

# STUDI MEKANISME DEGRADASI FOTOKATALITIK ZAT WARNA AZO ACID RED 4 MENGGUNAKAN KATALIS MIKROPARTIKEL TiO<sub>2</sub>

## A STUDY OF PHOTOCATALYTIC DEGRADATION MECHANISM OF ACID RED 4 AZO DYE USING TiO<sub>2</sub> MICROPARTICLE CATALYST

Doni Sugiyana<sup>1</sup>, Suprihanto Notodarmojo<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Balai Besar Tekstil, Jalan Jenderal Ahmad Yani No. 390 Bandung

E-mail: texirdti@bdg.centrin.net.id

<sup>2</sup>Program Studi Teknik Lingkungan, Institut Teknologi Bandung Jalan Ganesa 10, Bandung 40132, Indonesia

E-mail: ftsl@bdg.itb.ac.id

Tanggal diterima: 27 Juli 2015, direvisi: 18 Agustus 2015, disetujui terbit: 24 Agustus 2015

### ABSTRAK

Dalam penelitian ini dipelajari mekanisme degradasi fotokatalitik air limbah tekstil simulasi mengandung zat warna azo *Acid Red 4* (AR4) menggunakan katalis mikropartikel TiO<sub>2</sub>. Tujuan penelitian ini adalah untuk memperoleh gambaran tahapan degradasi fotokatalitik berupa pemutusan struktur molekul zat warna AR4. Mekanisme degradasi dianalisis melalui pengukuran terhadap TOC, pH dan spektra absorbansi warna seiring interval waktu proses fotokatalitik, dilanjutkan dengan identifikasi produk degradasi menggunakan GC-MS. Setelah irradiasi UV selama 5 jam terjadi penurunan TOC hingga 90%, mengindikasikan terjadinya proses mineralisasi terhadap AR4. Penurunan puncak spektra absorbansi pada rentang panjang gelombang 300-320 nm dan 490-510 nm menunjukkan adanya pemutusan struktur molekul AR4 menjadi senyawa yang lebih sederhana, terdiri dari pemutusan kromofor warna (ikatan azo) dan pemutusan cincin-cincin senyawa amina aromatik (cincin benzen dan naftalen). Lebih lanjut, identifikasi produk degradasi dengan GC-MS seiring interval waktu proses fotokatalitik menunjukkan bahwa proses degradasi diawali dengan tahapan pemutusan molekul zat warna menjadi senyawa antara dilanjutkan dengan tahapan destruksi senyawa antara menjadi asam-asam organik sederhana yang mendekati tingkat mineralisasi.

**Kata kunci:** degradasi; fotokatalitik; mekanisme; tekstil; TiO<sub>2</sub>; zat warna.

### ABSTRACT

*In this research, photocatalytic degradation mechanism of simulated textile wastewater containing Acid Red 4 (AR4) azo dye by using TiO<sub>2</sub> microparticle catalyst was studied. The aim of this research is to obtain the photocatalytic degradation pathway description by means of AR4 dye molecular structure destruction. Degradation mechanism was analyzed through measurement of TOC, pH and color absorbance spectra during time interval of photocatalytic process, followed by identification of photocatalytic degradation product from AR4 using GC-MS. After 5 hours of UV irradiation, TOC reduction was occurred up to 90%, indicating an intensive mineralization of AR4. Decrease of absorbance spectra peaks in wavelength range of 300-320 nm and 490-510 nm showed destruction of molecular structure of AR4 azo dye into the simpler compounds, consist of cleavage of dye chromophores (azo bond) and cleavage of aromatic amines compound rings (benzene and naphthalene rings). Furthermore, identification of degradation products using GC-MS showed that degradation process initiated by dye molecule cleavage step to form intermediate compound, followed by destruction step of intermediate compound into the simple organic acids close to mineralization level.*

**Keywords:** degradation; photocatalytic; mechanism; textile; TiO<sub>2</sub>; dye.

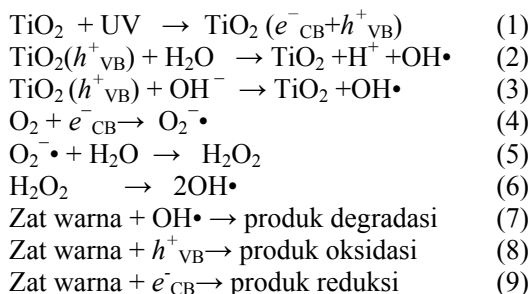
### PENDAHULUAN

Industri tekstil pencelupan merupakan salah satu industri yang menghasilkan air limbah cukup tinggi dengan karakteristik adanya kandungan zat warna yang berakibat negatif terhadap lingkungan apabila tidak diolah sebelum dibuang. Dari total konsumsi zat warna di industri tekstil, zat warna azo merupakan golongan zat warna yang paling

banyak digunakan pada industri pencelupan.<sup>1</sup> Degradasi warna pada air limbah diperlukan karena keberadaan warna mengganggu secara estetika dan membawa potensi bahaya terhadap kesehatan masyarakat terkait senyawa pecahan zat warna golongan azo tertentu yang berpotensi karsinogenik. Metode pengolahan limbah konvensional seperti koagulasi, flokulasi, adsorpsi dan membran filtrasi efektif menyisihkan warna pada

air limbah namun bersifat memisahkan pencemar tanpa mendestruksi senyawa zat warna, sehingga memerlukan proses lebih lanjut untuk pengelolaan lumpur.<sup>2,3,4,5</sup>

