

Degradasi Fotokatalitik Zat Warna *Direct Yellow* dan *Direct Violet* dengan Katalis TiO_2/AgI - Sinar UV

Riswiyanto S, Ridla Bakri, Anggi Titis A

Departemen Kimia, FMIPA-UI, Kampus UI Depok 16424

Riswi@UI.edu

Abstrak

Industri tekstil di Indonesia telah berkembang semakin pesat. Mengakibatkan kebutuhan akan zat warna semakin bertambah. Zat warna yang sering digunakan merupakan golongan azo yang mempunyai sifat *non-biodegradable*, diantaranya adalah *Direct Yellow* dan *Direct Violet*. Limbah zat warna harus diolah terlebih dahulu sebelum dibuang ke perairan. Salah satunya dengan menggunakan radiasi sinar UV dan katalis TiO_2/AgI yang sangat menjanjikan dalam mendegradasi senyawa zat warna, hal ini disebabkan oleh kehadiran senyawa AgI yang mempunyai sifat fotosensitif. Hasil penelitian diperoleh kondisi optimum pada pH 5, waktu optimum 90 menit dan konsentrasi zat warna 40 ppm untuk *Direct Yellow* sedangkan untuk *Direct Violet* pada pH 6, waktu optimum 60 menit dan konsentrasi zat warna 40 ppm. Untuk campuran zat warna 1:1 (*Direct Violet* : *Direct Yellow*) didapatkan hasil sebesar 85,43% dengan kondisi optimum *Direct Violet* dan 91,32% dengan kondisi optimum *Direct Yellow*. Campuran zat warna 1:2 (*Direct Violet* : *Direct Yellow*) didapatkan hasil sebesar 79,04% dengan kondisi optimum *Direct Violet* dan 89,95% dengan kondisi optimum *Direct Yellow*. Campuran zat warna 2:1 (*Direct Violet* : *Direct Yellow*) didapatkan hasil sebesar 90,28% dengan kondisi optimum *Direct Violet* dan 95,08% dengan kondisi optimum *Direct Yellow*.

Kata Kunci : Azodyes, Silver Iodide, Titanium dioksida, Degradasi zat warna, Fotokatalitik

Abstract

The textile industry in Indonesia has grown more rapidly. Resulted in the need for increasing dye. Dyes are often used are azo groups that have a non-biodegradable nature, such as Direct Yellow and Direct Violet. Dye waste must be processed before it is discharged into the waters. One of them by using UV radiation and catalysts TiO_2/AgI very promising compounds in degrading dyes, this is caused by the presence of AgI compound having photosensitive properties. The results obtained optimum conditions at pH 5, the optimum time of 90 minutes and the dye concentration of 40 ppm to Direct to Direct Violet Yellow while at pH 6, the optimum time of 60 minutes and the dye concentration of 40 ppm. For the 1:1 mixture of dyes (Direct Violet: Direct Yellow) obtained yield was 85.43% with the optimum condition and 91.32% Direct Violet with Yellow Direct optimum conditions. 1:2 mixture of dyes (Direct Violet: Direct Yellow) obtained yield was 79.04% with the optimum condition and 89.95% Direct Violet with Yellow Direct optimum conditions. 2:1 mixture of dyes (Direct Violet: Direct Yellow) obtained yield was 90.28% with the optimum condition and 95.08% Direct Violet with Yellow Direct optimum conditions.

Keywords: Azodyes, Silver iodide, titanium dioxide, dye degradation, the photocatalytic

1. PENDAHULUAN

Zat warna golongan azo ($\text{N}=\text{N}$), merupakan zat warna yang banyak digunakan pada proses pencelupan dan pencapan industri tekstil. Limbah cair dari kedua proses

ini merupakan salah satu sumber pencemaran air yang cukup tinggi jika tidak dilakukan pengolahan limbah. Umumnya tujuan dari pengolahan limbah cair industri tekstil adalah mengurangi tingkat polutan organik, logam berat, padatan tersuspensi dan warna sebelum dibuang ke badan air. Pada saat

ini polutan di Indonesia tidak memasukkan warna sebagai parameter yang diatur. Walaupun demikian, limbah yang mengandung warna seringkali menimbulkan kesulitan dalam masalah estetika karena zat warna tekstil pada umumnya sulit untuk diuraikan secara alami oleh badan air.

