

## PENGGUNAAN KATALIS $ZnO-H_2O_2$ UNTUK DEGRADASI ZAT WARNA RHODAMIN B DAN ALIZARIN-S

Safni, Fitrah Amelia, Oktanora Liansari, Hamzar Suyani, Yulizar Yusuf

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Andalas, Padang

### ABSTRACT

The textile industry produce colored waste liquid that can contaminate the line water and its populations. A number of dyes are using in textile industry processes such as rhodamine-B and alizarine-S. Both of dyes are toxic for human life. In order to reduce the concentration that dyes is used the sonolysis method which have good efficiency and effective to degrade this pollutants. Sonolysis was performed using an ultrasound energy at 47 kHz. Catalyst ZnO is used to get better degradation. Rhodamine-B 2mg/L with 0.3 g ZnO addition, pH 5, temperature 40°C get 35.44% degradation after 60 minutes. If we used 3 mL  $H_2O_2$  30% in the same condition the degradation up to 42.67% and with the combination of 0.3 g ZnO - 3 mL  $H_2O_2$  as catalysts it got 91.99% after 90 minutes. Alizarine-S 20 mg/L with 0.5 g ZnO addition, pH 5, temperature 50°C was degraded up to 86.45% after 35 minutes. Furthermore, the degradation reached 95.79% if it used 0.5 g ZnO and 25 mL  $H_2O_2$  30% at pH 5 and temperature 50°C after 35 minutes sonolysis.

**Keywords :** *rhodamine-B, alizarine-s, ZnO,  $H_2O_2$*

### PENDAHULUAN

Penggunaan zat kimia tertentu tanpa penanganan yang tepat dapat mengancam keselamatan jaringan lingkungan global. Sebagai contoh, 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 karsinogenik<sup>[1]</sup>. Oleh karena merupakan bahan sintetik, lingkungan alami tidak mampu mendegradasi senyawa tersebut sehingga dapat terakumulasi di alam.

Rhodamin B dan Alizarin S merupakan dua contoh zat warna organik sintetik yang berpotensi mencemari lingkungan. Hal ini disebabkan karena luasnya penggunaan kedua senyawa lain dalam berbagai industri tekstil, kertas, plastik, cat dan tinta.

Pengolahan limbah dengan metoda konvensional dilakukan dengan cara klorinasi, pengendapan dan penyerapan oleh karbon aktif, kemudian lumpur atau sludge yang terbentuk dibakar dan diproses secara mikrobiologi. Pembakaran sludge akan mengakibatkan terbentuknya senyawa kloroksida dan karbondioksida, sedangkan 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 di alam akan terjadi akumulasi senyawa tersebut<sup>[1]</sup>.

Seiring dengan perkembangan teknologi, metoda dengan menggunakan gelombang

ultrasonik (sonolisis) mulai diaplikasikan untuk pengolahan limbah cair. Gelombang ultrasonik yang digunakan dalam metoda sonolisis beroperasi pada frekuensi 20 – 500 kHz<sup>[2]</sup>. Dengan metoda ini, zat warna organik dalam media air dapat diuraikan menggunakan getaran. Kelebihan dari metoda ini adalah bahwa ultrasound dapat ditransmisikan melalui sistim yang tidak transparan.

Sebelumnya penggunaan gelombang ultrasonik untuk menguraikan senyawa toksik telah diaplikasikan pada beberapa zat warna<sup>[3-9]</sup> dan pestisida<sup>[10-13]</sup> dengan menggunakan katalis TiO<sub>2</sub>-anatase. Secara komersial, harga TiO<sub>2</sub> relatif mahal sehingga perlu dicari alternatif lain sebagai katalis yang lebih murah. ZnO menjadi pilihan sebagai katalis karena sifat semikonduktornya yang hampir sama dengan TiO<sub>2</sub>. Selain itu, ZnO memiliki energi celah yang tidak begitu besar, tahan korosi serta rendah dalam pembiayaan. ZnO lebih efisien daripada TiO<sub>2</sub> terutama dalam menghasilkan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (radikal) yang menjadi pentransformasi senyawa-senyawa kontaminan, bahkan ZnO lebih ramah lingkungan daripada TiO<sub>2</sub> sehingga ZnO dapat diaplikasikan sebagai sumber H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dalam fototransformasi senyawa-senyawa kontaminan<sup>[14]</sup>.