Teknologi fotokatalitik telah banyak dipelajari sejak 1970 dan diketahui sebagai metode yang pengolahan limbah cair berwarna yang cepat, tidak menghasilkan lumpur, reproduksibilitas yang tinggi dan relatif berbiaya rendah.<sup>6</sup> Proses fotokatalitik berlangsung melalui fotoinduksi senyawa oksida katalis yang menghasilkan spesies - spesies oksidatif yang mampu mendestruksi zat warna. Reaksi fotokatalitik diaktivasi oleh absorpsi foton dengan level energi yang sama atau lebih tinggi dari energi celah pita (*band-gap*) pada katalis.<sup>7</sup> Reaksi tersebut diinisiasi oleh pemisahan muatan yang dihasilkan oleh promosi elektron ( $e^-$ ) dari pita valensi ke pita konduksi pada katalis, yang menghasilkan lubang ( $h^+$ ) pada pita valensi. Elektron yang dihasilkan mampu mereduksi warna atau bereaksi dengan akseptor elektron seperti  $O_2$  yang teradsorpsi pada permukaan katalis atau terlarut dalam air, untuk membentuk anion radikal superoksida ( $O_2^{\cdot-}$ ). Lubang yang dihasilkan mampu mengoksidasi molekul organik atau bereaksi dengan  $OH^-$  atau  $H_2O$  untuk memproduksi  $OH\cdot$ .  $O_2^{\cdot-}$  and  $OH\cdot$  adalah spesies yang sangat kuat yang mampu mendegradasi hampir seluruh zat warna azo menjadi produk - produk akhir mineral. Persamaan (1) sampai (9) menggambarkan mekanisme umum dari fotokatalisis.<sup>7,8</sup>



Studi penulis sebelumnya telah mempelajari immobilisasi dan evaluasi performa proses fotokatalitik menggunakan katalis mikropartikel  $TiO_2$ , hasil studi menunjukkan aktivitas yang sangat baik dalam dekolorisasi air limbah mengandung zat warna azo.<sup>9</sup> Namun demikian, telah diketahui bahwa degradasi organik berpotensi menghasilkan senyawa antara (*intermediate*) yang bersifat karsinogenik apabila tidak mencapai mineralisasi sempurna. Dengan demikian, mekanisme degradasi senyawa organik pada pengolahan fotokatalitik masih perlu dipelajari lebih lanjut untuk mengetahui karakter proses degradasi.

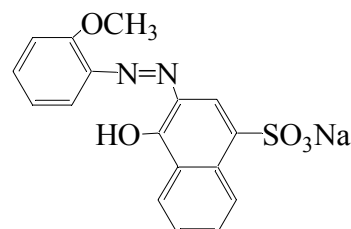
Dalam penelitian ini dilakukan studi untuk mempelajari mekanisme proses degradasi fotokatalitik air limbah tekstil simulasi mengandung zat warna azo *Acid Red 4* (AR4) menggunakan

katalis mikropartikel  $TiO_2$ . Evaluasi awal terhadap degradasi AR4 dilakukan dengan mengukur penyisihan TOC, perubahan pH dan spektra absorbansi selama interval waktu proses degradasi fotokatalitik. Pada tahap berikutnya, identifikasi terhadap produk degradasi AR4 dilakukan dengan menggunakan GC-MS untuk mendapatkan gambaran tahapan (*pathway*) dari pemutusan struktur molekul zat warna AR4.

## METODE

### Bahan yang digunakan

Zat warna yang digunakan dalam pembuatan air limbah simulasi adalah *Acid Red 4* (Sigma Aldrich) dengan struktur molekul seperti ditunjukkan pada Gambar 1, selanjutnya disebut AR4. Material pembuatan fotokatalis yang digunakan adalah: mikropartikel  $TiO_2$  anatase (Brataco) dan kloroform (Merck). Media immobilisasi yang digunakan adalah pelat akrilat berukuran 80 mm x 40 mm x 4 mm. Pembuatan katalis mikropartikel terimmobilisasi telah dijelaskan pada studi penulis sebelumnya.<sup>9</sup> Asam sulfat dan natrium hidroksida (Merck) digunakan untuk pengaturan pH. Seluruh percobaan menggunakan air demineralisasi (Brataco).



Gambar 1. Struktur molekul *Acid Red 4*

### Percobaan fotokatalitik

Katalis mikropartikel  $TiO_2$  terimmobilisasi pada pelat akrilat yang digunakan dalam penelitian ini ditunjukkan pada Gambar 2.

Percobaan degradasi fotokatalitik dilakukan pada sebuah fotoreaktor berpenutup yang dilengkapi lampu UV-C 3 x 15 watt (Vilbert Lourmat) dengan panjang gelombang 254 nm. Pengadukan oleh *magnetic stirrer* digunakan untuk homogenisasi air limbah selama percobaan. Pembuatan air limbah simulasi dilakukan dengan memanaskan larutan zat warna pada temperatur  $90^\circ C$  dan diaduk selama 30 menit, kemudian dibiarkan selama 12 jam pada temperatur ruang. Sebelum percobaan degradasi fotokatalitik, air limbah dan katalis terlebih dahulu mengalami kontak dalam ruang gelap selama 1 jam untuk memperoleh kesetimbangan adsorpsi-desorpsi.