Seorang ilmuwan kimia, Witt, menyatakan bahwa senyawa organik yang tidak berwarna dapat menjadi berwarna bila terdapat gugus tertentu yang disebut kromofor⁴. Ciri umum dari gugus kromofor adalah memiliki ikatan tak jenuh yang dapat menjalani transisi $\pi \rightarrow \pi^*$. Keberadaan warna disebabkan oleh kemampuan mata manusia atau hewan untuk dapat mendeteksi sebagian dari radiasi elektromagnetik. Mata kita hanya mampu merespon pada panjang gelombang 400-700 nm, yaitu panjang gelombang sinar tampak. Pada panjang gelombang daerah ultra violet dan infra merah mata kita tidak mampu untuk meresponnya. Senyawa organik dengan sistem ikatan rangkap terkonjugasi dapat menyerap warna pada panjang gelombang tertentu karena adanya transisi elektron $\pi \rightarrow \pi^*$ dan atau $n \rightarrow \pi^*$ (Zollinger, 1991).

Reaksi fotokatalitik adalah reaksi yang berlangsung karena pengaruh cahaya dan katalisis secara bersama-sama. Katalis ini dapat mempercepat fotoreaksi melalui interaksinya dengan substrat baik dalam keadaan dasar maupun keadaan tereksitasinya, atau dengan fotoproduk utamanya, yang bergantung pada mekanisme fotoreaksi tersebut. Umumnya katalis yang digunakan merupakan semikonduktor yang baik seperti katalis TiO_2 . Pada reaksi fotokatalitik, semikonduktor dapat berperan sebagai pengaktivasi/katalis reaksi redoks-cahaya dikarenakan pita valensi yang penuh berisi elektron dan pita konduksi yang kosong, dengan energi celah diantara kedua pita tidak terlalu besar. Ketika sebuah foton dengan energi $h\nu$ yang sama atau lebih besar dari energi celah pita, E_g , maka elektron pada pita valensi akan memiliki energi yang cukup besar untuk dapat berpindah/terekstisasi ke pita konduksi dan meninggalkan lubang positif (h^+) pada pita valensi. Reaksi ini

merupakan salah satu jenis teknik oksidasi lanjutan dan merupakan awal dari reaksi fotokatalitik selanjutnya. Namun, seringkali $hole^+$ yang berada pada pita valensi bereaksi dengan elektron yang berada pada pita konduksi menghasilkan energi ($h\nu$) dan sering disebut reaksi rekombinasi. Untuk mengatasi hal ini katalis TiO_2 di doping dengan perak iodida, dimana perak yang berada di permukaan katalis akan menangkap elektron sehingga reaksi rekombinasi dapat diminimalisir. Di sisi lain perak iodida juga merupakan semikonduktor yang mempunyai sifat fotosensitif, sehingga dapat meningkatkan kinerja dari katalis TiO_2 (Fujishima, A, et.al., 1999).

2. METODE PENELITIAN

Pada penelitian ini akan dilakukan percobaan untuk mengetahui pengaruh variasi pH, waktu kontak dan konsentrasi zat warna dari masing-masing *dyestuff Direct Yellow dan Direct Violet*, kemudian kedua *dyestuff* ini dicampurkan dengan variasi perbandingan komposisi *dyestuff* dan dikondisikan dengan kondisi optimum masing-masing *dyestuff* yang telah diperoleh.

