

DEGRADASI METHYL VIOLET SECARA FOTOLISIS DAN SONOLISIS DENGAN KATALIS TiO₂/SiO₂

Belina Harnum¹, Hardeli², Hary Sanjaya³

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Negeri Padang, Jl. Prof. Dr. Hamka Padang 25131, Indonesia

¹belinaharnum@rocketmail.com, ²hardeli1@yahoo.com, ³hary.s@fmipa.unp.ac.id

Abstract — Degradation of methyl violet dye had been done by photolysis and sonolysis with adding TiO₂/SiO₂ catalyst. This study aims to determine the optimum time for degradation and optimum dopan silica (SiO₂). Photolysis method were performed using an irradiation of UV light $\lambda=254$ nm and sonolysis using an ultrasound with frequency 45 kHz. Result methyl violet degradation products obtained under optimum conditions identified by GC-MS. The optimum time for degradation of methyl violet photolysis is 270 minutes, the addition of silica optimum dopan occurs on addition of 25% SiO₂, with percentage of degradation (%D) is 96.52%. The optimum time in the degradation of methyl violet in sonolysis photolysis is 270 minutes and the addition of silica optimum dopan occurs on addition of 25% SiO₂, with percentage of degradation (% D) is 76.19%. Identification of the GC-MS results obtained showed many peaks that have occurred in the degradation of methyl violet molecules.

Keywords — methyl violet, TiO₂, SiO₂, degradation, photolysis

I. PENDAHULUAN

Pewarnaan dalam berbagai industri saat ini lebih banyak menggunakan zat warna sintetik. Salah satu zat warna sintetik tersebut adalah *methyl violet*. *Methyl violet* merupakan salah satu zat warna trifenilmetana yang digunakan secara intensif dalam industri tekstil, kertas, cat, tinta, plastik, kulit, dan kosmetik. Tingginya kebutuhan konsumen terhadap industri ini memacu penggunaan senyawa ini secara luas dan global, termasuk juga terhadap limbah yang dihasilkan. Limbah yang dihasilkan akibat konsumsi pemakaian senyawa golongan ini jika dibuang ke lingkungan akan berdampak buruk terhadap perairan dan manusia, karena limbah zat warna ini merupakan senyawa organik yang sukar terurai (*non biodegradable*), bersifat resisten dan toksik^[1].

Beberapa teknologi telah dilakukan untuk pengolahan limbah cair ini diantaranya dengan metode fisika yaitu adsorpsi, filtrasi, dan *reverse osmosis*. Metode kimia yaitu *ion exchange*, ekstraksi dan juga metode biologi yaitu proses aerob dan anerob. Pada metode tersebut masih banyak kekurangan seperti memerlukan beberapa tahapan proses, bahan kimia, serta menghasilkan residu yang berbahaya bagi kesehatan^[3].

Salah satu metode potensial untuk mendegradasi senyawa ini adalah *Advanced Oxidation Processes (AOPs)*. Teknologi

AOPs adalah metode oksidasi fasa larutan yang terutama didasari oleh pembentukan dan penggunaan radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$) sebagai hasil samping di dalam proses yang dapat mengakibatkan kehancuran dari senyawa target (pencemar), dan bisa digunakan secara terpisah atau dalam berbagai kombinasi^[4].

Fotokatalisis merupakan salah satu dari metoda AOPs, dengan hasil akhir dari pengolahan limbah yang tidak berbahaya, ramah lingkungan karena menghasilkan CO₂ dan H₂O. Metode fotokatalisis adalah proses yang memerlukan bantuan cahaya dan katalis (semikonduktor) untuk melangsungkan atau mempercepat transformasi kimia, sumber cahaya yang digunakan bisa berasal dari matahari atau lampu UV. Pada proses ini digunakan katalis yang menyerap foton, dan umumnya dimiliki oleh bahan semikonduktor^[10].

TiO₂ lebih sering digunakan dalam aplikasi fotokatalisis khususnya pengolahan limbah, karena mempunyai celah pita (*bandgap*) yang besar (3.2 eV), mempunyai sifat stabil terhadap cahaya, tidak beracun, kemampuan untuk mengoksidasi yang tinggi dan tidak larut dalam kondisi eksperimen^[10].

Metoda lain yang juga menghasilkan radikal hidroksil yang juga aktif menyerang senyawa organik ini adalah sonolisis. Sonolisis merupakan salah satu metoda yang digunakan untuk mendegradasi zat warna organik dalam media air dengan menggunakan getaran ultrasonik^[8]. Dalam proses ini akan dihasilkan radikal hidroksil dan efek kavitasi. Pada metoda ini juga menggunakan TiO₂ sebagai katalis untuk mempercepat proses degradasi^[14].