Penggunaan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> termasuk salah satu metoda Advanced oxidation processes (AOPs). AOPs adalah salah satu atau kombinasi dari beberapa proses seperti *ozone*, *hydrogen peroxide*, *ultraviolet light*, *titanium oxide*, *photocatalyst*, *sonolysis*, *electron beam*, *electrical discharges* (plasma) serta beberapa proses lainnya untuk menghasilkan hidroksil radikal.

## METODOLOGI

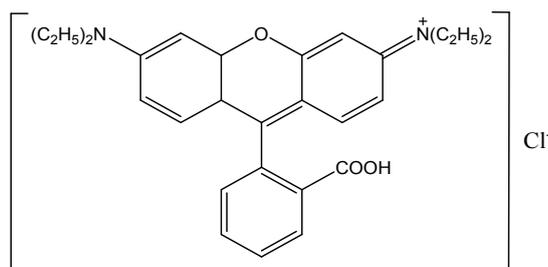
### Alat dan Bahan

Alat yang digunakan adalah spektrofotometer UV/Vis (S.1000, Secomam, Sarcelles Perancis), Ultrasonic (As One 2210E-MT frekuensi 47kHz, 125 W), neraca analitik (AA-200, Denver Instrument Company), sentrifus dengan kecepatan 6000 rpm (Profuge Model PRF 6Kp, Korea), pH-meter (Denver Instrument Company), thermometer, pipet takar, labu ukur dan peratan gelas lainnya.

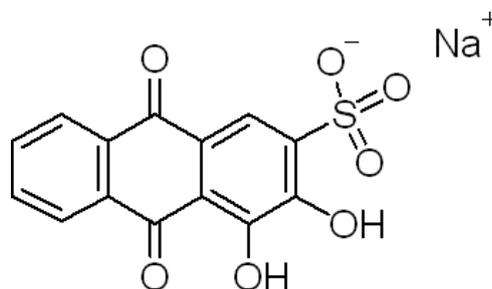
Bahan yang digunakan adalah Rhodamin-B bubuk (Wakopure, Chem. Ind.), alizarin-S (Wakopure, Chem. Ind.), ZnO (Merck, Jerman), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%, CH<sub>3</sub>COOH p.a, CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>OH 25% dan akuades.

### Prosedur

Sampel (Rhodamin B dan Alizarin S) dibuat dengan konsentrasi 1000 mg/L. Selanjutnya digunakan konsentrasi 2 mg/L untuk Rhodamin B dan 20 mg/L untuk Alizarin S. Sebanyak 25 mL masing-masing sampel dilakukan sonolisis selama pada pH 5 untuk mengetahui berat efektif ZnO. Setelah diperoleh berat efektif pemakaian ZnO sebagai katalis, dilakukan variasi penambahan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% untuk mempercepat proses degradasi. Kondisi optimum pemakaian katalis ZnO-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% diterapkan untuk mengetahui jumlah sampel yang terdegradasi pada waktu tertentu. Setiap hasil sonolisis disentrifus selama 15 menit untuk memisahkan ZnO dari larutan. Kemudian spektrum serapan masing-masing larutan diukur dengan spektrofotometer UV/Vis.



**Gambar 1.** Struktur molekul Rhodamin B



**Gambar 2.** Struktur molekul Alizarin S

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengukuran spektrum serapan Rhodamin B dan alizarin S dalam pelarut air masing-masing memperlihatkan puncak serapan maksimum pada panjang gelombang 551 nm dan 516 nm. Spektrum serapan Rhodamin B dan Alizarin S masing-masing ditunjukkan pada Gambar 3 dan 4.

### Pengaruh Katalis ZnO terhadap degradasi Rhodamin B dan Alizarin S

Metoda sonolisis menggunakan gelombang bunyi yang dapat bertransmisi melewati medium cair yang menyebabkan getaran vibrasi pada molekul yang dilewatinya. Gelombang bunyi yang digunakan adalah gelombang ultrasonik pada frekuensi 47 kHz. Efek kavitasi akustik dapat terjadi pada larutan berair yang diberi gelombang ultrasonik pada rentang frekuensi 20 – 100 kHz.

