



Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:
 - a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar Unand.
2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin Unand.

**DEGRADASI METANIL YELLOW SECARA SONOLISIS DAN
OZONOLISIS SERTA FREKUENSINYA MEBGGUNAKAN
SPEKTROFOTOMETER UV-Vis DAN HPLC**

SKRIPSI



**EKA PUTRI
07932027**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS ANDALAS
PADANG
2011**

DEGRADASI METANIL YELLOW SECARA SONOLISIS
DAN OZONOLISIS, SERTA PENDETEKSIANNYA
MENGUNAKAN SPEKTROFOTOMETRI UV-Vis DAN HPLC

Oleh:

EKA PUTRI

07932027

Skripsi ini diajukan untuk memperoleh gelar Sarjana Sain
pada Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Andalas

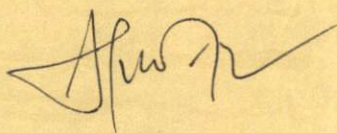
JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS ANDALAS
PADANG
2011

LEMBARAN PENGESAHAN

DEGRADASI METANIL YELLOW SECARA SONOLISIS DAN OZONOLISIS, SERTA PENDETEKSIANNYA MENGGUNAKAN SPEKTROFOTOMETER UV-Vis DAN HPLC. Skripsi ini disusun oleh Eka Putri (07932027) sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sain (Strata 1) pada Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Andalas.

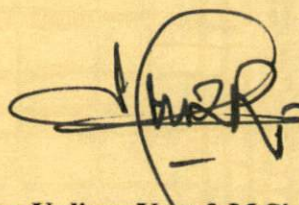
Disetujui oleh :

Pembimbing I



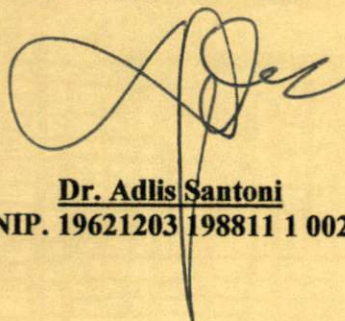
Prof. Dr. Safni, M.Eng
NIP : 19670512 199003 2001

Pembimbing II



Drs. Yulizar Yusuf, M.Si
NIP : 19590702 198803 1001

Mengetahui,
Ketua jurusan Kimia



Dr. Adlis Santoni
NIP. 19621203 198811 1 002

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Sesungguhnya sesudah kesulitan itu ada kemudahan maka apabila kamu telah selesai dari suatu urusan kerjakanlah dengan sungguh – sungguh urusan yang lain (Q.S 94 : 6 – 7)

Dan bahwasanya seorang manusia tiada memperoleh selain apa yang telah dikerjakannya. Dan bahwasanya usahanya itu kelak akan di perlihatkan (An – Najm 39)

Semua perjuanganku tak sebesar perjuangan orang tua dalam membesarkan ku...
Semua pengorbanan ku tak sebesar pengorbanan orang tua dalam mendidik ku...
Semua kasih sayang dan cintaku tak sebesar kasih sayang dan cinta orang tua kepada ku...

Di hari ini

Sebagai ungkapan rasa syukur dan rasa terima kasihku Ku persembahkan setitik keberhasilan ku ini dengan setulus dan seikhlas hati kepada

Ayahanda Adiarman dan Ibunda Ani Yarni, A. Ma. Pd

Segala do'a, harapan, pengorbanan, kasih sayang dan tetesan keringan yang telah kalian curahkan untuk keberhasilan ku merupakan kekuatan bagiku

Ku menyadari sepenuhnya apa yang aku perbuat pada hari ini belum mampu untuk membalas segala pengorbanan kedua orang tuaku, tangisan ibunda disaat aku nakal dan kesabaran ayahanda disaat memberikan nasehat tapi aku tak mendengarkannya, hanya kata maaf dan terima kasih yang sanggup aku tuturkan dan aku berjanji pada kalian suatu hari nanti aku akan membuat kalian tersenyum bangga mempunyai anak yang bernama Eka

Abangku Ardi fitria. SE (bg yang selalu da buat adek2 nya, bg eka taragak pakai motor balak balik padang – painan, walaupun hujan n ban motor nya bocor tapi ka senang, bg emang "the best brother in the world").... Semoga allah memberikan kemudahan dalam segala hal dan diberikan yang terbaik oleh allah,,,,, amiiinnn....

Abangku Hendri yulianda, S. Si (bg yang selalu ada tuk memberikan motivasi disaat semua terasa susah "gak da yang gak mungkin didunia ini, orang lain ja bias kenapa kita tidak".

Adek ku Armadia tersayang (jangan lupa selesaiin sekolahnya).

Dan untuk seseorang yang hadir dan menemani hari2 ku Wendi Hidayat,
Kamu yang selalu menyemangati aku ketika aku mulai menyerah,,,
Kamu yang selalu di situ untuk aku,,, semoga secepatnya bisa nyusul juga...
semangat ya honey, luv u... semoga semua happy ending... Amiiiiinnnnnnnn....

Kebahagiaan ini tidak lupa pula ku rangkai buat pembimbing ku Prof. Dr. Safni, M. Eng selama 6 bulan lebih membimbing ku dalam penelitian dan penulisan skripku ini. Dan terima kasih tuk Rekan-rekan Laboratorium Analisis Terapan (Maretha Putri, Meli Hendri Yeti, Citra Widya Putri, dan Sandra Tri Juli Fendri) yang telah berbagi suka dan duka selama penelitian, teman2 "Kos Cantix" (wiek, yani, yesa, aii, ola, makcik, vela, kak vani, dll) You Are The Best My friend n Family, 4 tahun yang menyenangkan, dan juga teman – teman "Rekan-rekan SO_CH₄ 07" yang telah membantu dan memberikan segala bantuan dan dukungannya....kak bp rewind joguis ernis (akhirnya qt sama juga wisudany insyaallah), adek bp ci2n, miko, dan nora...

"KALIAN SEMUA BEGITU BERARTI.... THANKS FOR EVERYTHING...."

Jikalau derita akan menjadi masa lalu pada akhirnya
Maka mengapa mesti dijalani dengan sepedih rasa
Sedang ketegaran akan lebih dikenang nanti

Jikalau kesedihan akan menjadi masa lalu pada akhirnya
Maka mengapa tidak dinikmati saja
Sedang ratap tangis tidak akan mengubah apa - apa

Jikalau luka kecewa akan menjadi masa lalu pada akhirnya
Maka mengapa mesti dibiarkan meracuni jiwa
Sedang ketabahan dan kesabaran adalah lebih utama

Jikalau cinta akan menjadi masa lalu pada akhirnya
Maka mengapa mesti ingin memiliki dan selalu bersama
Sedang memberi akan lebih banyak memiliki arti

Jikalau bahagia akan menjadi masa lalu pada akhirnya
Maka mengapa mesti dirasakan sendiri
Sedang berbagi akan membuatnya lebih bermakna

Jikalau hidup akan menjadi masa lalu pada akhirnya
Maka mengapa mesti diisi dengan kesia – siaan belaka
Sedang begitu banyak kebaikan bisa diciptakan

ABSTRAK

DEGRADASI METANIL YELLOW SECARA SONOLISIS DAN OZONOLISIS, SERTA PENDETEKSIANNYA MENGGUNAKAN SPEKTROFOTOMETER UV-Vis DAN HPLC

Oleh

Eka Putri

Sarjana Sains (S.Si) dalam bidang Kimia Fakultas MIPA Universitas Andalas

Dibimbing oleh Prof. Dr. Safni, M. Eng dan Drs. Yulizar Yusuf, MS

Penelitian degradasi senyawa *metanil yellow* telah dilakukan. Pada penelitian ini dilakukan degradasi secara sonolisis dengan menggunakan radiasi ultrasonik 47 kHz dengan penambahan TiO_2 -anatase dan ozonolisis dengan cara mengalirkan ozon dari reaktor ozon. Hasil degradasi *metanil yellow* diukur dengan spektrofotometer UV/Vis dan HPLC pada $\lambda = 433 \text{ nm}$. Kedua alat instrumen tersebut memberikan informasi pengurangan absorban setelah degradasi. Dengan HPLC dapat memperlihatkan puncak dari senyawa hasil dari degradasi. Kondisi optimum untuk degradasi Metanil yellow 6 mg/L oleh sonolisis pada pH 5, suhu $40 \pm 1^\circ \text{C}$ dan persentase dari degradasi diperoleh 31,56% setelah 150 menit dengan penambahan 0,1000 g TiO_2 -anatase. Degradasi Metanil yellow oleh ozonolisis optimum pada pH 5 diperoleh persen degradasi sebanyak 89,75% setelah diozonolisis selama 10 menit. Dari hasil persen degradasi menunjukkan bahwa dengan metoda ozonolisis lebih efektif dan lebih cepat dalam proses degradasi *metanil yellow*.

