

## DEGRADASI ZAT WARNA *DIRECT RED-23* DAN *DIRECT VIOLET* DENGAN METODE OZONOLISIS, FOTOLISIS DENGAN SINAR UV DAN CAHAYA MATAHARI MENGGUNAKAN KATALIS N-DOPED TiO<sub>2</sub>

### *Degradation of Direct Red-23 and Direct Violet Dyes by Ozonolysis and Photolysis Methods with UV Light and Solar Irradiation using N-Doped TiO<sub>2</sub> Catalyst*

Safni<sup>1\*</sup>, Deby Anggraini<sup>1</sup>, Diana Vanda Wellia<sup>2</sup>, dan Khoiriah<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratorium Kimia Analisis Terapan, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

<sup>2</sup>Laboratorium Kimia Material, Jurusan Kimia FMIPA, Universitas Andalas

\* e-mail: safni@yahoo.com

Diterima: 7 September 2015, revisi akhir: 7 Des. 2015 dan disetujui untuk diterbitkan: 9 Des. 2015

#### ABSTRAK

Zat warna *Direct red-23* dan *Direct violet* merupakan senyawa *non-biodegradable* yang mengandung senyawa azo dan bersifat karsinogen. *Direct red-23* dan *Direct violet* didegradasi menggunakan metode ozonolisis, fotolisis dengan sinar UV dan dengan penyinaran matahari, tanpa dan dengan katalis N-doped TiO<sub>2</sub>. Hasil penelitian diukur dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 300-800 nm. Berat optimum katalis N-doped TiO<sub>2</sub> didapatkan 20 mg. Dari ketiga metode didapatkan bahwa proses degradasi pada metode ozonolisis paling cepat dibandingkan dengan fotolisis sinar UV dan cahaya matahari. *Direct red-23* dan *Direct violet* dapat didegradasi sebanyak 55 dan 50% dalam waktu 20 menit.

**Kata Kunci:** *Direct red-23, Direct violet, ozonolisis, fotolisis, N-Doped TiO<sub>2</sub>*

#### ABSTRACT

*Direct red-23 and Direct violet are non-biodegradable compounds containing azo component and carcinogenic. Direct red-23 and Direct violet had been degraded by ozonolysis, photolysis with UV lamp and solar irradiation methods using N-doped TiO<sub>2</sub> catalyst. UV/Vis Spectrophotometer at wavelength 300-800 nm was used to measure the absorption of sample solution. The optimum weight of N-doped TiO<sub>2</sub> catalyst was 20 mg. From the three methods obtained that ozonolysis method was the faster degradation process than photolysis with UV and solar irradiation. Direct red-23 and Direct violet was degraded as much as 55 and 50% within 20 minutes by ozonolysis.*

**Keywords:** *Direct red-23, Direct violet, ozonolysis, photolysis, N-Doped TiO<sub>2</sub>*

#### PENDAHULUAN

Limbah cair dari industri mengandung berbagai campuran organik, seperti celupan, surfaktan, *excipient* dan lain-lain. Celupan secara luas digunakan dalam berbagai cabang industri tekstil, kosmetik, produksi kertas, dan teknologi makanan, sehingga banyak menghasilkan limbah yang sangat berbahaya (Shahab *et al*, 2012).

Zat warna sintesis yang sering digunakan dalam industri tekstil berasal dari golongan senyawa azo yang bersifat

karsinogenik dan termasuk senyawa *non-biodegradable*, diantaranya adalah *Direct red-23* dan *Direct violet* (Andayani dan Sumartono, 1999). Apabila limbah ini berkontak langsung dengan tubuh manusia, dapat beresiko kanker. Oleh sebab itu diperlukan pengolahan khusus pada limbah cair ini (Wardhana, 2004).

Beberapa cara pengolahan limbah seperti adsorpsi, koagulasi, *reverse osmosis*, dan lainnya kurang efektif untuk menghilangkan limbah celupan (Mahmood and Ghavami, 2008). Metode tersebut

bersifat *non-destructive*, hanya dapat mengubah limbah ke dalam fasa yang lain sehingga tetap menghasilkan efek samping (Niyaz *et al*, 2006).

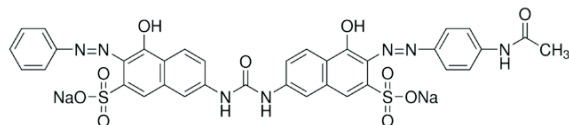
Metode yang lebih efisien dan menjanjikan dalam mengatasi berbagai limbah zat warna tekstil yaitu dengan metode ozonolisis, fotolisis dengan sinar UV dan dengan penyinaran matahari. Metode ini dapat mendegradasi atau memutus rantai ikatan senyawa zat warna menjadi senyawa sederhana. Ozonolisis merupakan suatu metode degradasi senyawa organik dengan menggunakan ozon ( $O_3$ ). Fotolisis dengan sinar UV dan dengan penyinaran matahari merupakan suatu proses fotokimia (Safni dkk, 2008).