Proses kavitasi akustik terdiri dari pembentukan, pertumbuhan dan mengembang serta mengempisnya gelembung pada larutan. Kavitasi tersebut memberikan efek fisik dan kimia tertentu yang berperan dalam proses degradasi senyawa. Efek fisik yang ditimbulkan oleh proses kavitasi adalah meningkatnya reaktifitas katalis melalui perluasan permukaan. Di lain pihak, efek kimia yang terjadi adalah meningkatnya kecepatan reaksi karena pembentukan spesies aktif yang berperan dalam degradasi senyawa.

Proses kimia terjadi pada permukaan gelembung yang disebabkan oleh radikal

hidrogen (H) dan radikal hidroksil (OH) yang terbentuk selama sonolisis air. Radikal OH adalah radikal bebas yang berperan dalam reaksi degradasi. Kecepatan pembentukan radikal OH mempengaruhi efisiensi sonolisis. Untuk meningkatkan efisiensi degradasi pada proses sonolisis ditambahkan katalis ZnO yang dapat meningkatkan produksi radikal OH sehingga mempercepat proses degradasi senyawa organik<sup>[14,15]</sup>.

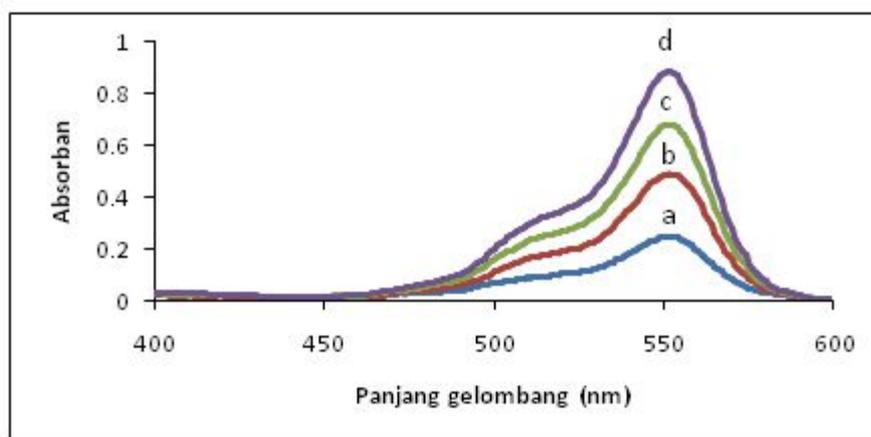
Penambahan ZnO berfungsi sebagai katalis yang membantu proses degradasi dari senyawa organik. Dengan adanya katalis ini maka proses degradasi Rhodamin B dan Alizarin S berlangsung lebih cepat dibandingkan proses sonolisis tanpa katalis. Sifat katalis yang dapat mempercepat reaksi dan tidak ikut bereaksi memudahkan pemisahan kembali ZnO dari zat aktifnya.

Gambar 5 memperlihatkan pengaruh berat ZnO yang digunakan sebagai katalis dalam proses degradasi Rhodamin B dan Alizarin S. Jumlah senyawa yang terdegradasi semakin meningkat dengan bertambahnya jumlah ZnO yang digunakan. Akan tetapi terdapat perbedaan kebutuhan pemakaian efektif ZnO untuk Rhodamin B dan Alizarin S.

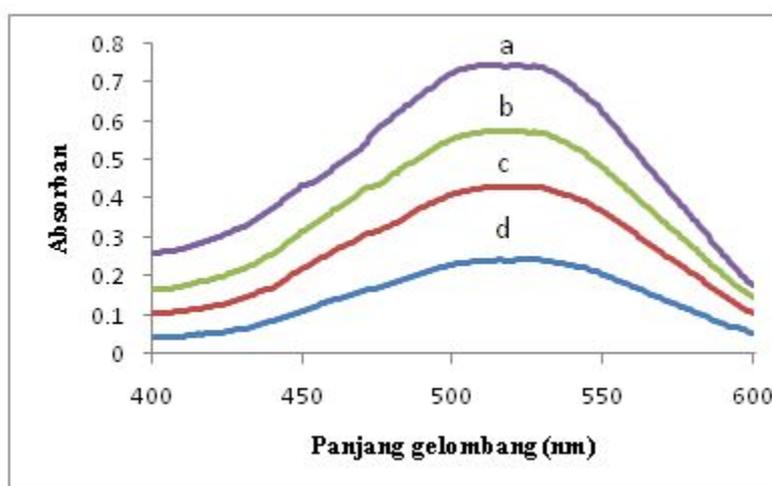
Rhodamin B membutuhkan 0,3 g ZnO untuk memperoleh hasil degradasi yang optimal yaitu 35,44%. Jumlah ZnO yang lebih besar dari 0,3 g mengakibatkan terjadinya penurunan hasil degradasi. Hal ini disebabkan karena adanya intermediet Rhodamin B yang ikut terukur