Kata kunci : *degradasi, metanil yellow, sonolisis, ozonolisis, TiO_2 -anatase, Spektrofotometer UV/Vis, dan HPLC.*

ABSTRACT

DEGRADATION OF METHANIL YELLOW BY SONOLYSIS AND OZONOLYSIS, AND DETECTION WITH UV/Vis SPECTROPHOTOMETER AND HPLC

Eka Putri (07932027),

advised by : Prof. Dr. Safni, and Yulizar Yusuf, MS

Degradation of *Methanil Yellow* had been done by sonolysis method by using ultrasonic irradiation of 47 kHz and addition of TiO₂-anatase as catalysis and ozonolysis method that was performed by flowing ozone from ozone reactor. Degradations were analyzed by UV/Vis Spectrophotometer and HPLC at $\lambda = 433$ nm. Both of instruments show the reduction of absorbance after degradation. Besides that, HPLC could show the peak of intermediate compound that formed during degradation proses. The optimum condition for degration of 6 mg/L *Methanil Yellow* by sonolysis wer found at pH 5, temperature $40 \pm 1^{\circ}\text{C}$ and percentage of degrdation was reached 31,56% after 150 minutes. Degradation of g mg/L *Methanil Yellow* by ozonolysis was optimum at pH 5 and percentage of degradation was reached 89,75% after 10 minutes ozonolysis. Ozonolysis method was more effective than sonolysis method for degration of *Methanil Yellow*.

Keywords: *degradasi, methanil yellow, sonolysis, ozonolysis, TiO₂-antase, UV/Vis Spectrophotometer, and HPLC*

KATA PENGANTAR



Alhamdulillah puji syukur penulis ucapkan kehadiran Allah SWT, yang telah melimpahkan rahmat dan hidayah-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan penulisan skripsi ini dengan judul **“Degradasi Metanil Yellow Secara Sonolisis Dan Ozonolisis, Serta Pendeteksiannya Menggunakan Spektrofotometer UV-Vis Dan HPLC”**.

Skripsi ini bertujuan untuk memenuhi salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains pada Jurusan Kimia, Universitas Andalas Padang. Pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada :

1. Allah SWT yang telah memberikan rahmat dan ridho-Nya kepada penulis untuk menyelesaikan skripsi ini.
2. Ibu Prof. Dr. Safni, M. Eng sebagai Pembimbing I yang telah memberikan bimbingan dan pengarahan selama penyusunan skripsi ini.
3. Bapak Drs. Yulizar Yusuf, M, Si selaku Pembimbing II yang telah memberikan bimbingan dan pengarahan selama penyusunan skripsi ini.
4. Bapak Drs. Zaimi Abdullah, M. S (alm) yang sekarang digantikan oleh Ibuk Dra. Umiati Loekman, M. Si selaku Penasehat Akademik atas nasehat, dukungan serta bimbingannya kepada penulis.
5. Orangtua dan keluarga yang selalu memberikan dukungan moral dan moril serta do'a dalam penyelesaian skripsi ini.
6. Staf dosen Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Andalas atas didikannya selama penulis mengikuti kuliah.
7. Rekan-rekan Laboratorium Analisis Terapan (Maretha Putri, Meli Hendri Yeti, Citra Widya Putri, dan Sandra Tri Juli Fendri) yang telah berbagi suka dan duka selama penelitian.
8. Rekan-rekan "Kos Cantix" (wiek, yani, yesa, aii, ola, mackik, vela, kak vani, dll) You Are The Best My friend n Family.

9. Rekan-rekan SO₂-CH₄ angkatan 2007 yang telah membantu dan memberikan segala bantuan dan dukungannya, dan semua pihak yang telah membantu penyusun dalam penyelesaian skripsi ini.

Akhir kata penulis mohon maaf bila ada kesalahan dan kekurangan dalam penulisan skripsi ini. Penulis sangat mengharapkan kritik dan saran yang membangun demi kesempurnaan penulisan skripsi ini. Semoga skripsi ini bermanfaat untuk perkembangan ilmu pengetahuan.

Padang, Juli 2011

Penulis

DAFTAR ISI

	Halaman
Halaman Pengesahan	i
Abstrak	ii
Abstract	iii
Kata Pengantar	iv
Daftar isi	vi
Daftar Tabel	viii
Daftar Gambar	ix
Daftar Lampiran	x
I. PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan masalah	2
1.3 Tujuan Penelitian	2
1.4 Manfaat penelitian	2
II. TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Metanil Yellow	3
2.2 Titanium dioksida	4
2.3 Sonolisis	6
2.4 Ozonolisis	7
2.5 Spektrofotometer UV-Vis	8
2.6 Metoda Analisis Kromatografi	9
2.7 Sistem Peralatan Kromatografi Cair Kinerja Tinggi	10
2.7.1 Sistem Injeksi	10
2.7.2 Sistem Pompa	11
2.7.3 Fase Gerak	11
2.7.4 Fase Diam (Kolom)	12
2.7.5 Sistem Deteksi	12
III. METODA PENELITIAN	
3.1 Tempat dan Waktu Penelitian	14
3.2 Alat dan Bahan	
3.2.1 Alat	14
3.2.2 Bahan	14
3.3 Prosedur Kerja	
3.3.1 Pengukuran Spektrum Serapan Metanil yellow	14
3.3.2 Pembuatan Reagen	15
3.3.2.1 Pembuatan Larutan CH_3COOH 0.2 M, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 0.2 M, NH_4OH 0.2 M, NH_4Cl 0.2 M	15
3.3.2.2 Pembuatan Larutan Buffer pH 3	15
3.3.1.3 Pembuatan Larutan Buffer pH 5	15
3.3.1.4 Pembuatan Larutan Buffer pH 7	15

3.3.1.5 Pembuatan Larutan Buffer pH 9	16
3.3.3 Degradasi zat warna Metanil yellow 6 mg/L secara Sonolisis	16
3.3.3.1 Penentuan pH Optimum dan Persentase Degradasi	16
3.3.3.2 Penentuan Suhu Optimum dan Persentase Degradasi	16
3.3.3.3 Penentuan Waktu Optimum dan Persentase Degradasi	16
3.3.3.4 Pengaruh Penambahan Katalis TiO ₂ -anatase	17
3.3.4 Degradasi zat warna Metanil yellow 6 mg/L secara Ozonolisis	17
3.3.4.1 Penentuan pH Optimum dan Persentase Degradasi	17
3.3.4.2 Penentuan Waktu Optimum dan Persentase Degradasi	17
3.3.5 Analisis Sisa Degradasi Zat Warna <i>Metanil Yellow</i> menggunakan HPLC	18
IV. HASIL DAN PEMBAHASAN	
4.1 Pengukuran Spektrum Serapan <i>Metanil yellow</i>	19
4.2 Degradasi zat warna <i>metanil yellow</i> Secara Sonolisis	
4.2.1 Penentuan pH Optimum Sonolisis	20
4.2.2 Penentuan suhu Optimum Sonolisis	21
4.2.3 Penentuan waktu Optimum Sonolisis	22
4.2.4 Penentuan Pengaruh Penambahan TiO ₂ -anatase	23
4.3 Degradasi zat warna <i>metanil yellow</i> Secara Ozonolisis	
4.2.1 Penentuan pH Optimum Ozonolisis	24
4.2.2 Penentuan waktu Optimum Ozonolisis	25
4.4 Analisis Sisa Degradasi dengan HPLC	26
V. KESIMPULAN DAN SARAN	
5.1 Kesimpulan	29
5.2 Saran	29
Daftar Pustaka	30
Lampiran	33

DAFTAR TABEL

Tabel 1	: Data absorban <i>Metanil Yellow</i> pada variasi konsentrasi.	33
Tabel 2	: Data absorban dan perhitungan persentase degradasi <i>Metanil Yellow</i> 6 mg/L setelah Sonolisis pada suhu $35 \pm 1^{\circ}\text{C}$ selama 120 menit pada variasi pH.	35
Tabel 3	: Data absorban dan perhitungan persentase degradasi <i>Metanil Yellow</i> 6 mg/L pada pH 5 setelah Sonolisis 120 menit dengan variasi suhu.	36
Tabel 4	: Data absorban dan perhitungan persentase degradasi <i>Metanil Yellow</i> 6 mg/L setelah Sonolisis pada pH 5 dan suhu $40 \pm 1^{\circ}\text{C}$ dengan interval waktu 30 menit.	38
Tabel 5	: Data absorban dan perhitungan persentase degradasi <i>Metanil Yellow</i> 6 mg/L setelah Sonolisis pada pH 5 dan suhu $40 \pm 1^{\circ}\text{C}$ dengan interval waktu 30 menit dengan penambahan TiO_2 - Anatase 0,1000 g.	39
Tabel 6	: Data absorban dan perhitungan persentase degradasi <i>Metanil Yellow</i> 6 mg/L setelah Ozonolisis selama 5 menit pada variasi pH.	40
Tabel 7	: Data absorban dan perhitungan persentase degradasi <i>Metanil Yellow</i> 6 mg/L setelah Ozonolisis pada pH 5 dengan interval waktu 1 menit.	41