Akhir-akhir ini penelitian tentang TiO₂ sangat berkembang, karena titania yang digunakan tidak hanya

Corresponding Author :

Hardeli, Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Padang State University, Padang, West Sumatera, Indonesia.



hardeli1@yahoo.com

senyawa murninya saja tetapi sudah dimodifikasi dengan penyisipan logam lain baik kation atau anion dalam jumlah kecil yang mampu merubah sifat material induknya. Beberapa penelitian tentang logam disisipkan pada TiO_2 pernah dilakukan seperti logam Ni, Cu, Zn, Fe, Pt, Pd dan Ag, baik dalam bentuk *powder* atau dalam bentuk lapis tipis^[13].

Pada proses katalis TiO_2 sering kali *hole+* yang berada pada pita valensi bereaksi dengan elektron yang berada pada pita konduksi menghasilkan energy ($h\nu$) dan sering terjadi rekombinasi. Untuk mengatasi hal ini, pada penelitian ini katalis TiO_2 dimodifikasi dengan penambahan dopan SiO_2 , di mana silika akan menangkap elektron sehingga rekombinasi dapat diminimalisir^[5]. Penyisipan doping ini juga bertujuan untuk memperkecil ukuran pori, dan memperluas permukaan katalis sehingga mengoptimalkan aktifitas katalis TiO_2 . Kombinasi antara sol TiO_2 dengan sol SiO_2 menyebabkan keadaan hidrofilik permukaan dapat bertahan lebih lama walaupun berada di ruang gelap^[7].

Penelitian untuk katalis TiO_2 serbuk jenis *anatase* secara fotolisis dan sonolisis juga telah dilakukan dengan degradasi senyawa *naphthol blue black* yang menghasilkan persentase degradasi sebesar 92,51 % setelah diiradiasi selama 60 menit^[14]. Senyawa *sudan 1* yang menghasilkan persentase degradasi sebesar 94,04 % setelah diiradiasi selama 180 menit^[15].

II. METODE PENELITIAN

Kotak iradiasi yang terdiri dari lampu UV ($\lambda = 254$ nm dengan daya 60 watt) 2 buah, dan *magnetic stirrer*, *Ultrasonic* dengan frekuensi 45 KHz dengan daya 50 Watt, *Hot Plate*, *Oven*, *Furnace*, Neraca analitis, *Sentrifuge*, pH meter, spektrofotometer UV-Vis, *Gas Chromatography-Mass Spectrometer (GC-MS)*, peralatan gelas: labu ukur, gelas kimia, erlemeyer, termometer, pipet gondok, pendingin tegak, dan peralatan gelas standar lainnya

Bahan- bahan yang digunakan Zat warna *methyl violet* 10 B, TiO_2 , metanol p.a, TEOS (*Tetra ethyl Ortho Silikat*), Etanol p.a, HNO_3 , CH_3COOH dan Aquadest

A. Persiapan Sampel.

Model Limbah *methyl violet* (50 ppm) dibuat dengan melarutkan 50 mg serbuk *methyl violet* dalam 1000 mL aquades .

B. Preparasi katalis TiO_2/SiO_2 ^[9]

1. Preparasi Sol SiO_2

Untuk sol SiO_2 10 %, dibuat larutan SiO_2 10 % dengan mencampur 0,19 mL TEOS dalam 18 mL etanol, 0,1 mL HNO_3 dan 0,3 mL aquadest, lalu direfluks selama 1,5 jam pada suhu 75-80° C dan didinginkan agar terbentuk Sol SiO_2 . Lakukan juga terhadap SiO_2 15%, 20%, 25% dan 30%.

2. Preparasi katalis TiO_2/SiO_2

Larutan TiO_2 dibuat dengan mencampurkan 0,5 gram dalam methanol p.a sebanyak 50 mL lalu disonifikasi selama

60 menit agar terbentuk sol yang homogen. Lalu ditambahkan SiO_2 sebanyak 10%. Campuran disonifikasi lagi selama 45 menit. Sol TiO_2/SiO_2 ini dipanaskan dengan suhu 110 °C selama 60 menit untuk menguapkan pelarutnya sampai kering dan didapatkan bubuk TiO_2/SiO_2 selanjutnya akan dinamakan TiO_2/SiO_2 10%. Serbuk TiO_2/SiO_2 dikalsinasi dengan suhu bertahap sampai 450 °C.

Kemudian dibuat lagi TiO_2/SiO_2 10% dengan cara yang sama namun penambahan SiO_2 sebanyak 10% dari berat TiO_2 . Cara yang sama juga digunakan untuk mendapatkan TiO_2/SiO_2 15%, TiO_2/SiO_2 20% dan TiO_2/SiO_2 25%.