pada pengukuran menggunakan spektrofotometer UV/Vis. Selain itu, fenomena ini terjadi akibat adanya reaksi antara intermediet dengan oksidan yang tersedia sehingga menghalangi zat aktif bereaksi dengan oksidan ( $\text{OH}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{HO}_2$ )<sup>[16]</sup>. Senyawa intermediet terbentuk akibat rusaknya senyawa organik. Senyawa intermediet merupakan senyawa antara, hasil reaksi antara zat aktif dengan radikal sebelum diperoleh hasil akhir berupa  $\text{CO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>[17]</sup>.

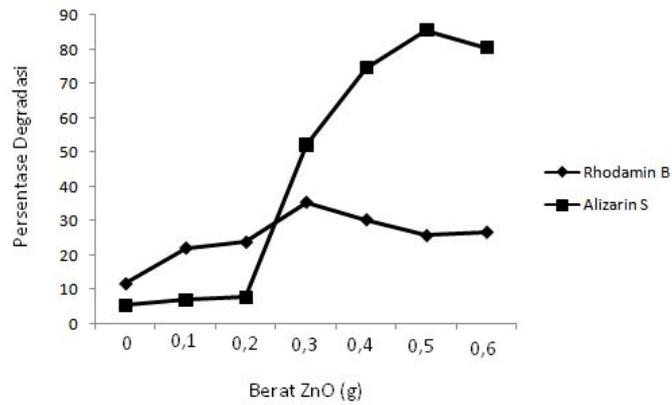
Penggunaan ZnO dalam degradasi Alizarin S untuk memperoleh hasil yang optimum adalah 0,5 g. Jumlah ZnO 0,5 g dalam 25 mL larutan Alizarin S menjadi titik jenuh atau kondisi yang paling baik bagi aktivasi katalitik ZnO, sehingga penambahan jumlah ZnO yang lebih besar dari 0,5 g tidak mampu lagi meningkatkan jumlah substrat yang terkonversi ke produk. Penggunaan ZnO sebanyak 0,5 g menghasilkan degradasi alizarin S sebesar 85,51%.



**Gambar 3.** Spektrum serapan Rhodamin B dalam pelarut akuades [rhodamin-B] : (a) 1 mg/L, (b) 2 mg/L, (c) 3 mg/L, (d) 4 mg/L



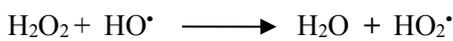
**Gambar 4.** Spektrum serapan Alizarin S dalam pelarut akuades [alizarin-S]: (a) 40 mg/L, (b) 30 mg/L, (c) 20 mg/L, (d) 10 mg/L



**Gambar 5.** Pengaruh berat ZnO terhadap degradasi Rhodamin B dan Alizarin S  
 [Rhodamin B] = 2 mg/L, suhu = 40°C, waktu sonolisis = 60 menit, pH = 5  
 [Alizarin S] = 20 mg/L, suhu = 50°C, waktu sonolisis = 30 menit, pH = 5

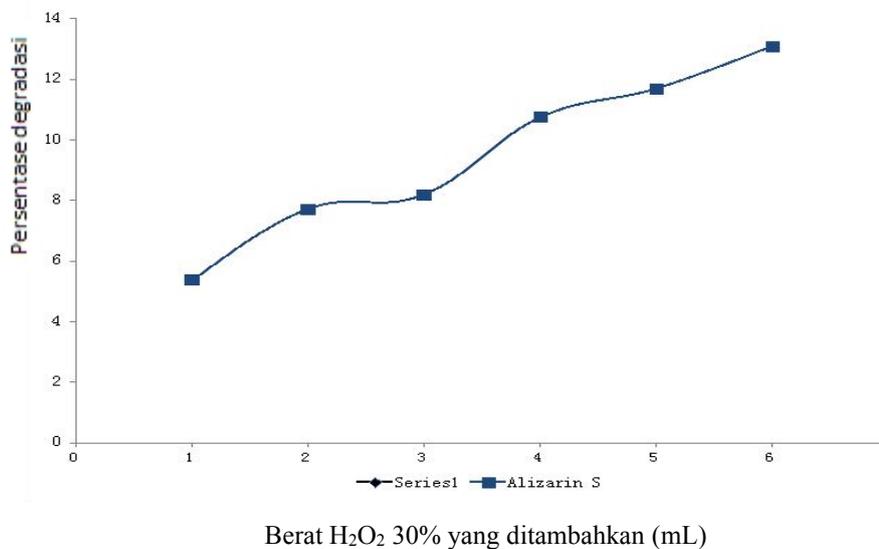
**Pengaruh Penambahan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%**

