

**IDENTIFIKASI MEKANISME FOTOKATALITIK
PADA DEGRADASI ZAT WARNA AZO *REACTIVE BLACK 5*
MENGUNAKAN KATALIS MIKROPARTIKEL TiO₂**

*IDENTIFICATION OF PHOTOCATALYTIC MECHANISM
IN DEGRADATION OF REACTIVE BLACK 5 AZO DYE
USING TiO₂ MICROPARTICLE CATALYST*

Doni Sugiyana¹, Bambang Soenoko²

¹Balai Besar Tekstil, Jalan Jenderal Ahmad Yani No. 390 Bandung

E-mail: texirdti@bdg.centrin.net.id

²E-mail: bambang.rsoenoko@gmail.com

Tanggal diterima : 30 November 2016, direvisi : 8 Maret 2017, disetujui terbit : 22 Maret 2017

ABSTRAK

Dalam penelitian ini dipelajari mekanisme fotokatalitik pada degradasi air limbah tekstil artifisial mengandung zat warna azo *Reactive Black 5* (RB5) menggunakan katalis mikropartikel TiO₂. Tujuan penelitian ini adalah untuk mengidentifikasi tahapan degradasi fotokatalitik berupa pemutusan struktur molekul zat warna RB5. Mekanisme degradasi dianalisis melalui pengukuran COD, TOC, pH dan spektra absorbansi warna seiring interval waktu proses fotokatalitik, dilanjutkan dengan identifikasi produk degradasi menggunakan GC-MS. Setelah irradiasi UV selama 5 jam terjadi penurunan COD dan TOC masing-masing sebesar 66,0% dan 86,5%, mengindikasikan terjadinya proses degradasi terhadap RB5. Penurunan puncak spektra absorbansi pada rentang panjang gelombang 300-320 nm dan 590-610 nm menunjukkan adanya pemutusan struktur molekul RB5 menjadi senyawa yang lebih sederhana yang terdiri dari pemutusan kromofor warna (ikatan azo) dan pemutusan cincin-cincin senyawa amina aromatik (cincin benzen dan naftalen). Lebih lanjut, identifikasi produk degradasi dengan GC-MS seiring interval waktu proses fotokatalitik menunjukkan bahwa proses degradasi diawali dengan tahapan pemutusan molekul zat warna menjadi senyawa antara dilanjutkan dengan tahapan destruksi senyawa antara menjadi asam-asam organik sederhana yang mendekati tingkat mineralisasi.

Kata kunci: degradasi; fotokatalitik; mekanisme; tekstil; TiO₂; zat warna.

ABSTRACT

In this research, photocatalytic degradation mechanism of simulated textile wastewater containing Reactive Black 5 (RB5) azo dye using TiO₂ microparticle catalyst was studied. The aims is to identify the photocatalytic degradation process pathway by means of RB5 dye molecular structure destruction. Degradation mechanism was analyzed through measurement of COD, TOC, pH and color absorbance spectra during time interval of photocatalytic process, followed by identification of photocatalytic degradation product from RB5 by using GC-MS. After 5 hours of UV irradiation, COD and TOC reduction were occurred up to 66,0% and 86,5%, indicating an intensive degradation of RB5. Decrease of absorbance spectra peaks in wavelength range of 300-320 nm and 590-610 nm shows destruction of molecular structure of RB5 azo dye became the simpler compounds consist of cleavage of dye chromophores (azo bond) and cleavage of aromatic amines compound rings (benzene and naphthalene). Furthermore, identification of degradation products by using GC-MS shows that degradation initiated by dye molecule cleavage step became intermediate compound, followed by destruction step of intermediate compound become simple organic acids close to mineralization level.

Keywords: degradation; photocatalytic; mechanism; textile; TiO₂; dye.

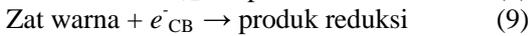
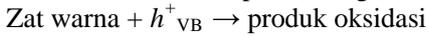
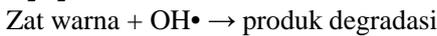
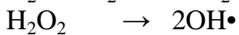
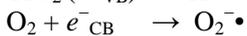
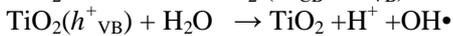
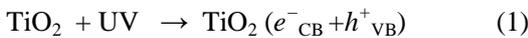
PENDAHULUAN

Potensi pencemaran lingkungan disebabkan oleh limbah cair industri merupakan salah satu karakteristik dari industri tekstil. Salah satu kandungan polutan organik pada limbah cair tekstil adalah zat warna yang berakibat negatif terhadap lingkungan apabila tidak diolah sebelum

dibuang. Dari total konsumsi zat warna di industri tekstil, zat warna azo merupakan golongan zat warna yang paling banyak digunakan pada industri pencelupan. Potensi bahaya limbah cair yang mengandung zat warna azo selain masalah gangguan estetika juga adanya bahaya terhadap kesehatan masyarakat terkait senyawa pecahan zat

warna golongan azo tertentu yang berpotensi karsinogenik, sehingga diperlukan proses degradasi warna yang efektif dan aman. Metode pengolahan limbah konvensional seperti koagulasi, flokulasi, adsorpsi dan membran filtrasi efektif menyisihkan warna pada air limbah namun bersifat memisahkan pencemar tanpa mendestruksi senyawa zat warna, sehingga memerlukan proses lebih lanjut untuk pengelolaan lumpur.^{2,3,4,5}

Degradasi zat warna azo dengan proses fotokatalitik merupakan salah satu metode yang pengolahan limbah berwarna yang cepat, tidak menghasilkan lumpur, reproduksibilitas yang tinggi dan relatif berbiaya rendah.⁶ Proses degradasi fotokatalitik berlangsung melalui fotoinduksi senyawa oksida katalis yang menghasilkan spesies-spesies oksidatif yang mampu mendestruksi zat warna. Secara umum persamaan (1) sampai (9) menggambarkan mekanisme dari proses fotokatalisis.^{7,8}



