DEGRADASI ZAT WARNA SUDAN I SECARA SONOLISIS DAN FOTOLISIS DENGAN PENAMBAHAN TiO_2-ANATASE

Safni[1,3], Umiati Loekman[1], Fitra Febrianti[1], Maizatisna[1], Tadao Sakai[2]
[1] *Jurusan Kimia FMIPA Universitas Andalas, Padang*
[2] *Department of Chemistry, Aichi Institute of Technology Toyota City, Japan*
[3]email : safni@yahoo.com

ABSTRACT

Degradation of Sudan I dye had been done with sonolysis and photolysis by adding anatase-TiO_2. Sonolysis method were performed using an ultrasound with frequency of 45 kHz. Photolysis method were performed using an irradiation of UV light with λ = 359 nm. Degradation of 4 mg/L Sudan I with addition of 0.1000 g anatase-TiO_2 at pH = 7.0, temperature 25 ± 1°C, percentage of degradation 64.04% within 180 minutes sonolysis. Degradation of 4 mg/L Sudan I using photolysis with addition of 0.1000 g anatase-TiO_2 at pH = 7.0 and percentage of degradation 100% within 180 minutes photolysis. Degradation of 4 mg/L Sudan I using sonolysis and photolysis simultaneously with addition of 0.1000 g anatase-TiO_2 at pH = 7.0 and percentage of degradation 94.04% within 180 minutes treatment.

Keywords : degradation, sonolysis, photolysis, Sudan I, anatase-TiO_2.

PENDAHULUAN

Perkembangan industri dan penggunaan senyawa organik sintetik baik untuk budidaya tanaman maupun keperluan industri memberikan dampak negatif terhadap lingkungan. Pencemar organik yang merupakan senyawa *biodegradable* dan *non-biodegradable* mempunyai sifat racun, terlebih senyawa *non-biodegradable* yang mempunyai sifat karsinogenik. Senyawa organik *non-biodegradable* yang berasal dari limbah budidaya pertanian seperti herbisida, insektisida, fungisida, dan rodentisida. Pencemar organik dari limbah industri antara lain senyawa fenol, surfaktan, zat warna tekstil, pestisida, poliklorobifenil (PCB), trikloroetilen (TCE), dan senyawa aromatis lain.

Pemerintah telah mengeluarkan peraturan diantaranya kewajiban pembuatan unit pengolahan limbah pada setiap industri untuk mengurangi pencemaran. Beberapa cara pengolahan limbah dengan cara konvensional telah banyak dilakukan antara lain dengan klorinasi, pengendapan, dan penyerapan oleh karbon aktif, kemudian *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 di alam akan terjadi akumulasi senyawa tersebut[1].

Penelitian ini dilakukan untuk mendegradasi polutan organik yaitu zat warna Sudan I secara sonolisis dan fotolisis dengan penambahan TiO_2-anatase. Metoda sonolisis menggunakan iradiasi ultrasonik yang beroperasi pada frekuensi 20-500 kHz[2]. Metoda ini menggunakan gelombang ultrasonik dimana dalam air limbah memiliki efisiensi yang lebih besar dalam mendegradasi senyawa yang sukar terurai. Sonolisis mampu merubah polutan organik menjadi karbondioksida dan air, atau mengubah polutan tersebut menjadi senyawa

yang kurang berbahaya dibandingkan polutan awal[3].

Fotolisis merupakan suatu proses yang dibantu oleh adanya cahaya dan material katalis. Dengan pencahayaan UV, kebanyakan polutan organik dapat dioksidasi menjadi karbondioksida dan air[4].

TiO_2-anatase merupakan katalis yang efektif digunakan untuk degradasi senyawa-senyawa organik toksik seperti pestisida dan zat warna[5,6]. Untuk itu dilakukan degradasi Sudan I secara sonolisis dan fotolisis dengan penambahan TiO_2-anatase.

Sudan I merupakan bahan celup yang umumnya digunakan untuk memberi warna lilin, sabun, oli, pembersih lantai, dan sebagainya. Sudan I adalah zat kimia yang berbahaya dan sama sekali tidak boleh dicampurkan pada makanan dan minuman.