Penambahan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> membantu dalam mempercepat proses degradasi. Penambahan hidrogen peroksida yang berlebihan dapat bertindak sebagai pengurai OH•. Karena itu penambahan yang tepat dari hidrogen peroksida bisa mempercepat laju degradasi. Agar dapat menjaga efisiensi dari penambahan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dibutuhkan untuk memilih takaran yang tepat dari H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> menurut jenis dan konsentrasi dari polutan. Penambahan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> akan menghasilkan air (H<sub>2</sub>O) dan oksigen (O<sub>2</sub>) seperti yang dapat dilihat pada reaksi berikut :



Pada saat konsentrasi hidrogen peroksida rendah akan meningkatkan laju dari formasi radikal hidroksil, pada konsentrasi hidrogen peroksida sangat tinggi akan dihasilkan penurunan laju degradasi<sup>[18]</sup>.

Gambar 6 memperlihatkan perbandingan kebutuhan pemakaian H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> untuk mempercepat proses degradasi Rhodamin B dan Alizarin S. Berdasarkan Gambar 6, dapat dinyatakan bahwa penambahan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dapat mempercepat proses degradasi. Hal ini terjadi karena H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dapat menghasilkan radikal OH lebih banyak sehingga dapat mendegradasi senyawa organik.



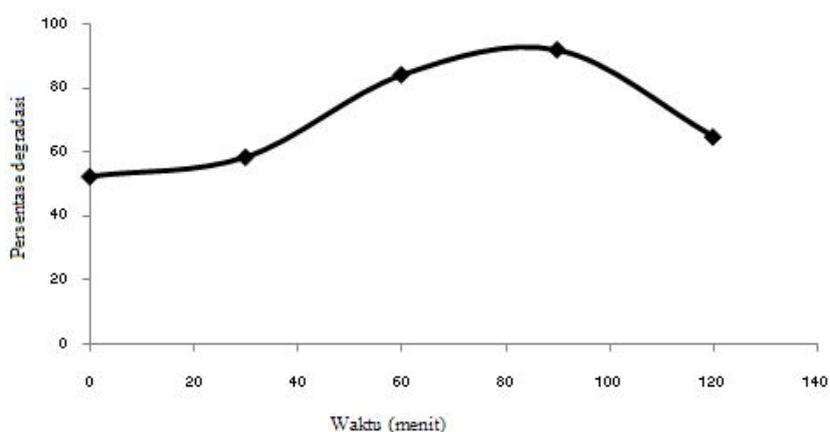
**Gambar 6.** Pengaruh penambahan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% terhadap degradasi Rhodamin B dan Alizarin S  
 [Rhodamin B] = 2 mg/L, pH = 5, Suhu = 40°C, waktu sonolisis = 60 menit  
 [Alizarin S] = 20 mg/L, pH 5, suhu = 50°C, waktu sonolisis = 35 menit

Untuk mendapatkan hasil degradasi yang lebih optimal, maka dilakukan sonolisis dengan memakai katalis gabungan ZnO dan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%. Gambar 7 memperlihatkan hasil degradasi Rhodamin B yang lebih besar jika dibandingkan dengan degradasi yang hanya menggunakan ZnO atau H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% saja.