Dalam penelitian ini metode ozonolisis, fotolisis dengan sinar UV dan penyinaran matahari digunakan untuk degradasi *Direct red-23* dan *Direct violet*, dengan dan tanpa penambahan katalis N-doped  $TiO_2$ , sehingga dapat diketahui metode yang tercepat dalam proses degradasi.

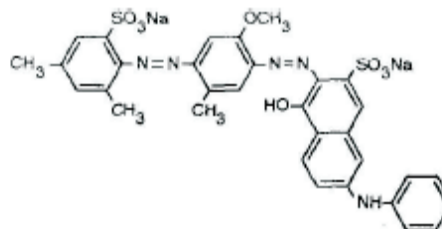
## METODOLOGI PENELITIAN

Spektrofotometer UV-Vis (S.1000 Secomam Sarcelles, Perancis) digunakan untuk mengukur serapan zat warna yang belum dan telah didegradasi. Proses degradasi menggunakan ozonikator dan lampu UV (Germicidal CE G 13 Base BFC11004, 10 Watt,  $\lambda=365$  nm) serta cahaya matahari. Neraca analitis, mikrosentrifus, magnetik stirrer merupakan alat pendukung.

Bahan yang digunakan adalah bubuk *Direct red-23*;  $C_{35}H_{25}N_7Na_2O_{10}S_2$  (Mr 813,72 g/mol), bubuk *Direct violet*  $C_{32}H_{27}N_5Na_2O_8S_2$  (Mr 719,695 g/mol) produk *Sigma-Aldrich*, N-doped  $TiO_2$  hasil sintesis dan akuades.



(a)



(b)

Gambar 1. Struktur *Direct Red-23* (a) dan *Direct Violet* (b).

## Prosedur Penelitian

### Pembuatan dan Pengukuran Spektrum Serapan Zat Warna

Sebanyak 0,1g *Direct red-23* dan *Direct violet* dilarutkan dalam 100 ml akuades untuk mendapatkan larutan induk 1000 mg/L. Larutan diencerkan menjadi 5 variasi konsentrasi. Untuk pengukuran panjang gelombang maksimum senyawa *Direct red-23* dan *Direct violet* digunakan spektrofotometer UV-Vis pada  $\lambda = 300-800$  nm.

### Penentuan Persentase Degradasi secara Fotolisis, Ozonolisis dan Penyinaran Matahari tanpa Katalis

Larutan *Direct red-23* dan *Direct violet* dilakukan fotolisis, ozonolisis dan penyinaran matahari secara terpisah pada beberapa variasi konsentrasi dan waktu perlakuan. Kemudian hasil fotolisis, ozonolisis maupun penyinaran matahari diukur serapannya menggunakan spektrofotometer UV-Vis.

### Penentuan Persentase Degradasi secara Fotolisis, Ozonolisis dan Penyinaran Matahari dengan Penambahan Katalis

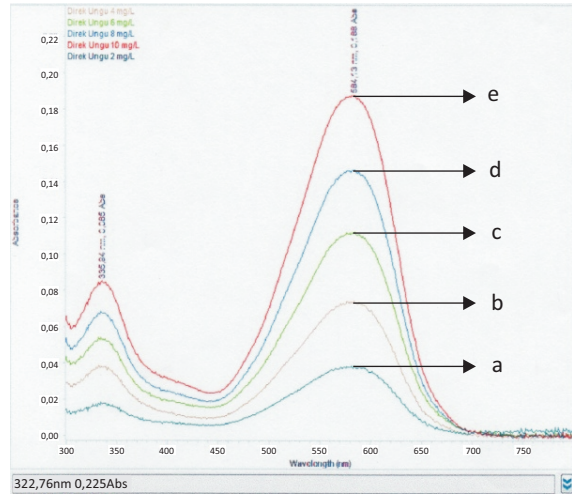
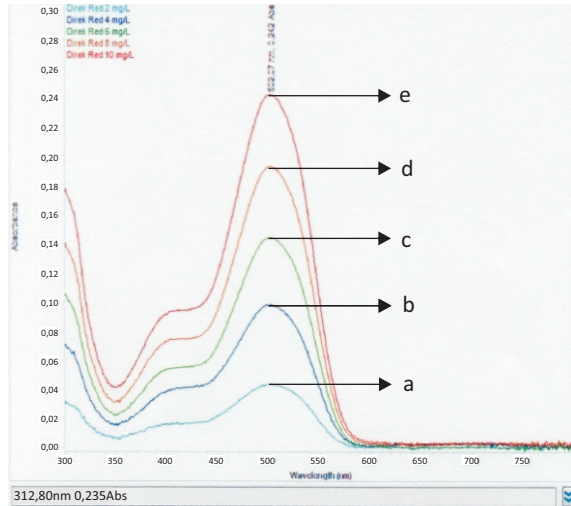
Larutan *Direct red-23* dan *Direct violet* dilakukan fotolisis, ozonolisis, dan penyinaran matahari secara terpisah dengan penambahan 0,020 g N-doped  $TiO_2$  pada beberapa variasi yaitu konsentrasi dan waktu perlakuan. Kemudian hasil fotolisis, ozonolisis maupun penyinaran matahari disentrifus selama 20 menit untuk memisahkan N-doped  $TiO_2$  dari larutan.

