

## THE USE OF $\text{TiO}_2$ -ZEOLIT AS A CATALYST ON THE DEGRADATION PROCESS OF ERIONIL RED DYE

### Penggunaan Komposit Sebagai Katalis Dalam Proses Penguraian Zat Warna *Erionil Red*

Agustin Sumartono\* and Winarti Andayani

Centre for the Application Technology of Isotopes and Radiation, National Nuclear Energy Agency,  
JI Cinere Pasar Jumat PO 7002 JKSKL Jakarta 12070

Received 12 March 2006; Accepted 1 May 2006

#### ABSTRACT

Degradation of erionil red dye using photo catalytic processes with  $\text{TiO}_2$ -zeolit as a catalyst was carried out. Degradation of the dye was observed in 10 L volume, and erionil red dye was used as a model of organic pollutant. The parameters examined were intensity of the spectrum, the decrease of pH, percentage of degradation, and the effectivity  $\text{TiO}_2$ -zeolit as a catalyst. The use of UV lamp and  $\text{TiO}_2$ -zeolit as a catalyst showed a good results because the dye could be degraded. This could be seen from the decreasing of the intensity of the spectrum 24 h after illumination. The pH of erionil red increased from around 4 into 5.5 which is still acidic. Effectivity of  $\text{TiO}_2$  composit as a catalyst could be used only two times. The compound resulted from degradation that could be detected using HPLC was oxalic acid.

**Keywords:** dye, erionil red, photocatalytic,  $\text{TiO}_2$

#### PENDAHULUAN

Peningkatan aktivitas industri tekstil dewasa ini dapat memicu pencemaran lingkungan perairan karena sifat air buangan. Pencemaran air buangan industri tersebut akan menurunkan kualitas air permukaan terutama warna air dan zat racun karsinogenik yang ditimbulkan [1-3]. Beberapa cara dilakukan orang untuk mengolah limbah zat warna tersebut antara lain dengan cara konvensional yaitu dengan pengolahan cara fisika dan kimia. Cara ini dapat dilakukan namun hanya sebatas penghilangan warna tapi tidak dapat menguraikan racun yang terkandung dalam zat warna tersebut.

Pada tahun 1972 Fujishima dan Honda mempublikasikan penggunaan aplikasi fotokatalisis dengan  $\text{TiO}_2$  sebagai katalis. Teknik fotokatalisis ini dapat digunakan untuk menguraikan zat warna karena adanya radikal hidroksil yang mempunyai sifat sebagai oksidator.

Proses penguraian zat warna dengan proses fotokatalitik menggunakan komposit  $\text{TiO}_2$ -zeolit didasarkan atas pembentukan pasangan elektron-hole pada permukaan komposit kemudian bereaksi dengan air membentuk radikal hidroksil (OH). Selanjutnya radikal hidroksil tersebut mengoksidasikan zat warna dan menguraikan menjadi zat yang tidak berbahaya seperti karbondioksida [4-5].

Penelitian penguraian zat warna *cibacron violet* dengan proses fotokatalitik menggunakan  $\text{TiO}_2$  sebagai katalis telah dilakukan dalam skala laboratorium. Pada proses ini zat warna tersebut terurai dan hasil penguraian berupa asam-asam organik antara lain asam

oksalat [6]. Berbagai penelitian penguraian polutan organik telah dilakukan dengan proses fotokatalisis ini [7-9]. Dasar teknik penguraian komposit tersebut memberikan terobosan teknologi untuk digunakan dalam penguraian berbagai zat warna yang banyak mencemarkan lingkungan perairan misalnya *erionil red*.

Penelitian ini mempunyai tujuan membuat katalis  $\text{TiO}_2$ , dimana  $\text{TiO}_2$  dibuat dalam bentuk bubuk dikompositkan dengan zeolit. Aktivitas katalis diuji menggunakan model limbah organik zat warna *erionil red*. Penelitian dilakukan melalui model skala pilot dengan menguraikan larutan zat warna larut dalam air, *erionil red* pada berbagai konsentrasi pada volume 10 L. Pengujian aktivitas katalis  $\text{TiO}_2$ -zeolit dilakukan dengan mengukur hasil penguraian.

#### METODE PENELITIAN

##### Bahan

Zat warna tekstil *erionil red* dari PT. Ciba Geigy, Titan dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) jenis anatase, zeolit bayah, polimer anionik dan kationik, serat keramik (kaolin), dan tanah liat.