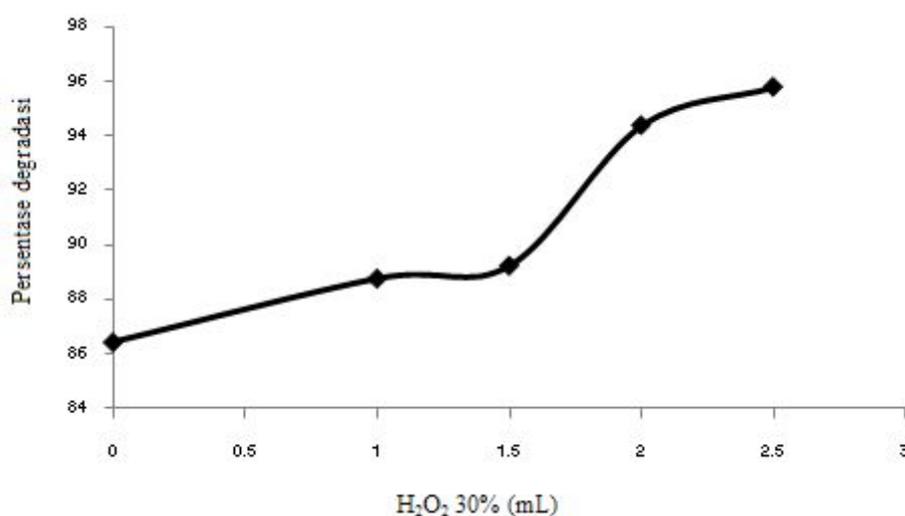
Persentase degradasi Rhodamin B dan alizarin S yang ditambahkan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dan tanpa katalis ZnO dihasilkan lebih kecil dibandingkan setelah dikombinasikan dengan ZnO. Ini disebabkan karena kombinasi dari katalis dengan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> berperan penting untuk

meningkatkan laju degradasi. Pada konsentrasi tinggi radikal hidroksil dihasilkan dari efek sinergi semikonduktor dengan hidrogen peroksida<sup>[17]</sup>.

Rhodamin B memerlukan waktu yang lebih lama untuk didegradasi dibandingkan alizarin karena rhodamin B mempunyai struktur yang lebih rumit sehingga tidak mudah untuk didegradasi dalam waktu yang singkat. Penggunaan alat sonolisis dengan kekuatan energi getaran dan daya yang lebih tinggi memungkinkan proses degradasi berlangsung lebih cepat.



**Gambar 7.** Pengaruh penggabungan katalis ZnO dan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% terhadap degradasi Rhodamin B [Rhodamin B] = 2 mg/L, pH = 5, Suhu = 40°C, ZnO = 0,3 g, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% = 3 mL



**Gambar 8.** Pengaruh penggabungan katalis ZnO dan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3% terhadap degradasi Alizarin S [Alizarin S] = 20 mg/L, pH = 5, Suhu = 50°C, ZnO = 0,5 g, waktu sonolisis = 35 menit

## KESIMPULAN

Dari penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa ZnO-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dapat meningkatkan persentase degradasi dari Rhodamin-B maupun Alizarin S setelah didegradasi menggunakan sonolisis. Penambahan katalis ZnO sebanyak 0,3 g pada sonolisis Rhodamin B selama 60 menit menghasilkan persen degradasi sebesar 35,44% . Untuk penambahan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 % persen degradasi didapatkan sebesar 42,67% dan ZnO-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> didapatkan persen degradasi 87,14 % yang disonolisis selama 60 menit, sedangkan untuk Rhodamin B 2 mg/L menggunakan katalis ZnO 0,3 g dan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3 ml pada pH 5, suhu 40 °C, selama 90 menit mencapai 91,99%. Penambahan 0,5 g ZnO pada sonolisis Alizarin S selama 35 menit memberikan degradasi sebesar 86,45%. Selanjutnya pada saat dikombinasikan katalis ZnO sebanyak 0,5 g dengan 25 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% dengan waktu sonolisis yang sama memberikan persentase degradasi yang lebih besar yaitu 95,79%.