Kemudian serapannya diukur menggunakan spektrofotometer UV-Vis.

**HASIL DAN PEMBAHASAN**

Pengukuran panjang gelombang serapan maksimum senyawa *Direct red-23*

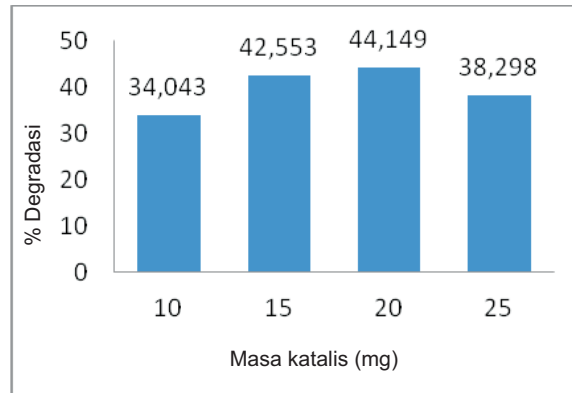
dan *Direct violet* dilakukan pada range panjang gelombang 300 - 800 nm. Spektrum serapan *Direct red-23* dan *Direct violet* dilihat pada Gambar 1(a) dan (b) yang memperlihatkan puncak serapan maksimum pada panjang gelombang 501 nm dan 584 nm.



Gambar 2 (a) dan (b). Spektrum serapan *Direct red-23* dan *Direct violet* pada variasi konsentrasi (a) 2 mg/L, (b) 4 mg/L, (c) 6 mg/L, (d) 8 mg/L, (e) 10 mg/L.

**Penentuan Berat N-Doped TiO<sub>2</sub> Optimum dalam Proses Degradasi**

Berat katalis N-doped TiO<sub>2</sub> optimum dapat ditentukan dengan bervariasi berat katalis N-doped TiO<sub>2</sub> yaitu 10, 15, 20, dan 25 mg. Proses degradasi dilakukan dengan metode ozonolisis selama 20 menit pada satu zat warna saja. Gambar 3 memperlihatkan bahwa persen degradasi larutan *direct violet* meningkat seiring dengan bertambahnya jumlah N-doped TiO<sub>2</sub>. Karena peningkatan jumlah katalis menyebabkan sisi aktif permukaan akan meningkat sehingga jumlah foton dan molekul zat warna yang diabsorpsi juga semakin banyak (Kuo dan Ho, 2001). Pada kurva dapat dilihat berat katalis N-doped TiO<sub>2</sub> optimum yaitu 20 mg dimana ia dapat mendegradasi sebesar 44,15%, namun pada penambahan berat katalis lebih dari 20 mg maka persen degradasi akan menurun. Hal ini disebabkan karena bertambahnya jumlah katalis maka turbiditas larutan meningkat sehingga mengurangi cahaya yang diteruskan untuk proses degradasi (Gunadi dan Natalia, 2008).



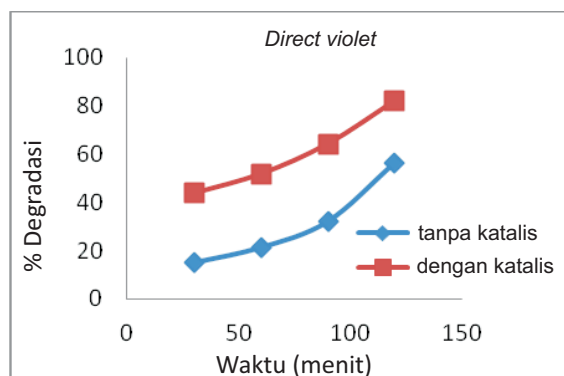
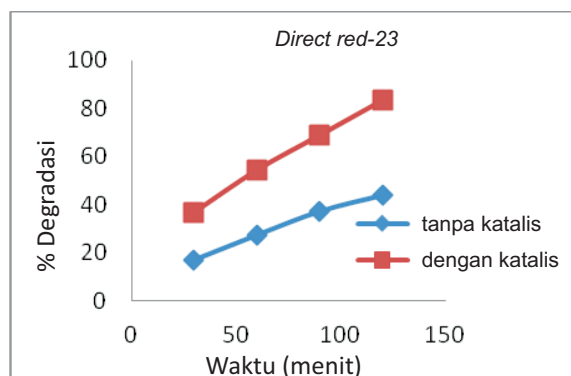
Gambar 3. Pengaruh penambahan katalis terhadap persen degradasi