C. Degradasi Model Limbah Methyl Violet secara Fotolisis menggunakan lampu UV λ 254 um dengan Bantuan TiO_2/SiO_2 ^[12]

1. Penentuan Waktu Optimum

Larutan *methyl violet* 50 ppm sebanyak 60 mL dimasukkan ke dalam gelas piala kemudian ditambahkan TiO_2 murni 0,1 gram selanjutnya diradiasi dengan lampu UV 254 nm selama 30 sampai 320 menit dengan waktu berkala 30 menit. Larutan hasil degradasi disampling lalu dianalisa dengan spektrofotometer UV-Vis.

2. Penentuan Doping SiO_2 Optimum

60 mL larutan *methyl violet* ditambahkan dengan TiO_2/SiO_2 10% sebanyak 0,1 gram, disinari dengan lampu UV 245 um dengan waktu optimum. Hal yang sama dilakukan dengan penambahan TiO_2/SiO_2 15%, TiO_2/SiO_2 20%, TiO_2/SiO_2 25%. Larutan hasil degradasi disampling dan dianalisa dengan spektrofotometer UV-Vis.

D. Degradasi Model Limbah Methyl Violet menggunakan Ultrasonik 45 KHz dengan Bantuan Katalis TiO_2/SiO_2 ^[24]

1. Penentuan Waktu Optimum

Larutan *methyl violet* 50 ppm sebanyak 60 mL dimasukkan ke dalam gelas piala kemudian ditambahkan TiO_2 murni 0,1 gram selanjutnya disonifikasi pada frekuensi 45 KHz selama 30 sampai 320 menit. Larutan hasil degradasi disampling dan dianalisa dengan spektrofotometer UV-Vis.

2. Penentuan Doping SiO_2 Optimum

60 mL larutan *methyl violet* ditambahkan dengan TiO_2/SiO_2 10% sebanyak 0,1 gram, disonolisis dengan waktu optimum. Hal yang sama dilakukan dengan penambahan TiO_2/SiO_2 15%, TiO_2/SiO_2 20%, TiO_2/SiO_2 25%. Larutan hasil degradasi disampling dan dianalisa dengan spektrofotometer UV-Vis.

E. Teknik Analisis Data

Data yang diperoleh berupa absorbansi larutan *methyl violet* yang diukur dengan alat spektrofotometer UV-Vis. Analisis data dilakukan dengan melihat perbandingan konsentrasi *methyl violet* sebelum dan sesudah didegradasi serta perbandingannya pada berbagai variasi penambahan katalis TiO_2/SiO_2 . Persentase degradasi (D, %) dihitung dengan persamaan:

$$\% D = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%$$

di mana, A_0 adalah Absorbansi mula-mula, A_t adalah Absorbansi pada waktu t [11].

F. Analisa Sampel dengan GC-MS

Hasil degrassi sampel selanjutnya dianalisa dengan GC-MS yaitu:

1. Perlakuan sampel sebelum didegradasi.
2. Sampel yang telah didegradasi pada waktu dan doping optimum dengan katalis TiO_2/SiO_2 secara fotolisis dan sonolisis.

Dari data yang diperoleh pada GC-MS, dilihat perbandingan sampel yang sebelum didegradasi dan sesudah didegradasi.

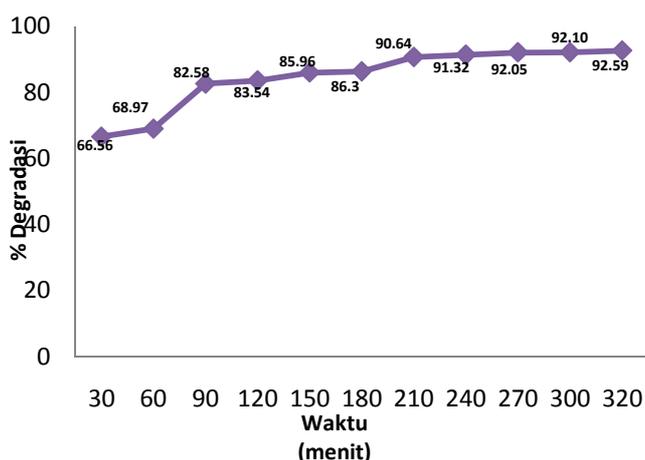
III. HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Degradasi Methyl Violet secara Fotolisis dengan Katalis TiO_2/SiO_2

1. Penentuan Waktu Optimum Degradasi Methyl Violet secara Fotolisis dengan Katalis TiO_2

Penentuan waktu optimum penyinaran terhadap proses fotodegradasi methyl violet 50 ppm dilakukan dengan cara memvariasikan lama waktu penyinaran yaitu dari 30 menit sampai 320 menit dengan waktu berkala 30 menit. Sampel diatur pada pH optimum yaitu 3,5 [16], ditambahkan 0,1 gram TiO_2 P-25 disinari oleh lampu UV dengan panjang gelombang 254 nm sambil terus diaduk.