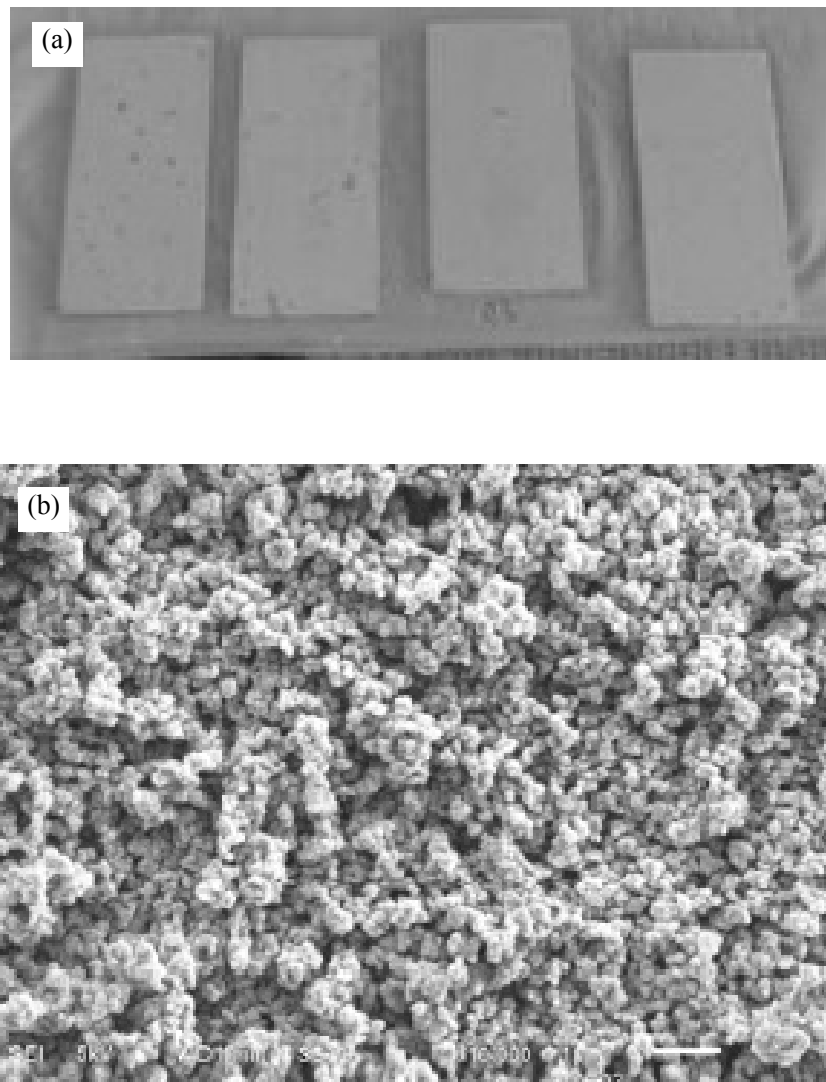
Percobaan degradasi fotokatalitik dilakukan menggunakan sampel masing-masing sebanyak 300 mL dalam waktu irradiasi UV selama 2 jam, diikuti dengan pengujian nilai absorbansi terhadap sampel setiap 30 menit. Optimasi eksperimen fotokatalitik telah dilakukan dalam studi penulis sebelumnya dan menjadi acuan dalam studi ini. Kondisi percobaan dilakukan pada pH 11, konsentrasi awal zat warna 10 mg/L dan konsentrasi katalis 2 g/l.<sup>9</sup>

#### Karakterisasi dan analisis

Karakterisasi struktur dan morfologi mikropartikel TiO<sub>2</sub> terimmobilisasi dilakukan melalui pengambilan citra dengan menggunakan SEM/*Scanning Electron Microscope* (JEOL, JSM 6360 LA). Pengukuran absorbansi untuk analisis konsentrasi zat warna dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis (Perkin Elmer Lambda 35). Pengukuran *Total Organic*

*Carbon* (TOC) dilakukan dengan menggunakan *Automatic TOC Analyzer* (TORAY-TOC 100). Pengukuran pH larutan dilakukan dengan menggunakan pH meter digital (Schoot Gerate Handylab 1).

Analisis kromatografi gas dilakukan dengan menggunakan GC-MS terdiri dari kromatografi gas Hewlett Packard 6890 dengan kolom kapiler HP-5MS dengan spesifikasi 30 m (panjang) - 0.25 mm (diameter) - 0.25  $\mu\text{m}$  (tebal film) dikombinasikan dengan spektrometer massa Hewlett Packard 5973 (Hewlett Packard, US). Analisis GC-MS dilakukan dengan program temperatur: 100°C  $\text{menit}^{-1}$  selama 2 menit, 15°C  $\text{menit}^{-1}$  hingga 300°C  $\text{menit}^{-1}$  dan waktu jeda (*hold time*) selama 2 menit. Temperatur injektor dan detektor masing-masing adalah 260°C dan 230°C.



**Gambar 2.** Katalis mikropartikel TiO<sub>2</sub>: (a) Pelat akrilat dilekati katalis; (b) Citra SEM 10000x.<sup>9</sup>

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Degradasi fotokatalitik terhadap AR4

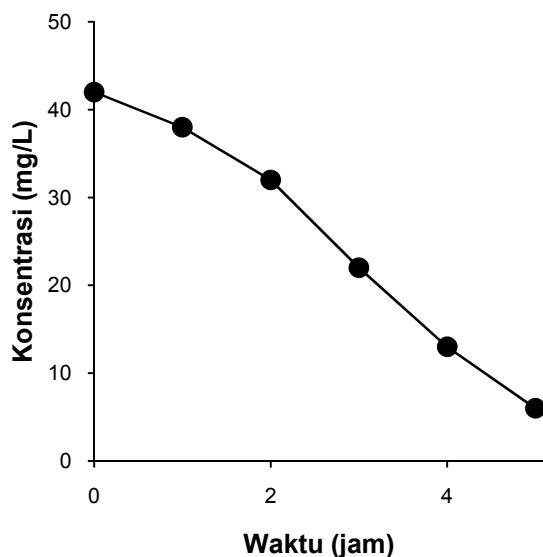
Evaluasi awal dilakukan terhadap proses mineralisasi zat warna AR4 melalui pengukuran TOC dan pH seiring interval waktu irradiasi UV selama proses degradasi fotokatalitik. Mineralisasi organik sebagai grafik perubahan nilai TOC dan didukung oleh grafik penurunan nilai pH diperlihatkan masing-masing pada Gambar 3 dan 4. Penurunan TOC merefleksikan tingkat mineralisasi pada akhir proses fotokatalitik. Hasil yang diperoleh pada proses fotokatalitik terhadap air limbah simulasi menunjukkan penurunan TOC pada AR4 sebesar 90% yang dicapai dalam waktu waktu irradiasi selama 5 jam.