DAFTAR GAMBAR

Gambar 1	: Struktur kimia <i>metanil yellow</i>	3
Gambar 2	: Mekanisme degradasi <i>Metanil Yellow</i>	4
Gambar 3	: Perspektif struktur kristal Anatase dan Rutil	5
Gambar 4	: Spektrum serapan <i>metanil yellow</i> pada variasi konsentrasi	19
Gambar 5	: Kurva kalibrasi standar <i>metanil yellow</i>	20
Gambar 6	: Kurva pengaruh pH sonolisis <i>metanil yellow</i> 6 mg/L terhadap persentase degradasi	20
Gambar 7	: Kurva pengaruh suhu sonolisis <i>metanil yellow</i> 6 mg/L pH 5 selama 120 menit terhadap persentase degradasi	21
Gambar 8	: Kurva persentasi degradasi Sonolisis <i>metanil yellow</i> 6 mg/L pH 5 pada suhu $40 \pm 1^{\circ}\text{C}$ dengan interval waktu 30 menit	22
Gambar 9	: Kurva persentasi degradasi Sonolisis <i>metanil yellow</i> 6 mg/L pH 5 pada suhu $40 \pm 1^{\circ}\text{C}$ selama 150 menit dengan interval waktu 30 menit, tanpa TiO_2 – anatase dan dengan penambahan 0,1000 g TiO_2 – anatase	23
Gambar 10	: Kurva pengaruh pH ozonolisis <i>metanil yellow</i> 6 mg/L terhadap persentase degradasi	24
Gambar 11	: Kurva persentasi degradasi ozonolisis <i>metanil yellow</i> 6 mg/L pH 5 dengan interval waktu 1 menit selama 10 menit	25
Gambar 12	: Kromatogram HPLC <i>Metanil Yellow</i> 6 mg/L	27
Gambar 13	: Spektrum <i>Metanil Yellow</i> 6 mg/L	28

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1	: Perhitungan penentuan absorbtivitas Molar (ϵ)	33
Lampiran 2	: Perhitungan persentase degradasi <i>Metanil Yellow</i> 6 mg/L setelah Sonolisis selama 120 menit	35
Lampiran 3	: Perhitungan persentase degradasi <i>Metanil Yellow</i> 6 mg/L pada variasi suhu Sonolisis	36
Lampiran 4	: Perhitungan persentase degradasi <i>Metanil Yellow</i> 6 mg/L pada variasi waktu Sonolisis	38
Lampiran 5	: Perhitungan persentase degradasi <i>Metanil Yellow</i> 6 mg/L pada variasi waktu Sonolisis dengan penambahan TiO_2 -Anatase 0,1000 g	39
Lampiran 6	: Perhitungan persentase degradasi <i>Metanil Yellow</i> 6 mg/L setelah Ozonolisis selama 5 menit	40
Lampiran 7	: Perhitungan persentase degradasi <i>Metanil Yellow</i> 6 mg/L pada variasi waktu Ozonolisis	41

I. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Seiring dengan perkembangan ilmu pengetahuan dan teknologi, beberapa zat warna telah mengalami perkembangan seperti halnya dengan zat warna hasil rekayasa teknologi. Salah satunya adalah perkembangan zat warna organik yang saat ini semakin luas kegunaannya dalam industri, seperti industri pewarna tekstil, makanan, kertas, dan kosmetik. Jenis zat pewarna yang digunakan dalam industri tekstil dewasa ini sangat beraneka ragam, Salah satu zat warna organik sintetik *non-biodegradable* yang mengandung senyawa azo dan bersifat sangat karsinogenik¹. Oleh karena itu penanganan limbah tekstil menjadi sangat rumit dan memerlukan beberapa langkah sampai limbah tersebut benar – benar aman untuk dilepas ke lingkungan². Untuk menghilangkan senyawa organik *non-biodegradable* merupakan masalah ekologis yang penting. Di lingkungan, zat warna sebenarnya dapat mengalami dekomposisi secara alami oleh adanya cahaya matahari, namun reaksi ini berlangsung relatif lambat, karena intensitas cahaya UV yang sampai ke permukaan bumi relatif rendah sehingga akumulasi zat warna ke dasar perairan atau tanah lebih cepat daripada fotodegradasinya³

Beberapa cara pengolahan limbah secara konvensional telah banyak dilakukan, misalnya cara klorinasi, penyerapan dan pengendapan oleh karbon aktif, penggunaan lumpur (*sludge*) yang terbentuk dan dibakar atau diproses secara mikrobiologi. Akan tetapi pembakaran *sludge* memicu terbentuknya senyawa kloro oksida, penggunaan karbon aktif hanya menyerap pencemar organik non-polar dengan berat molekul rendah, sedangkan senyawa non-polar dengan berat molekul tinggi tidak tereliminasi⁴. Alternatif lain untuk pengolahan limbah zat warna organik tersebut adalah dikembangkannya metoda fotodegradasi yang menggunakan bahan fotokatalisis dan radiasi ultraviolet. Metoda fotodegradasi ini akan membuat zat warna terurai menjadi komponen-komponen yang lebih sederhana dan lebih aman untuk lingkungan.⁵

Dewasa ini pencemaran lingkungan yang disebabkan oleh zat pewarna telah cukup memprihatinkan. Salah satu pencemaran zat warna tersebut adalah zat warna yang umumnya terbuat dari senyawa azo dan turunannya yang merupakan gugus benzene, yaitu *Metanil yellow* [C₁₈H₁₄N₃O₃SNa]. *Metanil yellow* dapat menyebabkan iritasi pada mata jika dikonsumsi dalam jangka panjang. *Metanil yellow* juga bertindak sebagai *tumor promoting agent* dan dapat menyebabkan kerusakan hati.⁵

Pada penelitian ini dipilih zat warna organik berupa *Metanil Yellow* yang akan di degradasi secara sonolisis dengan menggunakan katalis TiO₂-anatase dan ozonolisis serta pendeteksiannya dengan menggunakan Spektrofotometri UV-Vis dan HPLC.

1.2 Perumusan Masalah

Berapa persen *Metanil yellow* yang dapat didegradasi secara sonolisis dengan menggunakan katalis TiO₂-anatase dan ozonolisis serta pendeteksiannya dengan menggunakan Spektrofotometri UV-Vis dan HPLC.

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui jumlah dan waktu optimum *Metanil yellow* yang dapat didegradasi secara sonolisis dengan menggunakan katalis TiO₂-anatase dan ozonolisis serta pendeteksiannya dengan menggunakan Spektrofotometri UV-Vis dan HPLC.

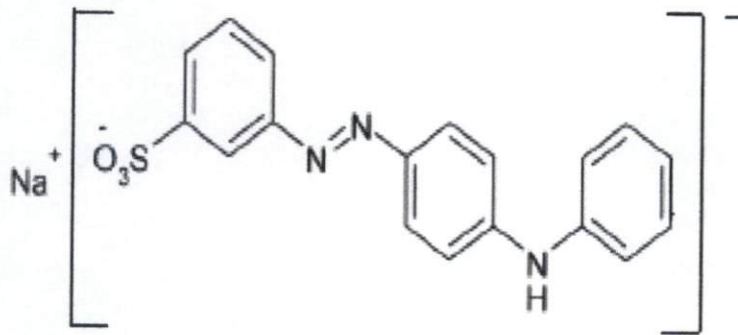
1.4 Manfaat Penelitian

Dapat memberikan informasi waktu dan kondisi optimum degradasi *Metanil yellow* secara sonolisis dengan menggunakan katalis TiO₂-anatase dan ozonolisis.

II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Metanil Yellow

Metanil yellow [$C_{18}H_{14}N_3O_3SNa$] merupakan pewarna golongan azo, dimana dalam strukturnya terdapat ikatan $N=N$ (Gambar 1) dengan nama kimia adalah Natrium 3-[(4-N-phenylamino)phenylazo]benzene sulfonat dan garam natrium dari metanilyazodiphenilamine. Metanil yellow dengan warna kuning dibuat dari asam metanilat dan difenilamin.

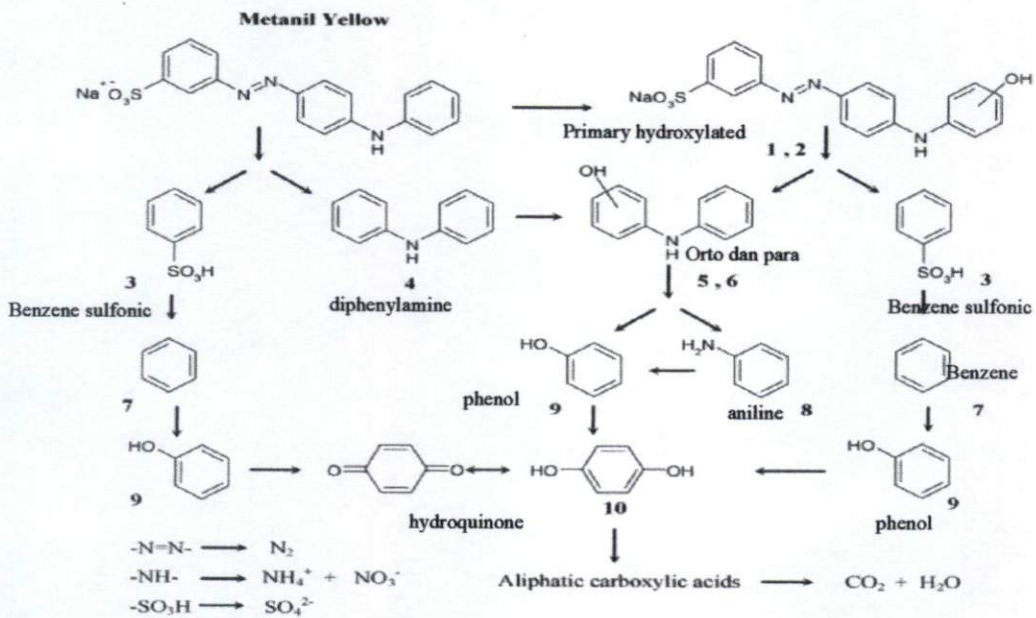


Gambar 1 : struktur kimia Metanil yellow

Metanil yellow adalah zat warna sintetik yang berbentuk serbuk berwarna kuning kecoklatan, larut dalam air, dan agak larut dalam aseton. *Metanil yellow* merupakan senyawa kimia azo aromatik amin yang dapat menyebabkan tumor dari berbagai jaringan hati, kandung kemih, saluran pencernaan, atau jaringan kulit. Pada $pH \leq 1,5$ *Metanil yellow* memberikan warna merah, sedangkan pada $pH \geq 2,7$ memberikan warna kuning. Metanil kuning yang dibuat dari asam metanilat dan difenilamin ini bersifat toksik. *Metanil yellow* merupakan pewarna tekstil yang sering disalahgunakan sebagai pewarna makanan. Pewarna tersebut bersifat sangat stabil.⁵

