

## DEGRADASI MALACHITE GREEN OXALATE SECARA FOTOLISIS DAN OZONOLISIS DENGAN PENAMBAHAN ZnO-SnO<sub>2</sub>

Bhayu Gita Bhernama<sup>1</sup>, Syukri<sup>2</sup>, Safni<sup>1</sup>

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

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

e-mail: safni@yahoo.com

### ABSTRACT

Degradation of *malachite green oxalate* (MGO) compounds has been carried out by ozonolysis and photolysis methods with addition of ZnO-SnO<sub>2</sub> as catalyst. MGO solution was analyzed by a spectrophotometer UV/Vis at 250-650 nm. The results showed that ozonolysis process faster than photolysis. 6 mg/L MGO can be degraded as much as 97.3% after irradiated with UV light (369 nm) within 150 minutes with the addition of 0.020 g of ZnO-SnO<sub>2</sub>. Otherwise, 99.6% of 6 mg/L MGO can be degraded by ozonolysis process within 5 minutes by the addition of 0.025 g of ZnO-SnO<sub>2</sub>. Analysis of the remaining MGO solution by reverse-phase HPLC showed intermediate-substances peaks and peak height of MGO at a retention time of 3.18 min decreased as the data obtained using a UV/Vis spectrophotometer.

**Keywords:** *degradation, MGO, photolysis, ozonolysis, ZnO-SnO<sub>2</sub>*

### PENDAHULUAN

*Malachite Green Oxalate* (MGO) merupakan zat warna jenis *triphenylmethane* dan mempunyai kadar racun yang tinggi, karsinogen, dan mutagen yang menyebabkan pencemaran pada sungai, rawa, danau dan lain sebagainya. Metoda adsorpsi telah dilakukan terhadap degradasi MGO<sup>[1]</sup>, akan tetapi metoda tersebut masih membutuhkan perlakuan lebih lanjut. Oleh karena itu dikembangkan metoda lain dengan menggunakan iradiasi UV<sup>[2,3]</sup> dan ultrasonik<sup>[3]</sup>. Iradiasi UV terjadi ketika material katalis disinari cahaya dan menyerap energi foton<sup>[3]</sup>. Metoda ultrasonik melibatkan metoda sonokimia dengan memberikan gelombang bunyi ultrasonik pada suatu reaksi kimia yang akan mempengaruhi reaksi kimia tersebut<sup>[4]</sup>. Ultrasonik akan memecah air menjadi radikal H dan OH, dimana radikal-radikal tersebut dapat merusak senyawa organik intermediet dan jika terus berlangsung akhirnya akan terjadi

mineralisasi senyawa tersebut menjadi CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, dan HNO<sub>3</sub><sup>[4]</sup>.

Degradasi beberapa zat warna telah banyak dilakukan secara fotolisis dan ozonolisis dengan penambahan TiO<sub>2</sub> sebagai katalis<sup>[5-10]</sup>. Fotodegradasi senyawa MGO telah dilakukan dengan penambahan TiO<sub>2</sub> nanopartikel<sup>[10]</sup>, Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub><sup>[11]</sup> dan komposit TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub><sup>[12]</sup>. Penyisipan oksida logam lain terhadap suatu katalis semikonduktor seperti ZnO (Eg 3,42 eV) dan SnO<sub>2</sub> (Eg 3,6 eV) bertujuan untuk meningkatkan kemampuan fotokatalitiknya<sup>[13-14]</sup>. Berdasarkan mekanisme fotokatalitik, posisi celah energi (Eg) dari SnO<sub>2</sub> lebih rendah dibandingkan ZnO. Sehingga penyisipan logam ZnO-SnO<sub>2</sub> akan memperkecil celah energi (Eg)<sup>[14]</sup>.

Pada penelitian ini digunakan semikonduktor ZnO-SnO<sub>2</sub> sebagai katalis dalam mendegradasi MGO secara fotolisis dan ozonolisis. Penyisipan SnO<sub>2</sub> terhadap ZnO dilakukan dengan metoda *solid-state*

*reaction*. Larutan sisa degradasi MGO dianalisis menggunakan spektrofotometer UV/Vis dan HPLC.

## METODOLOGI PENELITIAN

### Bahan Kimia, Peralatan dan Instrumentasi

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah Spektrofotometer UV/Vis (UV-1700 pharماسpec UV-Vis Spectrophotometer, Shimadzu), Lampu UV (Germicidal CE G 13 Base 8FC11004,  $\lambda = 365$  nm), tabung ozon (*Bioozone space age sterilizer, Natural Health Science Sdn. Bhd, Malaysia*), HPLC (Shimadzu), PSA (size and shape analysis), nano laser (*fritszh analysette 22 nano tech plus*), kotak iradiasi, neraca analitik, aluminium foil dan peralatan gelas lainnya. *Malachite green oxalate* ( $C_{52}H_{54}N_4O_{12}$ ) > 99% (*Merck Chemical Production*), ZnO (*Merck, grade analysis*), SnO<sub>2</sub> (*Merck, grade analysis*), HPLC grade acetonitril, etanol *p.a* dan akuades,.