**Pengaruh Waktu Pada Proses Fotolisis**

Perbandingan persen degradasi *Direct red-23* dan *Direct violet* antara tanpa katalis dan dengan penambahan katalis N-doped TiO<sub>2</sub> secara fotolisis dapat dilihat pada Gambar 4. Berdasarkan Gambar 4 terlihat bahwa semakin lama waktu penyinaran maka semakin banyak zat warna *Direct red-23* dan *Direct violet* yang terdegradasi. Hal

ini disebabkan karena semakin lama waktu penyinaran maka semakin banyak sinar UV yang mengenai fotokatalis  $\text{TiO}_2\text{-N}$ , sehingga semakin banyak OH yang dihasilkan. Hal ini sesuai dengan yang telah dilakukan oleh Safni dkk (2008). Proses fotokatalisis

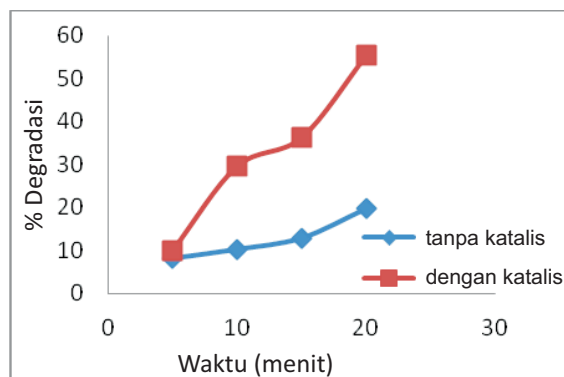
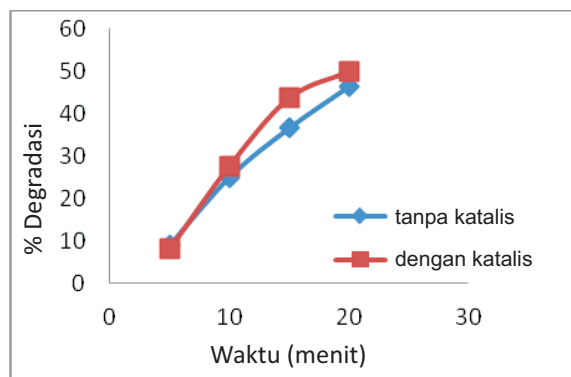
dilakukan selama 120 menit dengan interval 30 menit, dimana dengan penambahan katalis kemampuan mendegradasi *Direct red* dan *Direct violet* meningkat sebesar 39,378 % dan 25,893 %.



Gambar 4. Perbandingan persentase degradasi tanpa katalis dan penambahan katalis 0,020 g N-doped  $\text{TiO}_2$  dengan variasi waktu dengan metode fotolisis.

Dari data dapat disimpulkan bahwa persen degradasi *Direct red-23* dan *Direct Violet* dengan penambahan katalis lebih bagus dibandingkan tanpa katalis. Karena katalis berfungsi untuk meningkatkan laju reaksi tanpa ikut bereaksi. Proses fotodegradasi diawali dengan terjadinya fotoeksitasi, dimana sinar UV mengenai  $\text{TiO}_2\text{-N}$  sehingga elektron pada  $\text{TiO}_2\text{-N}$

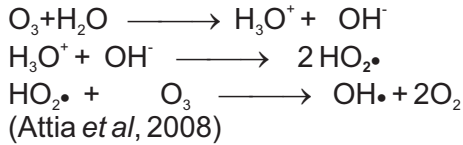
terekstisasi dari pita valensi ke pita konduksi dan menghasilkan hole ( $h_{vb}^+$ ) pada pita valensi yang kemudian bereaksi dengan  $\text{H}_2\text{O}$  di udara dan  $\text{OH}^-$  membentuk radikal hidroksida ( $\text{OH}\cdot$ ). Selanjutnya elektron pada pita konduksi ( $e_{cb}^-$ ) bereaksi dengan oksigen sehingga menghasilkan ion superoksida ( $\text{O}_2^-$ ), kemudian bereaksi dengan air membentuk  $\text{OH}\cdot$  (Neppolian *et al*, 2003).