Hasil fotodegradasi diukur dengan UV-Vis dengan panjang gelombang 571 nm terlihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Kurva Pengaruh Waktu Penyinaran terhadap Degradasi Larutan Methyl Violet 50 ppm yang Ditambahkan 0,1 gram TiO_2 dan Disinari dengan Lampu UV (λ 254 nm)

Dari kurva tersebut, terlihat persentase degradasi dari 30 menit pertama mengalami kenaikan yang signifikan hingga waktu 240 menit, disebabkan oleh terdegradasinya methyl

violet selama proses iradiasi. Pada waktu 270 menit terlihat kurva sudah menunjukkan kestabilan fotodegradasi dengan ditunjukkan kenaikan % Degradasi, sampai akhirnya relatif tidak banyak berubah setelah waktu penyinaran berikutnya. Berdasarkan data di atas maka didapatkan waktu optimum fotodegradasi methyl violet yang disinari dengan lampu UV 254 adalah 270 menit. Hal ini disebabkan dengan waktu penyinaran selama 270 menit kontak optimal telah tercapai antara TiO_2 dengan larutan methyl violet 50 ppm sehingga degradasi tidak terlalu signifikan perbedaannya.

2. Penentuan Doping Optimum Degradasi Methyl Violet secara Fotolisis dengan Katalis TiO_2/SiO_2

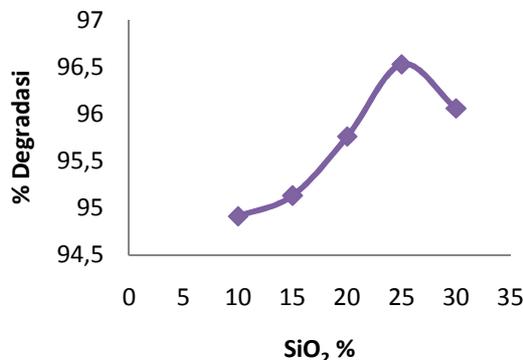
Penambahan doping silika ke dalam katalis merupakan salah satu usaha yang dapat dilakukan untuk meningkatkan aktivitas katalis. Penambahan doping dapat merubah morfologis katalis, menurunkan tingkat agregasi, memperbesar luas permukaan, dan memperkecil ukuran partikel serta menurunkan kandungan struktur kristal rutile [6]. Pada saat kalsinasi, partikel katalis mengalami pertumbuhan namun dengan adanya SiO_2 pertumbuhan itu dapat ditekan. Terbentuknya ikatan mixed oxide Ti-O-Si akan menghalangi kontak antara sesama partikel Ti sehingga pertumbuhan partikel katalis ke ukuran lebih besar pada saat kalsinasi dapat dihalangi [9].

Keuntungan yang utama dari penambahan doping pada TiO_2 , yaitu meningkatkan penangkapan elektron (electron trapping) untuk menghambat terjadinya rekombinasi elektron-hole selama proses katalitik. Rekombinasi elektron-hole dapat dituliskan dalam persamaan:



Untuk mendapatkan kondisi optimum silika sebagai doping, maka dilakukan variasi % berat silika dari berat TiO_2 yaitu 10, 15, 20, 25 dan 30%. Dari waktu optimum yang didapatkan (270 menit) kembali dilakukan proses degradasi dengan menggunakan katalis TiO_2/SiO_2 untuk memperlihatkan bagaimana pengaruh silika terhadap hasil fotodegradasi.

Hasil degradasi methyl violet dengan katalis TiO_2/SiO_2 ditunjukkan pada Gambar 2.

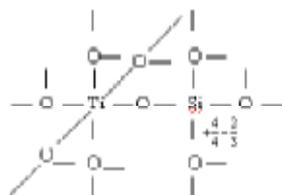


Gambar 2. Grafik Hubungan Jumlah Doping SiO_2 terhadap Persentase Degradasi Methyl Violet secara Fotolisis

Dari grafik terlihat kenaikan persentase degradasi naik secara signifikan sampai pada doping SiO₂ 25%. Hal ini menunjukkan penambahan doping silika meningkatkan efektifitas katalis, selain menghalangi rekombinan, silika juga meningkatkan luas permukaan dan keasaman katalis sehingga daya absorpsi katalis besar dan memicu terbentuknya radikal hidroksil lebih banyak.

Campuran oksida logam (*binary mixed oxides*) seperti titania dan silika memiliki permukaan yang asam. Penambahan SiO₂ akan meningkatkan keasaman katalis. Keasaman itu diasumsikan akibat kation silikon yang memasuki kisi-kisi oksida dari TiO₂ masih terikat pada jumlah oksigen yang sama, namun sekarang atom oksigen memiliki bilangan koordinasi baru sehingga terjadi ketidakseimbangan muatan. Silikon memiliki bilangan koordinasi positif 4. Empat muatan positif Si akan didistribusikan untuk setiap ikatan, sedangkan oksigen yang memiliki bilangan koordinasi negatif 2 harus membaginya untuk 3 ikatan. Oleh karena itu setiap ikatan memiliki kelebihan muatan sebesar $4/4 - 2/3 = 1/3$ (Gambar 3).