Reaksi fotokatalitik diaktivasi oleh absorpsi foton dengan level energi yang sama atau lebih tinggi dari energi celah pita (*band-gap*) pada katalis. Reaksi tersebut diinisiasi oleh pemisahan muatan yang dihasilkan oleh promosi elektron (e^-) dari pita valensi ke pita konduksi pada katalis, yang menghasilkan lubang (h^+) pada pita valensi. Elektron yang dihasilkan mampu mereduksi warna atau bereaksi dengan akseptor elektron seperti O_2 yang teradsorpsi pada permukaan katalis atau terlarut dalam air, untuk membentuk anion radikal superoksida ($\text{O}_2^{\cdot-}$). Lubang yang dihasilkan mampu mengoksidasi molekul organik atau bereaksi dengan OH^- atau H_2O untuk memproduksi $\text{OH}\cdot$. $\text{O}_2^{\cdot-}$ and $\text{OH}\cdot$ adalah spesies yang sangat kuat yang mampu mendegradasi hampir seluruh zat warna azo menjadi produk-produk akhir mineral.

Studi penulis sebelumnya telah mempelajari immobilisasi dan evaluasi performa proses fotokatalitik menggunakan katalis mikropartikel TiO_2 , hasil studi menunjukkan kemampuan degradasi yang efektif terhadap air limbah mengandung zat warna azo *Acid Red 4*.^{9,10} Melalui identifikasi terhadap mekanisme degradasi zat warna *Acid Red 4* diketahui bahwa degradasi fotokatalitik zat warna azo menghasilkan senyawa antara (*intermediate*) yang bersifat karsinogenik apabila degradasi tidak mencapai mineralisasi

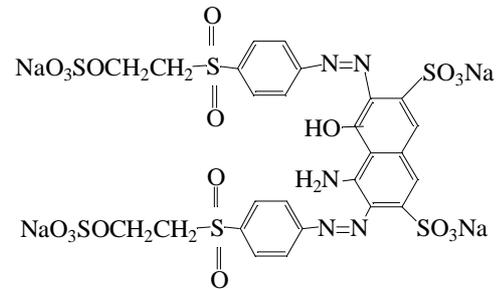
sempurna. Dengan demikian, mekanisme degradasi fotokatalitik senyawa organik masih perlu dipelajari lebih lanjut untuk mengetahui karakter proses degradasi pada zat warna azo lainnya.

Penelitian ini mempelajari proses degradasi fotokatalitik air limbah tekstil artifisial mengandung zat warna azo *Reactive Black 5* (RB5) menggunakan katalis mikropartikel TiO_2 , dengan tujuan spesifik untuk mengidentifikasi mekanisme degradasinya. Evaluasi awal terhadap degradasi RB5 dilakukan dengan mengukur penyisihan COD, TOC, perubahan pH dan spektra absorbansi selama interval waktu proses degradasi fotokatalitik. Pada tahap berikutnya, identifikasi terhadap produk degradasi RB5 dilakukan dengan menggunakan GC-MS untuk mendapatkan gambaran tahapan (*pathway*) dari pemutusan struktur molekul zat warna.

METODE

Bahan yang digunakan

Zat warna yang digunakan dalam pembuatan air limbah artifisial adalah *Reactive Black 5* (Sigma Aldrich) dengan struktur molekul seperti ditunjukkan pada Gambar 1, selanjutnya disebut RB5. Material pembuatan fotokatalis yang digunakan adalah: mikropartikel TiO_2 anatase (Brataco) dan kloroform (Merck). Media immobilisasi yang digunakan adalah pelat akrilat berukuran 80 mm x 40 mm x 4 mm. Pembuatan katalis mikropartikel terimmobilisasi telah dijelaskan pada studi penulis sebelumnya.¹⁰

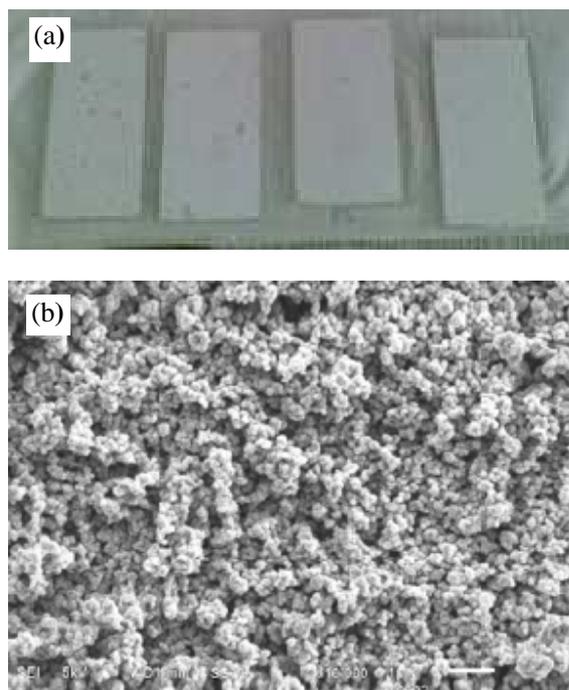


Gambar 1. Struktur molekul *Reactive Black 5*

Asam sulfat dan natrium hidroksida (Merck) digunakan untuk pengaturan pH. Seluruh percobaan menggunakan air demineralisasi (Brataco).

Percobaan fotokatalitik

Percobaan degradasi fotokatalitik dilakukan mengikuti metode yang telah dilakukan penulis pada studi sebelumnya.^{9,10} Kondisi optimum proses fotokatalitik dilakukan pada pH 11, konsentrasi awal zat warna 10 mg/L dan konsentrasi katalis 2 g/l. Katalis mikropartikel TiO_2 terimmobilisasi pada pelat akrilat yang digunakan dalam penelitian ini ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Katalis mikropartikel TiO₂: (a) Pelat akrilat dilekati katalis; (b) Citra SEM 10000x.⁹

Fotoreaktor berpenutup digunakan untuk percobaan dengan dilengkapi lampu UV-C 3 x 15 watt (Vilbert Lourmat) dengan panjang gelombang 254 nm. Pengadukan oleh *magnetic stirrer* digunakan untuk homogenisasi air limbah selama percobaan. Pembuatan air limbah artifisial dilakukan dengan memanaskan larutan zat warna pada temperatur 90°C dan diaduk selama 30 menit, kemudian dibiarkan selama 12 jam pada temperatur ruang. Sebelum percobaan degradasi fotokatalitik, air limbah dan katalis terlebih dahulu mengalami kontak dalam ruang gelap selama 1 jam untuk memperoleh kesetimbangan adsorpsi-desorpsi. Percobaan degradasi fotokatalitik dilakukan menggunakan sampel masing-masing sebanyak 300 mL dalam waktu irradiasi UV selama 2 jam, diikuti dengan pengujian nilai absorbansi terhadap sampel setiap 30 menit.