Dalam aplikasinya *Metanil Yellow* di laboratorium digunakan sebagai indikator reaksi netralisasi asam basa. Dalam industry *Metanil Yellow* digunakan untuk bahan pencelup atau zat warna untuk industri seperti mewarnai wool, nilon, kulit, kertas, cat, alumunium, detergen, kayu, bulu, dan kosmetik.^{5,6}

Metanil yellow apabila didegradasi akan mengalami tahapan degradasi sebagai berikut :



Gambar 2 : Mekanisme degradasi *Metanil Yellow*⁶.

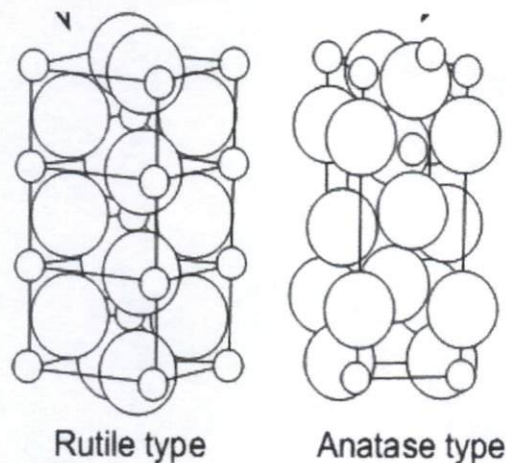
2.2 Titanium dioksida

Titanium dioksida (TiO₂) titania adalah suatu zat padat berupa serbuk putih, bersifat amfoter dan sulit larut dalam air. Titanium dioksida merupakan material yang sering digunakan sebagai katalis untuk dekomposisi senyawa-senyawa organik toksik, seperti pestisida, zat warna, dll². TiO₂ tersebut biasa terdapat dalam bentuk powder atau lapisan film tipis, dengan berat molekul 79,90 g/mol dimana kadar Ti 59,95% dan kadar O 40,05%. Titik leleh dari TiO₂ adalah 1870°C. TiO₂ tidak larut dalam HCl, HNO₃, dan H₂SO₄ encer, tetapi larut dalam H₂SO₄ pekat.⁷

TiO₂ juga merupakan salah satu katalis yang paling stabil. TiO₂ merupakan katalis yang paling sering digunakan dibandingkan dengan katalis lainnya dengan mempunyai sifat inert yang baik secara biologi, maupun secara kimia, stabil dan tahan terhadap korosi kimia selama reaksi berlangsung, serta relatif tidak mahal.^{8,9}

TiO₂ sebagai fotokatalis dipelajari secara ekstensif untuk degradasi polutan lingkungan. Reaksi fotokatalitik terjadi pada permukaan sehingga sifat permukaan TiO₂ menjadi faktor penting yang menentukan kinetika dan mekanisme reaksi fotokatalitik. Aktifitas katalitiknya dipengaruhi oleh struktur kristal, luas permukaan, distribusi ukuran partikel, porositas, densitas permukaan grup hidroksil, dan sebagainya.⁸

Struktur kristal titania terdiri dari anatase (tetragonal), rutile (tetragonal) dan brookite (ortorombik), namun yang memiliki aktivitas katalitik yang terbaik adalah anatase. Gambar 2 menunjukkan perspektif struktur *rutile* dan *anatase*. Dari gambar perspektif tersebut nampak jelas perbedaan struktur kristal tersebut yang juga mengakibatkan perbedaan tingkat energi struktur pita elektroniknya, seperti pada struktur anatase ($E_g = 3,2 \text{ eV}$) dan rutile ($E_g = 3,0 \text{ eV}$)⁹.



Gambar 3. Perspektif struktur kristal Anatase dan Rutil

Titanium dioksida merupakan katalis yang paling cocok digunakan untuk degradasi senyawa organik, karena TiO₂ paling aktif dan praktis untuk

diaplikasikan dalam penanganan masalah lingkungan seperti purifikasi dan pengolahan limbah berbahaya, purifikasi udara dan desinfeksi air. Terbentuknya spesies oksidator kuat pada permukaan TiO_2 juga menjadi dasar bagi aplikasi system ini untuk mematikan mikroorganisme (desinfeksi).^{9,10}

Material semikonduktor telah digunakan secara luas sebagai fotokatalis dalam reaksi fotodegradasi yang heterogen dan sekarang telah diaplikasikan untuk mengurangi polusi lingkungan karena TiO_2 aman, efektif, dan menjanjikan untuk clean-up lingkungan. Titanium dioksida anatase merupakan fasa yang metastabil dan mempunyai aktivitas fotokatalitik yang lebih baik dibandingkan titanium oksida rutil.^{11,12}

2.3 Sonolisis

Sonolisis melibatkan metoda sonokimia. Sonokimia didefinisikan sebagai efek kimia yang dihasilkan dengan memberikan gelombang bunyi ultrasonik pada suatu reaksi dengan frekuensi 15 kHz dan 10 MHz yang akan mempengaruhi reaksi kimia tersebut. Reaksi kimia menggunakan gelombang ultrasonik ini dapat mempercepat reaksi konvensional, bahkan dapat menghasilkan produk yang berbeda. Hal ini dikarenakan efek fisika atau efek kimia dari kavitas.^{13,14}

Efek fisik dapat mempertinggi reaktivitas dari katalis dengan memperluas area permukaan atau mempercepat reaksi dengan pencampuran reagen yang sesuai. Efek kimia dari ultrasonik dapat mempertinggi laju reaksi karena pembentukan spesies radikal reaktif pada saat kavitas. Kavitas dalam larutan terjadi karena tekanan-tekanan yang diberikan ke dalam dengan melewati gelombang suara melalui larutan.^{15,16,17}

Efek sonolisis pada larutan air adalah memecah air menjadi radikal H dan OH, dimana radikal-radikal tersebut dapat merusak senyawa organik intermediet dan jika sonolisis terus berlangsung pada akhirnya akan terjadi mineralisasi senyawa tersebut menjadi CO_2 , H_2O , O_2 , dan HNO_3 .¹⁸

Metoda sonolisis dapat mendegradasi senyawa-senyawa berbahaya karena terjadinya reaksi kimia pada permukaan dalam gelembung kavitas yang

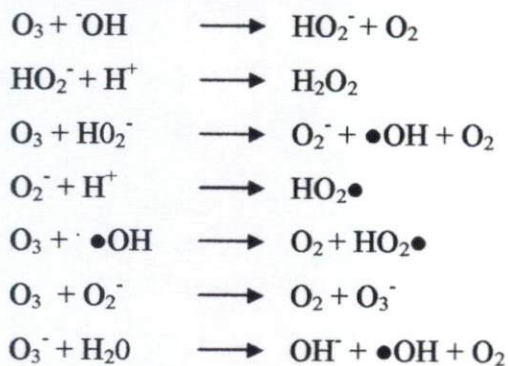
disebabkan oleh radikal OH dan H. Molekul zat terlarut yang tidak terdifusi ke dalam gelembung akan diserang oleh radikal hidrogen dan radikal hidroksil yang mampu untuk mendegradasi senyawa berbahaya karena bersifat sangat reaktif.¹⁹

Radikal OH adalah radikal bebas utama yang berperan dalam reaksi degradasi dan kecepatan pembentukan radikal tersebut dipengaruhi oleh efisiensi sonolisis. Akan tetapi radikal OH yang dihasilkan tersebut juga dapat bergabung satu sama lain membentuk H₂O₂ dalam air dan akan mengurangi efisiensi sonolisis. Untuk meningkatkan efisiensi degradasi sonolisis ditambahkan katalis yang dapat meningkatkan produksi radikal OH sehingga mempercepat proses degradasi senyawa organik.^{20,21}

2.4 Ozonolisis

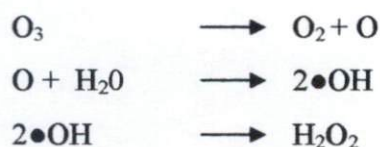
Metoda ozonolisis ditemukan oleh Christian Friedrich Schonbein pada tahun 1840. Sebelum berkembangnya teknik spektroskopi, metoda ini merupakan metoda yang penting dalam penentuan molekul organik. Ozonolisis merupakan suatu metoda degradasi senyawa organik dengan menggunakan ozon (O₃), dimana terjadi pemecahan ikatan antara C=C sehingga menghasilkan ikatan rangkap C=O. Hasil degradasi ini tergantung pada jenis ikatan rangkap yang teroksidasi dan kondisi kerja.²²

Dalam fasa air, ozon dapat diuraikan oleh ion hidroksida, ⁻OH, atau basa konjugasi dari H₂O₂ (H₂O⁻) menjadi radikal HO₂• dan •OH seperti reaksi berikut:



Gabungan sonolisis dengan ozonolisis meningkatkan radikal ⁻OH karena secara temolitik penguraian ozon menjadi O₂ dari gelembung kavitasi. Reaksi

awal sampai terbentuknya atom oksigen yang bereaksi dengan air untuk membentuk radikal hidroksil, hidrogen peroksida yang dihasilkan dijelaskan dengan reaksi berikut :



2.5 Spektrofotometri UV-Vis

Spektrofotometri merupakan suatu metoda analisis yang didasarkan pada pengukuran serapan variasi sinar monokromatis suatu lajur larutan dengan menggunakan monokromator sistem prisma atau kisi difraksi dan detektor fotosel. Kata spektrofotometer terdiri dari spektrometer dan fotometer. Spektrometer menghasilkan spektrum dari sinar pada variasi panjang gelombang dan fotometer adalah alat pengukur intensitas cahaya yang ditransmisikan atau yang diabsorpsi pada panjang gelombang tertentu²³.