Pengamatan pH yang terobservasi selama proses fotokatalitik terhadap air limbah simulasi secara umum menunjukkan adanya penurunan pH (Gambar 4). Berdasarkan persamaan (3), tampak terjadi reaksi antara  $TiO_2$  dengan  $OH^-$  pada air limbah untuk menghasilkan radikal  $OH^\bullet$ . Konsumsi  $OH^-$  secara intensif merupakan salah satu faktor yang mempengaruhi efisiensi degradasi sekaligus menyebabkan penurunan pH pada limbah yang terobservasi.<sup>7,10</sup> Data penurunan TOC dan pH menjelaskan bahwa reaksi fotokatalitik yang terjadi secara efektif mampu mendegradasi zat warna menjadi senyawa-senyawa asam organik yang lebih sederhana. Proses penurunan pH larutan meng-

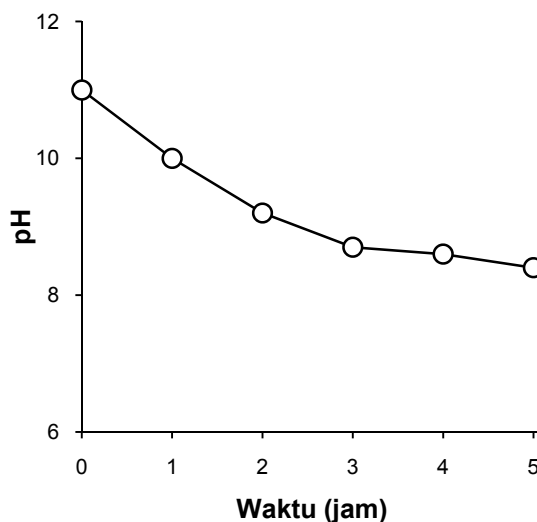
indikasikan degradasi molekul AR4 dan menyisakan sejumlah senyawa organik dalam larutan yang terdiri dari molekul bermassa kecil seperti aldehid dan asam karboksilat.

Analisis lebih lanjut terhadap degradasi fotokatalitik terhadap air limbah simulasi mengandung AR4 menggunakan katalis mikropartikel  $TiO_2$  dilakukan dengan pengukuran spektra absorbansi pada panjang gelombang 200-700 nm. Grafik perubahan spektra absorbansi selama proses degradasi AR4 (Gambar 5) memperlihatkan bahwa penurunan puncak absorbansi terjadi pada panjang gelombang sekitar 300-320nm dan 490-510 nm. Penurunan puncak absorpsi zat warna pada panjang gelombang yang memungkinkan absorpsi maksimum ( $\lambda_{maks}$ ) mengindikasikan dekolonisasi dari zat warna azo. Penurunan puncak pada rentang panjang gelombang ini (490-510 nm) berhubungan dengan ikatan ganda nitrogen dari zat warna azo, sebagai lokasi paling reaktif terhadap pengaruh oksidasi (*oxidative attack*) sehingga menghasilkan laju reaksi yang lebih cepat dibandingkan dengan penurunan puncak absorbansi pada panjang gelombang 300-320 nm.<sup>11</sup>

Penurunan intensitas absorpsi pada  $\lambda_{maks}$  selama irradiasi juga menggambarkan kehilangan konjugasi, terutama pemutusan di sekitar ikatan azo dari molekul organik yang ditunjukkan oleh pergeseran puncak absorbansi seiring interval waktu proses fotokatalitik.<sup>12</sup>



**Gambar 3.** Penurunan TOC pada percobaan fotokatalitik AR4 dengan interval waktu irradiasi UV



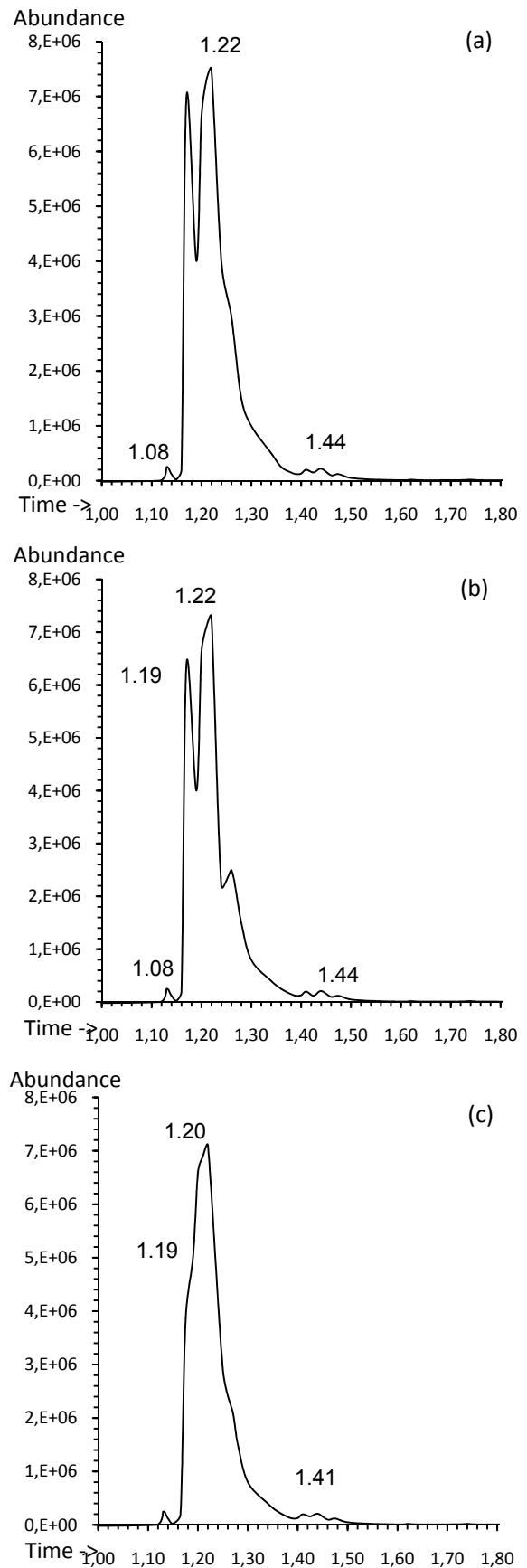
**Gambar 4.** Penurunan pH pada percobaan fotokatalitik AR4 dengan interval waktu irradiasi UV