Kelebihan muatan ini akan dinetralkan dengan terbentuknya ikatan Lewis antara air dengan permukaan katalis. Dengan permukaan yang asam, gugus hidroksil akan lebih banyak dan lebih suka diserap sehingga kehidrofilikan permukaan katalis meningkat.



Gambar 3. Skema Model Struktur TiO₂/SiO₂ [6]

Pada pemakaian katalis TiO₂/SiO₂ 30% degradasi *methyl violet* mengalami penurunan persentase degradasi. Hal ini disebabkan oleh keasaman katalis semakin tinggi akibat adanya ikatan *mixed okside* Ti-O-Si dengan pH sampel yang sudah asam yaitu pH sudah mencapai 2,8 [16]. Hal kemungkinan lain penyebabnya turunya persentase degradasi tersebut adalah silika telah mencapai kejenuhan sehingga beberapa partikel silika tidak berpartisipasi pada pembentukan ikatan Ti-O-Si, yang berkontribusi pada hidrofilitas permukaan katalis. Dari persentase degradasi tersebut menunjukkan penambahan doping SiO₂ optimum terjadi pada TiO₂/SiO₂ 25%.

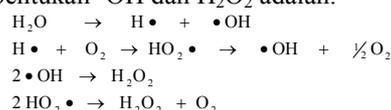
B. Degradasi Methyl Violet secara Sonolisis dengan Katalis TiO₂/SiO₂

1. Penentuan Waktu Optimum Degradasi Methyl Violet secara Sonolisis dengan Katalis TiO₂

Metoda sonolisis menggunakan gelombang bunyi pada frekuensi 20-500 kHz yang dapat bertransmisi melewati medium cair yang menyebabkan gerakan vibrasi pada molekul

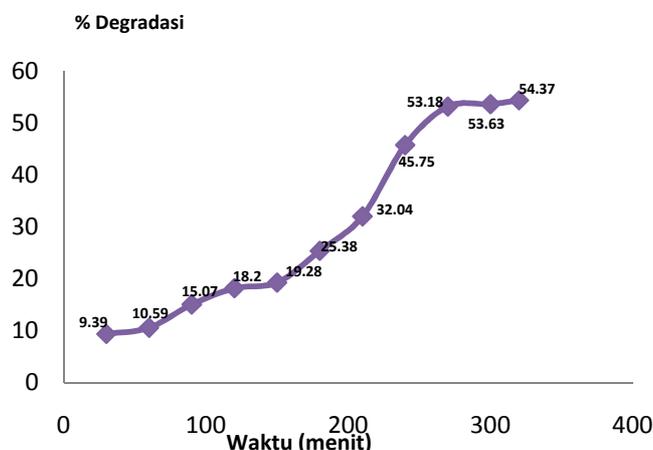
yang dilewatinya. Gelombang bunyi yang digunakan yaitu gelombang ultrasonik yang menyebabkan efek kavitasi pada larutan berair yang terdiri dari pembentukan, pertumbuhan, dan mengembang mengempisnya gelembung pada larutan [2].

Proses kimia pada permukaan gelembung disebabkan oleh radikal hidrogen dan radikal hidroksil yang terbentuk selama sonolisis air. 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 H₂O₂ adalah:



·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 H₂O₂ dalam air dan berperan mengurangi efisiensi sonolisis. Untuk meningkatkan efisiensi degradasi sonolisis maka ditambahkan katalis TiO₂ yang dapat meningkatkan produksi ·OH sehingga mempercepat proses degradasi senyawa organik.

Berdasarkan penelitian sebelumnya, degradasi zat warna secara sonolisis dengan penambahan TiO₂ menunjukkan hasil yang lebih baik [14]. Hasil persentase degradasi *methyl violet* menggunakan TiO₂ pada frekuensi 45 KHz dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Kurva Pengaruh Waktu Iradiasi Ultrasonik 45 KHz terhadap Degradasi Larutan *Methyl Violet* 50 ppm yang Ditambahkan 0,1 gram TiO₂

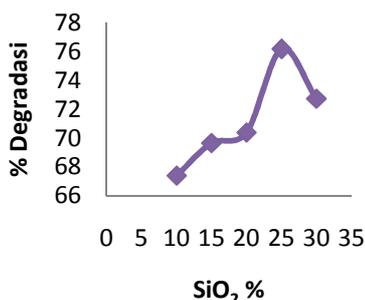
Dari grafik tersebut tampak kenaikan persentase degradasi naik cukup signifikan, pada 30 menit pertama sampai ke menit 150 degradasi berlangsung lambat, hal ini dikarenakan konsentrasi *methyl violet* yang digunakan cukup tinggi, sehingga membutuhkan radikal hidroksil yang lebih banyak dalam proses degradasi. Hal lain juga karena luas permukaan katalis yang digunakan selama proses fotokatalisis tetap, maka jumlah radikal OH· yang dihasilkan oleh katalis juga akan konstan. Akibatnya akan terjadi kurangnya pasokan radikal pada proses degradasi dengan konsentrasi awal yang tinggi,

dan hanya akan menghasilkan tetapan kelajuan degradasi yang kecil.