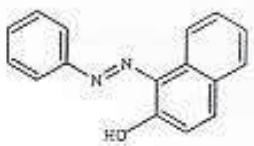
Akan tetapi sebagian produsen makanan dan minuman masih menggunakan pewarna sintetis ini untuk produk-produk yang dihasilkannya, seperti pewarna saus, sosis, dan lada bubuk. Apabila produk yang mengandung Sudan I dikonsumsi maka akan terakumulasi dalam tubuh, jika sudah dalam jumlah yang besar akan mengakibatkan tumor yang dapat berkembang menjadi kanker[7,8,9,10].

METODOLOGI

Alat dan Bahan

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

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Sudan I ($C_{16}H_{11}N_2OH$) bubuk (Wakopure, Chem. Ind), TiO_2-anatase (Ishihara Sangyo, Ltd. Japan), etanol p.a., CH_3COOH p.a., CH_3COONH_4, NH_4OH 25%, NH_4Cl, dan akuades.



Gambar 1. Struktur Sudan I

Prosedur Kerja

Sebanyak 0,1000 g Sudan I dilarutkan dalam 100 mL larutan etanol-akuades (60:40) untuk mendapatkan larutan induk Sudan I. Pengukuran panjang gelombang serapan maksimum dari senyawa Sudan I dengan menggunakan spektrofotometer UV/Vis dan diperoleh λ_{maks} 486 nm.

Larutan Sudan I dengan konsentrasi 4 mg/L dilakukan sonolisis dan fotolisis secara terpisah dengan penambahan 0,1000 g TiO_2-anatase pada beberapa variasi yaitu ; pH, suhu, dan waktu perlakuan. Kemudian dilakukan juga sonolisis dan fotolisis secara simultan (serentak) terhadap larutan Sudan I pada kondisi optimum yang telah diperoleh dari percobaan sebelumnya.

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

HASIL DAN DISKUSI

Pengukuran spektrum serapan maksimum Sudan I dilakukan pada range panjang gelombang 300 – 700 nm.

Pengaruh pH Pada Proses Sonolisis

Metoda sonolisis menggunakan gelombang bunyi yang dapat bertransmisi melewati medium cair yang menyebabkan gerakan vibrasi pada molekul yang dilewatinya[11]. Gelombang bunyi yang digunakan yaitu gelombang ultrasonik yang menyebabkan efek kavitasi pada larutan berair yang terdiri dari pembentukan, pertumbuhan, dan mengembang mengempisnya gelembung pada larutan[11].

ISSN : 1978-628X

Proses kimia pada permukaan gelembung disebabkan oleh radikal hidrogen dan radikal hidroksil yang terbentuk selama sonolisis air[11]. Molekul zat terlarut yang tidak berdifusi ke dalam gelembung atau berada pada permukaan dalam gelembung akan lebih mudah diserang oleh ·H dan ·OH. Reaksi pembentukan ·OH dan H_2O_2[12] :

$$H_2O \rightarrow H\bullet + \bullet OH$$
$$H\bullet + O_2 \rightarrow HO_2\bullet \rightarrow \bullet OH + \tfrac{1}{2}O_2$$
$$2\bullet OH \rightarrow H_2O_2$$
$$2HO_2\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$$

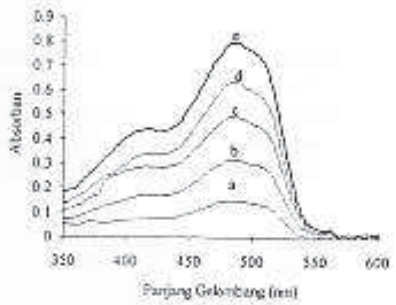
·OH adalah radikal bebas yang berperan dalam reaksi degradasi. Kecepatan pembentukan ·OH tersebut mempengaruhi efisiensi degradasi. Akan tetapi ·OH yang dihasilkan tersebut dapat bergabung satu sama lain membentuk H_2O_2 dalam air dan berperan mengurangi efisiensi sonolisis[12].

Untuk meningkatkan efisiensi degradasi sonolisis maka ditambahkan katalis TiO_2-anatase yang dapat meningkatkan produksi ·OH sehingga mempercepat proses degradasi senyawa organik[13]. Berdasarkan penelitian sebelumnya, degradasi zat warna secara sonolisis dengan penambahan TiO_2-anatase menunjukkan hasil yang lebih baik. Semakin banyak TiO_2-anatase yang ditambahkan, semakin meningkat pula persentase degradasi. Akan tetapi dengan penambahan 0,1000 g TiO_2-anatase untuk 25 mL larutan sampel sudah mampu memberikan efek yang signifikan terhadap persentase degradasi[14].