## PROSEDUR KERJA

### Pembuatan ZnO-SnO<sub>2</sub>

ZnO-SnO<sub>2</sub> dibuat dengan menggunakan metoda *solid-state reaction*. ZnO dan SnO<sub>2</sub> masing-masing dicampurkan dengan perbandingan mol 5 : 1 ; 2 : 1 ; 1 : 1 dan 1 : 2 ; 1 : 5 dalam larutan etanol dan dihaluskan dalam lumpang. Campuran dikeringkan dengan pemanasan pada suhu 105°C dan kalsinasi pada suhu 200°C selama 12 jam.

### Degradasi dan Pengukuran Spektrum Serapan Larutan MGO

Larutan MGO dengan konsentrasi 2, 4, 6, 8 dan 10 mg/L dianalisis dengan spektrofotometer UV/Vis pada  $\lambda$  250 – 650 nm. Larutan MGO dimasukkan ke dalam petridish, kemudian diiradiasi dengan lampu UV ( $\lambda = 365$  nm, 10 watt) selama 20, 60, 90, 120 dan 150 menit dan berat katalis 0,005 g, 0,010g, 0,015g, 0,020g, dan 0,025g untuk melakukan degradasi secara fotolisis. Degradasi MGO secara ozonolisis, ke dalam larutan MGO dialirkan gas ozon, berat katalis

0,005g, 0,010g, 0,015g, 0,020g, dan 0,025g dengan variasi waktu 1, 2, 3, 4 dan 5 menit. Selanjutnya larutan MGO yang telah difotolisis dan ozonolisis kemudian dianalisis hasil degradasi dengan spektrofotometer UV/Vis dan HPLC.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Penentuan Serapan Maksimum *Malachite Green Oxalate* (MGO)

Serapan maksimum MGO pada konsentrasi 6 mg/L dengan panjang gelombang antara 250-650 nm didapatkan serapan maksimum pada  $\lambda$  618,07 nm. Pola penyerapan MGO dapat dilihat pada Gambar 1.

### Pengaruh Waktu Penyinaran Terhadap Degradasi MGO Secara Fotolisis

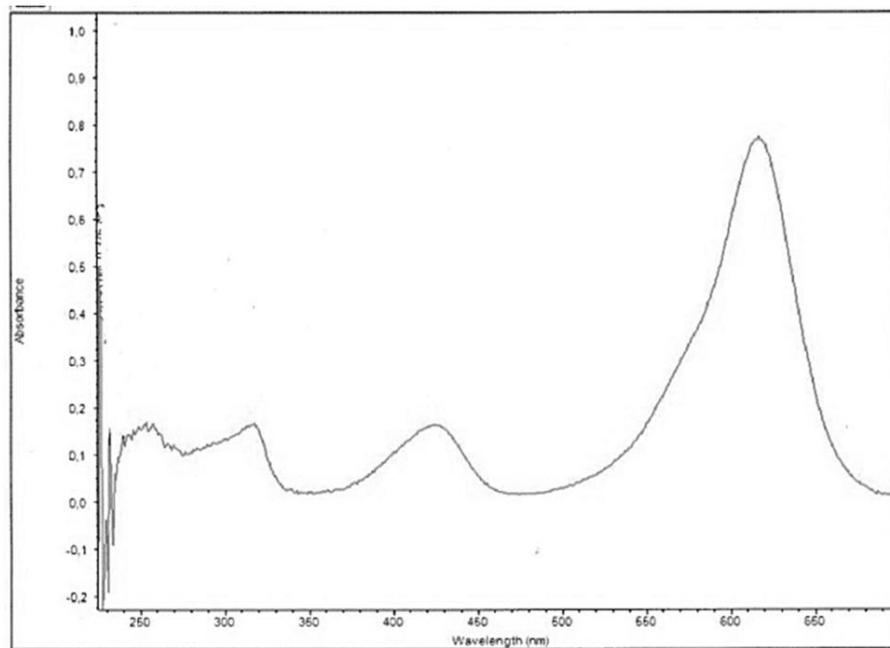
Setelah diiradiasi dengan lampu UV selama 150 menit, 6 mg/L MGO dapat didegradasi sebanyak 81,06% tanpa penambahan katalis, 88,59% dengan penambahan katalis SnO<sub>2</sub>, 93,77% dengan ZnO dan 97,28% dengan ZnO-SnO<sub>2</sub>. Pengaruh waktu degradasi terhadap persen degradasi MGO secara fotolisis dapat dilihat pada Gambar 2. Waktu iradiasi berpengaruh terhadap jumlah sampel terdegradasi, dimana semakin lama diiradiasi maka jumlah sampel terdegradasi semakin banyak.

