

Degradasi Zat Warna Methyl Violet dengan Katalis ZnO/Ag Menggunakan Metode Fotosonolisis

Rahma Sari¹, Hary Sanjaya^{2,*}, Yohandri³, Ali Amran⁴, Ananda Putra⁵

^{1,2,4,5}Chemistry Departement, Universitas Negeri Padang

³Physics Departement, Universitas Negeri Padang

Jln. Prof. Dr. Hamka Air Tawar Padang, Sumatera Barat-Indonesia

*hary_sanjaya@yahoo.com

Abstract – the photolysis method was used for the degradation of methyl violet in the sample solution using a ZnO doping Ag catalyst. This study aims to determine the effect of radiation time and the addition of Ag doping on ZnO catalyst on the degradation of Methyl violet. UV-Vis spectrophotometer was used to calculate the absorbance concentration of methyl violet before and after degradation while UV-DRS was used to measure the band gap value. The results showed that the highest percentage of Methyl violet degradation was 93.51% at 120 minutes using ZnO without doping. The highest degradation of methyl violet was at 90.50% using a 10% ZnO/Ag catalyst. the band gap obtained from the measurement of ZnO/Ag is 3.26%.

Keywords: degradasi, Methyl Violet, ZnO/Ag, Photosonolysis, Band gap

I. PENDAHULUAN

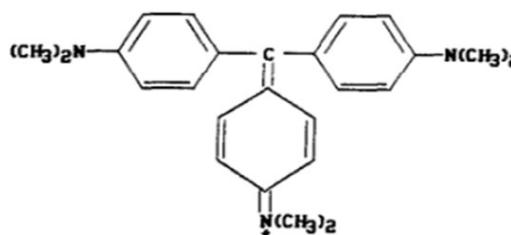
Seiring berkembangnya zaman industry dibidang tekstil juga ikut merangkak naik. Dimana industry ini banyak menggunakan zat warna sintesis. Zat warna alami dapat dibuat dari tumbuhan maupun hewan, sedangkan zat warna sintetis dibuat dengan reaksi kimia yang merupakan senyawa turunan hidrokarbon aromatic seperti *benzene*, *naftalena*, dan *antrasena* [1].

Pewarna sintetis dapat menimbulkan bahaya bagi organisme jika tidak diolah dengan baik bersifat karsinogenik, racun dan mudah terbakar. Pewarna sintetis juga mengandung polutan organik yang tahan pada pengolahan aerobik, stabil terhadap sinar dan panas serta bersifat oksidator sehingga berbahaya bagi lingkungan. Zat warna sintesis sangat banyak beredar di masyarakat ,hampir 80% zat warna yang digunakan adalah zat warna sintesis yang digunakan dalam industry. Menurut data statistic hampir 20 % limbah industry tekstil dialirkan ke ekosistem melalui saluran pembuangan. Dengan adanya pembuangan limbah zat warna ke ekosistem sangat mengganggu terutama perairan [2]

Zat warna sintetis methyl violet sering digunakan dalam industri, seperti tekstil, kulit, kertas dan printing (Ikhsan et al., 2014). Methyl violet juga sering digunakan sebagai pewarna pada nilon, wol, sutera, kapas serta dimanfaatkan dalam bidang medis dan biologi (Hardeli. et al., 2014). Methyl violet tersusun atas tiga senyawa yang berbeda yaitu senyawa organik pararasalinin tetramethyl (Mr = 379,5), pentamethyl

(Mr = 393,5) dan heksamethyl (407,5). Methyl violet sering dikenal dalam bentuk garam (C+D -) dengan rumus molekul C₂₃H₂₆N₃ +Cl⁻, C₂₄H₂₈N₃ +Cl⁻, C₂₅H₃₀N₃ +Cl⁻ [3]

Methyl violet dapat larut dalam pelarut polar seperti dipropilen glikol. Methyl violet mengandung anilinn yang bersifat toksik, mutagenic dan karsinogenik. Selain itu methyl violet juga bersifat biodegradasi sehingga diperlukannya penanganan serius jika zat tersebut menjadi limbah [4]



Gambar 1. Struktur Methyl Violet [5]