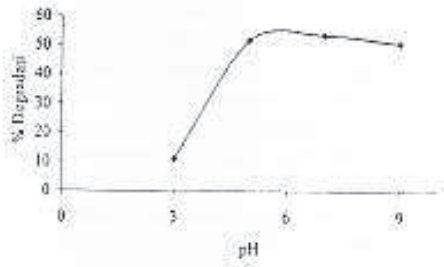
Gambar 3 memperlihatkan persentase degradasi Sudan I sebagai fungsi pH. Dari grafik dapat dilihat pada pH 7,0 (netral) diperoleh efisiensi degradasi lebih besar (53,19%). Disamping itu larutan sisa tidak memerlukan perlakuan tambahan guna penetralan pH.

Perbedaan persentase degradasi senyawa Sudan I pada kondisi asam, netral, dan basa berhubungan dengan sifat hidrofobik dan hidrofilik. Senyawa yang lebih hidrofobik terkonsentrasi pada permukaan dalam gelembung kavitasi dan lebih mudah diserang sehingga lebih mudah terdegradasi. Pada kondisi asam Sudan I akan membentuk kation ($C_{16}H_{12}N_2O^+$) dan pada kondisi basa akan membentuk anion ($C_{16}H_{11}N_2O^-$) sehingga lebih bersifat hidrofilik. Senyawa yang lebih bersifat hidrofilik tidak mudah terkumpul pada permukaan dalam gelembung kavitasi sehingga lebih sukar terdegradasi[12].

Aktivitas katalitik permukaan TiO_2 dalam larutan berair juga bergantung pada pH. Pada kondisi asam (pH ≤ 5) TiO_2 akan membentuk muatan permukaan positif dengan adanya gugus $TiOH_2^+$ dan mendekati netral pada pH 5-7. Pada kondisi basa (pH ≥ 7) akan membentuk muatan permukaan negatif dengan adanya gugus TiO^-[15]. Penurunan persentase degradasi Sudan I pada pH 3,0 terjadi karena adanya tolakan elektrostatik antara kation Sudan I ($C_{16}H_{12}N_2O^+$) dan muatan permukaan positif dari TiO_2. Pada kondisi basa juga terjadi tolakan elektrostatik antara anion Sudan I ($C_{16}H_{11}N_2O^-$) dengan muatan permukaan negatif TiO_2 daripada molekul yang terionisasi[12].



Gambar 2. Spektrum serapan Sudan I pada variasi konsentrasi (a) = 2 mg/L, (b) = 4 mg/L, (c) = 6 mg/L, (d) = 8 mg/L, dan (e) = 10 mg/L.



Gambar 3. Kurva pengaruh pH sonolisis Sudan I dengan konsentrasi 4 mg/L dengan penambahan 0,1000 g TiO_2-anatase pada suhu 30 ± 1°C selama 60 menit terhadap persentase degradasi.

Pengaruh Suhu Pada Proses Sonolisis

Pengaruh suhu terhadap persentase degradasi Sudan I dilakukan pada suhu 20, 25, 30, 35, 40, dan 45 (±1°C). Dari Gambar 4 terlihat bahwa suhu optimum degradasi Sudan I adalah 25±1°C, dimana setelah 60 menit sonolisis persentase degradasi sebesar 56,17%. Sedangkan pada suhu yang lebih tinggi kembali terjadi penurunan persentase degradasi. Hal ini dapat disebabkan karena semakin tinggi suhu maka kecepatan reaksi semakin meningkat.

Suhu yang cukup tinggi akan membentuk banyak kavitasi yang dapat memecah molekul air menjadi ·H dan ·OH[6,16]. Akan tetapi kemampuan penyerapan TiO_2-anatase berkurang pada suhu yang lebih tinggi sehingga menyebabkan penurunan efisiensi degradasi[16].