Pada waktu iradiasi ditingkatkan, persentase degradasi kembali naik sampai ke menit 270 menit, hal ini menunjukkan getaran ultrasonik masih mampu menghasilkan *bubble cavitation* dalam memproduksi $\cdot\text{H}$ dan $\cdot\text{OH}$. Hingga menit 320 grafik menunjukkan kestabilan grafik. Hal ini karena proses degradasi tidak banyak berubah, sehingga waktu optimum yang didapatkan adalah pada menit ke 270.

2. Penentuan Doping Optimum Degradasi Methyl Violet secara Sonolisis dengan Katalis $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$

Penambahan katalis dalam metoda sonolisis ini untuk meningkatkan efektifitas proses degradasi dan juga menghindari terbentuknya H_2O_2 , karena dengan adanya H_2O_2 akan menghalangi terbentuknya $\cdot\text{H}$ dan $\cdot\text{OH}$ yang nantinya akan menyerang senyawa *methyl violet*. Adanya penambahan $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ juga akan menghalangi agaregat atau gumpalan-gumpalan sehingga permukaan katalis lebih besar. Besarnya jumlah penambahan doping akan mempengaruhi hasil degradasi seperti pada Gambar 5.



Gambar 5. Grafik Hubungan Jumlah Doping SiO_2 terhadap Persentase Degradasi *Methyl Violet* secara Sonolisis

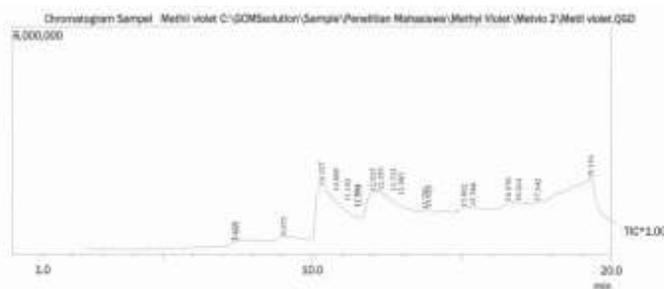
Dari grafik terlihat peningkatan persentase degradasi yang naik secara signifikan sampai penambahan SiO_2 25 %, hal ini menunjukkan kemampuan katalis TiO_2 yang berkombinasi dengan silika dapat bekerja secara bersamaan dalam proses degradasi sampel.

Pada doping SiO_2 25 % puncak grafik menunjukkan kondisi optimum, karena pada penambahan doping SiO_2 30 %, grafik mengalami penurunan, ini menunjukkan daya katalis $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 30 % tidak efektif lagi. Kemungkinan lainnya terjadinya penurunan degradasi adalah daya adsorpsi silika yang sudah penuh sehingga puncak optimum didapatkan pada katalis dengan penambahan doping SiO_2 25 % dengan persentase degradasi sebesar 76,19 %.

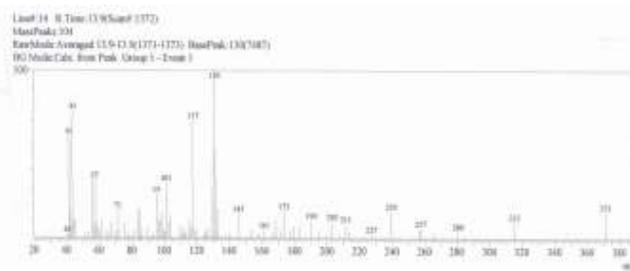
3. Identifikasi Methyl Violet dengan GC-MS

Identifikasi *methyl violet* dilakukan dengan GC-MS untuk melihat keadaan awal *methyl violet* sebelum dan sesudah didegradasi. *Methyl violet* merupakan senyawa organik parosanilin tertrametil ($\text{Mr}=379,5$), pentametil ($\text{Mr}=393,5$)

dan heksametil ($\text{Mr}=407,5$). Zat warna ini dikenal dalam bentuk garamnya (C^+D) dengan rumus molekul $\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{N}_3^+\text{Cl}^-$, $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_3^+\text{Cl}^-$ dan $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{N}_3^+\text{Cl}^-$. Identifikasi *methyl violet* sebelum didegradasi ditunjukkan oleh hasil GC yang ditunjukkan pada Gambar 6 dan MS pada Gambar 7.