##### Peralatan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian antara lain reaktor yang terbuat dari stainless steel dengan ukuran 100x26x12 cm, lampu UV-black light merek TOKI buatan Jepang dengan kapasitas 10 watt, intensitasmeter buatan Swiss, Spektrofotometer UV-VIS (HP 8463), HPLC (Shimadzu LC 9A) yang

\* Corresponding author.

Email address : agustinmnb@yahoo.com

disambung dengan detektor UV (Shimadzu SPD-6A), kolom HPLC Shodex RS Pax, KC 811, alat pengaduk magnet, oven, tanur, pH-meter Methrohm 620 buatan Swiss, pompa dan peralatan gelas.

## Prosedur Kerja

### Pembuatan komposit katalis.

Pembentukan komposit katalis dengan komposisi yang tepat telah dipelajari. Komposisi yang tidak tepat akan mendapatkan komposit yang effisiensinya kurang baik. Komposisi pembuatan komposit katalis telah di

Pembuatan komposit katalis dilakukan dengan cara mencampur bubuk kertas dengan polimer anionik, TiO<sub>2</sub>, zeolit, kaolin sampai rata kemudian ditambah polimer kationik. Adonan yang basah dicetak dalam lempeng yang terbuat dari stainless steel dengan ukuran 8x8 cm dengan tebal 6 mm. Adonan dikeringkan dalam oven dengan suhu 120 °C selama 2 jam. Pemanasan dilanjutkan dalam furnace pada suhu 525 °C.

### Persiapan reaktor.

Pada percobaan ini digunakan reaktor dengan sistim *batch* yang terbuat dari stainless steel dengan ukuran 100x26x12 cm. Zat warna *erionil red* sebagai contoh limbah dimasukkan ke dalam reaktor bersama dengan delapan buah lempengan katalis dengan ukuran 8x8cm, aerator dan pompa untuk mengalirkan larutan. Empat buah lampu uv dengan daya 10 W dengan panjang 30 cm dimasukkan ke dalam reaktor sebagai sumber energi. Pengambilan sampel dilakukan dengan selang waktu yang telah ditentukan yaitu 0, 3, 6 dan 24 jam.

### Pengujian efektivitas komposit.

Komposit yang siap dipakai selanjutnya digunakan untuk proses fotokatalisis untuk menguraikan zat warna dengan konsentrasi 5 dan 10 ppm. Setelah selesai dengan proses tersebut komposit dikeringkan pada suhu 110 °C selanjutnya dipanaskan kembali pada suhu 525 °C. Kemudian komposit dipakai kembali untuk menguraikan zat warna dengan konsentrasi sama seperti di atas. Pengulangan dilakukan tiga kali untuk mengetahui efektifitas komposit tersebut.

### Pengukuran larutan *erionil red*.

Mula-mula dibuat larutan *erionil red* dengan konsentrasi awal 500 ppm, kemudian diencerkan menjadi 50 ppm. Larutan encer dengan konsentrasi 5 dan 10 ppm dibuat dengan mengencerkan larutan *erionil red* 50 ppm. Larutan yang dipakai pada percobaan ini ialah larutan dengan konsentrasi 5 dan 10 ppm masing-masing sebanyak 10 L.

### Perlakuan Iradiasi.

Percobaan dilakukan menggunakan 10 L larutan zat warna *erionil red* dengan konsentrasi 5 dan 10 ppm yang diperlakukan dengan: a) sinar UV+TiO<sub>2</sub> dan b) TiO<sub>2</sub> tanpa sinar UV. Parameter yang diamati ialah perubahan spektrum, perubahan pH, persentase penguraian dan senyawa hasil penguraian.

### Analisis Larutan setelah Iradiasi.

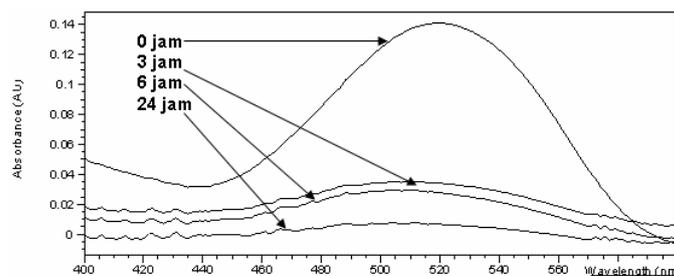
Larutan hasil iradiasi baik dengan perlakuan sinar UV+TiO<sub>2</sub>, maupun TiO<sub>2</sub> tanpa sinar UV dianalisis dengan menggunakan Spektrofotometer UV-VIS untuk melihat penurunan serapan. Selain itu juga dilakukan pengukuran pH dengan pH-meter dan persentase penguraian dari berbagai konsentrasi dan ulangan. Senyawa hasil penguraian dari perlakuan sinar UV+TiO<sub>2</sub> dianalisis dengan HPLC menggunakan kolom RS Pax, eluen H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0,005%, detektor UV 210 nm.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