#### DAFTAR PUSTAKA

1. W. Andayani A. Sumartono. Aplikasi Radiasi Pengion Dalam Penguraian Limbah Industri. Radiolisis Larutan Standar Zat Warna Reaktif Cibacron Violet 2R, *Majalah Batan*, 32, (1999).
2. H. Destailants, T. W. Anderson, M. R. Hoffmann, Application of Ultrasound in NAPL Remediation Sonochemical Degradation of TCE in aqueous Surfactant Solutions, *J. Environ. Sci. Tech.*, 3019-3024, (2001).
3. Safni, Maizatisna, Zulfarman dan T. Sakai, Degradasi Zat Warna Naphtol blue Black secara Sonolisis dan Fotolisis dengan Penambahan TiO<sub>2</sub>-Anatase, *J. Ris. Kim.*, 1(1): 43-49, (2007).
4. Safni, U. Loekman, dan F. Febrianti, Degradasi Zat Warna Sudan I secara Sonolisis dan Fotolisis dengan Penambahan TiO<sub>2</sub>-Anatase, *J. Ris. Kim.*, 1(2): 164-170, (2008).
5. Safni, F. Sari, Maizatisna, Zulfarman, Degradasi Zat Warna Methanil Yellow secara Sonolisis dan Fotolisis dengan Penambahan TiO<sub>2</sub>-Anatase, *Indonesian Journal of Materials Science*, 11(1): 47 – 51, (2009).
6. Safni, Z. Zuki, C. Haryati, dan Maizatisna, Degradasi Zat Warna Alizarin Secara Sonolisis dan Fotolisis dengan Penambahan TiO<sub>2</sub>-anatase. *J. Pilar Sains*, 17(1): 31 – 36, (2008).
7. S. Arief, Safni, dan P. P. Roza, Degradasi Senyawa Rhodamin-B secara Sonolisis dengan Penambahan TiO<sub>2</sub> Hasil Sintesa melalui Proses Sol-Gel, *J. Ris. Kim.*, 1(1): 64-69, (2007).
8. Safni, Zulfarman, D. F. Wulandari, Maizatisna, Degradasi Indigo Carmine Secara Sonolisis dan Fotolisis dengan Penambahan TiO<sub>2</sub>-anatase, *J. Sains MIPA*, 14(3): 143 – 149, (2008).
9. Safni, T. N. H. Putri, H. Suyani, Degradasi Zat Warna Rhodamin-B secara Sonolisis dan Fotolisis dengan Penambahan TiO<sub>2</sub>-anatase, *J. Sains. Tek. Far.*, 13(1): 38-42, (2008).
10. Y. Era, Safni, H. Suyani, Degradasi Senyawa Paraquat Dalam Pestisida Gramoxone Secara Fotolisis dengan Penambahan TiO<sub>2</sub>-anatase, *J. Ris. Kim.*, 2(1): 94 – 100, (2008).
11. Safni, Desmiati, H. Suyani, Degradasi Senyawa Dikofol dalam Pestisida Kelthane 200 EC Secara Fotolisis dengan Penambahan TiO<sub>2</sub>-anatase, *J. Ris. Kim.*, 2(2): 140-147, (2009).
12. Zilfa, H. Suyani, Safni, N. Jamarun, Degradasi Senyawa Permetrin dengan Menggunakan TiO<sub>2</sub>-anatase dan Zeolit alam secara Sonolisis, *J. Ris. Kim.*, 2(2): 194-199, (2009).
13. Safni, H. Nismar, H. Suyani, Degradasi Senyawa Triadimefon Dalam Pestisida Bayleton 250 EC Secara Fotolisis dengan Penambahan TiO<sub>2</sub>-anatase, *J. Dampak*, 5(2): 6-10, (2008).
14. M. R. Hoffman, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahneman, Environmental Application of Semiconductors Photocatalysis, *Chem Review*, 95: 71-87, (1995).
15. S. Darajat. S. Hermansyah Aziz, dan Admin Alif, Seng Oksida (ZnO) sebagai Fotokatalis pada Proses Degradasi Senyawa Biru Metilen, *J. Ris. Kim.*, 1(2): 179-186, (2008).
16. A. Eslami, S. Nasser, B. Yodollahi, A. Mesdaghinia, F. Vaezi, R. Nabizadeh, Application of Photocatalytic Process for Removal of Methyl Tert-Butyl Ether from

- Highly Contaminated Water, *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.*, 4(4): 215-222.
17. I. Poullos, D. Makri, X. Prohaska, Photocatalytic Treatment of Olive Milling Waste Water : Oxidation of Protocatechuic Acid, *Global Nest: the Int. J.*, 1(1): 55-62, (1999).
18. D. D. Dionysiou, M. T. Suidan, E. Bekou, I. Baudin, J. M. Laine, Effect of Ionic Strength and Hydrogen Peroxide on the Photocatalytic Degradation of 4-Chlorobenzoic Acid in Water, *Appl. Catalysis B: Environ.*, 26: 153-171, (2000).