Menurut *Internasional Environmental Standars* (ISO 14001, Oktober 1996) untuk menghilangkan polutan organik seperti pewarna telah dikembangkan sistem teknologinya. Diantara (1) metode biologi seperti biodegradasi secara aerob dan anaerob, (2) metode fisika seperti pengendapan, adsorpsi dan osmosis terbalik, (3) metode kimia seperti klorinasi, ozonasi, reduksi dan oksidasi lanjut (AOPs) [6]

Metode AOPs (Advanced Oxidation Processes) merupakan metode yang menggunakan katalis untuk menghasilkan radikal hidroksil yang memiliki efektivitas

tinggi dalam proses oksidasi senyawa organik. Salah satu contoh metode ini adalah fotokatalis yang menghasilkan produk berupa pengolahan limbah yang tidak berbahaya bagi lingkungan seperti CO₂ dan H₂O. Sumber cahaya pada proses fotokatalis ini berupa sinar matahari dan lampu ultraviolet (UV). Katalis yang digunakan umumnya adalah bahan semikonduktor karena mampu mengadsorpsi foton [7]

Pada penelitian ini dilakukan degradasi zat warna Methyl Violet di dalam pelarut dengan bantuan fotokatalis semikonduktor yaitu *Zink Oxide* (ZnO) yang memiliki nilai *band gap* 3,37 eV dan energy eksiton sebesar 60 MeV. Namun ZnO memiliki kekurangan jika diaplikasikan pada cahaya tampak karena nilai *band gap* yang cukup besar oleh karena itu dilakukan pendopingan menggunakan logam transisi Ag yang diharapkan dapat meningkatkan efektifitas fotokatalitik ZnO [8]

II. METODE PENELITIAN

A. Material

Peralatan yang digunakan yaitu kotak fotosonolisis yang terdiri atas 3 buah lampu UV (15 watt dengan $\lambda = 254$ nm) dan Ultrasonic (45 KHz), neraca analitis, *Magnetic Stirrer*, Oven, Furnace, Spektrofotometer UV-Vis, UV-DRS, dan peralatan gelas seperti kaca arloji, labu ukur, gelas piala, cawan penguap, batang pengaduk dan corong. Bahan yang digunakan yaitu *Methyl Violet*, ZnO, AgNO₃, Methanol p.a dan aquades.

B. Eksperimental

1. Preparasi ZnO/AgNO₃

Ditimbang sebanyak 0,95 gram ZnO dan 0,05 gram AgNO₃ dilarutkan kedalam 100 ml methanol p.a di stirrer selam 60 menit, kemudian disonikasi selama 30 menit dengan alat ultrasonic (45KHz) agar campuran homogen. Campuran ZnO/Ag di oven selama 60 menit pada suhu 110⁰C, dilakukan kalsinasi pada suhu 500⁰C selama 120 menit yang bertujuan untuk menguapkan pelarut serta zat pengotor, maka akan diperoleh serbuk katalis ZnO/Ag 5%. Hal yang sama dilakukan untuk katalis ZnO/Ag 10%, 15%, 20% dan 25%.

2. Pembuatan larutan Methyl Violet 10 ppm

Sebanyak 0,2 gram Methyl Violet dilarutkan dengan aquades dalam labu ukur 1 L, sehingga didapatkan larutan induk Methyl Violet 200 ppm. Kemudian dipipet larutan induk sebanyak 50 mL dan diencerkan dengan aquades hingga 1 L, sehingga didapatkan larutan Methyl Violet 10 ppm.

3. Degradasi model limbah Methyl Violet dengan metode fotosonolisis

a. Degradasi Methyl Violet dengan variasi waktu radiasi secara fotosonolisis

80 ml *Methyl Violet* 10 ppm kemudian ditambahkan katalis ZnO sebanyak 0,1 gram. Dilakukan degradasi terhadap larutan dalam kotak fotosonolisis yang telah dimodifikasi selama 30 menit. Hasil degradasi diukur menggunakan

spektrofotometer UV-Vis dan diperoleh absorbansi. Hal yang sama dilakukan untuk waktu 60,90,120 dan 150 menit.

b. Degradasi Methyl Violet dengan variasi doping Ag secara fotosonolisis

80 ml *Methyl Violet* 10 ppm ditambahkan katalis ZnO/Ag 5% sebanyak 0,1 gram. Larutan didegradasi dalam kotak fotosonolisis yang telah dimodifikasi pada waktu radiasi maksimum. Hasil degradasi diukur dengan spektrofotometer UV-Vis dan diperoleh absorbansi. Hal yang sama dilakukan untuk katalis ZnO/Ag 10%, 15%, 20%, dan 25%.