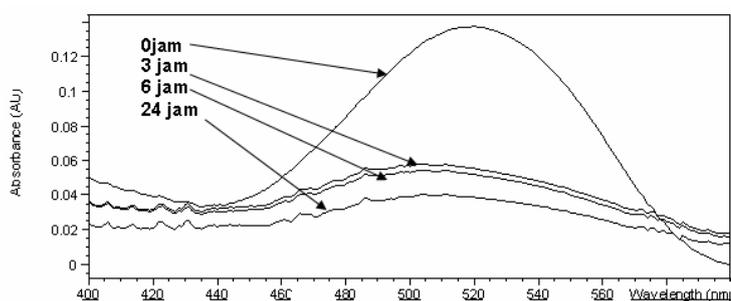
### Perubahan spektrum zat warna Erionil Red

Gambar 1 memperlihatkan spektrum pengujian spektrofotometer dari hasil percobaan iradiasi larutan *erionil red* konsentrasi 5 ppm menggunakan sinar ultra violet (UV) dan katalis TiO<sub>2</sub> pada lama penyinaran masing-masing 0 jam, 3 jam, 6 jam dan 24 jam. Pada penyinaran UV 0 jam (tanpa penyinaran) yang berfungsi sebagai acuan (kontrol) memperlihatkan bahwa puncak serapan zat warna *erionil red* mempunyai panjang gelombang 518 nm dan absorbansi 0,141. Panjang gelombang 518 nm menunjukkan adanya ikatan rangkap terkonjugasi dari struktur molekul zat warna tersebut.

Setelah 3 jam intensitas serapan menurun dengan cepat dari absorbansi awal 0,141 menjadi 0,034. Setelah 24 jam warna larutan berubah dari berwarna menjadi tidak berwarna. Penurunan intensitas serapan menunjukkan bahwa jumlah molekul zat warna dalam larutan menurun. Perubahan warna dari berwarna menjadi tidak berwarna menunjukkan struktur molekul zat warna telah berubah menjadi suatu senyawa sederhana. Hal ini dijelaskan oleh [5] pada proses fotokatalitik larutan zat warna azo *acid orange*



**Gambar 1.** Spektrum serapan zat warna Erionil Red 5 ppm dengan perlakuan sinar UV+TiO<sub>2</sub>, setelah disinari 0, 3, 6 dan 24 jam



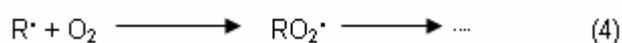
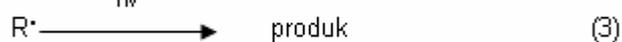
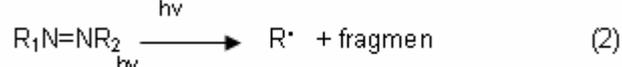
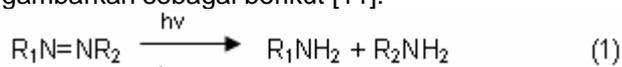
**Gambar 2.** Spektrum serapan zat warna Erionil Red 5 ppm dengan perlakuan  $\text{TiO}_2$  tanpa sinar UV setelah disinari 0, 3, 6 dan 24 jam

**Tabel 1.** Serapan larutan zat warna Erionil Red konsentrasi 5 ppm dengan perlakuan sinar UV+ $\text{TiO}_2$ , dan  $\text{TiO}_2$  tanpa sinar UV

Waktu iradiasi (jam)	Nilai absorbansi, A	Nilai absorbansi, A
	Sinar UV+ $\text{TiO}_2$ (AU)	$\text{TiO}_2$ tanpa sinar UV (AU)
0	0,141	0,130
3	0,034	0,050
6	0,028	0,055
24	0,007	0,030

dihasilkan senyawa yang tidak berwarna. Perubahan warna ini menunjukkan bahwa struktur molekul zat warna tersebut telah terurai.