Sinar UV yang diserap MGO menghasilkan radikal OH sehingga semakin lama waktu iradiasi maka semakin banyak radikal OH yang terbentuk untuk mendegradasi MGO dan semakin besar persen degradasi MGO yang dihasilkan. Pencampuran oksida logam ZnO-SnO<sub>2</sub> mempunyai aktifitas fotokatalisis yang tinggi dibandingkan dengan ZnO dan SnO<sub>2</sub>. Hal ini disebabkan adanya pencampuran oksida logam ZnO-SnO<sub>2</sub> dapat menurunkan energi gap (Eg), maka celah energinya akan semakin kecil sehingga sejumlah elektron akan mudah tereksitasi dari pita valensi ke pita konduksi<sup>[13-14]</sup>.

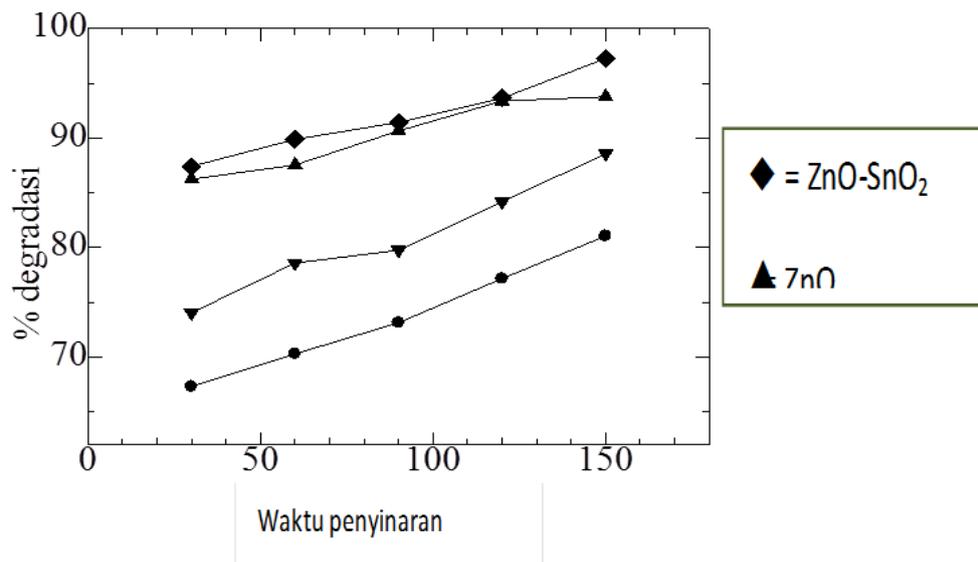
Dari Gambar 3 dapat dilihat penggabungan oksida logam ZnO-SnO<sub>2</sub> mempunyai aktifitas fotokatalitik yang tinggi dibandingkan dengan ZnO atau SnO<sub>2</sub> saja. Hal ini

dikarenakan posisi pita konduksi SnO<sub>2</sub> yang sangat rendah sehingga jarak antara pita konduksi dan pita valensi sangat besar dibandingkan dengan ZnO menyebabkan elektron pada pita valensi tidak tereksitasi ke pita konduksi menghasilkan persen degradasi yang lebih sedikit dibandingkan dengan ZnO<sup>[13-14]</sup>. Selain itu, pemanasan pada saat

kalsinasi bertujuan untuk mengaktifkan katalis. Semakin bertambah berat katalis ZnO semakin kecil persen degradasinya karena pada saat katalis difotolisis terjadi aglomerasi (penggumpalan) sehingga katalis ZnO apabila dipakai dalam keadaan berlebih menghasilkan persen degradasi fotolisis yang kecil dibandingkan dengan katalis SnO<sub>2</sub>.



Gambar 1. Spektrum serapan MGO 6 mg/L.



Gambar 2. Pengaruh waktu fotolisis terhadap persen degradasi MGO tanpa dan penambahan katalis. Ket : [MGO] 6 mg/L, volume MGO 25 ml.

### Pengaruh Waktu Ozonolisis Terhadap Degradasi MGO

6 mg/L MGO pada waktu optimum degradasi secara ozonolisis tanpa penambahan katalis memberikan persen degradasi 97,147%. Akan tetapi dengan penambahan berat katalis 0,025 g ZnO, 0,025 g SnO<sub>2</sub> dan 0,025 g ZnO-SnO<sub>2</sub> selama 5 menit secara berturut-turut memberikan persen degradasi MGO sebanyak 97,536%, 99,351%, dan 99,611% .

Pengaruh waktu ozonolisis terhadap persen degradasi MGO dapat dilihat pada Gambar 4. Semakin lama waktu pengaliran gas ozon ke dalam senyawa MGO, maka semakin banyak ozon yang digunakan sehingga radikal OH yang dihasilkan semakin tinggi. Jumlah MGO yang dapat didegradasi meningkat dengan meningkatnya jumlah radikal OH.