Karakterisasi dan analisis

Karakterisasi struktur dan morfologi mikropartikel TiO₂ terimmobilisasi dilakukan melalui pengambilan citra dengan menggunakan SEM/*Scanning Electron Microscope* (JEOL, JSM 6360 LA). Pengukuran absorbansi untuk analisis konsentrasi zat warna dilakukan dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis (Perkin Elmer Lambda 35). Pengukuran COD dilakukan dengan metode titrimetri (SNI 6989.73 : 2009) menggunakan COD reactor HACH. Pengukuran

Total Organic Carbon (TOC) dilakukan dengan menggunakan Automatic TOC Analyzer (TORAY-TOC 100). Pengukuran pH larutan (SNI 06-6989.11-2004) dilakukan dengan menggunakan pH meter digital (Schoot Gerate Handylab 1).

Analisis kromatografi gas dilakukan dengan menggunakan GC-MS terdiri dari kromatografi gas Hewlett Packard 6890 dengan kolom kapiler HP-5MS dengan spesifikasi 30 m (panjang) - 0.25 mm (diameter) - 0.25 µm (tebal film) dikombinasikan dengan spektrometer massa Hewlett Packard 5973 (Hewlett Packard, US) Analisis GC-MS dilakukan dengan program temperatur: 100°C menit⁻¹ selama 2 menit, 15°C menit⁻¹ hingga 300°C menit⁻¹ dan waktu jeda (*hold time*) selama 2 menit. Temperatur injektor dan detektor masing-masing adalah 260°C dan 230°C.

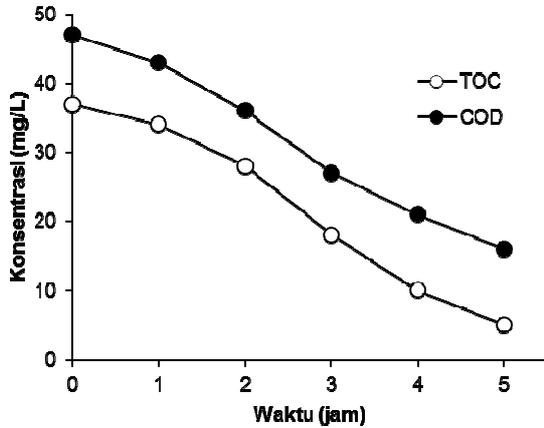
HASIL DAN PEMBAHASAN

Degradasi fotokatalitik zat warna RB5

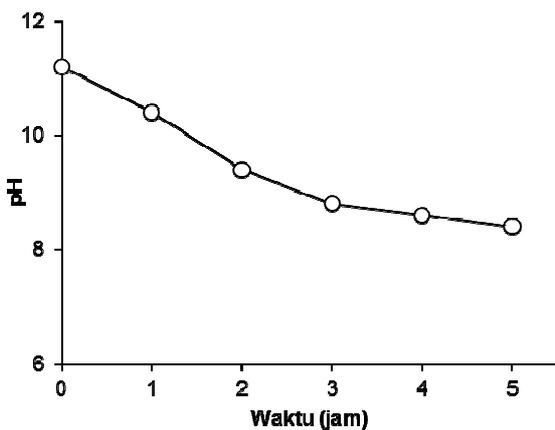
Hasil pengamatan terhadap proses degradasi dan mineralisasi zat warna RB5 melalui pengukuran COD, TOC dan pH seiring interval waktu irradiasi UV diperlihatkan pada Gambar 3 dan 4. Penurunan nilai COD menggambarkan terjadinya proses degradasi zat warna azo RB5, sedangkan penurunan nilai TOC didukung oleh grafik penurunan nilai pH mengindikasikan terjadinya proses mineralisasi organik. Besaran persentase penurunan TOC dapat merefleksikan tingkat mineralisasi pada akhir proses fotokatalitik. Hasil yang diperoleh pada proses fotokatalitik terhadap air limbah artifisial menunjukkan penurunan COD dan TOC pada RB5 masing-masing sebesar 66,0% dan 86,5% yang dicapai dalam waktu irradiasi selama 5 jam.

Observasi terhadap perubahan pH larutan limbah artifisial selama proses fotokatalitik secara umum menunjukkan adanya kecenderungan penurunan pH (Gambar 4). Terjadinya penurunan pH sering dijumpai pada proses degradasi zat warna azo pada studi fotokatalitik lain.¹⁰ Penurunan pH dapat dijelaskan terkait konsumsi OH⁻ yang terjadi akibat reaksi antara TiO₂ dengan OH⁻ pada air limbah untuk menghasilkan radikal OH• (persamaan (3)). Konsumsi OH⁻ secara intensif merupakan salah satu faktor yang mempengaruhi efisiensi degradasi sekaligus menyebabkan penurunan pH pada limbah yang terobservasi.^{7,10} Penurunan TOC dan pH menjelaskan bahwa selama reaksi fotokatalitik zat warna RB5 terdegradasi menjadi molekul asam-asam organik sederhana. pH akhir larutan mengindikasikan degradasi molekul RB5 menyisakan sejumlah senyawa organik dalam

larutan yang terdiri dari molekul bermassa kecil seperti aldehid dan asam karboksilat.