4. Karakterisasi fotokatalis

Karakterisasi katalis menggunakan spektrofotometer UV-DRS. Hal ini dilakukan untuk mengidentifikasi nilai *band gap* yang diperoleh dari katalis ZnO/Ag

5. Teknik analisa data

Analisa data dilakukan dengan menghitung persentase degradasi dengan membandingkan nilai absorbansi mula-mula dari sampel dan setelah dilakukan degradasi pada variasi waktu radiasi dan variasi konsentrasi dari katalis ZnO/Ag. Nilai absorbansi diperoleh menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Nilai %D dihitung menggunakan persamaan

$$D = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\%$$

A_0 (cm⁻¹) adalah absorbansi awal, dan A_t (cm⁻¹) adalah absorbansi degradasi setelah waktu t

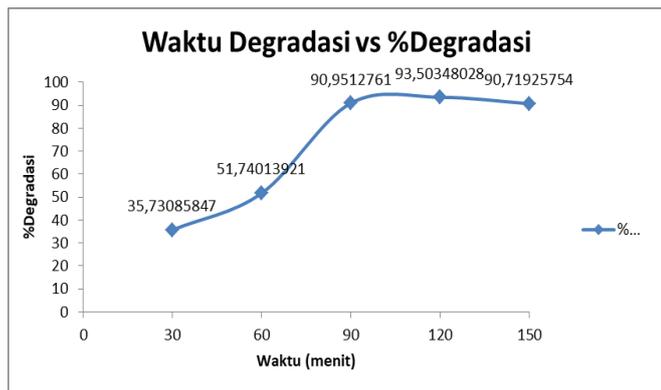
III. HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Degradasi Methyl Violet dengan Metode Fotosonolisis

1. Degradasi dengan katalis ZnO pada variasi waktu radiasi

Proses degradasi Methyl Violet dilakukan dengan konsentrasi 10 ppm sebanyak 80 ml, kemudian ditambahkan katalis ZnO 0,1 gram yang kemudian disinari dengan menggunakan 3 buah lampu UV dengan daya 15 Watt dan dilakukan sonikasi menggunakan alat ultrasonic dengan daya 50 Watt. variasi waktu degradasi yaitu 30 menit hingga 150 menit secara berkala tiap 30 menit. Zat warna Methyl Violet 10 ppm sebelumnya diukur absorbansi maksimumnya pada rentang panjang gelombang 400-800 nm menggunakan spektrofotometer UV- Vis dan panjang gelombang maksimum (λ maks) Methyl Violet yaitu 532 nm.

Dari hasil perhitungan %D larutan zat warna Methyl Violet 10 ppm tertinggi yaitu 93,50 % pada waktu 120 menit dan %D terendah yaitu 35,73% dengan waktu 30 menit. Kurva pengaruh waktu radiasi terhadap persentase degradasi zat warna Methyl Violet dapat dilihat pada gambar 1



Gambar 2. Kurva degradasi Methyl Violet dengan katalis ZnO menggunakan metode fotsonolisis pada variasi Waktu Radiasi.

Berdasarkan data absorbansi Methyl Violet semakin menurun pada waktu radiasi 30 hingga 120 menit sehingga persen degradasi meningkat. Hal ini dapat ditunjukkan dari memudarnya warna larutan Methyle Violet setelah didegradasi.



Gambar 3. Larutan Methyl Violet

Persentase degradasi Methyl Violet semakin meningkat dari waktu 30 menit ke 120 menit, karena semakin lama waktu degradasi maka jumlah Methyl Violet yang berhasil didegradasi akan semakin meningkat. Hal ini disebabkan adanya kontak antara Methyl Violet dengan katalis ZnO, sehingga terbentuk lebih banyak radikal OH dalam mendeградasi Methyl Violet [9].