Pembuatan Katalis TiO_2/AgI

Disiapkan TiO_2 dan ditimbang seberat 1 gram kemudian dimasukkan ke dalam beaker gelas 250 ml dan dilarutkan dengan 100 ml aquademin lalu disonik selama 30 menit. Ditambahkan KI seberat 0,205 gr kemudian dimasukkan ke dalam larutan suspensi TiO_2 kemudian larutan ini diaduk dengan bantuan stirer selama 30 menit. dilarutkan AgNO_3 dalam 2,3 ml NH_4OH pekat, setelah larut dimasukan ke dalam suspensi tersebut segera setelah proses pengadukan dengan stirer selama 30 menit selesai, kemudian diaduk kembali dengan stirer selama 12 jam. Didekantasi produk tersebut sampai terpisah antara filtrat dan endapannya, kemudian endapannya dicuci dengan air dan dikeringkan pada suhu 70°C . Dihaluskan endapannya setelah mengering dan ini merupakan proses akhir mendapatkan katalis TiO_2/AgI yang berupa kristal kuning (Hu, Chun. et.al., 2006)

Penentuan pH Optimum

Ditimbang 5mg *Direct Yellow dan Direct Violet* kemudian dilarutkan dengan air suling ke

dalam labu 1L, konsentrasi larutan adalah 50ppm. Larutan ini dituang ke dalam piala gelas dan divariasikan pH dari pH awal menjadi pH 4-10 untuk *Direct Yellow* dan pH 5-11 untuk *Direct Violet* dengan penambahan 0,1N HCl dan 1M NaOH. Diambil masing-masing 60 ml larutan dan ditambahkan katalis TiO_2/AgI sebanyak 0.1g . Larutan diaduk dengan stirrer selama 180 menit dibawah radiasi sinar UV. Diukur absorbansi larutan menggunakan spektrofotometer UV/Vis.

Penentuan Waktu Optimum

Larutan diatas dengan konsentrasi 50ppm dari masing-masing zat warna dikondisikan pada pH optimum masing-masing zat warna. Diambil masing-masing 60 ml larutan dan ditambahkan katalis TiO_2/AgI sebanyak 0.1g . Kemudian diradiasi selama 180 menit sambil diaduk. Larutan disampling pada menit ke 0; 30; 60; 90; 120; 150; 180. Diukur nilai absorbansi larutan menggunakan spectrometer UV/Vis.

Penentuan Konsentrasi Optimum

Dibuat larutan dari masing-masing zat warna dengan konsentrasi 30ppm; 40ppm; 50ppm; 60ppm; 70ppm. Kemudian dikondisikan pH sesuai dengan pH optimum masing-masing zat warna. Diambil masing-masing 60 ml larutan dan ditambahkan katalis TiO_2/AgI sebanyak 0.1g. Kemudian diradiasi selama waktu optimum yang diperoleh dari masing-masing zat warna. Diukur nilai absorbansi larutan menggunakan spectrometer UV/Vis.

Campuran *Direct Violet:Direct Yellow* (1:1); (1:2); (2:1)

Dibuat larutan campuran dengan konsentrasi sesuai konsentrasi optimum dari masing-masing zat warna. Kemudian dikondisikan pH sesuai dengan pH optimum masing-masing zat warna. Diambil masing-masing 60 ml larutan dan ditambahkan katalis TiO_2/AgI sebanyak 0.1g. Kemudian diradiasi selama waktu optimum yang diperoleh dari masing-masing zat warna. Diukur nilai

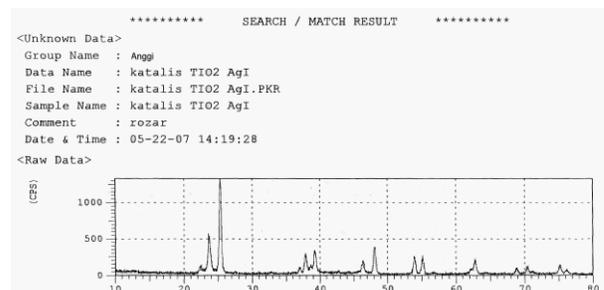
absorbansi larutan menggunakan spectrometer UV/Vis.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada penelitian ini dilakukan percobaan untuk mengetahui pengaruh variasi pH, waktu radiasi dan konsentrasi larutan dari masing-masing zat warna. Kemudian di aplikasikan pada campuran komposisi zat warna untuk melihat penurunan kadar warna dari larutan zat warna *Direct Yellow* dan *Direct Violet*.