Penurunan puncak absorbansi pada panjang gelombang lebih rendah (300-320 nm) berhubungan dengan pemutusan cincin aromatik yang menempel pada grup  $-N=N-$  pada molekul warna. Degradasi aromatik pada zat warna berlangsung lebih lambat disebabkan kompleksitas senyawa aromatik yang bervariasi pada setiap zat warna. Di samping itu pemutusan struktur molekul warna yang kompleks menyebabkan puncak absorbansi 300-320 nm pada awalnya tidak stabil karena proses pemutusan secara permanen berlangsung lebih lama. Analisis terhadap efisiensi degradasi zat warna dapat menggambarkan level mineralisasi yang dicapai oleh proses fotokatalitik. Namun demikian, keberadaan senyawa organik dalam air limbah yang merupakan senyawa-senyawa derivat memerlukan identifikasi lebih lanjut untuk memberikan informasi lebih pasti mengenai keberhasilan degradasi organik. Identifikasi produk degradasi seiring interval waktu fotokatalitik melalui analisis GC-MS dapat menjadi dasar untuk menjelaskan mekanisme degradasi fotokatalitik senyawa zat warna azo. Mekanisme degradasi fotokatalitik senyawa zat warna azo yang dikemukakan akan memberikan gambaran tahapan/*pathway* pemutusan struktur molekul zat warna

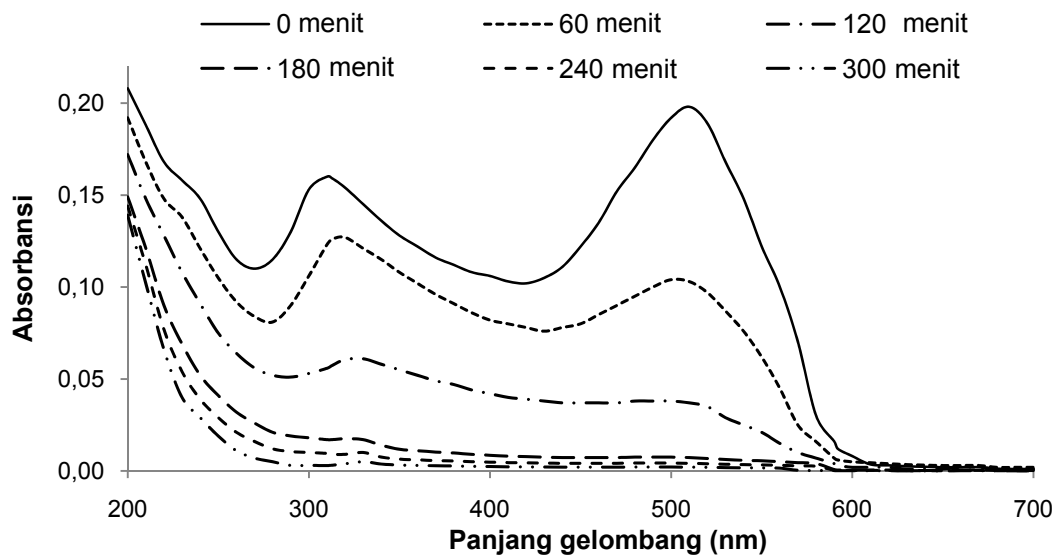
#### Identifikasi produk degradasi fotokatalitik air limbah simulasi zat warna azo

Senyawa antara (*intermediate*) dari beberapa zat warna organik azo dapat bertahan lama dan bersifat toksik terhadap kehidupan akuatik, sehingga destruksi total terhadap senyawa antara harus diupayakan.<sup>13</sup> Penurunan konsentrasi TOC sepanjang interval waktu iradiasi dalam percobaan sebelumnya merupakan bukti berlangsungnya degradasi fotokatalitik terhadap senyawa-senyawa antara. Setelah iradiasi UV selama 300 menit terhadap air limbah simulasi dicapai penyisihan rata-rata TOC sebesar 85,7%. Hasil ini mengindikasikan adanya senyawa organik yang tersisa dalam larutan, yang terdiri dari molekul bermassa kecil seperti aldehid dan asam karboksilat. Selain itu, penurunan pH selama eksperimen menjelaskan bahwa selama reaksi fotokatalitik zat warna terdegradasi menjadi molekul asam-asam organik sederhana. Identifikasi produk degradasi seiring interval waktu fotokatalitik akan menjadi dasar untuk mengetahui mekanisme degradasi fotokatalitik zat warna.

Senyawa produk degradasi AR4 yang terbentuk selama proses fotokatalitik dianalisis menggunakan GC-MS dan diidentifikasi melalui perbandingan terhadap standar komersial dan interpretasi terhadap puncak fragmentasi spektrometri massa dan ion molekulnya. Selama proses degradasi fotokatalitik, terjadi pemutusan kromofor warna dan cincin aromatik seperti cincin benzen dan naftalen.



**Gambar 6.** Kromatogram GC untuk air limbah simulasi mengandung AR4 dengan variasi waktu iradiasi: (a) 1 jam; (b) 3 jam; (c) 5 jam



**Gambar 5.** Grafik perubahan spektra absorbansi pada percobaan fotokatalitik AR4 dengan interval waktu irradiasi UV.

**Tabel 1.** Fragmentasi produk degradasi fotokatalitik AR4 oleh GC-MS

Waktu irradiasi UV	Senyawa	Waktu retensi (menit)	Fragmen utama (m/z)
1 jam	A	1.08	45, 56,78,94,107,133,207,281
	B	1.44	45,57,87,96,121, 177, 207,232
	C	1.22	47,65,154,174,210,217,263
3 jam	A	1.08	45, 56,78,94,107,133,207,281
	B	1.44	45,57,87,96,121, 177, 207,232
	C	1.22	47,65,154,174,210,217,263
	D	1.19	47,63,78,105,149,171,180
5 jam	D	1.19	47,63,78,105,149,171,180
	E	1.41	45,59,73,89,96,207,246
	F	1.20	45,57,73,89,128,166

Dengan putusya kromofor azo dan cincin aromatik pada struktur molekul zat warna azo AR4, maka sangat banyak kemungkinan perkiraan senyawa hasil pemutusan yang dapat terbentuk. Beberapa senyawa antara mungkin tidak teridentifikasi oleh GC-MS dengan beberapa alasan: keterbatasan teknik analitik, akumulasi senyawa pada medium tidak signifikan atau terjadinya oksidasi yang cepat pada senyawa-senyawa derivatif.<sup>6</sup> Namun demikian, berdasarkan pola pemutusan pada struktur molekul awal zat warna yang telah diketahui maka identifikasi senyawa produk degradasi dapat diprediksi berdasarkan data yang diperoleh dari GC-MS.