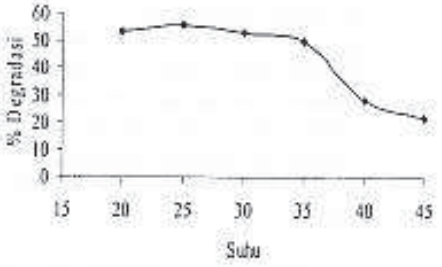
Disamping itu penurunan persentase degradasi Sudan I pada suhu yang lebih tinggi terjadi karena semakin cepatnya penggabungan ·OH menjadi H_2O_2. Senyawa H_2O_2 mengurangi radikal hidroksil yang mendegradasi Sudan I. Reaksi pembentukan peroksida :[12]

$$H_2O \rightarrow H\bullet + \bullet OH$$
$$H\bullet + O_2 \rightarrow HO_2\bullet \rightarrow \bullet OH + \tfrac{1}{2}O_2$$
$$2\bullet OH \rightarrow H_2O_2$$
$$2HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$$

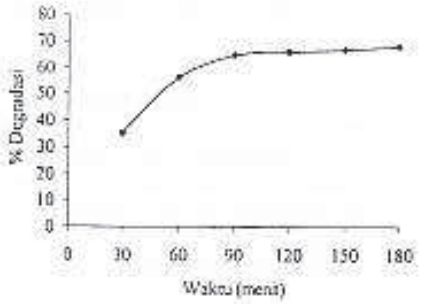
Pengaruh Waktu Sonolisis

Sonolisis Sudan I dengan konsentrasi 4 mg/L pada suhu 25±1°C dengan penambahan TiO_2-anatase dilakukan selama 180 menit dengan interval waktu 30 menit. Gambar 5 menunjukkan peningkatan persentase degradasi Sudan I dengan bertambahnya waktu sonolisis, karena semakin banyak ·OH yang terbentuk untuk mendegradasi Sudan I.

Sonolisis Sudan I dengan konsentrasi 4 mg/L pH 7,0 pada suhu 25±1°C selama 180 menit dengan penambahan TiO_2-anatase diperoleh persentase degradasi 68,08%.



Gambar 4. Kurva pengaruh suhu sonolisis Sudan I dengan konsentrasi 4 mg/L pH 7,0 dengan penambahan 0,1000 g TiO_2-anatase selama 60 menit terhadap persentase degradasi.



Gambar 5. Kurva persentase degradasi Sudan I dengan konsentrasi 4 mg/L dengan penambahan 0,1000 g TiO_2-anatase pada suhu 25±1°C terhadap variasi waktu.

Dari penelitian terdahulu, degradasi zat warna *Alizarin S* secara sonolisis selama 25 menit tanpa penambahan TiO_2-anatase hanya menghasilkan degradasi sebesar 16,92%, sedangkan dengan adanya TiO_2-anatase dalam waktu yang sama menghasilkan degradasi sebesar 93,46%. Hal ini menunjukkan keefektifan TiO_2-anatase sebagai katalis[17].

Pengaruh pH Pada Proses Fotolisis

Fotolisis merupakan suatu proses iradisi UV dengan panjang gelombang 200 – 400 nm[18]. Proses fotolisis pada penelitian ini menggunakan TiO_2-anatase sebagai katalis, larutan diposisikan tegak lurus terhadap lampu dengan jarak 20 cm.

ISSN : 1978-628X

Penyinaran permukaan TiO_2 (semikonduktor) oleh sinar UV akan menyebabkan perpindahan elektron pita valensi ke pita konduksi[6,15]. 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 :

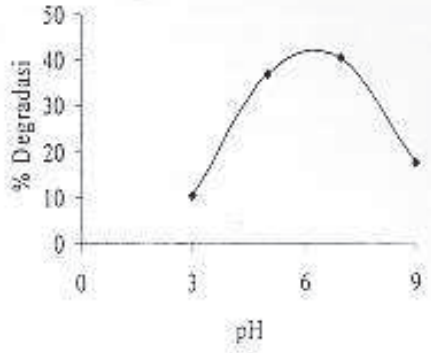
$$TiO_2 + h\upsilon \rightarrow TiO_2(h^+_{pv}) + TiO_2(e^-_{pk})$$

Iradisi UV pada larutan yang mengandung TiO_2 menyebabkan molekul H_2O terion, dengan reaksi :

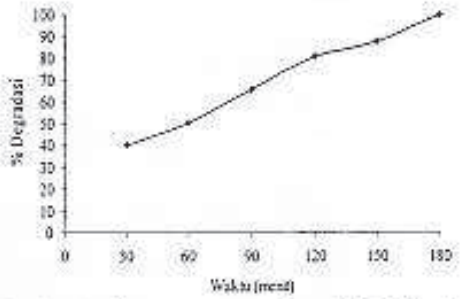
$$H_2O + TiO_2 \rightarrow OH^-_{(ads)} + H^+_{(ads)}$$
$$OH^-_{(ads)} + h^+ \rightarrow {}^{\cdot}OH_{(ads)}$$

$^{\cdot}OH$ terbentuk akibat reaksi OH^- dengan h^+ pada permukaan TiO_2. Seperti halnya pada proses sonolisis, $^{\cdot}OH$ yang terbentuk pada proses fotolisis sangat berperan dalam mendegradasi zat warna Sudan I.