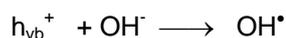
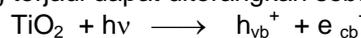
Mekanisme penguraian zat warna tersebut dapat digambarkan sebagai berikut [11]:



Senyawa antara hasil penguraian akan menyerap foton dan akan terurai menjadi produk seperti terlihat dalam persamaan (3). Bila dalam larutan ada aliran oksigen maka senyawa antara ini akan dioksidasikan oleh oksigen tersebut seperti terlihat pada persamaan (4). Jika dalam larutan tidak terdapat oksigen terlarut maka radikal organik  $\text{R}^\bullet$  akan bergabung membentuk oligomer dan polimer (pers. 5).

Gambar 2 memperlihatkan spektrum spektrofotometer dari hasil percobaan perlakuan perendaman katalis  $\text{TiO}_2$  pada larutan *erionil red* 5 ppm tanpa penyinaran dengan sinar UV pada masing-masing 0 jam, 3 jam, 6 jam dan 24 jam. Pada perendaman katalis 0 jam (tanpa katalis) sebagai larutan kontrol memperlihatkan bahwa spektrum spektrofotometer larutan *erionil red* 5 ppm mempunyai panjang gelombang dan absorbansi yang sama seperti

percobaan larutan kontrol pada Gambar 1. Untuk perendaman katalis pada larutan *erionil red* pada lama 3, 6 dan 24 jam memperlihatkan perubahan absorbansi yang signifikan. Pada perendaman 3 dan 6 jam intensitas serapan menurun masing-masing sebesar 0,050 dan 0,055. Penurunan serapan yang terjadi pada proses ini diakibatkan adanya penyerapan oleh zeolit yang digunakan pada pembuatan komposit  $\text{TiO}_2$ -zeolit. Dari tinjauan literatur, zeolit dapat bersifat sebagai adsorban, penggunaannya dengan  $\text{TiO}_2$  dan sinar UV dapat lebih efektif menguraikan pencemar organik [10-11]. Penggunaan  $\text{TiO}_2$  tanpa sinar UV tidak menguraikan molekul zat warna *erionil red*, dari data ini dapat disimpulkan bahwa radikal OH sangat diperlukan dalam penguraian molekul zat warna. Adapun reaksi yang terjadi dapat diterangkan sebagai berikut :

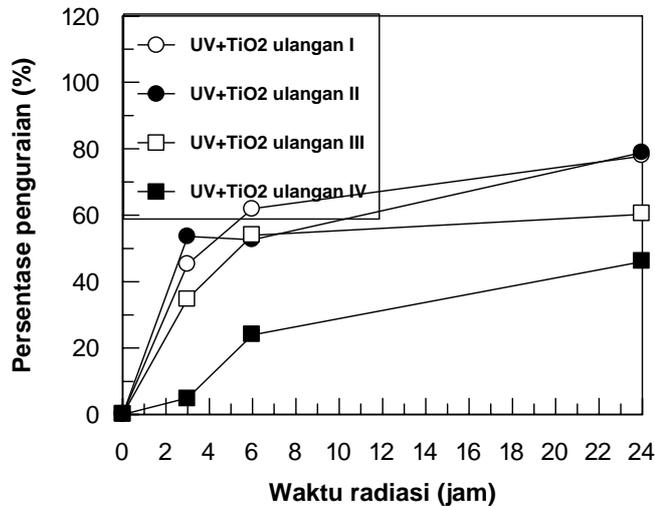


Pada tabel 1 disajikan data serapan zat warna Erionil red konsentrasi 5 ppm dengan perlakuan sinar UV+ $\text{TiO}_2$  dan  $\text{TiO}_2$  tanpa sinar UV.

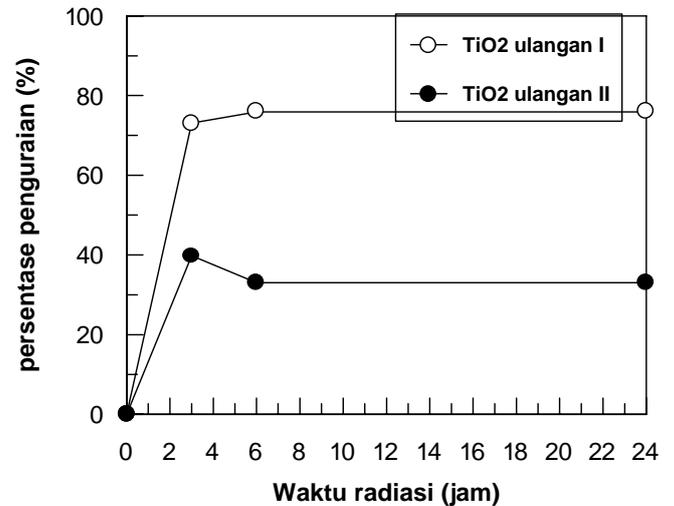
### Pengujian efektivitas komposit (kuantitatif)