Gambar 5. Perbandingan persentase degradasi tanpa katalis dan penambahan katalis 0,020 g N-doped  $\text{TiO}_2$  dengan variasi waktu dengan metode ozonolisis.

Berdasarkan Gambar 5 dapat disimpulkan bahwa dengan penambahan katalis maka kemampuan degradasi *Direct red-23* dan *Direct violet* meningkat sebesar 35% dan 3,571% yang dilakukan selama 20 menit dengan metode ozonolisis. Katalis dapat mempengaruhi proses degradasi,

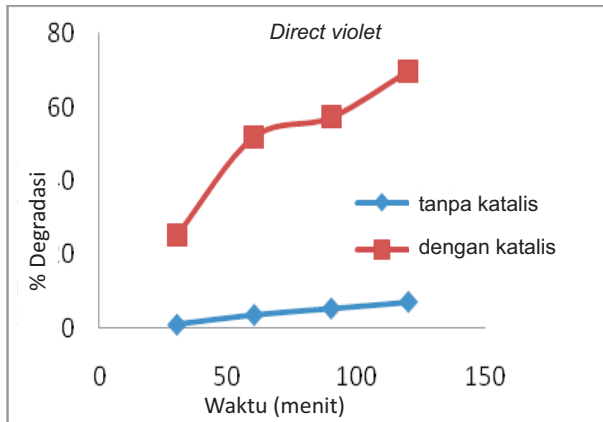
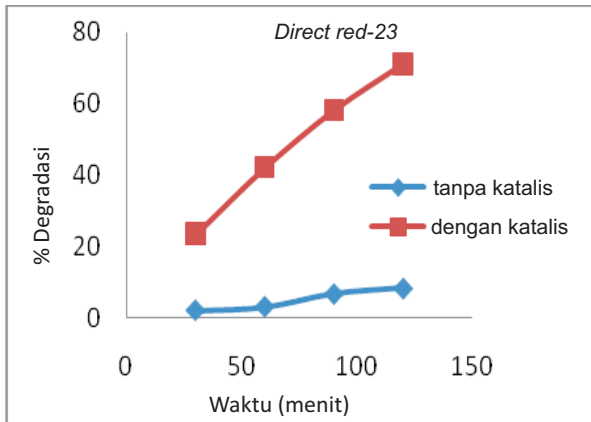
dimana dengan penambahan katalis dapat menyebabkan laju reaksi semakin meningkat sehingga  $\text{HO}_2\cdot$  dan  $\text{OH}\cdot$  yang dihasilkan dari penguraian ozon ( $\text{O}_3$ ) dan air ikut meningkat. Mekanisme reaksi secara umum yaitu:



**Pengaruh Waktu Pada Proses Penyerapan Matahari**

Gambar 6 memperlihatkan kurva perbandingan persen degradasi *Direct red-23* dan *Direct violet* antara tanpa katalis dan dengan penambahan katalis N-doped TiO<sub>2</sub> yang ditunjukkan dari jumlah persen degradasi *Direct red-23* dan *Direct violet*. Gambar 6 dapat disimpulkan jika semakin lama waktu penyerapan maka semakin banyak larutan *Direct red* dan *Direct violet* yang terdegradasi. Hal ini sesuai dengan

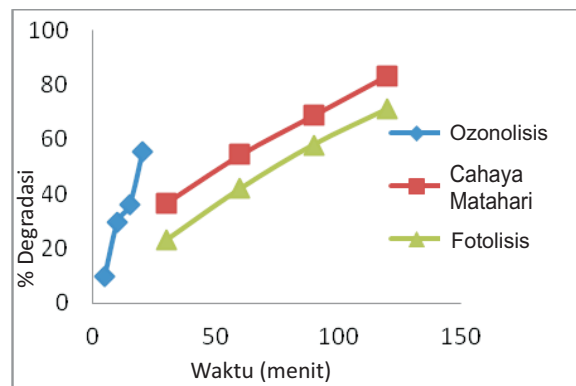
hasil yang didapatkan oleh Safni dkk. (2007) yang membuktikan semakin lama penyerapan maka aktivitas fotokatalitik TiO<sub>2</sub>-N juga semakin meningkat (Xian-wen, *et al*, 2005). Jika dibandingkan kemampuan degradasi antara tanpa katalis dengan penambahan katalis 0,020 g TiO<sub>2</sub>-N, maka dapat disimpulkan bahwa dengan penambahan katalis jauh lebih besar dibandingkan tanpa katalis. Kemampuan mendegradasi *Direct red-23* dan *Direct violet* dengan penambahan katalis mencapai yaitu 62,696 % untuk *Direct red-23* dan 62,5% untuk *Direct violet*. Karena katalis yang diirradiasi dengan sinar matahari dapat mempercepat terjadinya transformasi kimia (fotokatalis) dengan adanya pembentukan radikal bebas yang sangat aktif (OH•) (Qamar, 2005).



