Jurnal Sains dan Teknologi Farmasi, Vol. 13, No. 1, 2008, halaman 38 - 42
Akreditasi DIKTI Depdiknas RI No. 49/DIKTI/Kep/2003

ISSN : 1410 – 0177

Degradasi Zat Warna Rhodamin-B Secara Sonolisis dan Fotolisis dengan Penambahan TiO_2-Anatase

Safni, Titin Nofita Handa Puteri dan Hamzar Suryani
Laboratorium Kimia Analitik Terapan
Universitas Andalas Padang

Diterima tanggal : 18 Februari 2008 disetujui tanggal : 28 Maret 2008

Abstract

Degradation of rhodamine-B dye using sonolysis and photolysis methods by adding anatase-TiO_2 had been done. Sonolysis method was performed using an ultrasound with frequency of 47 kHz. The optimum condition for degradation of 2 mg/L rhodamine B using sonolysis with addition of 0,1000 g anatase-TiO_2 were found at pH = 5, temperature 40 ± 1 °C, with the percentage of degradation of 46,41 % within 120 minutes. Photolysis method was performed using an irradiation of UV light with λ = 365 nm. Degradation of 2 mg/L rhodamine-B using photolysis with addition of 0,1000 g anatase-TiO_2 was optimum at pH = 5 and percentage of degradation 93,49 % within 120 minutes photolysis.

Keywords: degradation, sonolysis, photolysis, anatase-TiO_2, rhodamine-B, dye.

Pendahuluan

Rhodamin-B umumnya digunakan sebagai zat pewarna pada industri kertas dan tekstil (Merck Index, 2001). Badan Pengawas Obat dan Makanan (BPOM) melarang penggunaan rhodamin-B untuk kosmetik dan makanan karena rhodamin-B bersifat karsinogen. Tubuh manusia tidak mampu menguraikan jenis pewarna ini sehingga terjadi penumpukan dan merangsang tumbuhnya sel-sel liar atau kanker. Penggunaan rhodamin-B dalam industri akan mengakibatkan senyawa tersebut ditemukan dalam limbah hasil industri. Tanpa perbaikan pengolahan limbah, akan berpotensi menjadi penyebab pencemaran air yang akan menurunkan kualitas air yang dikonsumsi oleh makhluk hidup.

Keberadaan zat warna organik dalam limbah industri berpotensi menghasilkan masalah lingkungan yang serius. Kebanyakan zat warna organik merupakan senyawa *non-biodegradable* yang mengandung senyawa azo dan bersifat sangat karsinogen (Andayani, 1999). Oleh karena merupakan bahan sintetik, lingkungan alami tidak mampu mendegradasi senyawa tersebut sehingga dapat terakumulasi di alam.

Pengolahan limbah dengan metoda konvensional dilakukan dengan cara klorinasi, pengendapan, dan penyerapan oleh karbon aktif, kemudian lumpur atau *sludge* yang terbentuk dibakar atau diproses secara mikrobiologi. Pembakaran *sludge* akan mengakibatkan terbentuknya senyawa klorooksida dan karbondioksida. 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 terjadi akumulasi senyawa tersebut di alam (W. Andayani, 1999).

Oleh karena itu perlu dicari metoda alternatif lain yang lebih efektif untuk menguraikan limbah tersebut.

Penelitian ini dilakukan untuk mendegradasi zat warna rhodamin-B secara sonolisis dan fotolisis dengan penambahan TiO_2-anatase. Metoda sonolisis menggunakan gelombang ultrasonik yang beroperasi pada frekuensi antara 20-500kHz (H. Destaillats, 2001).

Gelombang ultrasonik dalam air limbah memiliki efisiensi yang besar dalam mendegradasi senyawa yang sukar terurai. Sonolisis mampu mengubah polutan organik menjadi karbondioksida dan air, atau mengubah polutan tersebut menjadi senyawa yang kurang berbahaya dibandingkan polutan awal. Fotokatalisis merupakan suatu proses yang dibantu oleh adanya cahaya dan material katalis. Dengan pencahayaan Ultraviolet, kebanyakan polutan organik dapat dioksidasi menjadi CO_2 dan H_2O (W. S. Kuo, 2001). TiO_2-anatase merupakan katalis yang efektif digunakan untuk degradasi senyawa-senyawa organik toksik seperti pestisida dan zat warna (Safni, 2007 & 2008a, 2008b, 2008c, 2009).