### Pengaruh Katalis Terhadap Degradasi MGO Secara Ozonolisis

Pengaruh berat katalis terhadap persen degradasi MGO secara ozonolisis dapat dilihat pada Gambar 5. MGO yang didegradasi secara ozonolisis dengan penambahan 0,025 g ZnO, 0,025 g SnO<sub>2</sub> dan 0,025 g ZnO-SnO<sub>2</sub> dalam waktu 3 menit secara berturut-turut memberikan persen degradasi sebanyak 95,720%, 97,665% dan 98,703%. Dialirkannya gas ozon ke dalam larutan MGO mengakibatkan terjadinya pemutusan ikatan rangkap antara π pada alkena menghasilkan 2 ikatan C=O yang baru. Ozon mengalami dekomposisi dari radikal hidroksil atau oksidasi dari spesies organik yang terjadi melalui kombinasi reaksi molekul ozon dan radikal hidroksil.

### Analisis Kapasitas Penyerapan Katalis Dengan Menggunakan Langmuir/Freundlich Isotherm

Penyerapan isotherm memperlihatkan bagaimana distribusi zat warna antara fasa cair dan padat. Pada penelitian ini digunakan dua model isotherm yaitu persamaan isotherm Langmuir dan Freundlich<sup>[15]</sup> yang dapat dituliskan pada persamaan:

$$1/q_e = 1/q_{\max} + 1/bq_{\max}C_e$$

$$\text{Log } q_e = \text{log } K_f + 1/n \text{ log } C_e$$

Kapasitas penyerapan katalis :

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m}$$

dimana :

$q_e$  = kapasitas penyerapan katalis ( mg/g)

$C_o$  = konsentrasi awal

$C_e$  = konsentrasi akhir

$q_{\max}$  = konstanta kapasitas penyerapan langmuir maksimum (mg/g)

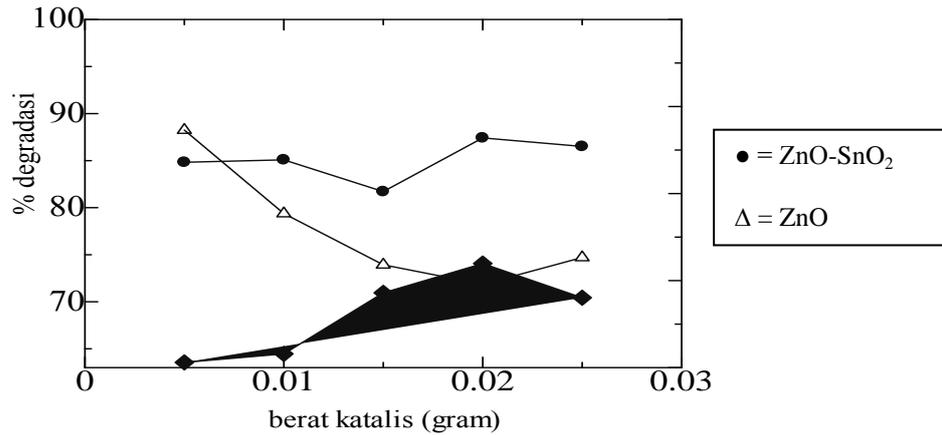
$b$  = energi penyerapan (L/mg)

$K_f$  = konstanta penyerapan Freundlich

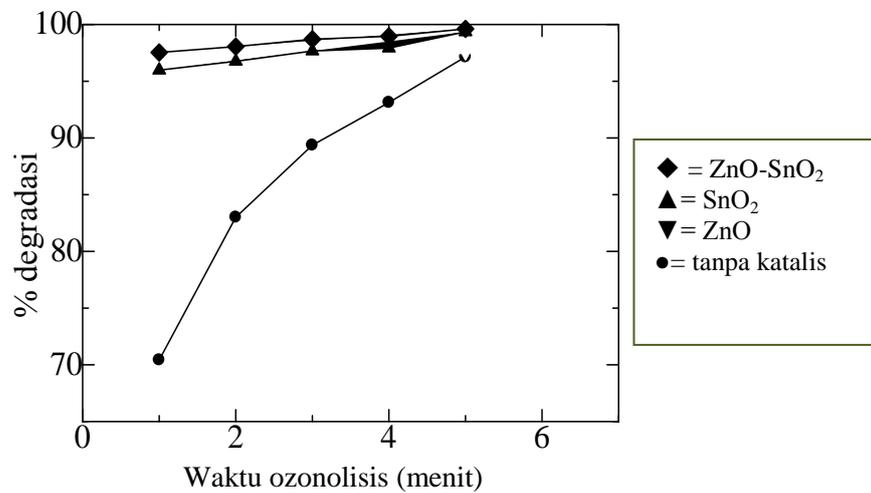
$N$  = afinitas penyerapan

Berdasarkan Gambar 6 didapatkan grafik hampir linier dengan persamaan  $Y = A + Bx$  dengan nilai koefisien korelasi ( $R^2$ ) hampir mendekati 1 yaitu 0,824 sehingga dapat dikatakan data yang diperoleh hampir sesuai dengan model persamaan Langmuir. Selain itu juga diketahui nilai A dan B sehingga dapat dihitung konstanta kesetimbangan persamaan Langmuir dan kapasitas penyerapan maksimum. Jika data yang didapat dibuat grafik hubungan antara  $\log$  konsentrasi larutan ( $C_e$ ) terhadap  $\log$  jumlah kapasitas penyerapan katalis ( $q_e$ ), sesuai dengan model kesetimbangan 'Freundlich' maka diperoleh hasil yang ditunjukkan pada Gambar 7.