Gambar 6. Perbandingan persen degradasi tanpa katalis dan penambahan katalis 0,020 g N-doped TiO<sub>2</sub> dengan variasi waktu

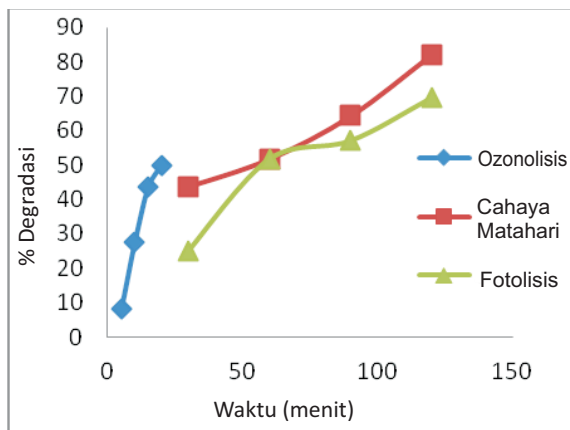
**Perbandingan Persentase Degradasi secara Fotolisis, Ozonolisis, dan Penyerapan Matahari**

Gambar 7 a dan b menunjukkan perbandingan nilai persen degradasi dengan metode fotolisis, ozonolisis dan penyerapan matahari dengan penambahan katalis. Persen degradasi sangat dipengaruhi oleh waktu, dimana semakin besar waktu maka persen degradasi semakin meningkat.



Gambar 7 a. Perbandingan persentase degradasi *Direct violet* secara fotolisis, ozonolisis, dan penyerapan matahari dengan penambahan katalis





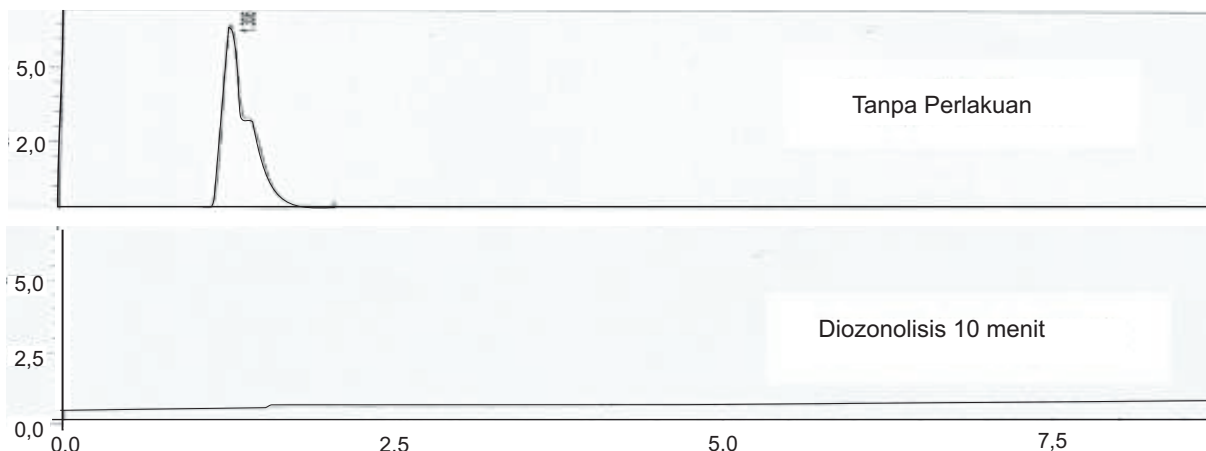
Gambar 7b. Perbandingan persentase degradasi *Direct violet* secara fotolisis, ozonolisis, dan penyinaran matahari dengan penambahan katalis

Dari ketiga metode dapat dinyatakan bahwa metode yang paling cepat adalah metode ozonolisis dengan persen degradasi 55,44 dan 50% selama 20 menit. Hal ini disebabkan karena ozonolisis merupakan suatu metode degradasi senyawa organik dengan menggunakan ozon (O<sub>3</sub>). Dalam fasa air ozon dapat diuraikan oleh ion

hidroksida (OH<sup>-</sup>) atau basa konjugasi H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (HO<sub>2</sub><sup>-</sup>) menjadi radikal HO<sub>2</sub><sup>•</sup> dan OH<sup>•</sup> yang dapat membantu proses degradasi. Dan jika dibandingkan persen degradasi tanpa katalis maka dengan penambahan katalis jauh lebih bagus, karena katalis mampu meningkatkan jumlah OH<sup>•</sup> dan HO<sub>2</sub><sup>•</sup> sehingga jumlah zat warna yang terdegradasi semakin banyak.