Gambar 6 menunjukkan persentase degradasi Sudan I sebagai fungsi pH. Dari grafik terlihat bahwa persentase degradasi yang lebih baik dicapai pada pH 7,0 (netral) sebesar 40,42%. Pada kondisi basa terjadi penurunan persentase degradasi menjadi 17,26%, dan pada pH 3,0 dan 5,0 persentase degradasinya 10,08% dan 36,80%.



Gambar 6. Kurva pengaruh pH fotolisis Sudan I dengan konsentrasi 4 mg/L dengan penambahan 0,1000 g TiO_2-anatase selama 30 menit terhadap persentase degradasi



Gambar 7. Kurva persentase degradasi Sudan I dengan konsentrasi 4 mg/L pH 7,0 setelah fotolisis dengan penambahan 0,100 g TiO_2-anatase terhadap variasi waktu

Pengaruh Waktu Proses Fotolisis

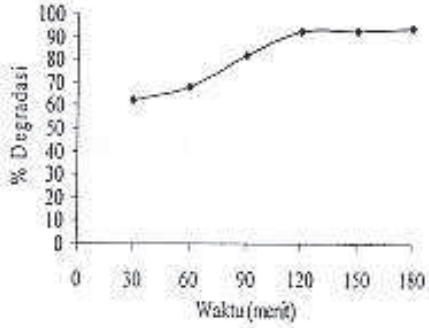
Larutan Sudan I yang ditambah katalis TiO_2-anatase menunjukkan persentase degradasi yang lebih signifikan ketika dilakukan iradisi dengan UV. Hal ini dapat dilihat pada Gambar 7. Dalam waktu 180 menit diperoleh persentase degradasi 100%. Perubahan warna (dari oranye kemerahan menjadi bening) juga jelas terlihat setelah fotolisis.

Kombinasi Metoda Sonolisis dan Fotolisis Secara Simultan

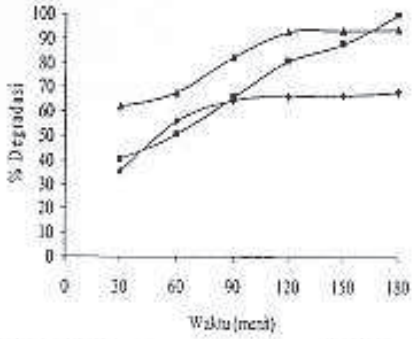
Larutan Sudan I dengan konsentrasi 4 mg/L pH 7,0 disonolisis sekaligus difotolisis secara simultan dengan penambahan TiO_2-anatase selama 180 menit dengan interval waktu 30 menit.

Dari Gambar 8 dapat dilihat bahwa persentase degradasi Sudan I dengan konsentrasi 4 mg/L pH 7,0 dengan penambahan 0,1000 g TiO_2-anatase menggunakan kombinasi metoda sonolisis dan fotolisis secara simultan meningkat dengan bertambahnya waktu. Persentase degradasi maksimum sebesar 94,04% dicapai dalam waktu 180 menit.

Gambar 9 menunjukkan perbandingan persentase degradasi Sudan I dengan konsentrasi 4 mg/L pH 7,0 dengan penambahan TiO_2-anatase dengan tiga metoda (sonolisis, fotolisis, kombinasi sonolisis dan fotolisis secara simultan).



Gambar 8. Kurva persentase degradasi Sudan I dengan konsentrasi 4 mg/L pH 7,0 setelah sonolisis dan fotolisis secara simultan dengan penambahan 0,1000 g TiO_2-anatase terhadap variasi waktu



Gambar 9. Kurva persentase degradasi Sudan I dengan konsentrasi 4 mg/L pH 7,0 setelah (a) = sonolisis, (b) = fotolisis, dan (c) = kombinasi sonolisis dan fotolisis secara simultan dengan penambahan 0,1000 g TiO_2-anatase terhadap variasi waktu.