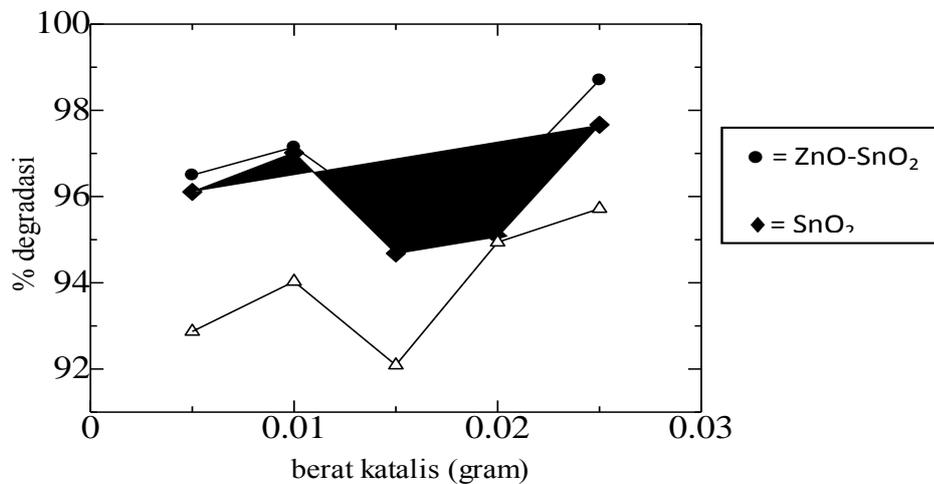
Berdasarkan Gambar 7, diketahui bahwa nilai  $R^2$  juga hampir mendekati angka 1 yaitu 0,879. Jika nilai  $R^2$  model persamaan Freundlich dibandingkan dengan model persamaan Langmuir berarti bahwa kapasitas penyerapan katalis ZnO-SnO<sub>2</sub> dengan berat 0,020 g terhadap larutan MGO sesuai dengan model persamaan Freundlich. Dengan konstanta penyerapan Freundlich 0,819.



**Gambar 3.** Pengaruh berat katalis terhadap persen degradasi *malachite green oxalate* secara fotolisis. Keterangan : [MGO] 6 mg/L, t = 30 menit, Volume = 25 ml



**Gambar 4.** Pengaruh waktu ozonolisis terhadap persen degradasi *MGO* tanpa dan penambahan katalis. Keterangan : [MGO] 6 mg/l, volume MGO 25 ml



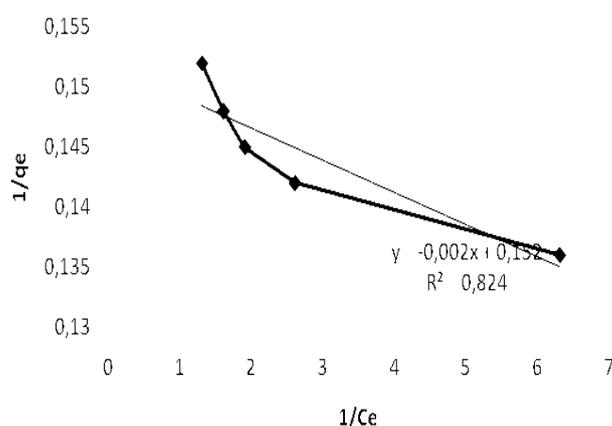
**Gambar 5.** Pengaruh berat katalis terhadap persen degradasi *MGO* secara ozonolisis. Keterangan : [MGO] = 6 mg/L t = 3 menit, volume MGO 25 ml