Identifikasi terhadap metabolit aromatik utama yang dihasilkan dari degradasi AR4 dengan menggunakan instrumen GC-MS pada tahap awal menghasilkan kromatogram GC seperti pada Gambar 6. Data kromatogram tersebut setelah

melewati detektor MS menghasilkan fragmentasi molekul yang merepresentasikan senyawa-senyawa baru hasil pecahan struktur molekul zat warna awal. Tabel 1 memperlihatkan fragmen utama dalam bentuk berat molekul (m/z) berbagai senyawa produk degradasi zat warna AR4 berdasarkan waktu retensi tertentu pada GC dalam tiga variasi waktu irradiasi UV. Tampak bahwa perubahan waktu irradiasi, menyebabkan perbedaan pada jumlah puncak kromatogram dan pola fragmentasi molekul. Hal ini mengindikasikan bahwa pemutusan molekul warna berlangsung intensif seiring interval waktu degradasi fotokatalitik. Informasi berat molekul senyawa-senyawa dan analisis terhadap pemecahan struktur molekul zat warna awal memberikan prediksi kemungkinan produk-produk degradasi terhadap sampel-sampel larutan AR4 selama pro-ses fotokatalitik pada durasi berbeda. Pola fragmentasi

yang diperlihatkan berdasarkan data dari MS memperlihatkan fragmen utama berbagai senyawa produk degradasi AR4 berdasarkan waktu retensi yang muncul pada GC dalam tiga variasi waktu irradiasi.

Kemungkinan produk-produk degradasi terhadap sampel larutan AR4 selama proses fotokatalitik pada durasi berbeda ditunjukkan pada Tabel 2. Terdapat sembilan senyawa produk degradasi zat warna AR4 yang kemunculannya berbeda-beda pada tiga variasi waktu irradiasi. Pemutusan struktur molekul AR4 menunjukkan kecenderungan bahwa produk degradasi dengan berat molekul besar terlihat hanya muncul pada fase awal proses katalitik dan tidak tampak pada durasi proses fotokatalitik yang lebih lama. Senyawa produk degradasi dengan berat molekul lebih kecil muncul pada waktu irradiasi lebih lanjut, menandakan adanya proses pemutusan molekul besar menjadi struktur molekul yang lebih sederhana.

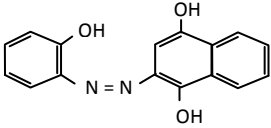
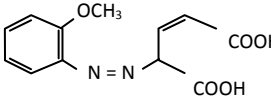
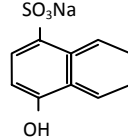
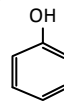
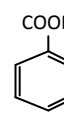
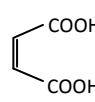
Beberapa produk senyawa antara hasil pemecahan zat warna azo AR4 adalah senyawa-senyawa dengan cincin naftalen (produk A dan B) dan senyawa turunan benzen (produk C). Hasil degradasi produk antara adalah senyawa turunan karboksilat (produk D). Produk-produk asam aromatik dan alifatik selanjutnya adalah produk E. Degradasi lebih lanjut menghasilkan asam organik lebih sederhana seperti produk F.

### Mekanisme pemutusan struktur molekul AR4 oleh degradasi fotokatalitik

Tahapan mekanisme degradasi fotokatalitik AR4 pada pH limbah 11 diperkirakan mengikuti skema seperti pada Gambar 7. Proses degradasi AR4 diawali dengan terbentuknya radikal-radikal seperti  $O_2^{\bullet-}$ ,  $HOO^{\bullet}$  and  $OH^{\bullet}$ . Berdasarkan pengamatan terhadap spesies senyawa antara yang teridentifikasi oleh GC-MS pada variasi waktu sampling, terindikasi bahwa pemutusan ikatan azo pada molekul warna AR4 tidak berlangsung lebih cepat dari pemutusan cincin-cincin aromatik, melainkan berlangsung setelah atau bersamaan. Hal tersebut dapat terlihat dari proses dekolorisasi AR4 yang berlangsung relatif lambat. Dalam studi lain terkait degradasi zat warna azo ditemukan bahwa senyawa zat warna dengan kromofor monoazo seperti AR4 mengalami dekolorisasi lebih lambat dibanding zat warna berkromofor diazo, yang mengisyaratkan perbedaan dalam mekanisme degradasinya.<sup>8</sup> Senyawa antara utama yang terbentuk dari pemutusan cincin naftalen dan benzen serta pemutusan ikatan azo akan teradsorpsi pada permukaan katalis dan mengalami degradasi lebih lanjut menjadi asam-asam organik sederhana.

Kemungkinan mekanisme degradasi fotokatalitik zat warna azo AR4 adalah sebagai berikut:

**Tabel 2.** Senyawa produk degradasi fotokatalitik AR4 teridentifikasi oleh GC/MS

Simbol	Nama senyawa	Struktur	Berat molekul	Waktu irradiasi (jam)		
				1	3	5
A	5,8-dihidroksi naftalein-1-azo-(2'-dihidroksibenzen)		280.3	√	√	
B	Asam 4-(2'-metoksifenilazo)-2-pentendioat		263.2	√	√	
C	(4-hidroksi-naftalena-2-sulfonato-kO) sodium		246	√	√	
D	Fenol		94		√	√
E	Asam benzoat		122			√
F	Asam maleat		116			√

1. Pemutusan ikatan C–C dan C–S

Ikatan C–C dari gugus kromofor warna dan C–S dari ikatan antara cincin aromatik dan gugus sulfonat dapat mengalami pemutusan oleh OH•. Hal ini menyebabkan perubahan struktur molekul AR4 menghasilkan produk A. Mekanisme pemutusan ikatan C–C dan C–S pada degradasi senyawa zat warna azo juga dikemukakan dalam studi lain terkait degradasi fotokatalitik pada zat warna *Congo Red* dengan katalis nanokristal TiO<sub>2</sub>.<sup>1</sup>