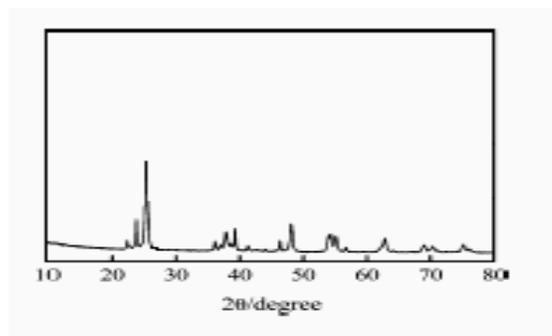
Sintesis Katalis TiO_2/AgI

Endapan katalis TiO_2/AgI yang terbentuk merupakan kristalin yang berwarna kuning pucat. Pola difraktogram yang terbentuk dari katalis dapat dilihat pada Gambar di bawah ini



Gambar 1. Pola difraktogram katalis TiO_2/AgI

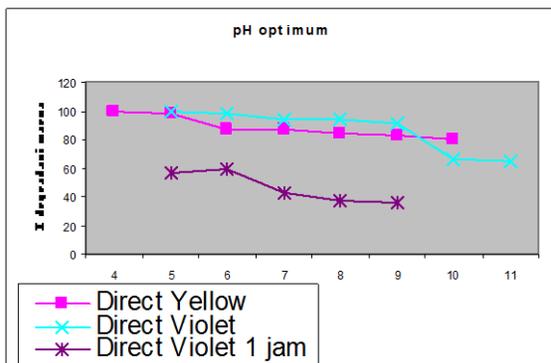
Dari pola difraksi di atas, dapat dilihat puncak karakterisasi fotokatalis untuk TiO_2 pada $2\theta = 25$ sedangkan puncak karakterisasi untuk AgI pada $2\theta = 24$. Pola difraksi XRD dari sampel yang diukur mempunyai kemiripan dengan pola difraksi XRD berdasarkan referensi (Stylide Maria, (2003).



Gambar 2. Pola difraktogram reference.

Pengaruh Variasi pH

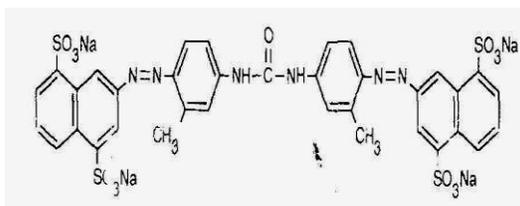
Percobaan ini dilakukan untuk menentukan pH optimum agar pada pH tersebut katalis TiO₂/AgI bekerja seoptimal mungkin. Pertama kali dilakukan penentuan pH optimum dari zat warna *Direct Yellow*. Berikut adalah hasilnya:



Gambar 3. pH optimum fotokatalitik degradasi zat warna direct yellow & direct violet

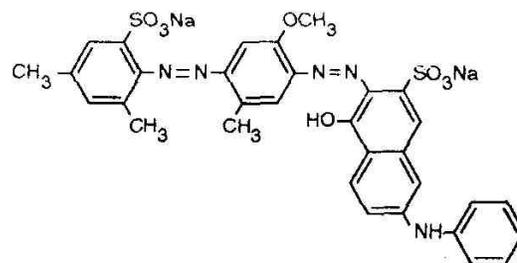
Dari grafik persen penurunan absorbansi terlihat bahwa persen penurunan terbesar terjadi pada pH 4. Namun, pada pH 5 nilai persen penurunan absorbansi tidak berbeda secara nyata dengan pH 4. Penulis mengambil nilai pH optimum pada pH 5, hal ini disebabkan perbedaan persen degradasi yang cukup signifikan antara pH 5 dan pH 6.