Gambar 3.Penyisihan COD dan TOC pada percobaan fotokatalitik RB5 dengan interval waktu irradiasi UV

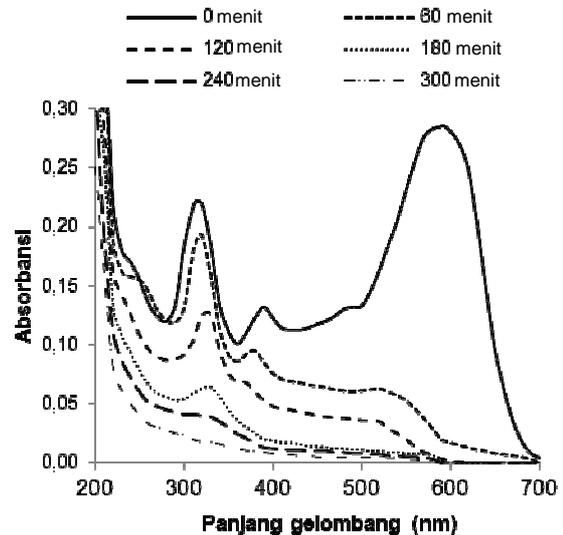


Gambar 4.Penurunan pH pada percobaan fotokatalitik RB5 dengan interval waktu irradiasi UV

Pengukuran spektra absorbansi pada panjang gelombang 200-700 nm selanjutnya ditujukan untuk menganalisis lebih jauh mekanisme degradasi fotokatalitik terhadap air limbah artifisial mengandung RB5 menggunakan katalis mikropartikel TiO₂. Grafik perubahan spektra absorbansi selama proses degradasi RB5 (Gambar 5) memperlihatkan bahwa penurunan puncak absorbansi terjadi pada rentang panjang gelombang < 250 nm, 300-320 nm dan 590- 610 nm.

Penurunan puncak absorbansi pada rentang panjang gelombang rendah (< 250 nm dan 300-320 nm) berhubungan dengan pemutusan cincin aromatik yang menempel pada grup -N=N- pada molekul warna.¹² Degradasi aromatik pada zat warna berlangsung lebih lambat disebabkan kompleksitas senyawa aromatik yang bervariasi pada setiap zat warna. Di samping itu pemutusan struktur molekul warna yang kompleks menyebabkan penurunan puncak absorbansi pada rentang <250 nm dan 300-320 nm pada awalnya relatif lambat sehingga pemutusan secara permanen berlangsung lebih lama.

Penurunan puncak absorpsi zat warna pada panjang gelombang yang memungkinkan absorpsi maksimum (λ_{maks}) mengindikasikan dekolorisasi dari zat warna azo. Penurunan puncak pada rentang panjang gelombang ini (590-610 nm) berhubungan dengan proses terputusnya ikatan ganda nitrogen dari zat warna azo.¹² Ikatan ganda nitrogen merupakan lokasi paling reaktif terhadap pengaruh oksidasi (*oxidative attack*) sehingga menghasilkan laju reaksi yang lebih cepat dibandingkan dengan penurunan puncak absorbansi pada rentang panjang gelombang 300-320 nm. Penurunan intensitas absorpsi pada λ_{maks} selama irradiasi juga menggambarkan kehilangan konjugasi, terutama pemutusan di sekitar ikatan azo dari molekul organik yang ditunjukkan oleh pergeseran puncak absorbansi seiring interval waktu proses fotokatalitik.¹³



Gambar 5.Grafik perubahan spektra absorbansi pada percobaan fotokatalitik RB5 dengan interval waktu irradiasi UV.

Tabel 1. Fragmentasi produk degradasi fotokatalitik RB5 oleh GC-MS

| Waktu irradiasi UV | Senyawa | Waktu retensi (menit) | Fragmen utama (m/z) |
|--------------------|---------|-----------------------|----------------------------|
| 1 jam | A | 1.41 | 45,59,73,89, 96,105,207 |
| 3 jam | B | 1.22 | 45,57,62,73,89,94,178 |
| | C | 1.14 | 47,65,94,148 |
| 5 jam | C | 1.14 | 47,65,94,148 |
| | D | 1.19 | 45,57,73,87,94,105,116,122 |
| | E | 1.13 | 45,47,65,94 |
| | F | 1.11 | 45,57,62,73,90 |

Penurunan TOC dan pH, yang dilengkapi dengan grafik perubahan spektra absorbansi dapat menggambarkan level mineralisasi terhadap RB5 yang dicapai oleh proses fotokatalitik. Namun demikian, keberadaan senyawa-senyawa derivat berupa senyawa organik pecahan zat warna dalam air limbah memerlukan identifikasi lebih lanjut untuk memberikan informasi lebih pasti mengenai keberhasilan degradasi fotokatalitik. Identifikasi produk degradasi seiring interval waktu fotokatalitik sebagai dasar untuk menjelaskan mekanisme degradasi fotokatalitik senyawa zat warna azo perlu dilakukan melalui analisis GC-MS. Mekanisme degradasi fotokatalitik senyawa zat warna azo yang dikemukakan akan memberikan gambaran tahapan/*pathway* pemutusan struktur molekul zat warna.

Identifikasi produk degradasi fotokatalitik air limbah artifisial zat warna azo

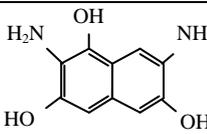
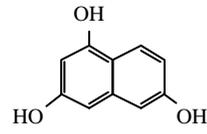
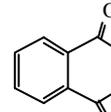
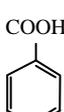
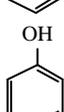
Indikasi awal berlangsungnya mineralisasi terhadap senyawa-senyawa antara adalah penurunan konsentrasi TOC sebagai fungsi interval waktu irradiasi dalam proses fotokatalitik. Setelah irradiasi UV selama 300 menit terhadap air limbah artifisial dicapai penyisihan rata-rata TOC sebesar 86,5%. Hasil ini menunjukkan adanya senyawa organik yang tersisa dalam larutan, yang terdiri dari molekul bermassa kecil seperti aldehid dan asam karboksilat. Selain itu, penurunan pH selama eksperimen menjelaskan bahwa selama reaksi fotokatalitik zat warna terdegradasi menjadi molekul asam-asam organik sederhana. Identifikasi produk degradasi seiring interval waktu fotokatalitik akan menjadi dasar untuk mengetahui mekanisme degradasi fotokatalitik zat warna.