2. Pemutusan cincin naftalen membentuk senyawa turunan benzen

Hasil analisis GC-MS dan spektrum absorpsi UV-vis dari AR4 menunjukkan bahwa senyawa dengan cincin naftalen (produk A) mengalami pemutusan cincin naftalen dan membentuk senyawa turunan benzen (produk B) oleh mekanisme  $h_{\nu B}^+$  dan OH•. Mekanisme pemutusan naftalen menjadi senyawa turunan benzen dalam degradasi zat warna azo juga dikemukakan dalam studi lain terkait degradasi zat warna monoazo *Acid Orange 7* dengan katalis TiO<sub>2</sub> tersuspensi.<sup>14</sup>

3. Pemutusan ikatan azo

Mekanisme pemutusan reduktif ikatan azo pada AR4 menjadi kemungkinan kedua dari mekanisme degradasi fotokatalitik menghasilkan senyawa antara dan produk-produk asam aromatik dan alifatik. Pemutusan simetris ikatan azo pada AR4 melalui mekanisme  $e_{CB}^-$  dan membentuk produk C. OH• selanjutnya menyerang senyawa C menghasilkan produk D, hingga akhirnya terdegradasi lebih lanjut menjadi asam organik lebih sederhana seperti asam benzoat (produk E), asam maleat (produk F), asam asetat, asam oksalat dan asam format. Mekanisme pemutusan reduktif ikatan azo pada degradasi AR4 ini memiliki kemiripan dengan studi lain yang mempelajari mekanisme degradasi fotokatalitik antara lain terhadap zat warna *Reactive Orange 4* dengan katalis mikropartikel tersuspensi TiO<sub>2</sub><sup>12</sup> dan terhadap zat warna *Acid Red 27* menggunakan katalis ZnO.<sup>15</sup>

4. Mineralisasi

Tahapan mineralisasi dalam degradasi AR4 juga tidak teridentifikasi secara langsung dalam penelitian ini, namun demikian proses degradasi fotokatalitik lebih lanjut terhadap asam organik sederhana (produk E dan F) secara teoritis adalah proses mineralisasi. Hasil akhir mineralisasi produk - produk asam organik sederhana tersebut adalah CO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O.

*Pathway* degradasi selengkapnya dari proses fotokatalitik dengan mediasi TiO<sub>2</sub> dari AR4 secara singkat dapat disimpulkan sebagai berikut:

Zat warna → intermediate A-D → asam alifatik dan aromatik (→ CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O: proses mineralisasi bersifat teoritis).

Kemungkinan mekanisme degradasi zat warna azo melalui proses fotokatalitik sebagaimana dipaparkan di atas secara garis besar terdiri dari dua mekanisme utama. Mekanisme awal adalah mekanisme pemutusan reduktif ikatan azo pada zat warna yang menyebabkan penghilangan warna pada spektrum absorbansi warna tampak. Mekanisme selanjutnya adalah proses oksidasi lebih lanjut terhadap senyawa antara amina aromatik yang menghasilkan produk degradasi lebih sederhana berupa asam-asam aromatik dan alifatik yang pada akhirnya akan termineralisasi.

Kedua mekanisme degradasi fotokatalitik yang dikemukakan dapat berlangsung secara simultan dengan adanya peran pasangan *electron hole* ( $h_{\nu B}^+$  dan  $e_{CB}^-$ ) yang terbentuk dalam proses fotoinduksi katalis dan spesies oksidatif (O<sub>2</sub>•<sup>-</sup>, HOO• and OH•) yang terbentuk melalui reaksi pasangan *electron hole* dengan H<sub>2</sub>O dan O<sub>2</sub> sebagaimana telah dijelaskan dalam persamaan (1) hingga (9).

Mekanisme degradasi zat warna azo melalui proses fotokatalitik memiliki kemiripan dengan proses degradasi biologi. Jenis proses biodegradasi zat warna azo dapat sangat beragam bergantung pada jenis mikroorganisme yang terlibat dalam proses, namun proses biologi anaerobik-aerobik relatif banyak diteliti. Seperti halnya proses fotokatalitik, proses biodegradasi zat warna azo juga berlangsung dalam dua tahapan yaitu dekolonisasi dan degradasi senyawa antara amina aromatik.<sup>16, 17</sup>

Tahap dekolonisasi berlangsung melalui pemutusan reduktif ikatan azo melalui reaksi enzimatis yang melibatkan enzim azo reduktase menghasilkan formasi amina aromatik. Pemutusan ikatan azo oleh reaksi enzimatis umumnya berlangsung dengan baik pada kondisi anaerobik. Struktur elektron yang memiliki ikatan azo (N=N) menyebabkan zat warna azo sulit terbiodegradasi pada kondisi aerobik, di mana oksigen menjadi penerima elektron menggantikan zat warna azo. Pada kondisi anaerobik, zat warna azo berperan sebagai terminal penerima elektron dalam rantai perpindahan elektron dan pemutusan ikatan azo menyebabkan terjadinya dekolonisasi. Degradasi amina aromatik berlangsung melalui reaksi oksidatif yang dipicu oleh enzim-enzim yang umumnya hanya dihasilkan oleh mikroorganisme aerobik. Dengan demikian, amina aromatik sebagai produk pecahan dari zat warna azo pada metoda anaerobik dapat termineralisasi pada kondisi aerobik.