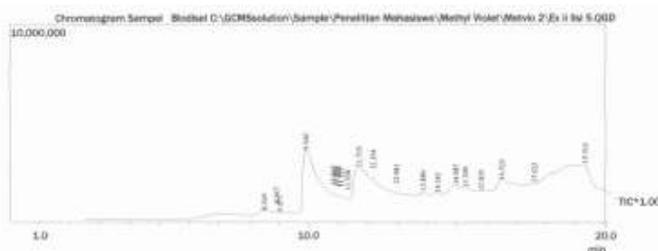


Gambar 6. Kromatogram *Methyl Violet* Sebelum Didegradasi



Gambar 7. Spektrum Massa Produk *Methyl Violet* Sebelum Didegradasi

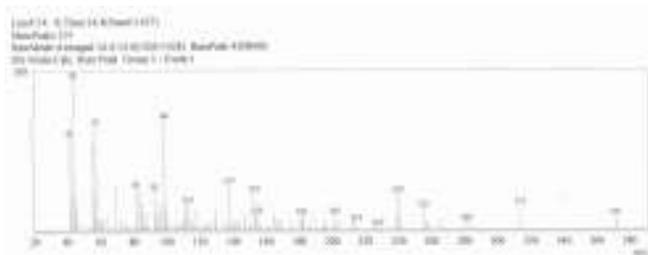
Pada Gambar 7 terlihat puncak dengan waktu retensi $\text{RT}=13,925$ dengan $m/z = 371$, dimana senyawa dengan $m/z = 371$ merupakan kationik *crystal violet*. Identifikasi dengan GC-MS dilakukan untuk mengkonfirmasi adanya produk degradasi *methyl violet* yang terbentuk setelah proses degradasi. Dari hasil identifikasi dengan GC-MS diperoleh bentuk kromatogram seperti yang ditunjukkan pada Gambar 8.



Gambar 8. Kromatogram *Methyl Violet* Setelah Didegradasi

Pada Gambar 8 terlihat banyak puncak yang saling tumpang tindih yang menandakan produk degradasi tidak terpisah dengan baik. Hal ini dikarenakan larutan uji yang telah mengalami proses fotolisis dan sonolisis dengan katalis $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ mengandung bermacam-macam produk.

Berdasarkan hasil MS pada Gambar 9, merupakan kromatogram *methyl violet* yang mengalami degradasi puncak yang terelusi pada RT= 13,886 teridentifikasi merupakan senyawa dengan m/z sebesar = 313. spektrum pada Gambar 16 memperlihatkan ion meolekul dengan m/z = 313 terpecah menjadi ion fragmen dengan m/z = 281. Kehilangan massa molekul sebesar 58 diduga karena lepasnya radikal $[CH_3]_3C\cdot$.



Gambar 9. Spektrum Massa Produk Degradasi dengan RT= 13,886

Radikal $[CH_3]_3C\cdot$ ini tidak terdeteksi dengan MS. Ion fragmen kemudian terpecah menjadi fragmen-fragmen dengan m/z yang lebih kecil berturut-turut 281, 255, 239, 227, 214, 201, 181, 154, 152, 137, 112 dan 98. Ion fragmen dengan m/z= 152 terpecah menjadi ion frgamen dengan m/z= 137, kehilangan massa molekul sebesar 15 yang diduga karena lepasnya radikal $[CH_3]C\cdot$ dan fragmen dengan m/z= 112 terpecah menjadi ion fragmen dengan m/z= 98, kehilangan massa molekul sebesar 14 yang diduga karena lepasnya radikal $[CH_2]C\cdot$.

IV. KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan didapatkan beberapa kesimpulan:

1. Waktu optimum yang diperoleh dari hasil degradasi *methyl violet* secara fotolisis adalah 270 menit.
2. Jumlah doping optimum penambahan silika adalah pada penambahan SiO_2 25 %, dengan persentase degrading (% D) sebesar 96,52 %.
3. Waktu optimum yang diperoleh dari dari hasil degradasi *methyl violet* secara sonolisis adalah 270 menit.
4. Jumlah doping optimum penambahan doping silika dalam aktifitas katalis TiO_2 secara sonolisis adalah 25 %, dengan persentase degradasi (% D) sebesar 76, 19 %.
5. Dari hasil identifikasi menggunakan GC-MS diperoleh banyak puncak yang mengkonfirmasi bahwa telah terjadi degradasi pada molekul *methyl violet*.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih saya sampaikan kepada dosen penguji yaitu Bapak Ananda Putra, M.Si, Ph.D, dan Ibu Yerimadesi, S.Pd dan ibu Dra. Andromeda, M.Si atas bimbingan dan masukannya. Serta semua pihak yang telah membantu dalam menyelesaikan penelitian ini.