Analisis GC-MS dalam penelitian ini berhasil mengidentifikasi senyawa produk degradasi RB5 yang terbentuk selama proses fotokatalitik. Interpretasi terhadap puncak fragmentasi spektrometri massa dan ion

molekulnya dilakukan melalui perbandingan terhadap standar komersial. Selama proses degradasi fotokatalitik, terjadi pemutusan kromofor warna dan cincin aromatik seperti cincin benzen dan naftelen. Dengan putusnya kromofor azo dan cincin aromatik pada struktur molekul zat warna azo RB5, maka sangat banyak kemungkinan perkiraan senyawa hasil pemutusan yang dapat terbentuk. Beberapa senyawa antara mungkin tidak teridentifikasi oleh GC-MS dengan beberapa alasan seperti keterbatasan teknik analitik, akumulasi senyawa pada medium tidak signifikan atau terjadinya oksidasi yang cepat pada senyawa-senyawa derivatif.⁶ Namun demikian, berdasarkan pola pemutusan pada struktur molekul awal zat warna yang telah diketahui maka identifikasi senyawa produk degradasi dapat diprediksi berdasarkan data yang diperoleh dari GC-MS.

Identifikasi terhadap metabolit aromatik utama yang dihasilkan dari degradasi RB5 dengan menggunakan instrumen GC-MS menghasilkan data fragmentasi molekul yang merepresentasikan senyawa-senyawa baru hasil pecahan struktur molekul zat warna awal. Tabel 1 memperlihatkan fragmen utama dalam bentuk berat molekul (m/z) berbagai senyawa produk degradasi zat warna RB5 berdasarkan waktu retensi tertentu pada GC dalam tiga variasi waktu irradiasi UV. Tampak bahwa perubahan waktu irradiasi, menyebabkan perbedaan pada pola fragmentasi molekul. Mengingat senyawa antara (*intermediate*) dari beberapa zat warna organik azo dapat bertahan lama dan bersifat toksik terhadap kehidupan akuatik, maka degradasi total terhadap senyawa antara harus diupayakan.¹⁴ Hal ini mengindikasikan bahwa durasi waktu degradasi fotokatalitik optimum merupakan parameter kunci untuk memastikan pemutusan molekul warna berlangsung intensif hingga mencapai mineralisasi sempurna.

Tabel 2. Senyawa produk degradasi fotokatalitik RB5 teridentifikasi oleh GC/MS

| Simbol | Nama senyawa | Struktur | Berat molekul | Waktu irradiasi (jam) | | |
|--------|--|---|---------------|-----------------------|---|---|
| | | | | 1 | 3 | 5 |
| A | 2,7-diamino,3,6,8-trihidroksi naftalen |  | 207 | √ | | |
| B | 3,6,8-trihidroksi naftalen |  | 178 | | √ | |
| C | Ftalat anhidrida |  | 148 | | √ | √ |
| D | Asam benzoat |  | 122 | | | √ |
| E | Fenol |  | 94 | | | √ |
| F | Asam oksalat | (COOH) ₂ | 90 | | | √ |

Data GC-MS pada Tabel 1 mengenai berat molekul senyawa-senyawa dan analisis terhadap pemecahan struktur molekul zat warna awal memberikan prediksi kemungkinan produk-produk degradasi terhadap sampel-sampel larutan RB5 selama proses fotokatalitik pada durasi waktu yang berbeda. Kemungkinan produk-produk degradasi terhadap sampel larutan RB5 selama proses fotokatalitik pada durasi berbeda ditunjukkan pada Tabel 2. Terdapat enam senyawa produk degradasi zat warna RB5 yang kemunculannya berbeda-beda pada tiga variasi waktu irradiasi. Pemutusan struktur molekul RB5 menunjukkan kecenderungan bahwa produk degradasi dengan berat molekul besar terlihat hanya muncul pada fase awal proses katalitik dan tidak tampak pada durasi proses fotokatalitik yang lebih lama. Senyawa produk degradasi dengan berat molekul lebih kecil muncul pada waktu irradiasi lebih lanjut, menandakan adanya proses pemutusan molekul besar menjadi struktur molekul yang lebih sederhana. Hasil ini juga menunjukkan bahwa reaksi pemutusan molekul warna berlangsung semakin intensif seiring penambahan interval waktu degradasi fotokatalitik.

Beberapa produk senyawa antara hasil pemecahan zat warna azo RB5 adalah senyawa-senyawa dengan cincin naftalen (produk A) dan

senyawa turunan benzen (produk B). Hasil degradasi produk antara adalah senyawa turunan karboksilat (produk C). Produk-produk asam aromatik dan alifatik selanjutnya adalah produk D. Degradasi lebih lanjut menghasilkan asam organik lebih sederhana seperti produk E dan F.

Mekanisme pemutusan struktur molekul RB5 oleh degradasi fotokatalitik

Tahapan mekanisme degradasi fotokatalitik RB5 pada pH 11 diperkirakan mengikuti skema seperti pada Gambar 7. Proses degradasi zat warna diawali dengan terbentuknya radikal-radikal seperti O₂•⁻, HOO• and OH•. Saat katalis terkena radiasi UV dengan energi lebih tinggi dari energi *band gap* (3,14 eV), elektron akan berpromosi dari pita valensi ke pita konduksi dan membentuk pasangan elektron dan lubang (e_{CB}⁻ dan h_{VB}⁺). Dimana e_{CB}⁻ dan h_{VB}⁺ masing-masing adalah elektron pada pita konduksi dan lubang pada pita valensi.