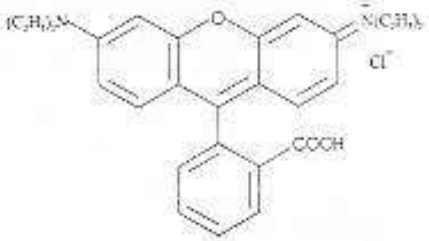
Metodologi

Alat dan bahan

Spektrofotometer UV/Vis (S.1000 Secomam, Sarcelles Perancis) digunakan untuk mengukur

serapan larutan rhodamin-B. Bransonic Ultrasonic Cleaner B 2210E-MT dengan frekuensi 47 kHz daya 125 Watt digunakan untuk proses sonolisis. Kotak iradiasi yang dilengkapi dengan lampu UV 10 watt, λ = 365 nm (Germicidal CE G 13 Base 8FC11004) sebagai tempat melakukan iradiasi, sentrifus dengan kecepatan 6.000 rpm. (Profuge Model PRF 6Kp, Korea) digunakan untuk memisahkan TiO_2-anatase dari sampel, *magnetic stirrer* (SRS 116 AA Advanted) sebagai pengaduk.

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah rhodamin-B buhek (Wakopure, Chem. Ind), TiO_2-anatase (Ishihara Sangyo, Ltd. Japan), CH_3COOH p. a, CH_3COONH_4, NH_4OH 25 %, NH_4Cl, dan akuades. Struktur rhodamin-B dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Struktur Rhodamin B

Prosedur Kerja

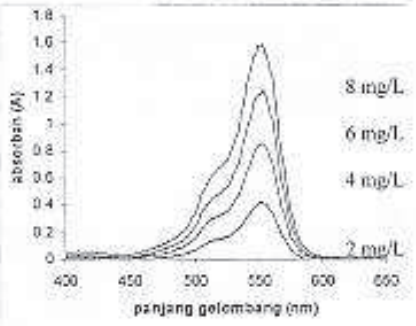
Larutan rhodamin-B dengan konsentrasi 2 mg/L disonolisis dan difotolisis dengan variasi pH, suhu, dan waktu perlakuan. Setelah proses sonolisis dan/atau fotolisis, larutan disentrifus selama 15 menit untuk memisahkan TiO_2-anatase. Selanjutnya diukur serapan larutan rhodamin-B dengan menggunakan spektro-fotometer UV/Vis. Adanya perbedaan serapan awal dan serapan larutan setelah proses pendegradasian menunjukkan adanya penurunan kadar dari rhodamin-B dalam larutan.

Hasil dan Pembahasan

Pengukuran Spektrum Serapan Rhodamin-B

Pengukuran spektrum serapan rhodamin-B: 2, 4, 6, dan 8 mg/L dalam pelarut air dengan menggunakan spektrofotometer UV/Vis memperlihatkan puncak serapan maksimum pada panjang gelombang 553 nm, seperti terlihat pada Gambar 2.

Dari spektrum didapat nilai absorbtivitas molar (ε) yang dihitung berdasarkan Hukum Lambert-Beer adalah 99002,46 $M^{-1}cm^{-1}$.

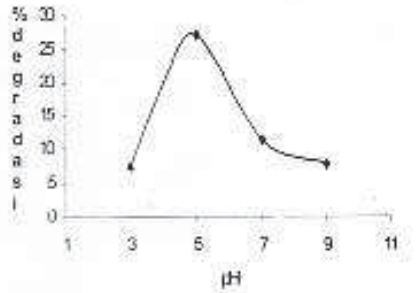


Gambar 2. Spektrum serapan rhodamin-B

Pengaruh pH terhadap proses sonolisis dan fotolisis

Persentase degradasi rhodamin-B sebagai fungsi pH terlihat pada Gambar 3 untuk proses sonolisis dan Gambar 4 untuk proses fotolisis.
Dari grafik terlihat bahwa pada pH 5 (sedikit asam) diperoleh efisiensi degradasi yang lebih baik. Pada proses sonolisis, rhodamin-B terdegradasi sebesar 27,00 % dimana terjadi penurunan absorban dari 0,446 menjadi 0,325. Selanjutnya pada proses fotolisis, rhodamin-B terdegradasi sebesar 54,93 %.