### Analisis Larutan sisa Degradasi Menggunakan HPLC

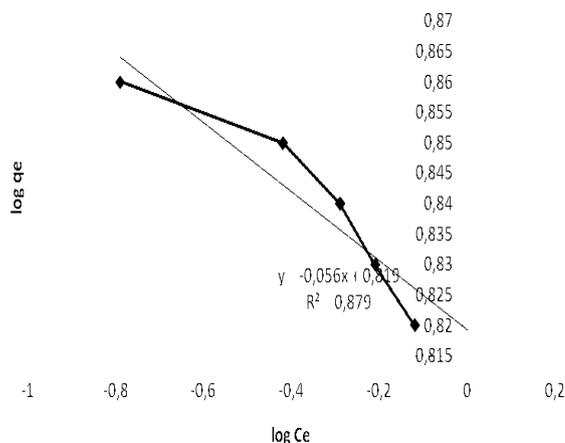
Senyawa MGO 6 mg/L yang telah didegradasi pada kondisi optimum secara fotolisis dan ozonolisis, selanjutnya dianalisis menggunakan HPLC, seperti terlihat pada tabel 1. Kondisi analisis menggunakan HPLC adalah fasa gerak asetonitril : air (40 : 60), laju alir 1 ml/menit, volume injeksi 20  $\mu$ L, kolom  $C_{18}$ (4,6  $\times$  250 nm). Pada Gambar 8 terlihat waktu retensi MGO adalah 3,2 menit. Puncak MGO pada kromatogram terlihat mengalami penurunan setelah dilakukan proses degradasi. Data analisis menggunakan HPLC mendukung data yang diperoleh dari analisis menggunakan spektrofotometer UV/Vis.

### Karakteristik ZnO-SnO<sub>2</sub> dengan Particle Size Analyzer (PSA)

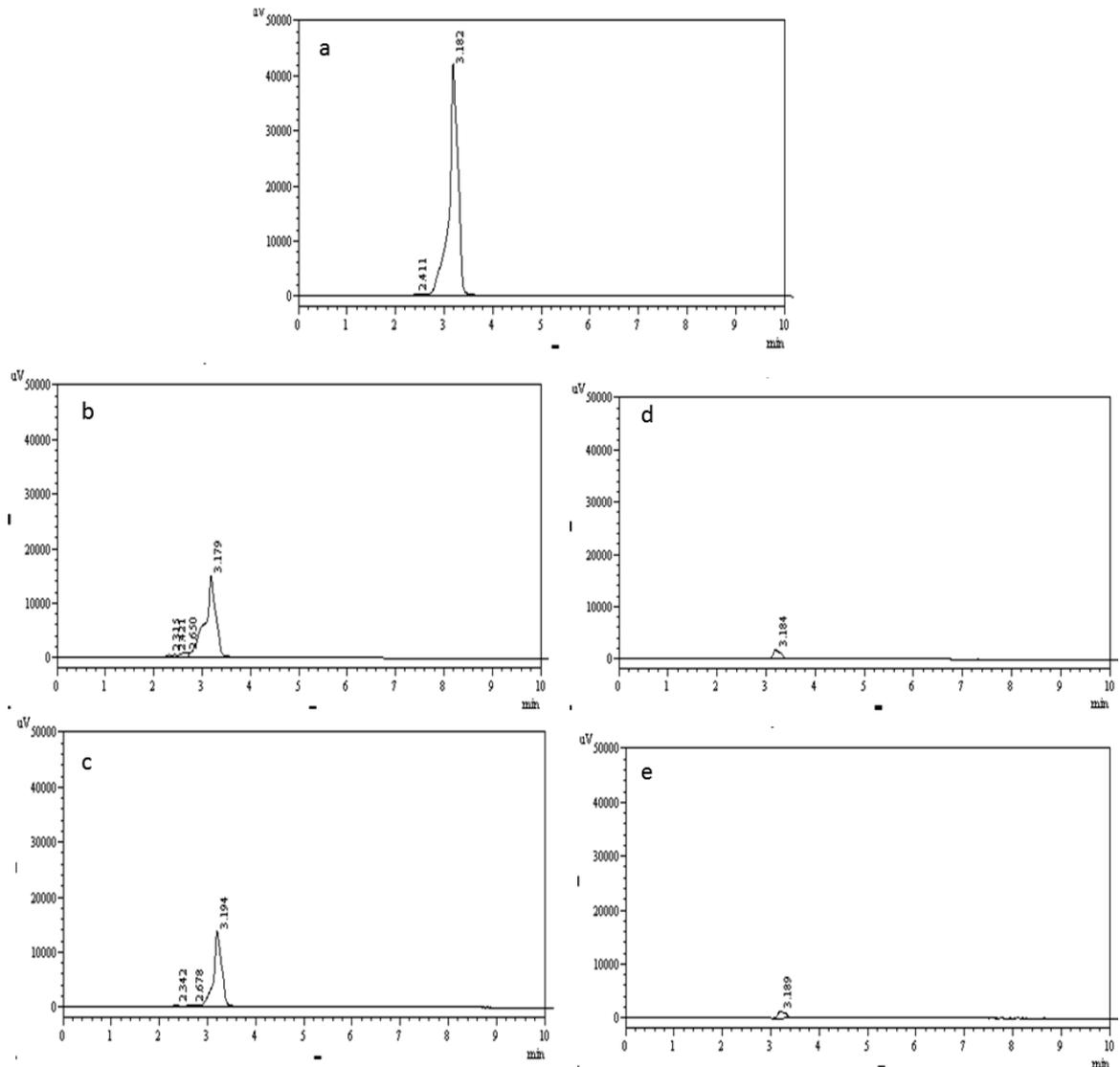
Melalui uji PSA terhadap ZnO-SnO<sub>2</sub> dapat dilihat perbandingan ukuran partikel dan penyebaran (distribusi) dari berbagai perbandingan komposisi ZnO-SnO<sub>2</sub>. Dari hasil uji ini didapatkan ukuran partikel katalis ZnO-SnO<sub>2</sub> pada perbandingan 5:1 ukuran partikel 0,8  $\mu$ m % distribusi 33,61%, perbandingan 2:1 ukuran partikel 0,8  $\mu$ m % distribusi 29,66%, perbandingan 1:1 ukuran partikel 0,3  $\mu$ m % distribusi 52,50%, 0,5:1 ukuran partikel 0,8  $\mu$ m % distribusi 30,57%; 0,2:1 ukuran partikel 0,8  $\mu$ m % distribusi 34,94%.