Mengingat bahwa proses dekolonisasi berlangsung relatif cepat, maka molekul RB5 pada tahap awal terdekolonisasi pada larutan melalui mekanisme fotolisis dan/atau O₂•⁻. Pecahan yang terbentuk akibat pemutusan ikatan azo pada molekul warna RB5 kemungkinan besar adalah senyawa antara utama. Setelah proses dekolonisasi

yang berlangsung dalam larutan, proses kemudian beralih menuju reaksi permukaan dengan reaksi pemutusan cincin naftalen dan benzen. Senyawa antara utama yang terbentuk dari pemutusan ikatan azo akan teradsorpsi pada permukaan katalis dan akan mengalami pemutusan lebih lanjut. Molekul warna yang teradsorpsi di permukaan katalis akan tereksitasi oleh $h\nu_{VB}^+$, sementara e_{CB}^- yang dihasilkan akan terperangkap dalam molekul oksigen atau air, membentuk radikal seperti $O_2^{\bullet-}$, HOO^{\bullet} and OH^{\bullet} . Radikal-radikal bebas dengan potensial oksidasi yang tinggi ini merupakan spesies predominan dalam proses degradasi RB5.

Pemutusan ikatan azo yang terjadi pada tahap awal proses fotokatalitik menyebabkan pembentukan produk A dan B. Senyawa turunan naftalen (A dan B) mengalami serangan oleh OH^{\bullet} dan teroksidasi menjadi senyawa turunan benzen (C) melalui pemutusan cincin aromatik. Di sisi lain, produk B terputus melalui mekanisme $h\nu_{VB}^+$ dan reaksi OH^{\bullet} membentuk turunan benzen (E). Senyawa turunan benzen (C dan E) terdegradasi menjadi asam organik dengan molekul lebih kecil seperti asam benzoat (D) dan asam oksalat (F) melalui reaksi lebih lanjut. Pada tahap akhir, produk asam-asam aromatik dan alifatik tersebut termineralisasi menjadi CO_2 and H_2O .

Kemungkinan mekanisme degradasi fotokatalitik zat warna azo RB5 adalah sebagai berikut:

1. Pemutusan ikatan azo ($-N=N-$).

Mekanisme pemutusan reduktif ikatan azo pada molekul zat warna tampak menjadi reaksi awal menghasilkan senyawa antara dalam degradasi fotokatalitik terhadap zat warna azo RB5. Pemutusan simetris ikatan azo pada RB5 terjadi melalui mekanisme e_{CB}^- membentuk senyawa A dan S₁. Munculnya produk senyawa antara A juga dilaporkan pada studi degradasi fotokatalitik terhadap zat warna azo RB5 oleh Song dkk., 2007, dengan menggunakan katalis komposit SrTiO₃/CeO₂.¹⁵ Produk senyawa antara RB5 juga teridentifikasi oleh studi Patel dan Suresh, 2006, dalam studi degradasi RB5 menggunakan katalis Mg/Pd.¹⁶ Mekanisme pemutusan reduktif ikatan azo pada tahap awal degradasi zat warna azo juga dikemukakan oleh Muruganandham dan Swaminathan, 2006,¹³ dalam studi degradasi fotokatalitik *Reactive Orange 4* dengan katalis mikropartikel tersuspensi TiO₂ dan Shanti dan Kuzhalosai, 2012,¹⁷ menggunakan katalis ZnO terhadap zat warna Acid Red 27.

2. Pemutusan ikatan C–C, C–N dan C–S

Ikatan C–C dan C–N dari gugus kromofor warna serta ikatan C–S antara cincin aromatik dan gugus sulfonat mengalami pemutusan oleh OH^{\bullet} .

Hal ini menyebabkan pemutusan produk senyawa antara lebih lanjut menghasilkan produk B dan E.

3. Pemutusan cincin naftalen

Senyawa antara yang terbentuk dari pemutusan ikatan azo teradsorpsi pada permukaan katalis dan mengalami perubahan struktur. Hasil analisis GC-MS dan spektrum absorpsi UV-vis dari RB5 menunjukkan bahwa senyawa turunan naftalen (produk A) terputus dan membentuk senyawa turunan benzen (produk C dan D) oleh mekanisme $h\nu_{VB}^+$ dan OH^{\bullet} . Secara teoritis, turunan naftalen (produk A) juga dapat langsung teroksidasi menjadi asam-asam organik bermolekul lebih kecil seperti produk D dan F.

4. Pemutusan cincin benzen

Dengan reaksi lebih lanjut pada RB5, turunan benzen (produk B) terdegradasi menjadi asam organik bermolekul lebih kecil (produk E dan F). OH^{\bullet} juga menyerang senyawa D menghasilkan asam organik lebih sederhana seperti asam maleat, asam asetat, asam oksalat (produk F) dan asam format.

5. Mineralisasi

Tahapan mineralisasi dalam degradasi RB5 tidak teridentifikasi secara langsung dalam penelitian ini, namun demikian proses degradasi fotokatalitik terhadap asam organik sederhana (produk E dan F) secara teoritis merupakan proses mineralisasi. Namun demikian, data penyisihan COD dan TOC menunjukkan bahwa degradasi organik yang terjadi belum mencapai mineralisasi sempurna. Hasil akhir mineralisasi sempurna terhadap produk-produk samping ini adalah CO_2 dan H_2O .

Pathway degradasi RB5 selengkapnya dari proses fotokatalitik dengan menggunakan katalis TiO₂ secara singkat dapat disimpulkan sebagai berikut:

Zat warna → intermediate A-D → asam alifatik dan aromatik (→ CO_2 , H_2O : proses mineralisasi bersifat teoritis).

