitsu, K., Iwasaki, K., Yobiko, Y., Bandow, H., Nishimura, R., and Maeda, Y., 2005, Sonochemical Degradation of Azo Dyes in Aqueos Solution: a New Heterogeneous Kinetics Model Taking Into Account the Local Concentration of OH Radicals and Azo Dyes, *J. Ultrasonic Sonochemistry.*,12: 255-262.
7. Park, H., Choi, W., 2005, Photocatalytic Reactivities of Nafion-Coated TiO_2 for The Degradation Charged Organic Compounds under UV or Visible Light, *J. Phys. Chem. B.*, 109: 11667-11674.
8. Wang, J., Pan, Z., Zang, Z., Zang, X., Teng Ma, F.W., Jiang, Y., Wang, L., Xu, L., and Kang, P., 2005, Sonocatalytic Degradation of Methyl Parathion in the Presence of Nanometer and Ordinary Anatase Titanium Dioxide Catalysts and Comparison of their Sonocatalytic Abilities, *J. Ultrasonic Sonochemistry.*
9. Dukkanci, M., and Gunduz, G., 2005, Ultrasonic Degradation of Oxalic Acid in Aqueos Solution, *J. Ultrasonic Sonochemistry*
10. Kuo, W. S., and Ho, P.H., 2001, Solar Photocatalytic Decolorization of

ISSN : 1978-628X

Methylene Blue in Water, *J. Chemosphere.*, 45: 77-83.
11. Selli, E., Bianchi, C. L., Pirola, C., Bartelli, M., 2005, Degradation of Methyl Tert-Buthyl Ether in Water: Effects of the Combination use of Sonolysis and Photocatalysis, *J. Ultrasonic Sonochemistry.*, 12: 395-400.