Setelah 180 menit sonolisis menghasilkan persentase degradasi 68,08%, fotolisis setelah 180 menit menghasilkan persentase degradasi 100%, dan setelah 180 menit kombinasi sonolisis dan fotolisis secara simultan menghasilkan persentase degradasi 94,04%. Dari data dapat dilihat metoda yang menghasilkan persentase degradasi terbesar dari ketiga metoda tersebut adalah fotolisis. Hal ini disebabkan karena saat fotolisis, magnetik stirer digunakan untuk mengaduk larutan, sedangkan metoda sonolisis dan kombinasi metoda sonolisis dan fotolisis tidak menggunakan magnetik stirer.

KESIMPULAN

Degradasi zat warna Sudan I dengan konsentrasi 4 mg/L secara sonolisis dengan penambahan 0,1000 g TiO_2-anatase pada pH 7,0, suhu 25±1°C dengan persentase degradasi sebesar 68,08% setelah 180 menit sonolisis. Degradasi Sudan I dengan konsentrasi 4 mg/L secara fotolisis dengan penambahan 0,1000 g TiO_2-anatase pada pH 7,0 dengan persentase degradasi mencapai 100% setelah penyinaran selama 180 menit. Persentase degradasi Sudan I dengan konsentrasi 4 mg/L menggunakan kombinasi metoda sonolisis dan fotolisis secara simultan dengan penambahan 0,1000 g TiO_2-anatase sebesar 94,04% setelah 180 menit sonolisis dan fotolisis.

DAFTAR PUSTAKA

1. Andayani, W., Sumartono, A., 1999, Aplikasi Radiasi Pengion Dalam Penguraian Limbah Industri, Radiolisis Larutan Standar Zat Warna Reaktif Cibarcon Violet 2R, *Majalah Batan*, Vol. XXXII No. 1/2.
2. Destaillats, H., Anderson, T. W., Hoffmann, M. R., 2001, Aplication of Ultrasound in NAPL Remediation Sonochemical Degradation of TCE in Aqueous Surfactant Solutions, *J. Environ. Sci. Technol.*,35: 3019-3024.
3. http://www.und.ac.za/und/org/sonochem. 5 Januari 2006).
4. http://www.KimiaUI.titania/2000/htm.Aktivitas Fotokatalitik pada Permukaan TiO_2. (10 Januari 2006).
5. Stock, N. L., Peller, J., Vinadgopal, K., Kamat, P. V., 2000, Combinative Sonolysis and Photocatalysis for Textile Dye Degradation, *J. Environ. Sci. Technology.*, 34: 1747-1750.
6. Hiskia, A., Ecke, M., Troupis, A., Kokorakis, A., Hennig, H., and Papaconstantnou, E., 2001, Sonolytic, Photolytic and Photocatalytic Decomposition of Atrazine in the Presence of Polyoxometalates, *J. Environ. Sci. Techology.*, 35: 2358-2364.
7. http://en.Wikipedia.org/wiki/Sudan1. (2 Januari 2006).
8. http://www.saujava.com/sol_vel14.htm. (5 Januari 2006).

ISSN : 1978-628X

9. http://ntp.niehs.nih.gov/index.SUDANI. (2 Januari 2006).
10. http://ww.ncbi.nlm.nih.gov/entrez/query. (2 Januari 2006).
11. Arief, S., Safni, Roza, P. P., 2007, Degradasi Senyawa Rhodamin B Secara Sonolisis dengan Penambahan TiO_2 Hasil Sintesa Melalui Proses Sol-Gel, *J. Ris. Kim.*, 1(1): 64-70.
12. Peller, J., Wiest, O., Kamat, P. V., 2001, Sonolysis of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid in Aqueous Solution. Evidence for ·OH- Radical-Mediated Degradation, *J. Phys. Chem. A.*, 105: 3176-3181.
13. Basri, D., 2005, Degradasi Metilen Biru Secara Sonolisis dengan Penambahan TiO_2-Anatase, Skripsi, Universitas Andalas.
14. Wang, J., Guo, B., Zhang, X., Zhang, Z., Han, J., and 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.
15. Khopkar, S. M., 1990, *Konsep Dasar Kimia Analitik*, UI Press, Jakarta, 201-227.
16. Safni, Zuki, Z., Haryati, C., 2008, Degradasi Zat Warna Alizarin S Secara Sonolisis dan Fotolisis Dengan Penambahan TiO_2-anatase, *J. Pilar*, (submitted).