Radiasi elektromagnetik UV-Vis tersebut mempunyai panjang gelombang berkisar antara 200-800 nm. Panjang gelombang sinar UV pada 200-400 nm dan sinar tampak pada 400-800 nm. Absorpsi radiasi akan menyebabkan terjadinya eksitasi elektron. Penggunaan spektrofotometri UV-Vis pada senyawa organik adalah berdasarkan transisi $n-\pi^*$ dan $\pi-\pi^*$. Atom atau molekul akan mengabsorpsi pada daerah panjang gelombang yang energinya sesuai dengan beda energi antara keadaan dasar dan keadaan tereksitasi dari atom atau molekul. Panjang gelombang yang diabsorpsi bersifat spesifik untuk masing-masing senyawa²⁴.

Untuk pengukuran secara kuantitatif, metoda Spektrofotometri UV-Vis digunakan untuk menentukan konsentrasi larutan, dimana absorpsi sinar oleh larutan merupakan fungsi konsentrasi. Pada kondisi optimum, dapat dibuat hubungan linier secara langsung antara absorpsi larutan dan konsentrasi larutan tersebut.

Spektrofotometer memiliki komponen sebagai berikut : sumber cahaya yang kontinu, dimana untuk panjang gelombang UV digunakan sumber cahaya

berupa lampu hidrogen atau deuterium, sedangkan untuk panjang gelombang sinar tampak digunakan lampu wolfram; monokromator berupa kisi atau prisma berfungsi mengubah cahaya polikromatis menjadi monokromatis; kuvet sebagai wadah sampel, untuk panjang gelombang UV digunakan kuvet kuarsa dan untuk sinar tampak digunakan kuvet kaca; detektor untuk mengubah energi cahaya menjadi energi listrik yang sebanding dengan besaran yang dapat diukur; serta alat perekam atau rekorder yang akan membaca sinyal atau isyarat listrik dari detektor.²⁴

Persamaan yang menggambarkan hubungan linier tersebut dikenal dengan hukum Lambert-Beer, yaitu :

$$A = a.b.c$$

Keterangan : A = absorban
 a = serapan spesifik ($\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$)
 b = lajur larutan (cm)
 c = konsentrasi (M)

2.6 Metoda Analisis Kromatografi

Menurut Robert D Braun (1983), kromatografi adalah suatu teknik pemisahan komponen dalam suatu campuran pada fasa diam oleh fasa gerak. Dalam kromatografi terdapat tiga hal yang berperan penting yaitu fasa gerak, fasa diam dan analit dalam sampel yang akan dianalisis.

Kromatografi terbagi atas dua jenis yaitu kromatografi cair dan gas. Jenis kromatografi yang digunakan tergantung pada jenis analit yang dianalisis. Pada penentuan kafein, kromatografi yang digunakan adalah kromatografi cair kinerja tinggi (KCKT). Sistem kromatografi ini sesuai untuk analisis senyawa yang tidak mudah menguap dan labil terhadap panas.

Keuntungan penggunaan KCKT adalah analisis yang dilakukan bisa dalam waktu cepat, daya pisahnya baik, kepekaan terhadap detektor spesifik, kolom HPLC dapat dipakai kembali, cocok untuk analisis senyawa bermolekul besar dan kecil, mudah memperoleh cuplikan.

Pada sistem KCKT data yang dihasilkan berupa kromatogram yang meliputi waktu retensi dan luas puncak. Analisis kualitatif dan kuantitatif dilakukan dengan membandingkan waktu retensi dari luas puncak standar senyawa murni.

Metoda KCKT terbagi atas dua sistem yaitu sistem fasa terbalik dan sistem fasa normal. Perbedaan dari kedua sistem tersebut adalah kepolaran dari fasa gerak, fasa diam, dan analit yang dianalisis²⁵.

Adapun keuntungan dari kromatografi fasa terbalik adalah : Senyawa yang mudah terionkan (ionik) yang tidak terpisahkan pada KCKT fasa normal akan dapat dipisahkan pada KCKT fasa terbalik dan dengan KCKT fasa terbalik, air dapat digunakan sebagai salah satu komponen pada campuran pelarut²⁶.

2.7 Sistem Peralatan Kromatografi Cair Kinerja Tinggi

KCKT dioperasikan dalam bentuk *elution mod*, dimana sejumlah besar sampel yang dipisahkan diinjeksikan dengan menggunakan injektor yang berada diantara pompa dan kolom. Bersamaan dengan fasa gerak (eluen), sampel akan mengalir dari ujung atas kolom, melewati kolom, kemudian keluar dari kolom dengan kecepatan berbeda dan masuk ke dalam *flow cell* detektor dengan waktu yang berbeda pula.

2.7.1. Sistem Injeksi

Kerja kolom yang baik berhubungan langsung dengan persiapan injeksi sampel ke dalam kolom. Injektor adalah tempat memasukkan sampel atau cuplikan yang akan dianalisis ke dalam alat kromatografi. Untuk mendapatkan pemisahan yang sempurna, selain kolom yang baik juga ditentukan oleh banyaknya cuplikan yang dimasukkan ke dalam sistem injektor.

Loop injector memiliki 2 posisi *valve* yaitu posisi *sample loop* yang merupakan tempat menampung sampel sebelum dilulusi oleh eluen dan posisi saat eluen dapat melewati loop untuk melulusi sampel tersebut. Injektor dapat

dikatakan baik apabila dapat memasukkan cuplikan ke dalam kolom sesempit mungkin, memiliki ketepatan ulang yang tinggi dan mudah digunakan²⁶.

2.7.2. Sistem Pompa

Pompa digunakan untuk mendorong fasa gerak atau eluen melewati kolom. Pada saat pemompaan eluen diperlukan tekanan yang besar. Hal tersebut disebabkan karena ukuran dari partikel fasa diam yang kecil.

Sistem pompa merupakan komponen yang penting untuk menentukan hasil resolusi, kecepatan analisis dan reproduksibilitas analisis. Pompa yang baik harus memiliki pengaliran yang stabil tanpa getaran untuk meminimalkan gangguan pada detektor, tahan terhadap semua jenis dan volume pengaliran untuk analisis harus konstan dengan kecepatan pengaliran umumnya 0,5-10 ml/menit.

Pada dasarnya pompa terdiri dari pompa dengan tekanan tetap (*constant-pressure pump*) dan pompa dengan aliran tetap (*constant-flow pump*). Pompa dengan aliran tetap terbagi lagi menjadi sistem kontinyu dan diskontinyu. Dengan demikian diharapkan pompa tersebut dapat mengalirkan eluen secara konstan dan kontinyu ke dalam kolom²⁶.

2.7.3. Fasa Gerak

Fasa gerak disebut juga sebagai eluen berfungsi untuk membawa sampel melewati kolom dan mengelusi komponen sampel yang terdistribusi antara fasa gerak dan fasa diam. Retensi analit tergantung pada kekuatan interaksi antara fasa gerak dan fasa diam, sehingga pemilihan fasa gerak adalah penting untuk meningkatkan reproduksibilitas dan selektivitas pemisahan analit. Komposisi fasa gerak dalam kromatografi cair memberikan suatu manipulasi eksperimen yang tidak dijumpai pada kromatografi gas²⁷.

Menurut Edward L. J dan Robert S (1991), fasa gerak harus mempunyai sifat - sifat sebagai berikut: Murni, tidak terdapat kontaminan, tidak beraksi dengan wadah (*packing*), sesuai dengan detektor, dapat melarutkan cuplikan,

viskositas rendah, memungkinkan perolehan kembali cuplikan mudah, dan harganya wajar. Apabila syarat dari fasa gerak tersebut terpenuhi, maka akan memberikan hasil analisis yang baik.

Umumnya, semua eluen yang sudah digunakan langsung dibuang karena prosedur pemurniaanya kembali sangat membosankan dan mahal biayanya. Menghilangkan gas (gelembung udara) dari eluen, terutama untuk KCKT yang menggunakan pompa bolak-balik sangat diperlukan terutama bila detektor tidak tahan kinerja sampai 100 psi. Udara terlarut yang tidak dikeluarkan akan menyebabkan gangguan besar di dalam detector sehingga data yang diperoleh tidak dapat digunakan. Menghilangkan gas (*degassing*) juga sangat baik jika menggunakan kolom yang sangat sensitive terhadap udara, contohnya kolom yang berikatan dengan NH_2 ²⁸.