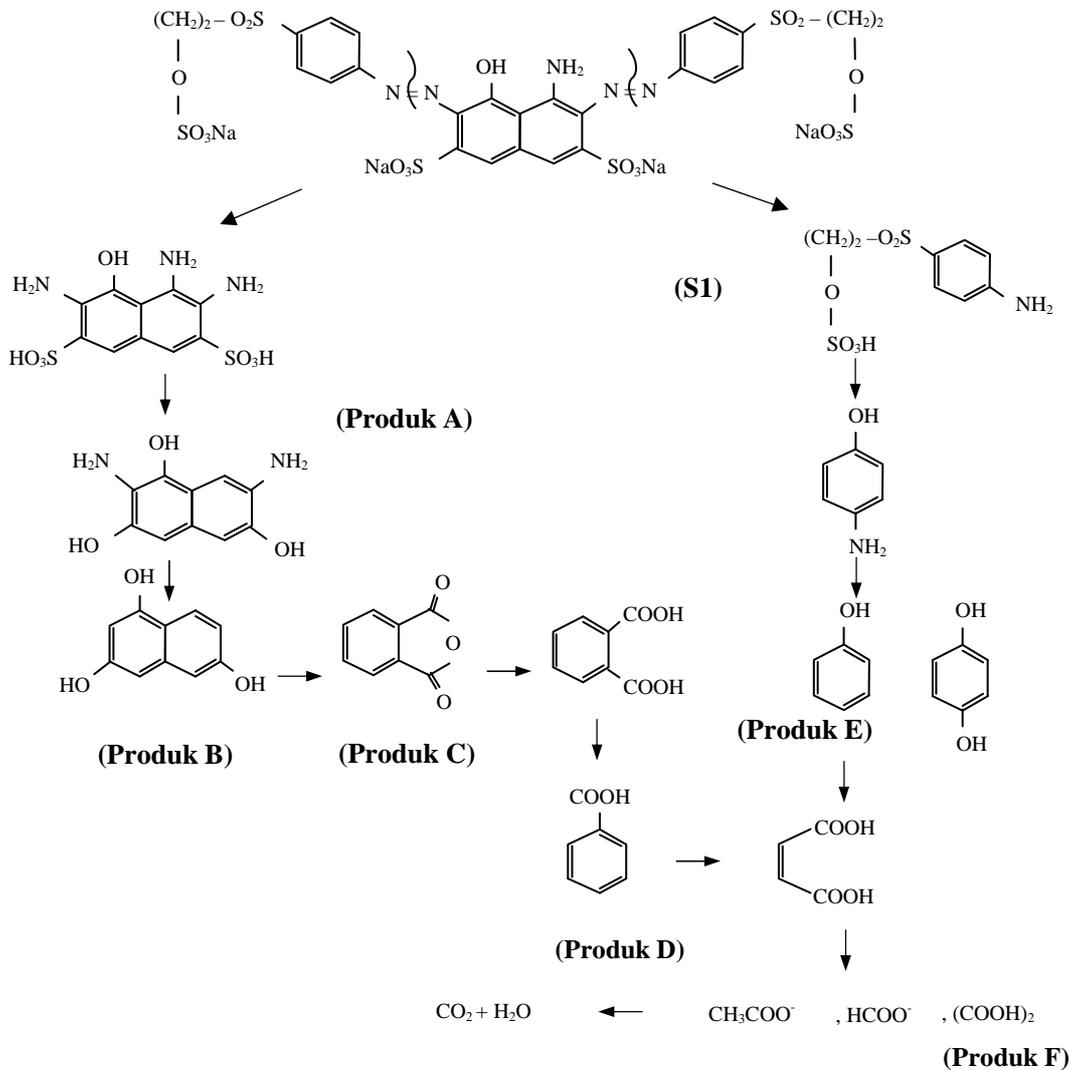
Kemungkinan mekanisme degradasi zat warna azo melalui proses fotokatalitik sebagaimana dipaparkan di atas secara garis besar terdiri dari dua mekanisme utama, yaitu mekanisme pemutusan reduktif ikatan azo pada zat warna yang menyebabkan penghilangan warna pada spektrum absorbansi warna tampak, dilanjutkan dengan mekanisme oksidasi lebih lanjut terhadap senyawa antara amina aromatik yang menghasilkan produk degradasi lebih sederhana berupa asam-asam aromatik dan alifatik yang pada akhirnya akan termineralisasi.

Kedua mekanisme degradasi fotokatalitik yang dikemukakan dapat berlangsung secara simultan dengan adanya peran pasangan *electron hole* (h_{VB}^+ dan e_{CB}^-) yang terbentuk dalam proses fotoinduksi katalis dan spesies oksidatif ($O_2^{\bullet-}$, HOO^{\bullet} and OH^{\bullet}) yang terbentuk melalui reaksi pasangan *electron hole* dengan H_2O dan O_2 sebagaimana telah dijelaskan dalam persamaan (1) hingga (9).

Mekanisme degradasi zat warna azo RB5 melalui proses fotokatalitik sedikit berbeda bila dibandingkan dengan degradasi zat warna azo *Acid Red 4* (AR4) pada penelitian penulis sebelumnya.⁴ Tahapan degradasi AR4 juga diawali dengan terbentuknya radikal-radikal seperti $O_2^{\bullet-}$, HOO^{\bullet} and OH^{\bullet} . Berdasarkan spesies senyawa antara yang teridentifikasi oleh GC-MS pada waktu sampling yang berbeda secara

eksperimental, kemungkinan mekanisme reaksi degradasi fotokatalitik RB5 berbeda dengan reaksi pada degradasi AR4. Pemutusan ikatan azo pada molekul warna RB5 berlangsung lebih cepat dibandingkan dengan molekul AR4. Hal tersebut dapat terjadi karena pemutusan ikatan azo pada molekul AR4 berlangsung setelah atau bersamaan dengan pemutusan cincin-cincin aromatik, sedangkan pada molekul RB5 berlangsung sebelumnya. Lebih jauh dapat terlihat bahwa proses dekolorisasi RB5 berlangsung relatif lebih cepat dibandingkan dengan AR4.

Hal ini dijelaskan oleh Konstantinou dan Albanis, 2004, bahwa struktur senyawa zat warna dengan kromofor monoazo dan diazo dapat menimbulkan perbedaan dalam mekanisme degradasi (*pathway*).⁸ Senyawa antara utama yang terbentuk dari pemutusan cincin naftalen dan benzen serta pemutusan ikatan azo akan



Gambar 7. Kemungkinan skema (*pathway*) degradasi fotokatalitik RB5 (S = produk tentatif; A - F = produk teridentifikasi oleh GCMS. pH limbah: 11)

teradsorpsi pada permukaan katalis dan mengalami degradasi lebih lanjut menjadi asam-asam organik sederhana.