Pada proses fotokatalitik konvensional, titanium dioksida serbuk digunakan untuk mendegradasi polutan organik, tetapi penggunaannya memberikan dua hambatan yang cukup serius. Pertama, diperlukannya tahap pemisahan  $\text{TiO}_2$  dari suspensi. Pemisahan ini memerlukan waktu yang lama dan biaya yang mahal. Kedua, dalam sistem suspensi, penetrasi sinar UV menjadi terbatas karena absorpsi yang kuat dari  $\text{TiO}_2$  [12]. Oleh karena itu untuk mengatasi masalah ini digunakan  $\text{TiO}_2$  yang diimobilisasi pada suatu zat pendukung biasanya pada logam atau silika. Penambahan zat adsorban seperti zeolit pada katalis  $\text{TiO}_2$  telah dilakukan oleh Ichiura [10] untuk meningkatkan penguraian materi organik. Hasil penelitian mereka menunjukkan kenaikan penguraian *volatile organic carbon* semakin meningkat karena materi beracun yang terserap pada zat adsorban akan lebih mampu memberikan kontak reaksi yang lebih besar pada radikal OH yang dihasilkan pada permukaan  $\text{TiO}_2$  [10].

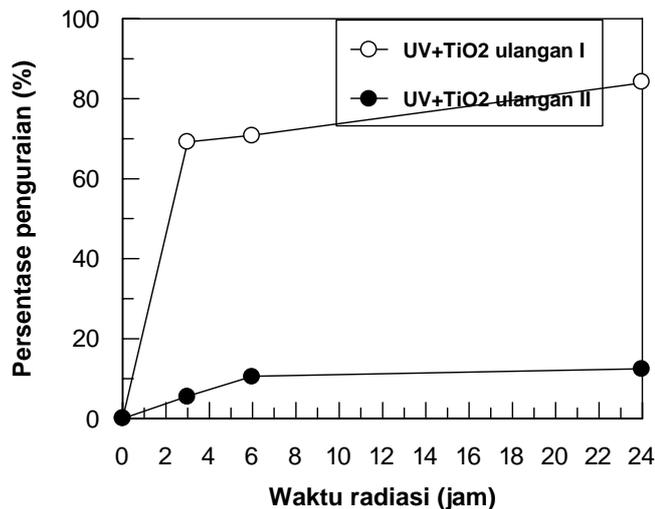
Pembentukan komposit katalis dengan komposisi yang tepat telah dipelajari. Komposisi komposit yang tepat dapat menguraikan polutan dengan baik. Hal ini telah dilakukan oleh Andayani dkk.[6] dimana zat warna *cibacron violet* dapat berubah warnanya dari warna lembayung menjadi tidak berwarna. Diharapkan



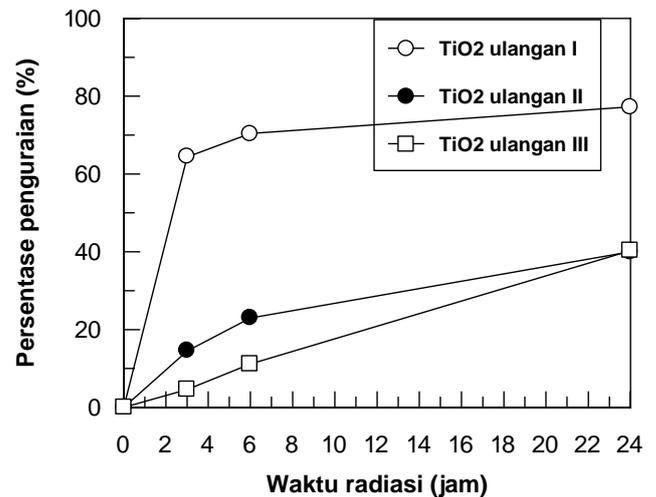
**Gambar 3.** Persentase penguraian zat warna Erionil Red dengan TiO<sub>2</sub>+sinar uv, konsentrasi 5 ppm