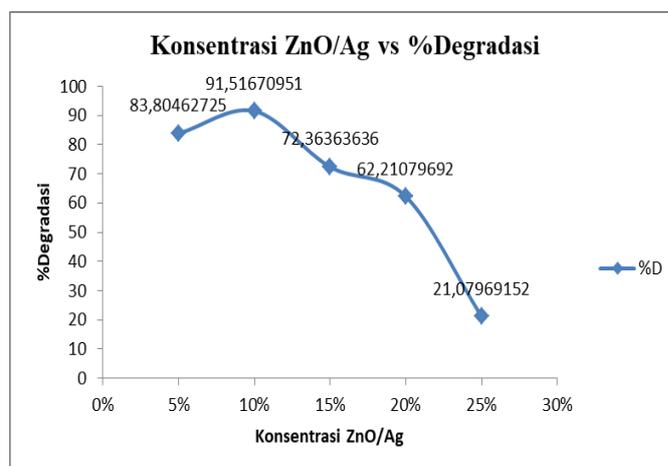
Pada variasi waktu radiasi 120 menit dengan %D 93,50% menunjukkan persentase tertinggi degradasi Methyl Violet. Hal ini diperkirakan telah banyak molekul larutan Methyl Violet yang terdegradasi sehingga penambahan waktu degradasi dan sonikasi tidak akan berpengaruh secara signifikan terhadap persentase degradasi. Akan tetapi pada waktu radiasi 150 menit terjadi penurunan persentase degradasi Methyl Violet menjadi 90,71%. Hal ini kemungkinan karena berlebihnya H₂O₂ yang dihasilkan pada proses sonikasi kemudian bereaksi dengan radikal OH sehingga terjadi reaksi dengan katalis ZnO dan membentuk radikal hidroperoksi (\bullet OOH) [10].

Terbentuknya senyawa intermediet dari Methyl Violet yang kurang stabil pada waktu degradasi 150 menit, juga diperkirakan ikut terukur pada saat pengukuran menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Akibatnya persentase degradasi menurun karena puncak serapan senyawa intermediet tersebut dekat dengan puncak serapan Methyl Violet [11]

Dari data yang diperoleh dapat disimpulkan bahwa pengaruh waktu degradasi Methyl Violet pada waktu 120 menit dengan %D 93,50%, menunjukkan terjadinya kontak antara Methyl Violet dengan katalis ZnO yang menghasilkan \bullet OH yang lebih banyak dengan besarnya persentase degradasi

2. Degradasi dengan katalis ZnO/Ag pada variasi konsentrasi doping Ag

Salah satu cara yang digunakan untuk meningkatkan efektivitas fotokatalis dari ZnO melalui pendopingan. Doping dengan katalis dapat mengurangi band gap energi ZnO yang mengakibatkan energi minimum untuk eksitasi electron menurun dan lebih banyak energi yang dapat digunakan untuk menghasilkan pasangan electron dan hole yang berguna dalam proses degradasi [12].



Gambar 4. Kurva degradasi Methyl Violet dengan katalis ZnO/Ag menggunakan metode fotsonolisis pada variasi konsentrasi doping.

Degradasi Methyl Violet menggunakan katalis ZnO/Ag dengan variasi konsentrasi doping yaitu 5%, 10%, 15%, 20% dan 25% pada waktu optimum 120 menit. Hal ini dilakukan untuk mengetahui bagaimana pengaruh penambahan Ag terhadap proses degradasi.

Berdasarkan data diperoleh, nilai absorbansi Methyl Violet setelah didegradasi pada doping 5% dan 10% mengalami penurunan, sehingga %D yang didapatkan meningkat. Dari hasil perhitungan didapatkan %D larutan Methyl Violet tertinggi yaitu 91,51% pada katalis ZnO/Ag 10% sedangkan %D terendah yaitu 21,07% pada katalis ZnO/Ag 25%.

Pada variasi katalis ZnO/Ag 15% terjadi penurunan persentase degradasi Methyl Violet menjadi 72,36%. Hal ini diperkirakan karena terbatasnya penetrasi foton pada permukaan katalis yang berkontak dengan larutan Methyl Violet sehingga lebih banyak zat warna yang terserap pada permukaan katalis yang akan menghambat penyerapan sinar UV pada katalis.

Penambahan doping Ag yang berlebihan menyebabkan bagian sisi aktif dari katalis yang berkontak dengan larutan Methyl Violet tidak mendapatkan penetrasi foton yang optimal dan memungkinkan terjadinya rekombinasi electron dan hole sebelum mencapai permukaan sehingga akan

mengurangi pembentukan •OH dan menurunkan laju degradasi [13]

Berdasarkan data yang diperoleh dapat dikatakan bahwa ZnO yang di doping dengan Ag secara fotolisis kurang efektif dalam mendegradasi Methyl Violet jika dibandingkan dengan yang hanya menggunakan ZnO. Persentase degradasi yang diperoleh saat menggunakan doping lebih kecil dibandingkan dengan tanpa pendopingan dan penyebab ini perlu dilakukan diskusi dan studi lanjut.