### Analisis High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

Gambar uji HPLC dilakukan dengan metode ozonolisis untuk *Direct violet* sebagai salah satu pendukung hasil penelitian. Dari Gambar 8 menunjukkan bahwa *Direct violet* telah terdegradasi yang ditandai dengan turunnya puncak dari kromatogram, dimana pada puncak awal sebelum didegradasi tinggi puncaknya yaitu 6285 dengan waktu retensi 1.306. Namun karena zat warna *Direct violet* mudah terdegradasi maka dalam waktu 10 menit ozonolisis sudah tidak ada puncak kromatogram yang muncul. Hal ini membuktikan bahwa zat warna *Direct violet* terdegradasi secara sempurna ketika menggunakan metode ozonolisis selama 10 menit.



Gambar 8. Kromatogram larutan sisa degradasi *Direct violet* secara ozonolisis dengan variasi waktu

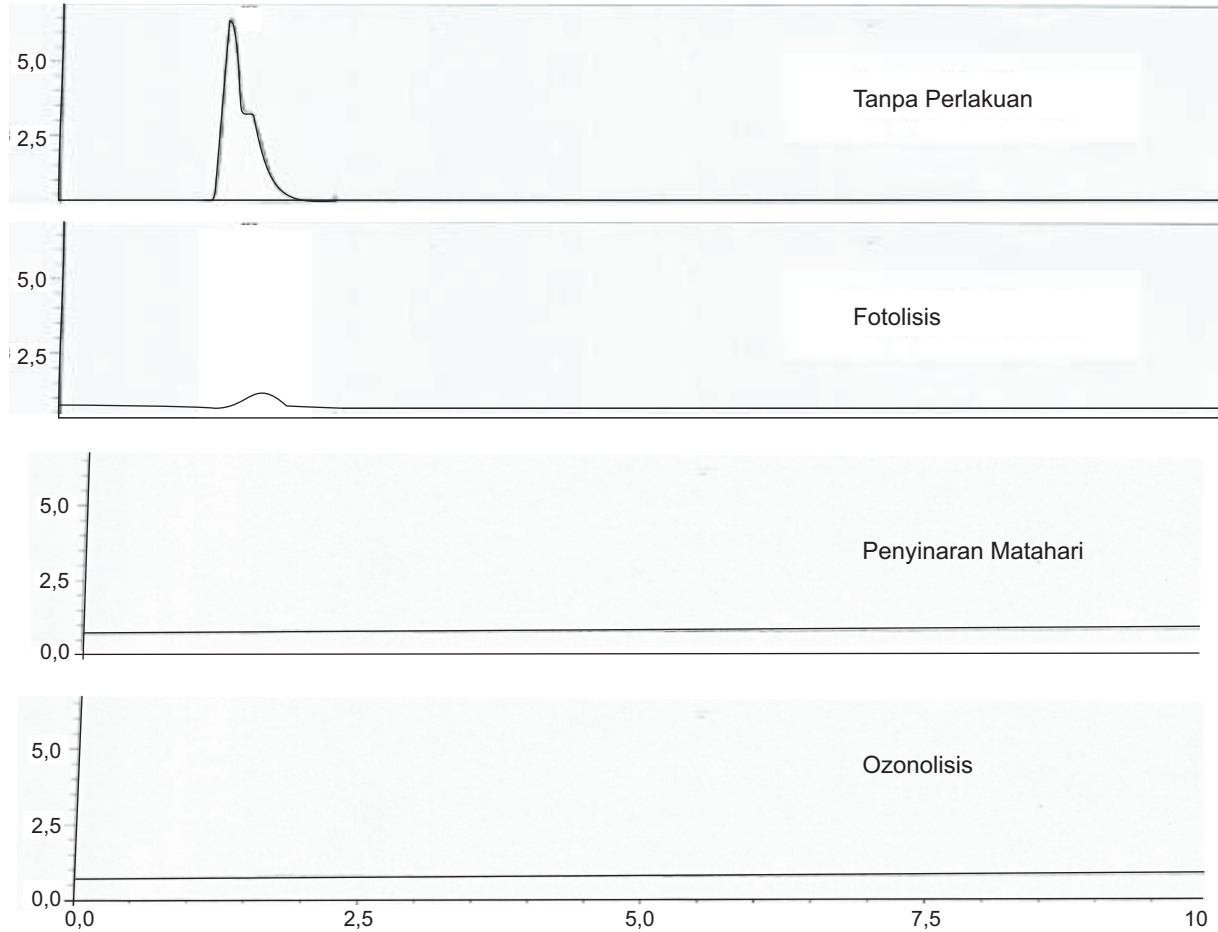
Setelah dilakukan pengukuran menggunakan spektrofotometer UV-Vis, hasil degradasi *Direct violet* secara ozonolisis (waktu 20 menit), fotolisis (120

menit), dan penyinaran matahari (120 menit) dianalisis menggunakan HPLC.