Hasil penelitian ini juga sejalan dengan hasil studi penulis sebelumnya yang mempelajari degradasi fotokatalitik RB5 menggunakan katalis komposit nanofiber – nanopartikel TiO₂.¹⁸ Keberadaan beberapa senyawa – senyawa intermediate dan asam organik dalam penelitian tersebut relatif identik dengan senyawa yang teridentifikasi dalam studi ini. Perbedaan yang terjadi dalam hal waktu senyawa teridentifikasi, kuantitas senyawa derivat dan persentase degradasi organik dapat disebabkan karena perbedaan karakter fotokatalis dalam menginduksi radikal. Selain itu, katalis yang sama namun dengan ukuran partikel yang berbeda ternyata berpengaruh cukup signifikan pada level degradasi dan mineralisasi organik.

KESIMPULAN

Mekanisme degradasi fotokatalitik RB5 dengan katalis mikropartikel TiO₂ secara umum terdiri dari pemutusan kromofor warna (ikatan azo) dan pemutusan cincin-cincin senyawa amina aromatik (cincin benzen dan naftalen). Karakteristik struktur molekul zat warna RB5 dalam hal jumlah ikatan azo dan cincin aromatiknya memberikan mekanisme degradasi dengan diinisiasi tahapan dekolorisasi yang cepat. Pada tahapan berikutnya, proses degradasi pada kondisi optimum mampu mencapai pemutusan molekul senyawa antara menjadi asam-asam organik sederhana. Mekanisme degradasi fotokatalitik menunjukkan terjadinya proses penghilangan senyawa antara sehingga mencapai tingkat mineralisasi yang diperlukan dalam suatu pengolahan air limbah lanjutan. Lebih jauh, hasil identifikasi mekanisme degradasi fotokatalitik pada penelitian ini menunjukkan bahwa waktu irradiasi UV merupakan parameter kunci untuk mencapai mineralisasi zat warna azo.

DAFTAR PUSTAKA

1. Erdemoglu, S., Aksub, S.K., Sayilkan, F., Izgi, B., Asilturk, M., Sayilkan, H., et al., Photocatalytic degradation of Congo Red by hydrothermally synthesized nanocrystalline TiO₂ and identification of degradation products by LC-MS, *Journal of Hazardous Materials* 155, pp. 469-476. (2008).
2. Azbar, N., Yonar, T. & Kestioglu, K., Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent, *Chemosphere* 55, pp. 35-43. (2004).
3. Zahra, N.L., Sugiyana, D., & Notodarmojo, S., Adsorpsi zat warna tekstil Reactive Red 141 pada tanah liat lokal alami, *Arena Tekstil* Vol. (2), pp. 63-72. (2014).
4. Notodarmojo, S. & Deniva, A., Removal of organic substances and turbidity by using ultra/nanofilter membrane: Saguling Reservoir case study, *Proceedings ITB Sains & Technology*. (2004).
5. Choi, H., Stathatos, E., & Dionysiou, D.D., Photocatalytic TiO₂ films and membranes for the development of efficient wastewater treatment and reuse systems, *Desalination* 202, pp. 199-206. (2007).
6. Khataee, A.R., Zarei, M., Fathinia, M. & Jafari M.K., Photocatalytic degradation of an anthraquinone dye on immobilized TiO₂ nanoparticles in a rectangular reactor: Destruction pathway and response surface approach, *Desalination* 268, pp. 126-133. (2011).
7. Akpan, U.G., & Hameed, B.H., Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂ – based photocatalysts: A review, *Journal of Hazardous Materials* 170, pp. 520-529. (2009).
8. Konstantinou, I.K. & Albanis, T.A., TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review, *Applied Catalysis B: Environmental* 49, pp. 1-14. (2004).
9. Sugiyana, D., & Harja, Y., Immobilisasi mikropartikel TiO₂ dan pengaruh anion garam pada dekolorisasi fotokatalitik zat warna azo Reactive Black 5, *Arena Tekstil* 28(1), pp. 8-15. (2013).
10. Sugiyana, D. & Notodarmojo, S., Studi mekanisme degradasi fotokatalitik zat warna azo *acid red 4* menggunakan katalis mikropartikel TiO₂, *Arena Tekstil* Vol. 30 No. 2, pp. 83-94. (2015).
11. Mahvi, A.H., Ghanbarian, M., Nasserli, S., & Khairi, A., Mineralization and discoloration of textile wastewater by TiO₂ nanoparticles, *Desalination* 239, pp. 309-316. (2009).
12. Khataee, A.R., Pons, M.N. & Zahra, O., Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO₂ nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation:

- Influence of dye molecular structure, *Journal of Hazardous Materials* 168, pp. 451-457. (2009).
13. Muruganandham, M. & Swaminathan, M., Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process, *Dyes and Pigments* 68, pp. 133-142. (2006).
 14. Song, S., Xu, L., He, Z., Ying, H., Chen, J., Xiao, X. & Yan, B., Photocatalytic degradation of C.I. Direct Red 23 in aqueous solutions under UV irradiation using SrTiO₃/CeO₂ composite as the catalyst, *Journal of Hazardous Materials* 152, pp. 1301-1308. (2008).
 15. Song, S., Xu, L.J., He, Z., & Chen, J.M., Mechanism of the photocatalytic degradation of C.I. reactive black 5 at pH 12.0 using SrTiO₃/CeO₂ as the catalyst, *Environmental Sci. and Tech.*, 41 (16), pp 5846-5853. (2007).
 16. Patel, R., & Suresh, S., Decolourization of azo dyes using magnesium-palladium system, *Journal of Hazardous Materials* 137(3):1729-41. (2006).
 17. Shanti, M. & Kuzhalosai, V., Photocatalytic degradation of an azo dye, acid red 27 in aqueous solution using nano ZnO, *Indian Journal of Chemistry*. Vol.51A, pp. 428-434. (2012).
 18. Sugiyana, D., Handajani, M., Kardena, E., & Notodarmojo, S., Photocatalytic degradation of textile wastewater containing Reactive Black 5 azo dye by using immobilized TiO₂ nanofibers-nanoparticles composite catalyst on glass plates, *Journal of JSCE*, Vol. 2, pp. 69-76. (2014).
-