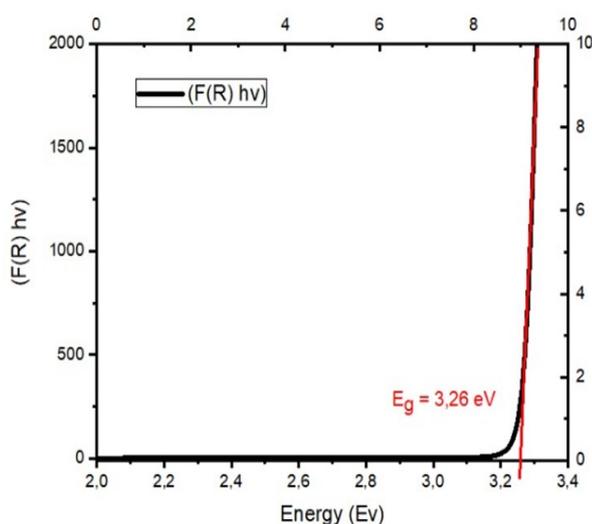
3. Karakterisasi Katalis

Karakterisasi katalis ZnO/Ag 10% menggunakan Spektrofotometer UV-Vis

Karakterisasi dengan UV DRS digunakan untuk mengetahui band gap dari fotokatalis yang dihasilkan. Band gap merupakan energi celah antara pita valensi yang penuh elektron dengan pita konduksi yang kosong elektron. Pada penelitian ini dilakukan pengukuran band gap pada ZnO, sampel ZnO/Ag 10% hasil dari degradasi zat warna Methyl Violet secara fotolisis. Nilai band gap berpengaruh terhadap kinerja semikonduktor dalam mengalirkan elektron dan hole. Energy gap yang terlalu kecil akan menyebabkan loncatan kurang dari pita valensi ke pita konduksi sehingga elektron kurang bebas, sedangkan band gap yang terlalu besar akan menghambat loncatan elektron sehingga aliran elektron akan terhambat [14]

Berdasarkan data reflektan ZnO/Ag 10% menggunakan spektrofotometer UV-DRS yang dapat dilihat didapatkan grafik nilai band gap katalis ZnO-Ag 10% pada gambar 4. Untuk mengidentifikasi nilai band gap digunakan persamaan Kubelk Munk dengan cara mengubah %R

$$F(R) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad [15]$$



Gambar 5. Grafik band gap katalis ZnO/Ag 10% dengan menggunakan spektrofotometer UV-DRS

TABEL 1
NILAI BAND GAP KATALIS ZnO DAN ZnO/Ag 10%

Sampel	Band Gap (eV)
ZnO	3,37 eV
ZnO/Ag 10%	3,26 eV

Hal ini juga sesuai menurut Li (2010) bahwa usaha yang dapat dilakukan untuk meningkatkan efisiensi fotokatalitik ZnO dengan memfungsionalisasikan permukaan ZnO dengan semikonduktor lain yang mempunyai band gap yang sempit. Penurunan celah pita energi/ band gap terjadi seiring dengan pergantian molekul ZnO dan Fe, karena secara teori celah pita energi Fe lebih kecil dibandingkan dengan celah pita energi ZnO. Oleh karena band gap mengecil maka hanya dibutuhkan energi foton untuk mengeksitasi elektron dari pita valensi ke pita konduksi yang akan mengakibatkan meningkatnya aktifitas fotokatalitik (Amananti W, 2015).

IV. KESIMPULAN

Hasil penelitian menunjukkan persentase degradasi Methyl Violet tertinggi yaitu 93,51% menggunakan katalis ZnO undoped. Jumlah persentase degradasi Methyl Violet yang terdegradasi pada ZnO/Ag 10% yaitu 90,50%. Celah pita ZnO didoping adalah 3,26 eV

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada bapak Hary Sanjaya, S.Si, M.Si selaku dosen pembimbing dan penasihat akademik, Ibu Fitri Amelia, S.Si, M.Si, Ph.D selaku Ketua Jurusan Kimia FMIPA UNP, Bapak Budhi Oktavia, S.Si, M.Si, Ph.D selaku Ketua Prodi Jurusan Kimia FMIPA UNP.