Gambar 9.a merupakan kromatogram *Direct violet* 6 mg/L sebelum didegradasi

dengan tinggi puncaknya 8557 dengan waktu retensi 1.487. Gambar 9 b merupakan kromatogram hasil degradasi *Direct violet*

secara fotolisis (120 menit) dengan tinggi puncak 296 dan waktu retensi 1.320.



Gambar 9. Kromatogram *Direct violet* 6 mg/L a) tanpa perlakuan, b) secara fotolisis, c) secara penyinaran matahari, d) secara ozonolisis

## KESIMPULAN

Dalam penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa N-doped TiO<sub>2</sub> terbukti dapat meningkatkan efisiensi proses degradasi *Direct red-23* dan *Direct violet* dengan metode fotolisis, ozonolisis dan penyinaran matahari. Melalui penambahan variasi katalis didapatkan bahwa 20 mg katalis N-doped TiO<sub>2</sub> merupakan kondisi optimum dalam pendegradasian dengan persentase degradasinya sebesar 44,149 % dengan metode ozonolisis selama 20 menit. Dari ketiga metode ini dapat disimpulkan bahwa metode yang baik itu adalah metode

ozonolisis dengan persentase degradasi 55,44 *Direct red-23* dan 50 % *Direct violet* selama 20 menit.

## DAFTAR PUSTAKA

- Andayani, W. dan 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.
- Attia, A.J, Kadhim, S.H, and Hussein, F.H. 2008. Photocatalytic degradation of textile dyeing wastewater using Titanium Dioxide and Zinc Oxide, *E-J. Chem.* Vol. 5(2) : 219-223.

- Gunadi, Natalia. 2008. Degradasi fotokatalitik zat warna remazol red RB 133 dalam sistem TiO<sub>2</sub> suspensi, Skripsi FMIPA Universitas Indonesia, Hal 58.
- Kuo, W.S. and Ho, P.H. 2001. Solar photocatalytic decolourization of Methylene Blue in water, *J. Chemospher.* Vol. 45: 77-83.
- Mahmood. R. Sohrabi and M. Ghavami. 2008. Photocatalytic degradation of Direct red 23 Dye Using UV/TiO<sub>2</sub> : Effect of operational parameter, *Journal of Hazardous Materials.* Vol. 153(3): 1235-1239.
- Neppolian, B. 2003. Photocatalytic degradation of reactive yellow 17 dye In aqueous solution in the presence of TiO<sub>2</sub> with cement binder, *International Journal Of Photoenergy.* Vol. 5 : 45-49
- Niyaz Mohammad Mahmoodi, Mohtar Arami, Nargess Yousefi Limaee, Nooshin Salman Tabrizi. 2006. Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO<sub>2</sub> photocatalytic reactor. *Journal of Colloid and Interface Science.* Vol. 295(1) : 159-164.
- Qamar, M, M. Saquib, and M. Muneer. 2005. Titanium Dioxide mediated photocatalytic degradation of two selected azo dye derivatives, Chrysoidine R and Acid Red 29 (Chromotrope 2R), In Aqueous Suspensions. *Desalination* 186, pp. 225-271.
- Safni, U. Loekman, and F. Febrianti. 2008. Degradasi zat warna sudan I secara sonolisis dan fotolisis dengan penambahan TiO<sub>2</sub>-Anatase. *J. Ris. Kim* : 164-170.
- Xian-wen, X, Xin-hua, X, hui-xiang, S, Dahui, W. 2005. Study on US/O<sub>3</sub> mechanism in p-chlorophenol decomposition, *J. Zhejiang Univ SCI.* 6: 553-558.
- Shahab Khameneh ASL, Sayad Khatib Sadrnezhad, M. K. Rad and D. Uner. 2012. Comparative photodecolorization of Red Dye by Anatase, Rutile (TiO<sub>2</sub>) and Wurtzite (ZnO) using response surface methodology. *Turkish Journal of Chemistry.* Vol. 36(1) : 121-135.
- W a r d h a n a , W . A . 2 0 0 4 . *Dampak Pencemaran Lingkungan*, Penerbit Andi, Yogyakarta.