Perbedaan kecepatan degradasi senyawa rhodamin B pada kondisi asam, netral, dan basa berhubungan dengan sifat hidrofobik dan hidrofilik. Senyawa yang lebih bersifat hidrofobik terkonsentrasi pada permukaan dalam gelembung kavitasi dan lebih mudah diserang oleh radikal OH yang terbentuk dari sonolisis air. Proses kimia pada permukaan dalam gelembung disebabkan oleh radikal hidrogen dan radikal hidroksil yang terbentuk selama homolisis air.

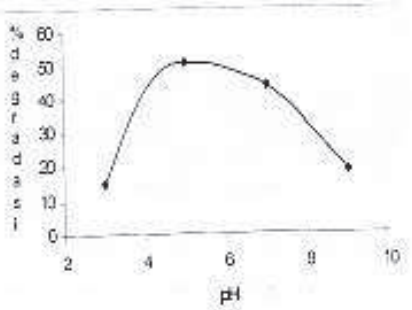


Gambar 3. Pengaruh pH larutan rhodamin-B terhadap persentase degradasi pada proses sonolisis.

Ket.: [Rhodamin-B]: 2 mg/L, suhu: 40±1°C, TiO_2-anatase: 0,1000 g, waktu sonolisis: 30 menit.

Molekul zat terlarut yang tidak berdifusi ke dalam gelembung atau berada pada permukaan dalam

gelembung akan lebih diserang oleh radikal H dan OH (Stock, 2000), sehingga lebih mudah terdegradasi.



Gambar 4. Pengaruh pH larutan rhodamin-B terhadap persentase degradasi pada proses fotolisis.

Ket.: [Rhodamin-B]: 2 mg/L, TiO_2-anatase: 0,1000 g, waktu fotolisis: 30 menit.

Pada kondisi asam, rhodamin-B akan membentuk kation $C_{28}H_{31}N_2O_3^+$ dan pada kondisi basa akan membentuk anion $C_{28}H_{30}N_2O_3^-$ sehingga lebih bersifat hidrofilik. Senyawa yang lebih bersifat hidrofilik tidak mudah terkumpul pada permukaan dalam gelembung kavitasi sehingga lebih sukar terdegradasi (Stock, 2000).

Aktivitas katalitik permukaan TiO_2 dalam larutan berair juga bergantung pada pH. Pada kondisi asam ($pH \leq 5$), TiO_2 akan membentuk muatan permukaan positif dengan adanya gugus $TiOH_2^+$ dan mendekati netrul pada pH 5 – 7. Pada kondisi basa ($pH \geq 7$) akan membentuk muatan permukaan negatif dengan adanya gugus TiO^- (Hiskia, 2001).

Penurunan persentase degradasi rhodamin-B pada pH 3 terjadi karena adanya tolakan elektrostatik antara kation rhodamin B ($C_{28}H_{31}N_2O_3^+$) dan muatan permukaan positif dari TiO_2. Pada kondisi basa juga terjadi tolakan elektrostatik antara anion rhodamin-B ($C_{28}H_{30}N_2O_3^-$) dengan muatan permukaan negatif TiO_2. Pada penelitian sebelumnya tidak dilakukan degradasi rhodamin-B secara sonolisis pada range pH tertentu. Rhodamin B hanya disonolisis dengan pelarut akuades (Arief, 2007)

Oksidasi fotolitik zat warna menghasilkan radikal hidroksil di dekat permukaan semikonduktor TiO_2. Absorbsi sinar UV oleh titanium dioksida akan diikuti perpindahan elektron pita valensi ke pita konduksi dimana terbentuk pasangan elektron pada pita konduksi (e^-_{pk}) dan lubang positif pada pita valensi (h^+_{pv}). Mekanisme fotolisis semikonduktor melibatkan spesi oksigen sebagai berikut:

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

Elektron pada pita konduksi ditangkap oleh oksigen terlarut sebagai spesies reduktor, seperti reaksi berikut:

$$2\,e^- + O_2 \longrightarrow O_2^-$$

$$O_2^- + 2H^+ \longrightarrow H_2O_2$$

$$H_2O_2 + e^-_{pk} \longrightarrow HO^\bullet + HO^-$$

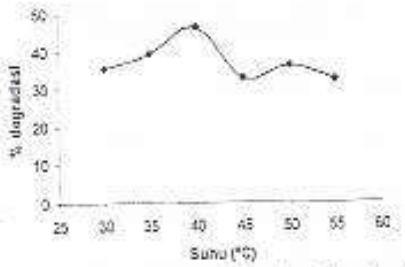
$$h^+_{pv} + OH^-_{ads} \longrightarrow HO^\bullet_{ads}$$