REFERENSI

- [1] D. E. Parasetia, Ritaningsih, and Purwanto, "Pengambilan Zat Warna Alamidari Kayu Nangkate," *J. Teknol. Kim. dan Ind.*, vol. 1, no. 1, 2012.
- [2] J. F. G. Z. Kyzas and K. A. Matis, "The Change from Past to Future for Adsorbent Materials in Treatment of Dyeing Wastewaters," *J. MDPI*, vol. 06, pp. 5131–5158, 2013, doi: 10.3390/ma6115131.
- [3] I. S. Sulfiana, Hardeli., and I. Mon., "Optimasi Proses Degradasi Metil Violet pada Reaktor Fotokatalitik Film TiO₂-PEG," *J. Period.*, vol. 1, no. 1, 2012.
- [4] Hardeli., A. Ramadhani., D. Kurniawati., N. Andriko., and H. Sanjaya., "Degradasi Methyl Violet dan Methilen Blue oleh Fotokatalis TiO₂," vol. 1, 2014.
- [5] U. C. B. Azmi, W., Rajesh K. S., "Biodegradation of Triphenylmethane Dyes," *Enzym. Microb. Technol. Elsevier Sci.*, vol. 22, 1998.
- [6] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, and J. M. Herrmann, "Photocatalytic degradation pathway of Methylene blue in water," *Appl. Catal. B Env.*, 2001, doi: 10.1016/S0926-3373(00)00276-9.
- [7] A. L. Linsebigler, G. Lu, and J. T. & Yates, "Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results," *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 3, pp. 735–758, 1995.
- [8] A. Pimentel, S. H. Ferreira., D. Nunes, T. Calmeiro, R. Martins, and E. Fortunato, "Microwave Synthesized ZnO Nanorod Arrays for UV Sensors: A Seed Layer Annealing Temperature Study," *Article*, 2016.
- [9] Safni, F. Sari, Maizatrisna, and Zulfarman, "Degradasi Zat Warna

- Methanil Yellow secara Sonolisis dan Fotolisis dengan Penambahan TiO₂ Anatase,” *Indones. J. Mater. Sci.*, vol. 11, no. 1, pp. 47–51, 2009.
- [10] N. A. Youssef, S. A. Shaban, F. A. Ibrahim, and A. S. Mahmoud, “Degradation of Methyl Orange Using Fenton Catalytic Reaction,” *Egypt. J. Pet.*, vol. 25, no. 3, p. Egypt. J. Pet., 2016, doi: .
<https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.07.017>.
- [11] F. Safni, Sari, Maizatrisna, and & Zulfarman, “Degradasi Zat Warna Metanil Yellow secara Sonolisis dan Fotolisis dengan Penambahan Tio₂-Anatase,” *J. Sains Mater. Indones.*, vol. 11, no. 1, pp. 49–51, 2009.
- [12] D. Sistesya and H. Sutanto, “Sifat Optis Lapisan ZnO:Ag yang Dideposisi di Atas Substrat Kaca Menggunakan Metode Chemical Solution Deposition (CSD) dan Aplikasinya pada Degradasi Zat Warna Methylene Blue,” *Youngster Phys. J.*, vol. 2, no. 3, pp. 71–80, 2013.
- [13] E. Wahyu and P. Dini, “Degradasi metilen blue menggunakan fotokatalis ZnO-zeolit,” *Chem. Prog.*, vol. 7, no. 1, pp. 29–33, 2014, doi: <https://doi.org/10.35799/cp.7.1.2014.4852>.
- [14] D. Lestari, W. Sunarto, and E. B. Susatyo, “Preparasi Nanokomposit ZnO/TiO₂ dengan Sonokimia serta Uji Aktivitasnya untuk Fotodegradasi Fenol,” *Indones. J. Chem. Sci.*, vol. 1, no. 2, pp. 7–12, 2012.
- [15] H. Sanjaya, Hardeli, and R. Syafitri, “Degradasi Metil Violet Menggunakan Katalis ZnO-TiO₂ secara Fotosonolisis,” *EKSAKTA Berk. Ilm. Bid. MIPA*, vol. 19, no. 1, pp. 91–99, 2018, doi: <https://doi.org/10.24036/eksakta/vol19-iss01/131>.