Struktur molekul zat warna *Direct Yellow* mempunyai empat buah gugus sulfat, sehingga menyebabkan senyawa ini lebih menyukai keadaan asam daripada basa. Selain itu banyaknya jumlah H⁺ yang bisa digantikan dengan radikal hidroksil membuat senyawa ini lebih bersifat asam (Hu, Chun. Et.al., 2006)



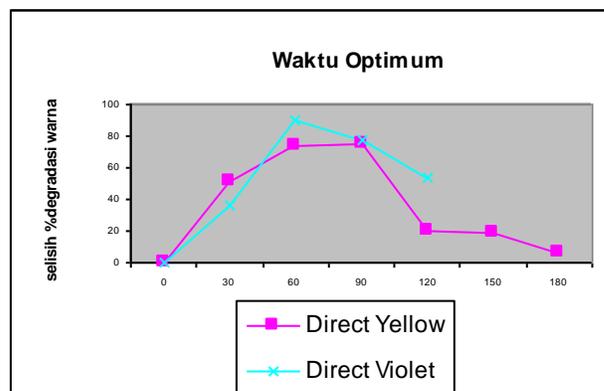
Untuk zat warna *Direct Violet* persen penurunan absorbansi terlihat pada pH 5. Namun, terdapat kejanggalan dimana pada range pH 5-9, persen penurunan yang didapatkan tidak berbeda secara signifikan.

Hal ini disebabkan struktur zat warna *Direct Violet* lebih mudah didegradasi sehingga ketika diradiasi selama 3 jam maka hasil yang diperoleh tidak terlalu berbeda nyata pada setiap range pH. Persen penurunan yang terbesar terdapat pada pH 6, dimana nilai ini berbeda dengan hasil yang sebelumnya dan perbedaan nilai antara pH lainnya cukup berbeda secara signifikan. Nilai pH optimum dari zat warna *Direct Violet* lebih sedikit basa dibandingkan dengan nilai pH optimum dari zat warna *Direct Yellow*. Hal ini disebabkan karena bentuk struktur molekul dari zat warna *Direct Violet*



hanya mempunyai dua buah gugus sulfat sehingga jika permukaan dari katalis TiO₂/AgI tidak terlalu positif dibandingkan dengan permukaan katalis pada percobaan menggunakan zat warna *Direct Yellow*,

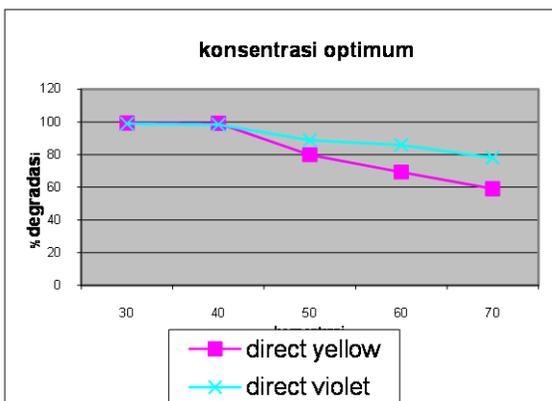
Pengaruh Waktu Radiasi



Gambar 4. Pengaruh waktu radiasi terhadap degradasi zat warna direct yellow & direct violet

Untuk zat warna *Direct Yellow* dari grafik persen penurunan absorbansi terlihat bahwa penurunan terbesar terjadi pada waktu 90 menit. Waktu selama ini dibutuhkan karena alasan *Direct Yellow* mempunyai bobot molekul yang besar. Hal ini disebabkan struktur *Direct Yellow* cukup stabil dan mempunyai dua buah gugus azo, empat buah gugus sulfid dan enam gugus aromatik yang dapat diserang oleh fotokatalis TiO_2/AgI yang sudah teradiasi. Sehingga waktu yang diperlukan oleh radikal hidroksil lebih lama untuk memutuskan ikatan-ikatan tak jenuh yang terdapat pada zat warna *Direct Yellow*. Dari grafik persen penurunan absorbansi terlihat bahwa penurunan terbesar terjadi pada waktu 60 menit. Waktu radiasi ini lebih cepat dari waktu radiasi optimum *Direct Yellow*, yang membutuhkan waktu selama 90 menit. Ini disebabkan oleh struktur molekul dari zat warna *Direct Violet* hanya mempunyai dua buah gugus azo, dua buah gugus sulfid, sebuah gugus hidroksi dan lima buah gugus aromatik yang dapat diserang oleh $\bullet OH$ (Hu, Chun. Et.al., 2006).