2.7.4. Fasa Diam (Kolom)

Kolom merupakan jantung kromatografi sebagai tempat terjadinya proses pemisahan. Berhasil atau gagalnya suatu analisis tergantung pada pemilihan kolom dan kondisi percobaan yang sesuai.

Kolom umumnya dibuat dari stainless steel dan biasanya dioperasikan pada temperatur kamar, tetapi bisa juga digunakan temperatur lebih tinggi, terutama untuk kromatografi penukar ion dan kromatografi eksklusi. Pengepakan kolom tergantung pada model KCKT yang digunakan.

Kolom dilapisi secara rapat oleh fasa diam yang merupakan partikel kecil padat dan berpori dimana materialnya memiliki ukuran partikel distribusi tertentu dan diameter pori yang spesifik untuk jenis fasa diam yang tergantung pada sifat dan tipe pemisahan yang diinginkan²⁸.

2.7.5. Sistem Deteksi

Suatu detektor diperlukan untuk mendeteksi adanya komponen analit di dalam kolom (analisis kualitatif) dan menghitung kadarnya (analisis kuantitatif). Detektor yang baik memiliki sensitifitas yang tinggi, gangguan (*noise*) yang

rendah, selektifitas dan respon yang cepat terhadap semua analit serta memiliki kepekaan yang rendah terhadap fluktuasia aliran, ketidakmurnian dan gelembung udara pada fasa gerak²⁹.

Detektor KCKT yang umum digunakan adalah detektor UV. Variabel panjang gelombang dapat digunakan untuk mendeteksi banyak senyawa dengan rentang yang lebih luas. Komponen utama detektor UV adalah sumber cahaya, pemilih panjang gelombang dan *phototube*. Detektor juga dilengkapi dengan *flow cell* yang berhubungan langsung dengan kolom. Sinyal *output* dari *phototube* dikirim ke rekorder atau integrator, dimana absorban secara kontinyu ditampilkan. Puncak dilaporkan sebagai penyerapan UV dari komponen yang terelusi dari kolom.

Detektor UV dioperasikan untuk pendektesian analit yang mempunyai serapan pada panjang gelombang UV. Fasa gerak atau eluen tidak boleh mempunyai panjang gelombang serapan UV agar diperoleh *baseline* yang stabil. Kesensitifan alat ini tergantung pada koefisien absorptivitas molar komponen analit. Analit dengan absorptivitas yang besar akan memberikan batas deteksi yang baik dibandingkan analit dengan absorptivitas yang lebih kecil²⁹.

III. METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan di Laboratorium Kimia Analisis Terapan, Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Andalas, Padang mulai bulan Januari sampai Juni 2011.

3.2 Alat dan Bahan

3.2.1 Alat

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah Spektrofotometer UV/VIS (Shimadzu), Reaktor ozon (Bioozone space age sterilizer, Natural Health Science Sdn. Bhd, Malaysia) sebagai reaktor penghasil ozon, ultrasonik VC-1 dengan frekuensi 47 kHz dan daya 110 watt, sentrifus dengan kecepatan 6000 rpm (Profuge Model PRF 6Kp, Korea), magnetic stirrer (SRS 116 AA Advanted), pipet takar, labu ukur, membrane filter (Merek advantac membrane filter, polimer: mixed sellulose ester (0,45 μm , 25 mm)), termometer, dan peralatan gelas. Seperangkat alat HPLC (Shimadzu).

3.2.2 Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah *Metanil yellow*, TiO_2 -anatase, CH_3COOH p.a, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4OH 25%, NH_4Cl , dan akuades.

3.3 Prosedur Kerja

3.3.1 Pengukuran Spektrum Serapan *Metanil yellow*

Sebanyak 0,1000 g *Metanil yellow* dilarutkan dalam 100 ml akuades untuk mendapatkan larutan induk *Metanil yellow* 1000 mg/L. Larutan induk *Metanil yellow* 1000 mg/L diencerkan menjadi lima variasi konsentrasi yaitu 2, 4, 6, 8 dan 10 mg/L. Terhadap lima variasi konsentrasi larutan tersebut dilakukan pengukuran spektrum serapan dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 300-600 nm.

3.3.2 Pembuatan Reagen

3.3.2.1 Pembuatan Larutan CH_3COOH 0,2 M, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 0,2 M, NH_4OH 0,2 M, NH_4Cl 0.2 M

Larutan CH_3COOH 0,2 M dibuat dengan mengencerkan 2,8 ml CH_3COOH p.a di dalam labu ukur 250 ml dengan akuades. Larutan $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 0,2 M dibuat dengan melarutkan 3,8500 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ dengan akuades di dalam labu ukur 250 ml. Larutan NH_4OH 0,2 M dibuat dengan mengencerkan 7,7 ml NH_4OH 25% di dalam labu ukur 250 ml dengan akuades. Larutan NH_4Cl 0,2 M dibuat dengan melarutkan 2,6750 g NH_4Cl di dalam labu ukur 250 ml dengan akuades.

3.3.2.2 Pembuatan Larutan Buffer pH 3

Larutan buffer pH 3 dibuat dengan mencampurkan 50 ml CH_3COOH 0,2 M dan 1 ml $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 0,2 M, diencerkan dalam labu ukur 500 ml. pH larutan ditepatkan 3 dengan penambahan sedikit demi sedikit CH_3COOH 0,2 M atau $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 0,2 M sambil diukur dengan menggunakan pH meter.

3.3.2.3 Pembuatan Larutan Buffer pH 5

Larutan buffer pH 5 dibuat dengan mencampurkan 7,4 ml CH_3COOH 0,2 M dan 17,6 ml $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 0,2 M, diencerkan dalam labu ukur 500 ml. pH larutan ditepatkan 5 dengan penambahan sedikit demi sedikit CH_3COOH 0,2 M atau $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 0,2 M sambil diukur dengan menggunakan pH meter.

3.3.2.4 Pembuatan Larutan Buffer pH 7

Larutan buffer pH 7 dibuat dengan mencampurkan 0,5 ml NH_4OH 0,2 M dan 90 ml NH_4Cl 0,2 M, diencerkan dalam labu ukur 500 ml. pH larutan ditepatkan 7 dengan penambahan sedikit NH_4OH 0,2 M atau NH_4Cl 0,2 M sambil diukur dengan menggunakan pH meter.

3.3.2.5 Pembuatan Larutan Buffer pH 9

Larutan buffer pH 9 dibuat dengan mencampurkan 25 ml NH_4OH 0,2 M dan 45 ml NH_4Cl 0,2 M, diencerkan dalam labu ukur 500 ml. pH larutan ditetapkan 9 dengan penambahan sedikit NH_4OH 0,2 M atau NH_4Cl 0,2 M sambil diukur dengan menggunakan pH meter.

3.3.3 Degradasi Zat Warna *Metanil yellow* 6 mg/L Secara Sonolisis

3.3.3.1 Penentuan pH Optimum dan Persentase Degradasi

Larutan *Metanil yellow* 6 mg/L dimasukkan ke dalam 4 buah botol sonolisis sebanyak 20 ml. Larutan disiapkan pada pH 3 dan pH 5 (suasana asam), pH 7 (suasana netral), dan pH 9 (suasana basa) dengan penambahan larutan buffer. Selanjutnya larutan dilakukan sonolisis selama 120 menit pada suhu $35 \pm 1^\circ\text{C}$. Kemudian hasil sonolisis diukur spektrum serapan masing-masing larutan dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum.

3.3.3.2 Penentuan Suhu Optimum dan Persentase Degradasi

Larutan *Metanil yellow* 6 mg/L dan pH 5 dimasukkan ke dalam 6 buah botol sonolisis sebanyak 20 ml. Selanjutnya larutan dilakukan sonolisis selama 120 menit pada variasi suhu masing-masing $30 \pm 1^\circ\text{C}$, $35 \pm 1^\circ\text{C}$, $40 \pm 1^\circ\text{C}$, $45 \pm 1^\circ\text{C}$, $50 \pm 1^\circ\text{C}$, $55 \pm 1^\circ\text{C}$. Kemudian hasil sonolisis diukur spektrum serapan masing-masing larutan dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum.

3.3.3.3 Penentuan Waktu Optimum dan Persentase Degradasi

Larutan *Metanil yellow* 6 mg/L, pH 5 dan pada suhu $40 \pm 1^\circ\text{C}$ dimasukkan ke dalam 5 buah botol sonolisis sebanyak 20 ml. Selanjutnya larutan dilakukan sonolisis selama 120. Kemudian hasil sonolisis diukur spektrum serapan masing-masing larutan dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum.

3.3.3.4 Pengaruh Penambahan Katalis TiO₂-anatase

Larutan *Metanil yellow* 6 mg/L, pH 5 dan pada suhu $40 \pm 1^{\circ}\text{C}$ dimasukkan dimasukkan ke dalam 5 buah botol sonolisis sebanyak 20 ml. Kemudian ke dalam masing-masing larutan ditambahkan 0,1000 g TiO₂-anatase dan ditutup. Selanjutnya larutan dilakukan sonolisis selama 120 menit. Kemudian hasil sonolisis diukur spektrum serapan masing-masing larutan dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum.