**Gambar 6.** Langmuir adsorption isotherm dari MGO dgn penambahan katalis ZnO-SnO<sub>2</sub>.  
Keterangan : berat katalis 0,020 g , [MGO] awal 6 ppm, volume 25 ml



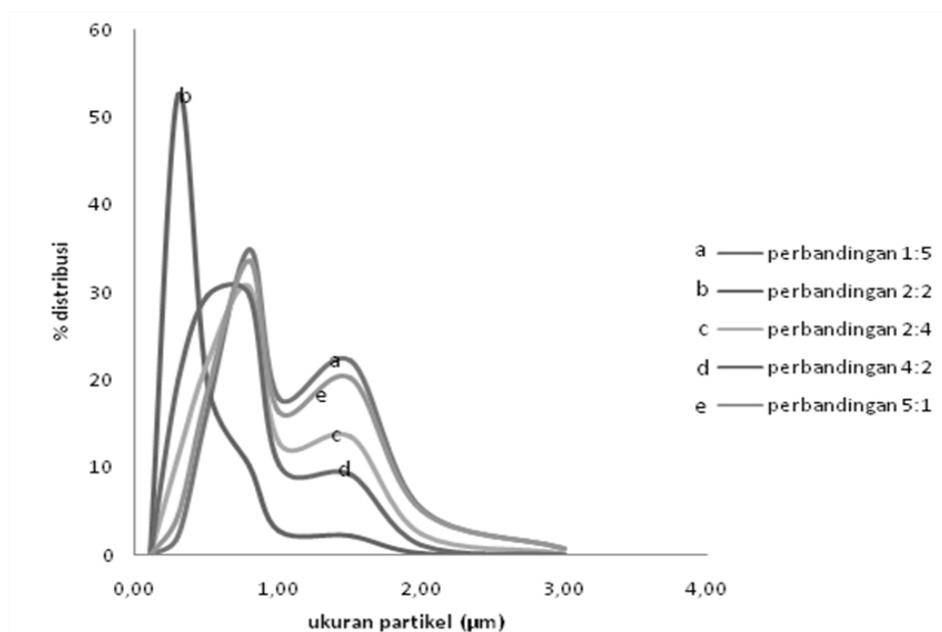
**Gambar 7.** Freundlich adsorption isotherm dari MGO dgn penambahan katalis ZnO-SnO<sub>2</sub>.  
Keterangan: berat katalis 0,020 g, [MGO] awal 6 ppm, volume 25 ml.



**Gambar 8.** a) MGO sebelum proses degradasi, b) MGO setelah degradasi secara fotolisis tanpa penambahan katalis, c) MGO setelah degradasi secara fotolisis dengan penambahan katalis ZnO-SnO<sub>2</sub>, d) MGO setelah degradasi secara ozonolisis tanpa penambahan katalis, e) MGO setelah degradasi secara ozonolisis dengan penambahan katalis ZnO-SnO<sub>2</sub>.

Dari masing-masing perbandingan mol pada Gambar 9 perbandingan 1:1 memiliki ukuran partikel yang halus dengan % distribusi yang besar sehingga daya serapan katalis sangat besar. Namun demikian ukuran partikel katalis yang terlalu kecil tersebut tidak dapat digunakan untuk fotolisis karena permukaan katalis berkompetisi dengan MGO untuk menyerap cahaya. Permukaan katalis yang kecil tertutupi oleh MGO sehingga cahaya yang akan diserap oleh katalis terlebih dahulu diserap oleh MGO tidak sampai pada

permukaan katalis. Oleh karena itu dalam penelitian ini perbandingan katalis 5:1 yang lebih efektif menyerap cahaya karena permukaan katalis yang agak besar sehingga masih ada sedikit celah untuk katalis menyerap cahaya dan berfotolisis. Senyawa MGO 6 mg/L dapat didegradasi sebanyak 83,27% secara fotolisis dan 99,09% secara ozonolisis (pada perbandingan komposisi ZnO dan SnO<sub>2</sub> 5:1 dengan % distribusi 33,61%).