Pengaruh Konsentrasi

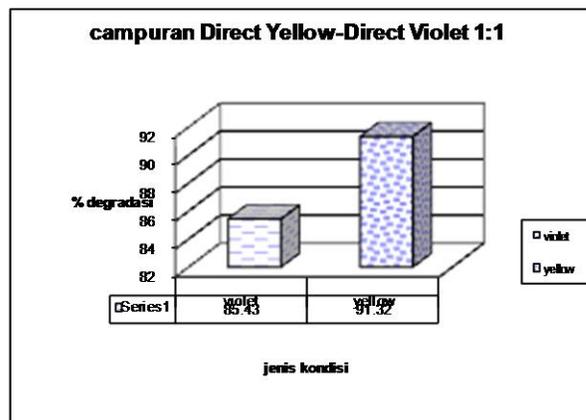


Gambar 5. Pengaruh konsentrasi terhadap degradasi zat warna direct yellow & direct violet

Dari kedua larutan masing-masing zat warna diperoleh konsentrasi optimum sebesar 40ppm. Hal ini dikarenakan kurang pekatnya kadar zat warna sehingga mudah untuk didegradasi.

Campuran *Direct Violet:Direct Yellow (1:1)*

Dengan memperhatikan grafik persen penurunan absorbansi terlihat bahwa tingkat penurunan yang terjadi sangat besar, yaitu 91.32% dengan menggunakan kondisi optimum *Direct Yellow*.

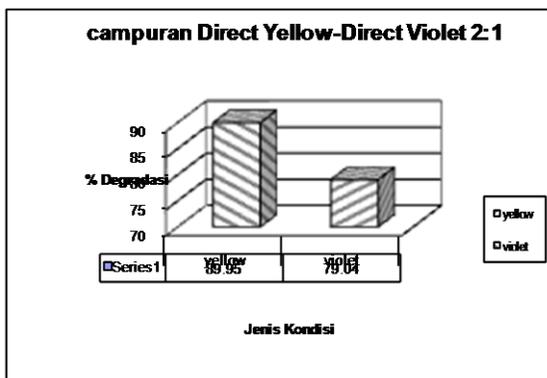


Gambar 6. Persen degradasi campuran warna direct yellow-direct violet (1:1)

Hal ini dapat terjadi akibat perbedaan kestabilan struktur molekul antara keduanya. Dimana mula-mula *Direct Violet* yang diserang radikal membentuk radikal-radikal baru yang dapat berinteraksi dengan *Direct Yellow*. Selanjutnya dengan menggunakan kondisi optimum *Direct Violet*, grafik persen penurunan absorbansi terlihat bahwa persentase penurunan tidak terlalu besar. Kemungkinan ini disebabkan keberadaan senyawa *Direct Yellow* yang lebih stabil, sehingga sukar didegradasi dengan menggunakan kondisi optimum *Direct Violet* dibandingkan dengan senyawa *Direct Violet* itu sendiri.