Peningkatan persentase degradasi rhodamin-B dalam kondisi asam dapat dijelaskan dengan reaksi-reaksi di atas. Semakin banyak jumlah ion H^+ yang bereaksi dengan O_2^- akan meningkatkan jumlah H_2O_2. Akibat meningkatnya jumlah H_2O_2 maka semakin banyak OH^- yang dihasilkan. Banyaknya OH^- yang terbentuk akan meningkatkan jumlah radikal hidroksil yang berperan dalam mendegradasi rhodamin-B.

Aktivitas fotokatalitik permukaan TiO_2 dalam larutan berair juga bergantung pada pH. Pada kondisi asam ($pH \leq 5$) TiO_2 akan membentuk muatan permukaan positif dengan adanya gugus $TiOH_2^+$ dan mendekati netrul pada pH 5 – 7. Pada kondisi basa ($pH \geq 7$) akan membentuk muatan permukaan negatif dengan adanya gugus TiO^-.

Penentuan Suhu Sonolisis

Pengaruh suhu terhadap persentase degradasi rhodamin-B dilakukan pada interval 30±1, 35±1, 40±1, 45±1, 50±1, dan 55±1°C.



Gambar 5. Pengaruh suhu sonolisis rhodamin-B terhadap persentase degradasi.

Ket.: [Rhodamin-B]: 2 mg/L, suhu: 40±1°C, TiO_2-anatase: 0,1000 g, waktu sonolisis: 120 menit.

Dari Gambar 5 terlihat bahwa suhu optimum degradasi rhodamin-B adalah 40±1°C, dimana setelah 2

jam sonolisis absorban turun dari 0,446 menjadi 0,239 dengan persentase degradasi sebesar 46,41 %. Pada suhu yang lebih tinggi kembali terjadi penurunan persentase degradasi. Hal ini diperkirakan karena semakin tinggi suhu maka kecepatan reaksi juga meningkat. Suhu yang cukup tinggi akan membentuk banyak "kavitasi", dimana suhu dalam kavitasi mampu untuk memecah molekul air menjadi radikal H dan OH (Park, 2005). Radikal ini mampu merusak limbah organik karena potensial oksidasinya yang tinggi. Akan tetapi kemampuan penyerapan pada permukaan TiO_2-anatase berkurang pada suhu yang lebih tinggi sehingga menyebabkan penurunan efisiensi degradasi (Park, 2005).

Di samping itu penurunan persentase degradasi rhodamin-B pada suhu yang lebih tinggi terjadi karena semakin cepatnya penggabungan radikal OH menjadi H_2O_2 (reaksi (3) dan (4)). Senyawa H_2O_2 mengurangi radikal hidroksil yang mendegradasi rhodamin-B.

Reaksi pembentukan peroksida: (Stock 2000).

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

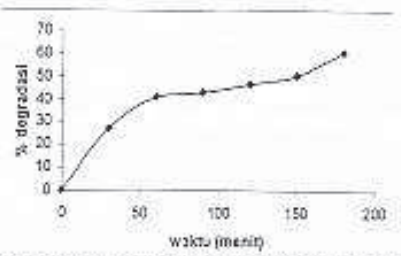
$$H^{\bullet} + O_2 \longrightarrow HO_2^{\bullet} \longrightarrow {}^{\bullet}OH + \tfrac{1}{2}O_2 \quad (2)$$

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

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

Pengaruh Waktu Sonolisis Terhadap Degradasi Rhodamin-B

Sonolisis rhodamin-B 2 mg/L pH 5 pada suhu 40±1 °C dengan penambahan TiO_2-anatase dilakukan selama 180 menit dengan interval 30 menit.