Proses biodegradasi anaerobik-aerobik umumnya berlangsung lama dibandingkan dengan proses degradasi fotokatalitik. Proses biodegradasi zat warna azo selain dipengaruhi oleh mekanisme enzimatik yang umumnya berlangsung lama, juga dipengaruhi oleh dua tahapan proses terpisah yang diperlukan untuk mencapai mineralisasi. Pada proses degradasi fotokatalitik, kedua mekanisme tersebut dapat berlangsung simultan. Dalam beberapa studi degradasi zat warna azo dengan metode biologi anaerobik-aerobik diperlukan waktu retensi total 12-24 jam untuk mencapai dekolonisasi sebesar 95%-98%.<sup>18,19</sup>

## KESIMPULAN

Berdasarkan identifikasi senyawa-senyawa antara (*intermediates*) produk degradasi molekul senyawa zat warna azo pada air limbah simulasi, dapat disimpulkan bahwa telah terjadi pemutusan struktur molekul zat warna azo AR4 menjadi senyawa yang lebih sederhana. Karakteristik senyawa-senyawa produk pemutusan sangat bervariasi dan dipengaruhi oleh waktu pengolahan (irradiasi UV). Identifikasi senyawa derivat warna memberikan suatu pola kemungkinan mekanisme degradasi zat warna azo yang terjadi melalui proses fotokatalitik menggunakan katalis mikropartikel TiO<sub>2</sub>. Mekanisme degradasi fotokatalitik zat warna azo AR4 terdiri dari pemutusan kromofor warna (ikatan azo) dan pemutusan cincin-cincin senyawa amina aromatik (cincin benzen dan naftalen). Kemungkinan tahapan degradasi spesifik zat warna AR4 dipengaruhi jumlah ikatan azo dan cincin aromatiknya.

Pada kondisi dan waktu yang optimum, proses degradasi fotokatalitik dengan katalis mikropartikel TiO<sub>2</sub> terbukti mampu mencapai pemutusan molekul senyawa antara (*intermediates*) menjadi asam-asam organik sederhana. Mekanisme degradasi fotokatalitik menunjukkan terjadinya proses penghilangan senyawa antara sehingga mampu mencapai mineralisasi yang merupakan persyaratan dalam pengolahan air limbah lanjutan (*advanced treatment*).

## PUSTAKA

<sup>1</sup> Erdemoglu, S., Aksub, S.K., Sayilkan, F., Izgi, B., Asilturk, M., Sayilkan, H., et al. (2008). Photocatalytic degradation of Congo Red by hydrothermally synthesized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> and identification of degradation products by LC-MS. *Journal of Hazardous Materials*, 155: 469-476.

<sup>2</sup> Azbar, N., Yonar, T., dan Kestioglu, K. (2004). Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and

acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*, 5: 35-43.

<sup>3</sup> Zahra, N.L., Sugiyana, D., dan Notodarmojo, S. (2014). Adsorpsi zat warna tekstil Reactive Red 141 pada tanah liat lokal alami. *Arena Tekstil*, 2: 63-72.

<sup>4</sup> Notodarmojo, S. dan Deniva, A. (2004). Removal of organic substances and turbidity by using ultra/nanofilter membrane: Saguling Reservoir case study. *Proceedings ITB Sains & Technology*.

<sup>5</sup> Choi, H., Stathatos, E., dan Dionysiou, D.D. (2007). Photocatalytic TiO<sub>2</sub> films and membranes for the development of efficient wastewater treatment and reuse systems. *Desalination*, 202: 199-206.

<sup>6</sup> Khataee, A.R., Zarei, M., Fathinia, M. dan Jafari M.K. (2011). Photocatalytic degradation of an anthraquinone dye on immobilized TiO<sub>2</sub> nanoparticles in a rectangular reactor: Destruction pathway and response surface approach. *Desalination*, 268: 126-133.

<sup>7</sup> Akpan, U.G., dan Hameed, B.H. (2009). Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 170: 520-529.

<sup>8</sup> Konstantinou, I.K. dan Albanis, T.A. (2004). TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49: 1-14.

<sup>9</sup> Sugiyana, D., dan Harja, Y. (2013). Immobilisasi mikropartikel TiO<sub>2</sub> dan pengaruh anion garam pada dekolonisasi fotokatalitik zat warna azo Reactive Black 5. *Arena Tekstil* 28(1): 8-15.

<sup>10</sup> Mahvi, A.H., Ghanbarian, M., Nasser, S., dan Khairi, A. (2009). Mineralization and discoloration of textile wastewater by TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Desalination*, 239: 309-316.

<sup>11</sup> Khataee, A.R., Pons, M.N. dan Zahra, O. (2009). Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO<sub>2</sub> nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure. *Journal of Hazardous Materials*, 168: 451-457.

<sup>12</sup> Muruganandham, M. dan Swaminathan, M. (2006). Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO<sub>2</sub>-UV process. *Dyes and Pigments*, 68: 133-142.

<sup>13</sup> Song, S., Xu, L., He, Z., Ying, H., Chen, J., Xiao, X. dan Yan, B. (2008). Photocatalytic degradation of C.I. Direct Red 23 in aqueous solutions under UV irradiation using SrTiO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> composite as the catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 152: 1301-1308.

<sup>14</sup> Bansal, P., Singh, D., dan Sud, D. (2010). Photocatalytic degradation of azo dye in aqueous TiO<sub>2</sub> suspension: Reaction pathway and identification of intermediates products by LC/MS. *Separation and Purification Technology*, 72: 357-365.

- <sup>15</sup>Shanti, M. dan Kuzhalosai, V. (2012). Photocatalytic degradation of an azo dye, acid red 27 in aqueous solution using nano ZnO. *Indian Journal of Chemistry, 51A*: 428-434.
- <sup>16</sup>Van der Zee, F.P., dan Villaverde, S. (2005). Combined anaerobic-aerobic treatment of azo dyes-a short review of bioreactor studies. *Water Research, 39*: 1425-1440.
- <sup>17</sup>Marugan, J., Grieken, R., Pablos, C., dan Sordo, C. (2010). Analogies and differences between photocatalytic oxidation of chemicals and photocatalytic inactivation of microorganisms. *Water Research, 44*: 789-796.
- <sup>18</sup>Sponza, D.T. dan Isik, M. (2002). Decolorization and azo dye degradation by anaerobic/aerobic sequential process. *Enzyme and Microbial Technology, 31*: 102-110.
- <sup>19</sup>Wang, X., Cheng, X., Sun, D., dan Qi H. (2008). Biodecolorization and partial mineralization of Reactive Black 5 by a strain of *Rhodospseudomonas palustris*. *Journal of Environmental Sciences, 20*: 1218-1225.
-