**Gambar 4.** Persentase penguraian zat warna Erionil Red dengan TiO<sub>2</sub> tanpa sinar uv, konsentrasi 5 ppm



**Gambar 5.** Persentase penguraian zat warna Erionil Red dengan TiO<sub>2</sub>+sinar uv, konsentrasi 10 ppm



**Gambar 6.** Persentase penguraian zat warna Erionil Red dengan TiO<sub>2</sub> tanpa sinar uv, konsentrasi 10 ppm

komposit yang dibuat dapat digunakan berulang-ulang agar bernilai ekonomis. Oleh karena itu pada penelitian ini dilakukan pengujian komposit berulang-ulang untuk melihat efektivitas komposit tersebut. Pada penelitian terdahulu penelitian dilakukan dengan skala laboratorium dimana larutan sampel yang diuraikan hanya 250 mL. Pada penelitian ini jumlah sampel yang diuraikan ditingkatkan menjadi 10 liter.

Gambar 3 menunjukkan percobaan penguraian zat warna *erionil red* dengan konsentrasi 5 ppm, dengan perlakuan sinar UV+TiO<sub>2</sub> dan ketebalan komposit 6 mm. Persentase penguraian pada ulangan I dan II masing-masing sebesar 77,8% dan 78,9% setelah disinari selama 24 jam. Pada ulangan III dan IV persentase penguraian menurun masing-masing sebesar 60,3% dan 46,1% setelah 24 jam.

Gambar 4 menunjukkan hasil penguraian zat warna *erionil red* dengan konsentrasi 5 ppm, dengan

perlakuan TiO<sub>2</sub> tanpa sinar UV dan ketebalan komposit 6 mm. Persentase penguraian pada ulangan I sebesar 75,9% dan pada ulangan II menurun menjadi 33% setelah 24 jam. Pada ulangan III dan IV persentase penguraian tidak dapat dihitung karena hasil tidak bagus.

Gambar 5 menunjukkan percobaan penguraian zat warna *erionil red* dengan konsentrasi 10 ppm dengan perlakuan sinar UV+TiO<sub>2</sub> dan ketebalan komposit 6 mm. Persentase penguraian pada ulangan I sebesar 95,4% setelah 24 jam penyinaran. Pada ulangan II persentase penguraian menurun sebesar 54% setelah 24 jam dan pada ulangan ketiga hasil kurang memuaskan.

Gambar 6 menunjukkan percobaan penguraian zat warna *erionil red* dengan konsentrasi 10 ppm dengan perlakuan TiO<sub>2</sub> tanpa sinar UV dan ketebalan komposit 6 mm. Persentase penguraian pada ulangan I



bahwa struktur kimia dari zat warna *erionil red* telah terurai menjadi senyawa lain. Untuk mengetahui senyawa hasil penguraian tersebut dilakukan pengukuran dengan menggunakan alat HPLC. Zat warna *erionil red* setelah disinari selama 24 jam disuntikkan ke dalam alat tersebut. Gambar 8 (a) dan (b) masing-masing menunjukkan kromatogram standar asam oksalat dan sampel zat warna. Kromatogram tersebut dibandingkan dengan kromatogram standar asam-asam organik seperti asam oksalat, asetat, formiat dan suksinat. Kromatogram sampel memberikan waktu retensi 5,195 menit, sedangkan standar asam oksalat mempunyai waktu retensi 5,305 menit. Dari hasil membandingkan kedua kromatogram tersebut diasumsikan bahwa hasil penguraian zat warna *erionil red* berupa asam oksalat.

Adapun mekanisme penguraian zat warna azo dapat dilihat pada Gambar 9 dan 10, dimana hasil penguraian tersebut melalui pembentukan turunan benzena. Radikal OH menyerang ikatan azo pada posisi C-4 sehingga menghasilkan senyawa fenildiazon dan radikal fenoksi. Fenildiazon merupakan senyawa yang tidak stabil akan terurai menjadi radikal fenildiazon apabila ada radikal OH atau molekul O<sub>2</sub>. Radikal akan terurai lebih lanjut menjadi radikal fenil dan melepaskan gas N<sub>2</sub> selanjutnya akan terbentuk benzena. Penguraian benzena oleh radikal OH akan menghasilkan radikal hidroksisikloheksadienil. Adanya molekul oksigen akan membentuk senyawa tidak stabil hidroksihidroperoksida. Eliminasi molekul air dan terbukanya cincin benzena akan menghasilkan senyawa mukonaldehida. Oksidasi mukonaldehida akan membentuk asam mukonat. Senyawa terakhir ini akan mengalami oksidasi lebih lanjut menjadi asam oksalat seperti ditunjukkan pada Gambar 10.