REFERENSI

- [1] Abedin,R.M.A.,2008.*Decolorization andBiodegradation of Crystal Violet and Malachite Green by Fusarium solani (Martius) Saccardo.*“A Comparative Study on Biosorption of dyes by the Dead Funga Biomass.” American- Eurasian Journal of Botany, Vol.1, No.2, pp 17-31.
- [2] AH Mahvi, 2009.*Application of Ultrasonic Technology for Water and Wastewater Treatment.*School of Public Health and Center for Environmental Research, Tehran University of Medical Sciences. Iranian J Publ Health, Vol. 38, No.2, pp.1-17.
- [3] Azmi,W.,Rajesh,K.S.,Banerjee,U.C.,1998.*Biodegradation of Triphenylmethane Dyes.* Enzyme and Microbial Technology Elsevier,Science, Vol.22, pp 185-191.
- [4] Dionissios Mantzavinos, 2009. *Advanced oxidation processes fortreatment of industrial effluents: Fundamental & Case Studies Availableat:* URL. www.remtavares.es/ResumenesWorkshop.pdf.
- [5] Fujishima,A., Hashimoto, and T.Watanabe,1990.*TiO₂ Photocatalysis Fundamentals and Applications*, BKC. Inc.Japan
- [6] Guan, K., 2005, *Relationship Between Photocatalytic Aktivity, Hydrophilicity and Self-Cleaning Effect of TiO₂/SiO₂ Films*, Survey and Coatings technology, Volume 191, 155-160.
- [7] Hasanah, Muffidatul, 2012. *Penambahan SiO₂ pada Sol TiO₂ sebagai Pelapis Keramik untuk Anti Noda dan Anti Bakteri.* Universitas Negeri Padang.
- [8] J.Peller,O.Wiest,P.V.Komat, 2001.*Sonolysis of 2,4-dichlorophenoxyacetic Acid in Aqous Solution, Evidence for OH-Radical-Madiated Degradation.* J.Phys.Chem, A.105: 3176-3181
- [9] Jung K.Y., Park S.B., 2000, *Enhanced Photoactivity of Silica-Embedded Titania Particles Prepared by Sol-Gel Process for Decomposition of Trichloroethylene*,Sappl. Catal. Environ, B, 25, 249-256
- [10] Linsebigler, A. L., Lu Guangguan and Yates Jr, J.T. 1995. *Photocatalysis on TiO₂ Surface: Principles, Mechanisms, and Selected Result,* Chem.Rev. 95,pp.735-758.(Online), (<http://www.gpalmisano.altervista.org/review%20fotocatalisi%201.pdf>),
- [11] Parshetti,G.K.,Parshetti,S.G., Telke, A.A., Kalyani, D.C., Doong, R.A.,Govindwar, S.P., 2011.*Biodegradation of Crystal Violet byAgrobacteriumradiobacter.* Journal of Environmental Science, Vol.23, No.8, pp 1384-1393
- [12] Riswiyanto S, Ridla Bakri, Anggi Titis A. 2010. *Degradasi Fotokatalitik Zat Warna Direct Yellow dan Direct Violet dengan Katalis TiO₂/AgI - Sinar UV.* Valensi Vol. 2 No. 1, Nop 2010 (319-324) ISSN : 1978 - 8193 319
- [13] S,Arief, A.Alif dan N.Wiliam. 2008. *Penentuan Lapis Tipis TiO₂-Doped Logam (M (M=Ni, Cu, dan Zn) dengan Metoda Dip-coating dan Aplikasi Sifat katalitiknya pada penjernihan Air Rawa Gambut.* J.Ris.Kim. Vol 2 No.1
- [14] Safni, Maizatisna, Zulfarman dan T,Sakai, 2007. *Degradasi Zat Warna Naphthol Blue Black secara Fotolisis dan sonolisis dengan Penambahan TiO₂-Anatase.*Universitas Andalas.J.Ris.Kim.Vol, 1.No. 1
- [15] Safni, Umiati Loekman, Fitra Febrianti, Maizatisna, T. Sakai. 2008. *Degradasi Zat Warna Sudan I secara Fotolisis dan sonolisis dengan Penambahan TiO₂-Anatase.*UniversitasAndalas.J.Ris.Kim.Vol, 1.No. 2
- [16] Saquib, M., and Muneer, M., 2003. *TiO₂-Mediated Photocatalytic Degradation of A Triphenylmethane Dye (Gentian Violet), in Aqueous Suspensions.*Department of Chemistry, Aligarh Muslim University, Aligarh, India,Vol.56, pp 37-49.
- [17] Slamet, 2007. *Pengolahan Limbah Cr(VI) dan Fenol dengan Fotokatalis Serbuk TiO₂ dan CuO/TiO₂.* Depok:Universitas Indonesia.Vol. 11 No.2