**Gambar 9.** Pengaruh ukuran partikel terhadap persen distribusi partikel dari  $zno-sno_2$  berdasarkan perbandingan mol.

## KESIMPULAN

6 mg/L MGO yang telah didegradasi secara fotolisis selama 150 menit dan penambahan katalis  $ZnO$ ,  $SnO_2$  dan  $ZnO-SnO_2$  memberikan persen degradasi berturut-turut sebanyak 88,596%, 93,774% dan 97,276%. Degradasi MGO secara ozonolisis selama 5 menit dengan penambahan katalis  $ZnO$ ,  $SnO_2$  dan  $ZnO-SnO_2$  memberikan persen degradasi berturut-turut sebanyak 97,536%, 99,351% dan 99,611%. Dapat disimpulkan bahwa degradasi secara ozonolisis lebih cepat daripada secara fotolisis. Analisis larutan sisa degradasi MGO menggunakan HPLC fasa balik memperlihatkan kromatogram puncak MGO pada waktu retensi 3,2 menit. Selain puncak MGO terlihat munculnya puncak-puncak intermediet.

## DAFTAR PUSTAKA

1. B.H. Hemeed, M.I. El-Khaiary, Malachite green adsorption by rattan sawdust: Isotherm, kinetic and mechanism modeling, *Journal of Hazardous Materials.*, 159 : 574-579, (2008).
2. C.C. Chen, C.S. Lu, Y.C. Chung, J.L. Jan, UV light induced photodegradation of malachite green on  $TiO_2$  nanoparticles, *Journal of Hazardous Materials.*, 141 : 520-528, (2007).
3. C. Barberidou I. Poullos, N.P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, Sonolytic, photocatalytic and sonophotocatalytic degradation of malachite green in aqueous solutions, *Applied Catalysis B : Environmental*, 74 : 63-72, (2007).
4. M. A. Behnajady, N. Modirshahla, M. Shokri, B. Vahid, Effect of operational parameters on degradation of malachite green by ultrasonic irradiation, *Ultrasonics Sonochemistry* 15 : 1009-1014, (2008).
5. Safni, U. Loekman dan F. Febrianti, Degradasi Zat Warna Sudan I Secara Sonolisis dan Fotolisis dengan Penambahan  $TiO_2$ -anatase, *J. Ris. Kim.* 1(2), (2008) 164 – 170.
6. Safni, Z. Zuki, C. Haryati dan Maizatisna, Degradasi Zat Warna Alizarin Secara Sonolisis dan Fotolisis dengan Penambahan  $TiO_2$ -anatase, *J. Pilar Sains*, 17(1), 31 – 36, (2008).
7. Safni, F. Sari, Zulfarman, Maizatisna, Degradasi Zat Warna Mathanil Yellow Secara Sonolisis dan Fotolisis dengan

- Penambahan TiO<sub>2</sub> Anatase, *Indonesian Journal of Materials Science*, 11(1), 47-51, (2009).
8. Safni, D. F. Wulandari, Zulfarman, Maizatisna, Degradasi Indigo Carmine secara Sonolisis dan Fotolisis dengan Penambahan TiO<sub>2</sub>-anatase, *J. Sains MIPA*, 14(3), (2008), 143 - 149.
  9. Safni, T. N. H. Putri, dan H. Suyani, *J. Sains. Tek. Far.* 13(1), (2008), 38 - 42.
  10. Safni, Maizatisna, Zulfarman, T. Sakai, Degradasi Zat Warna Naphtol Blue Black Secara Sonolisis dan Fotolisis dengan Penambahan TiO<sub>2</sub>-anatase, *J. Ris. Kim.* 1(1), (2007), 43 - 49.
  11. Chen Y., Y. Zhang, C. Liu, A. Lu and W. Zhang, Photodegradation of Malachite Green by Nano structured Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> Visible Light-Induced Photocatalyst, *International Journal of Photoenergy*, Article ID 510158, 6 pages, (2012).
  12. Assya S. B., C. I. Papazova, I. B. Karadjova, I. Poulis, Photocatalytic degradation of malachite green dyes with TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> composite, *Eurasian Journal of Analytical Chemistry*, 3(1) : 34-43, (2008).
  13. H. Aziz, A. ALIF, Syukri, Safni, O. N. Tetra, Pengantar Fotokimia, Sukabina Press, Padang, (2013).
  14. M. Zhang, T. An, X. Hu, C. Wang, G. Sheng, J. Fu. Preparation and photocatalytic properties of a nanometer ZnO-SnO<sub>2</sub> coupled oxide, *Applied Catalysis A: General*, 260 : 215-222, (2004).
  15. Hossein Faghihian, Azadeh Bahrnifard, Application of TiO<sub>2</sub>-zeolite as photocatalyst for photodegradation of some organic pollutants, *Iranian Journal of Catalysis*, 1: 45-50,(2011).