3.3.4 Degradasi Zat Warna *Metanil yellow* Secara Ozonolisis

3.3.4.1 Penentuan pH Optimum dan Persentase Degradasi

Larutan *Metanil yellow* 6 mg/ L dimasukkan ke dalam erlenmeyer 20 ml. Larutan disiapkan pada pH 3 dan pH 5 (suasana asam), pH 7 (suasana netral), dan pH 9 (suasana basa) dengan penambahan larutan buffer. Selanjutnya dilakukan degradasi dengan mengalirkan ozon ke dalam larutan selama 5 menit. Kemudian diukur spektrum serapan masing-masing larutan dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum.

3.3.4.2 Penentuan Waktu Optimum dan Persentase Degradasi

Larutan *Metanil yellow* 6 mg/L pH 5 dimasukkan ke dalam erlenmeyer 2 ml. Selanjutnya dialirkan ozon kedalam larutan selama variasi waktu 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, dan 10 menit. Kemudian diukur spektrum serapan masing-masing larutan dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang maksimum.

Untuk melakukan perhitungan nilai persentase degradasi digunakan persamaan:

$$\text{Presentase degradasi} = \frac{A_{\text{awal}} - A_{\text{akhir}}}{A_{\text{awal}}} \times 100\%$$

3.3.5 Analisis Sisa Degradasi Zat Warna *Metanil Yellow* Menggunakan HPLC

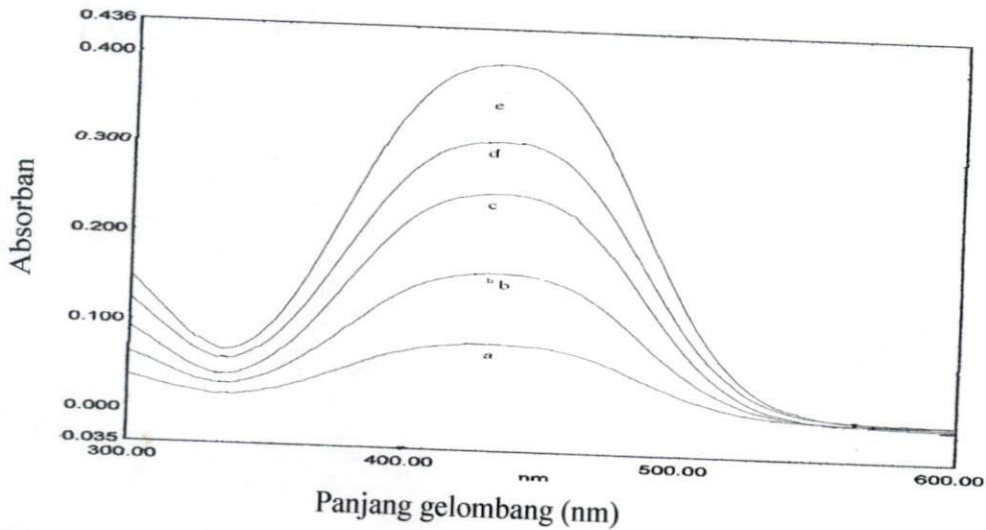
Analisis hasil degradasi dan senyawa yang terbentuk setelah terdegradasinya senyawa *Metanil Yellow* 6 mg/L dilakukan dengan metoda HPLC. Analisis ini dilakukan pada kondisi-kondisi optimum pendegradasian. Pada metoda ini dilakukan pemilihan kolom kromatografi dan jenis fasa gerak yang sesuai dengan sifat analit sehingga diperoleh pemisahan yang baik.

Analisis ini dilakukan pada kondisi optimum pendegradasian. Kolom yang digunakan pada HPLC ini yaitu VP -ODS (C18) dengan ukuran 250 x 4,6 id. Fasa gerak yang digunakan adalah methanol grade dengan metoda isokratik. Suhu kolom 30 °C, dan volume injeksi sebanyak 10 µL.

IV. HASIL DAN PEMBAHASAN

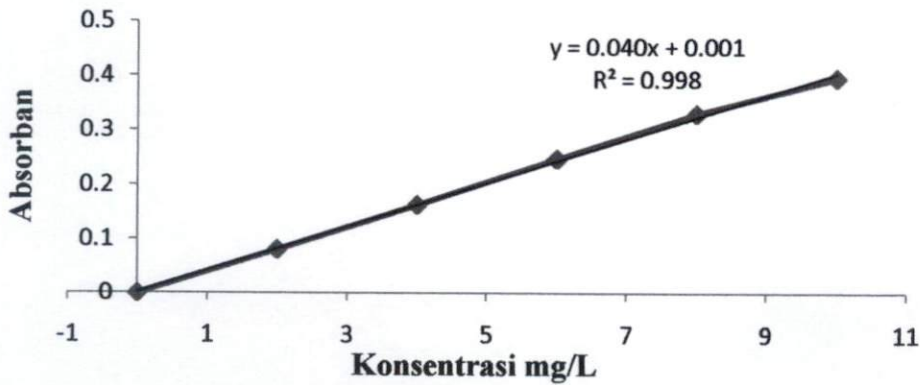
4.1 Pengukuran Spektrum Serapan *Metanil yellow*

Pengukuran spektrum serapan *metanil yellow* pada konsentrasi 2, 4, 6, 8, dan 10 mg/L dalam pelarut air dengan menggunakan spektrofotometer UV/Vis (SHIMADZU) memperlihatkan puncak serapan maksimum pada panjang gelombang 433 nm.



Gambar 4 : Spektrum serapan *metanil yellow* pada variasi konsentrasi.
Ket : (a) *metanil yellow* 2 mg/L, (b) *metanil yellow* 4 mg/L, (c) *metanil yellow* 6 mg/L, (d) *metanil yellow* 8 mg/L, (e) *metanil yellow* 10 mg/L.

Berdasarkan nilai serapan dari *metanil yellow* pada hasil pengukuran spektrum UV-Vis dapat dihitung nilai absorpsitivitas molar (ϵ) dari *metanil yellow*. Perhitungan dilakukan berdasarkan Hukum Lambert Beer dengan tebal kuvet (b) yang digunakan 1 cm dan konsentrasi *metanil yellow* 2, 4, 6, 8, 10 mg/L. Dari perhitungan didapat nilai absorpsitivitas molar (ϵ) *metanil yellow* adalah $14445,2996 L mol^{-1} cm^{-1}$, ini menunjukkan kesensitifan pendeteksian yang cukup tinggi. Perhitungan nilai absorpsitivitas dan tabel nilai serapan maksimum dapat dilihat pada Lampiran I.



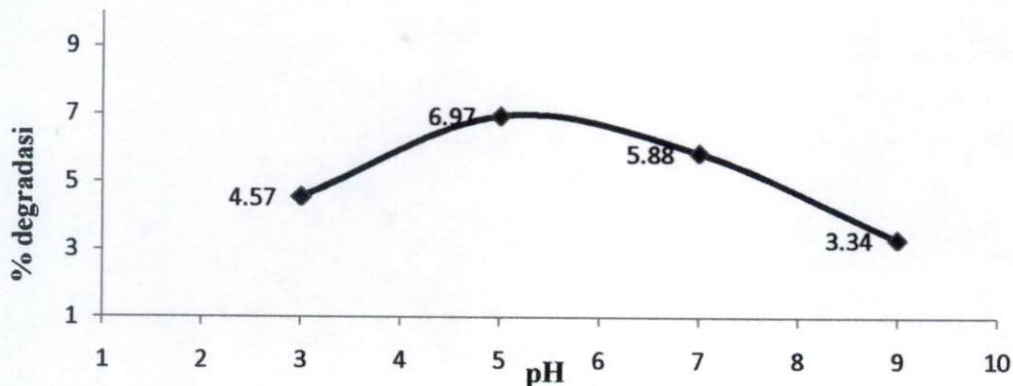
Gambar 5 : Kurva kalibrasi standar *metanil yellow*

Hubungan yang linear antara konsentrasi *Metanil Yellow* dengan absorban dapat dilihat pada Gambar 5. Dimana nilai absorban yang paling baik sesuai dengan Hukum Lambert-Beer berada antara 0,2 sampai 0,8. Dalam penelitian selanjutnya digunakan larutan *Metanil Yellow* 6 mg/L yaitu dengan absorban 0,248 sebagai larutan yang akan didegradasi secara sonolisis dan ozonolisis dengan penambahan TiO_2 -anatase.

4.2 Degradasi Zat Warna *Metanil Yellow* Secara Sonolisis

4.2.1. Penentuan pH Optimum Sonolisis

Penentuan pH optimum sonolisis untuk degradasi *metanil yellow* dilakukan pada 4 variasi pH yaitu 3, 5, 7, dan 9. Larutan *metanil yellow* yang telah disonolisis diukur dengan pengurangan absorbannya dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Gambar 6 menunjukkan persentase degradasi *Metanil Yellow* sebagai fungsi pH.