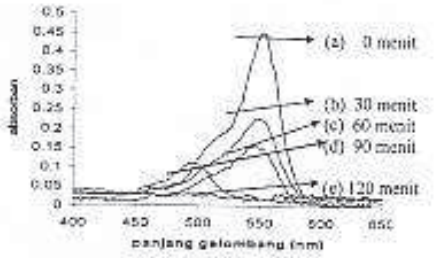


Gambar 6. Pengaruh waktu sonolisis terhadap persentase degradasi rhodamin-B

Ket.: [Rhodamin-B]: 2 mg/L, pH: 5, suhu: 40±1°C, TiO_2-anatase: 0,1000 g

Gambar 6 menunjukkan bahwa persentase degradasi rhodamin-B meningkat dengan bertambahnya waktu, karena semakin banyak radikal OH yang terbentuk untuk mendegradasi rhodamin-B.

Sonolisis rhodamin-B 2 mg/L dengan pH 5 pada suhu 40±1°C selama 180 menit dan penambahan 0,1000 g TiO_2-anatase menye-babkan absorban turun dari 0,446 menjadi 0,177 dengan persentase degradasi 60,31 %. Pada kondisi yang sama, sonolisis rhodamin-B 2 mg/L selama 360 menit tanpa penambahan TiO_2-anatase hanya menyebabkan penurunan absorban dari 0,446 menjadi 0,329 dengan persentase degradasi 26,23 %. Keefektifan TiO_2-anatase sebagai katalis lebih jelas terlihat ketika larutan rhodamin-B 2 mg/L pH 5 ditambah 0,1000 g TiO_2-anatase dan didiamkan selama 2 jam kemudian disentrifus selama 15 menit untuk memisahkan TiO_2-anatase.

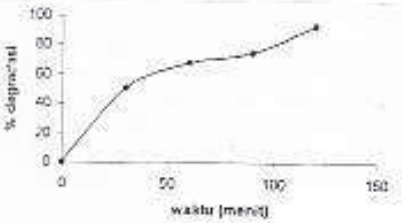


Gambar 7. Spektrum serapan rhodamin-B setelah difotolisis dalam beberapa variasi

Ket.: [Rhodamin-B]: 2 mg/L, pH: 5, TiO_2-anatase: 0,1000 g

Pengaruh Waktu Fotolisis Terhadap Degradasi Rhodamin-B

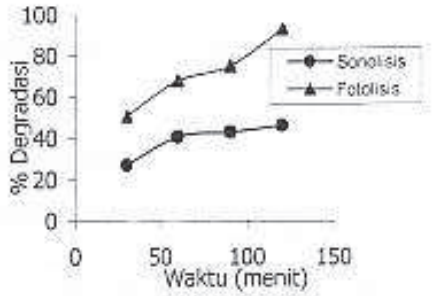
Larutan rhodamin-B yang ditambah dengan katalis TiO_2-anatase menunjukkan persentase degradasi yang lebih signifikan ketika dilakukan irradiasi dengan sinar UV. Hal ini dapat dilihat dari Gambar 7 dan Gambar 8. Dalam waktu 120 menit terjadi penurunan absorban dari 0,446 menjadi 0,029 dengan persentase degradasi 93,49 %.



Gambar 8. Pengaruh waktu fotolisis terhadap persentase degradasi rhodamin-B

Ket.: [Rhodamin-B]: 2 mg/L, pH: 5, TiO_2-anatase: 0,1000 g

Dari Gambar 8 dapat dilihat bahwa persentase degradasi rhodamin-B meningkat dengan bertambahnya waktu perlakuan. Semakin lama waktu fotolisis dengan penambahan TiO_2-anatase maka semakin banyak radikal OH yang terbentuk untuk mendegradasi rhodamin-B. Pada waktu 90 menit terjadi pergeseran panjang gelombang spektrum serapan rhodamin-B yang cukup signifikan seperti ditunjukkan pada Gambar 7. Hal ini diperkirakan bahwa pada fotolisis dengan penambahan 0,1000 g TiO_2-anatase selama 90 menit terbentuk senyawa intermediet yang memiliki absorban cukup tinggi pada panjang gelombang lebih pendek yang terukur pada spektrofotometer UV-Vis.