Campuran *Direct Violet:Direct Yellow (1:2)*

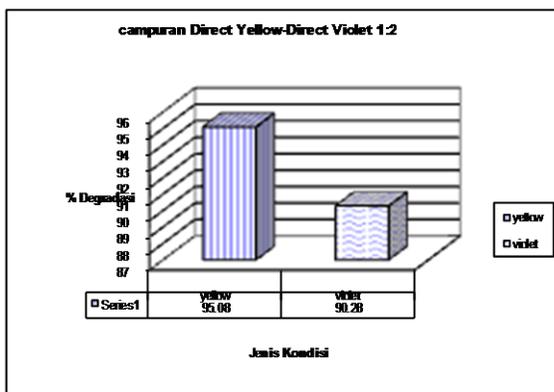
Perlakuan pertama kali dilakukan dengan menggunakan kondisi optimum zat warna *Direct Yellow*. Dari grafik persen penurunan absorbansi terlihat bahwa tingkat penurunan sebesar (89,95 %). Hal ini di akibatkan lebih banyaknya jumlah molekul *Direct Yellow* yang stabil di dalam larutan



Gambar 7. Persen degradasi campuran warna direct yellow-direct violet (2:1)

Oleh karena itu, kemampuan TiO_2/AgI dalam menyelesaikan proses degradasi pada campuran ini terlihat seperti kurang efektif sehingga nilai ini lebih kecil bila dibandingkan dengan nilai persen degradasi campuran *Direct Yellow- Direct Violet* 1:2. Ini sesuai dengan komposisi campuran zat warna yang mengandung *Direct Yellow* lebih banyak dibandingkan dengan *Direct Violet*.

Campuran Direct Violet:Direct Yellow (2:1)



Gambar 7. Persen degradasi campuran warna direct violet-direct yellow (2:1)

Dari grafik persen penurunan absorbansi terlihat bahwa tingkat penurunan sangat besar (95,08 %). Hal ini di akibatkan lebih banyaknya jumlah molekul *Direct Violet* yang kurang stabil di dalam larutan, sehingga TiO_2/AgI lebih banyak dalam menyelesaikan proses degradasi *Direct Violet*

lalu kemudian mendegradasi *Direct Yellow* dan juga waktu yang digunakan lebih lama sehingga kedua zat warna mampu terdegradasi seluruhnya.

4. KESIMPULAN

Kondisi optimum untuk zat warna *Direct Yellow* diperoleh pada pH 5, konsentrasi 40 ppm dan waktu radiasi selama 90 menit, dengan nilai % degradasi sebesar 99.17%.

Kondisi optimum untuk zat warna *Direct Violet* diperoleh pada pH 6, konsentrasi 40 ppm dan waktu radiasi selama 60 menit, dengan nilai % degradasi sebesar 98,46%.

Untuk ketiga komposisi campuran, semuanya mempunyai kondisi optimum yang sama, yaitu pada pH 5, konsentrasi optimum 40 ppm dan waktu radiasi selama 90 menit. Hasil yang diperoleh :

- Campuran *Direct Yellow* : *Direct Violet* (1:1) sebesar 91,32%
- Campuran *Direct Yellow* : *Direct Violet* (1:2) sebesar 95,08%
- Campuran *Direct Yellow* : *Direct Violet* (2:1) sebesar 89,95%

DAFTAR PUSTAKA

1. [http : // www.dyesonline.net/dyes/history.jsp](http://www.dyesonline.net/dyes/history.jsp)
2. Zollinger, Henrich. 1991, *Color Chemistry : Synthetic, Properties and Application of Organic Dyes and Pigments*, Second Edition. Germany. VHC. 1991.
3. Fujishima, A, *et.all.*, 1999, *TiO₂ Photocatalysis : Fundamental and Application*, BKC, Inc, Tokyo, Japan.
4. Hu, Chun, Xuexiang Hu, LiushoWang, Jiuhui Qu, aiming Wang., *Visible -Light-Induced Photolytic Degradation of Azodyes in Aqueous AgI/TiO₂*, Journal of Research Center for Eco-Environmental science, Chinese Academy Of Science , Beijing, 100085, china, Vol 40,7903-7907, 2006.
5. Stylide, Maria, *Pahway of Solar Light Induces photocatalytic Degradation in Aqueous TiO₂ Suspension.*, *Applied Catalysis B: Environmental* Vol. 40, pages 271-286., Elsevier., 2003