## KESIMPULAN

Dari hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa komposit TiO<sub>2</sub> dengan sinar UV dapat menguraikan senyawa zat warna *erionil red* 5 ppm dalam skala 10 L setelah 24 jam sebesar 78.9% setelah dua kali pemakaian menggunakan komposit katalis TiO<sub>2</sub>. Penguraian zat warna larutan *erionil red* 10 ppm dengan skala dan waktu yang sama dengan di atas hanya bisa dilakukan satu kali pengulangan. Perlakuan dengan sinar UV+TiO<sub>2</sub> merupakan perlakuan yang paling baik dalam menguraikan zat warna *erionil red* dibandingkan dengan perlakuan TiO<sub>2</sub> tanpa sinar UV. Senyawa hasil penguraian zat warna *erionil red* yang dapat dideteksi dengan HPLC berupa asam oksalat. Efektivitas penggunaan komposit katalis TiO<sub>2</sub> hanya dapat dipakai setelah dua kali pengulangan.

## DAFTAR PUSTAKA

1. Bagyo NMA, Andayani W., and Sadjirun S, 1998, Radiation-Induced Degradation and Decoloration of Disperse Dyes in Water., *Env. Appl. of Ionizing Radiat.* Edited by William J Cooper, Randy M Curry and Kevin O'Shea, John Wiley & Sons, New York, 507-519.
2. Rashed MN and El-Amin AA, 2007, *Int. J. Phys. Sci.* 2, (3), 073-081
3. Gomes MS, Freire RS and Dur N, 2000, *Chemosphere* 40(4), 369-373.
4. Halmann, MM., 1995, *Photodegradation of water pollutants*, CRC Press Inc. Tokyo.
5. Vinodgopal K and Kamat PV, 1994, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 83, 141-146.
6. Andayani W, Sumartono A dan Lindu M, 2003.. *Penguraian Zat Warna Cibacron Violet 2R dalam Air Secara Fotokatalitik menggunakan TiO<sub>2</sub>-Zeolit*, Semiloka Nasional-Himpunan Kimia Indonesia, Jakarta.
7. Andayani W, Sumartono A and Lindu M, 2002, *Photocatalytic Degradation of Humic Acid in Aqueous Solution Using TiO<sub>2</sub> Coated on Ceramics.*, Prosiding Temu-Ilmiah Jaringan Kerjasama Kimia Indonesia Seminar Nasional V Kimia dalam Pembangunan Yogyakarta 26-27 Maret.
8. Sumartono A, Andayani W and Nursanti Diah Utami, 2003, *Penguraian Alkil Benzena Sulfonat dalam Air dengan Proses Fotokatalitik menggunakan Komposit TiO<sub>2</sub>-Zeolit.*, Prosiding Temu-Ilmiah Jaringan Kerjasama Kimia Indonesia Seminar Nasional VI Kimia dalam Pembangunan Yogyakarta 8-9 April.
9. Andayani W, Sumartono A, Nur Hidayati dan Lindu M, 2003, *Mekanisme Degradasi Fotokatalitik Pentaklorofenol dalam Air menggunakan Komposit TiO<sub>2</sub>-Zeolit.*, Prosiding Temu-Ilmiah Jaringan Kerjasama Kimia Indonesia Seminar Nasional VI Kimia dalam Pembangunan Yogyakarta 8-9 April .
10. Ichiura H, Kitaoka T and Tanaka H, 2000, *Proceeding of International Symposium on Environmentally Friendly and Emerging Technology for Sustainable Pulp and paper Industry*, Taipei April 25-27.
11. Feng X, Zhu S and Hou H, 2006, *Water SA*, 32, 1, 43-48
12. Vinodgopal KDE, Wyngkoop, and Prashat VK, 1996, *Environ. Sci. Tech.*, 30, 1996
13. Spadaro JT, Isabelle L and Renganathan V, 1994, *Environ. Sci. & Techn.*, 28, 1389-1393
14. Getoff N, 1996, *Radiation Phys. & Chem.* 47