Gambar 9. Pengaruh waktu terhadap presentase degradasi rhodamin-B secara sonolisis dan fotolisis

Ket.: [Rhodamin-B]: 2 mg/L, pH: 5, TiO_2-anatase: 0,1000 g (●) secara sonolisis (▲) secara fotolisis

Rhodamin-B lebih cepat terdegradasi menggunakan metoda fotolisis dibandingkan dengan metoda sonolisis, seperti terlihat pada Gambar 9. Persentase degradasi rhodamin-B 2 mg/L pH 5 dengan penambahan 0,1000 g TiO_2-anatase secara sonolisis adalah 46,41 % dalam waktu 120 menit. Dalam waktu yang sama rhodamin-B 2 mg/L pH 5 dengan penambahan 0,1000 g TiO_2-anatase dapat mencapai persen degradasi sebesar 93,49 % setelah difotolisis.

Perubahan warna (dari ungu kemerahan menjadi bening) juga jelas terlihat dalam metoda fotolisis. Kecepatan proses dekolorisasi rhodamin-B dengan irradiasi sinar UV hampir dua kali lebih cepat dibandingkan metoda sonolisis. Intensitas sinar UV yang tinggi menyebabkan molekul rhodamin-B lebih diserap pada semikonduktor TiO_2 (RhB_{ads}).

Kesimpulan

Zat warna rhodamin-B 2 mg/L dengan penambahan 0,1000 g TiO_2-anatase pada pH 5, suhu 40±1 °C dan 120 menit waktu perlakuan memberikan persentase degradasi sebesar 46,41 % setelah proses sonolisis dan 93,49 % setelah difotolisis.

Daftar Pustaka

Andayani, W., A. Sumartono. 1999. *Aplikasi Radiasi Pengion Dalam Pengurasan Limbah Industri. Radiolisis Larutan Standar Zat Warna Reaktif Cibacron Violet 2R*, Majalah Batan, Vol XXXII No. 1/2 Januari / April.

Arief, S., Safni dan Putri Perdana Roza, 2007, Degradasi Senyawa Rhodamin B Secara Sonolisis Dengan Penambahan TiO_2 Hasil Sintesa Melalui Proses Sol-Gel. *J. Ris. Kim.* 1(1): 64 – 69.

Destaillats, H., T. W. Anderson, M. R. Hoffmann.2001, Application of Ultrasound in NAPL Remediation Sonochemical Degradation of TCE in Aqueous Surfactant Solutions. *J. Environ. Sci. Technology*, p 3019-3024.

Hiskia, A. M. Ecke. A. Troupis. A. Kokorakis, H. Hennig, E., 2001. Papaconstantinou. Sonolytic, and Photocatalytic Decom-position of Atrazin in Presence of Polyoxometalates. *J. Environ. Sci. Technology*. 35: 2358-2364.

Park, H., W. Choi. 2005. Photocatalytic Reactivities of Nafion-Coated TiO_2 for The Degradation Charged Organic Compounds under UV or Visible Light. *J. Phys. Chem. B*, 109: 11667-11674.

Safni, Maizatisna, Zulfarman dan T. Sakai, 2007, Degradasi Zat Warna Naphtol Blue Black Secara Sonolisis dan Fotolisis Dengan Penambahan TiO_2-anatase. *J.Ris. Kim.*1(1): 43 – 49.

Safni, Umiati Loekman dan Fitra Febrianti, 2008a, Degradasi Zat Warna Sudan I Secara Sonolisis dan Fotolisis Dengan Penambahan TiO_2-anatase. *J. Ris. Kim.* 1(2): 164-170.

Safni, Zamzibar Zuki, 2008b, Cheri Haryati dan Maizatisna, Degradasi Zat Warna Alizarin Secara Sonolisis dan Fotolisis dengan Penambahan TiO_2-anatase. *J. Pilar* 7 (1), 31-36.

Safni, Zulfarman dan Dina Fitri Wulandari, 2008c, Degradasi Indigo Carmin Secara Sonolisis dan Fotolisis Dengan Penambahan TiO_2-anatase. *J. Sains MIPA* 14(3): 143-149.

Safni, Zulfarman dan Fardila Sari. 2009, Degradasi Metanil Yellow Secara Sonolisis dan Fotolisis Dengan Penambahan TiO_2-anatase. *J. Forum Penelitian*. in printing.

Stock, N. L., J. Peller, K. Vinadgopal, P. V., Kamat, 2000, Combinative Sonolysis & Photocatalysis for Textile Dye Degradation, *J. Environ. Sci. Technology*, 34: 1747-1750.

The Merck Index, 2001, *An Encyclopedia of Chemicals, drugs, and biologicals*, Thirteenth edition. Merck & Co., Inc., p 1085.