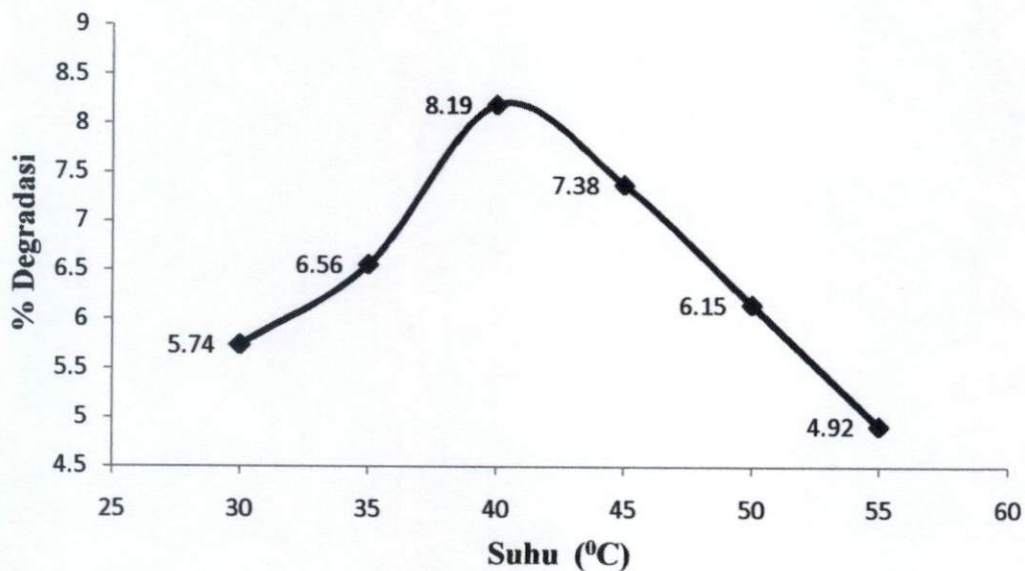
Gambar 6 : Kurva pengaruh pH sonolisis *metanil yellow* 6 mg/L terhadap persentase degradasi.

Dari Gambar 6 terlihat bahwa pada pH 5 diperoleh efisiensi degradasi yang lebih baik (8,61 %) dimana terjadi penurunan absorban dari 0,244 menjadi 0,223 seperti tertera pada Lampiran 2. Perbedaan kecepatan degradasi senyawa *Metanil Yellow* pada kondisi asam, netral dan basa berhubungan dengan sifat hidrofobik dan hidrofilik yang dimilikinya. Senyawa yang lebih bersifat hidrofobik terkonsentrasi pada permukaan dalam gelembung kavitas dan lebih mudah diserang oleh radikal OH yang terbentuk dari sonolisis air, sehingga lebih mudah terdegradasi.

Pada kondisi asam *Metanil Yellow* akan membentuk kation $C_{18}H_{14}N_3SO_3^+$ dan pada kondisi basa akan membentuk anion $C_{18}H_{14}N_3SO_3^-$ sehingga lebih bersifat hidrofilik. Senyawa yang lebih bersifat hidrofilik tidak mudah terkumpul pada permukaan dalam gelembung kavitas sehingga lebih sukar terdegradasi.

4.2.2. Penentuan suhu Optimum Sonolisis

Pengaruh suhu terhadap persentase degradasi *Metanil Yellow* 6 mg/L pada pH 5 dilakukan pada range $30 \pm 1^\circ C$, $35 \pm 1^\circ C$, $40 \pm 1^\circ C$, $45 \pm 1^\circ C$, $50 \pm 1^\circ C$, $55 \pm 1^\circ C$, $35 \pm 1^\circ C$ selama 120 menit sonolisis.



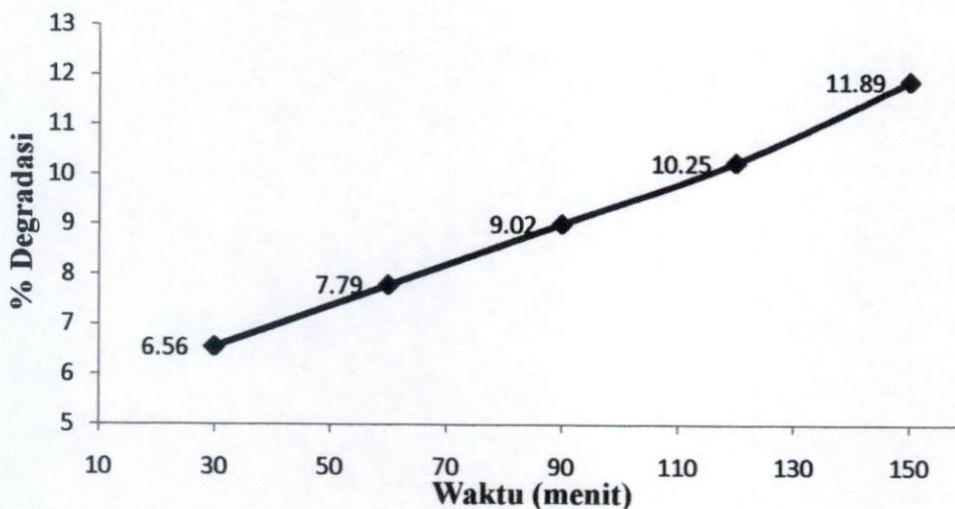
Gambar 7 : Kurva pengaruh suhu sonolisis *metanil yellow* 6 mg/L pH 5 selama 120 menit terhadap persentase degradasi

Dari Gambar 7 terlihat bahwa suhu optimum degradasi *metanil yellow* adalah suhu $40 \pm 1^{\circ}\text{C}$, dimana setelah 120 menit sonolisis diperoleh persentase degradasi sebesar 14,75% dan nilai absorbannya turun dari 0,244 menjadi 0,208 seperti tertera pada lampiran 3. Sedangkan pada suhu yang lebih tinggi terjadi penurunan persentase degradasi. Hal ini diperkirakan karena semakin tinggi suhu maka kecepatan reaksi juga meningkat. Suhu yang cukup tinggi akan membentuk banyak “kavitasi”, dimana suhu dalam kavitasi mampu untuk memecah molekul air menjadi radikal hidrogen dan radikal hidroksil. Radikal ini mampu mengoksidasi dan merusak limbah organik.

Disamping itu penurunan persentase degradasi *metanil yellow* pada suhu yang lebih tinggi terjadi karena semakin cepatnya penggabungan OH menjadi H_2O_2 . Senyawa H_2O_2 mengurangi radikal hidroksil yang mendegradasi *metanil yellow*. Data absorbansi *metanil yellow* 6 mg/L pH 5 selama 120 menit dengan variasi suhu dan perhitungan persentase degradasi *metanil yellow* dapat dilihat pada Lampiran 3.

4.2.3. Penentuan waktu Optimum Sonolisis

Sonolisis larutan *metanil yellow* 6 mg/L pH 5 pada suhu $40 \pm 1^{\circ}\text{C}$ dengan interval waktu 30 menit.

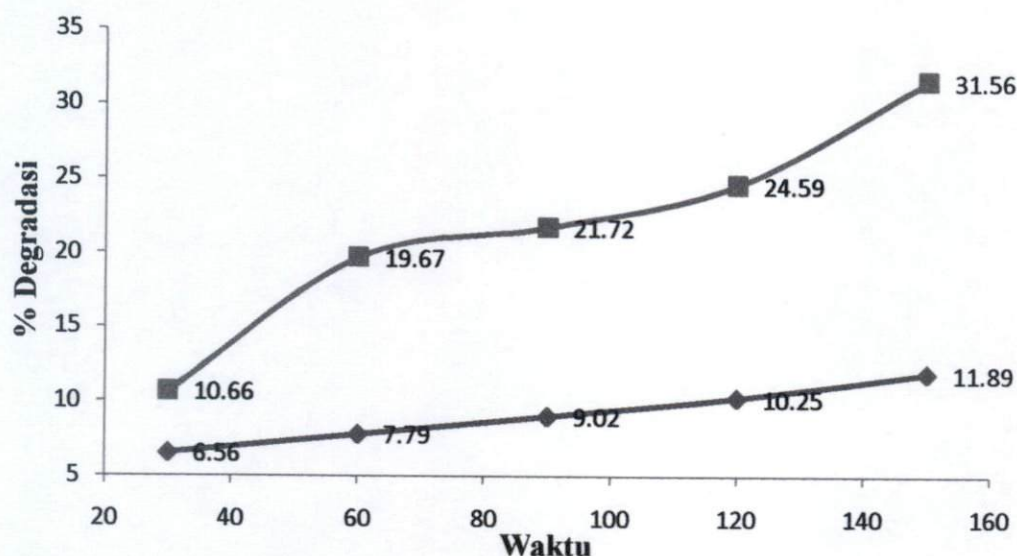


Gambar 8 : Kurva persentase degradasi Sonolisis *metanil yellow* 6 mg/L pH 5 pada suhu $40 \pm 1^{\circ}\text{C}$ dengan interval waktu 30 menit selama 150 menit.

Dari Gambar 8 terlihat bahwa terjadi kenaikan persentase degradasi *metanil yellow* dengan bertambahnya waktu, karena semakin lama waktu sonolisis maka jumlah *metanil yellow* yang berhasil didegradasi akan meningkat akibat dari bertambahnya jumlah radikal OH yang terbentuk untuk mendegradasi *metanil yellow*. Data absorban *metanil yellow* 6 mg/L pH 5 pada suhu $40 \pm 1^{\circ}\text{C}$ terhadap variasi waktu dan perhitungan persentase degradasi *metanil yellow* dapat dilihat pada Lampiran 4

4.2.4. Penentuan pengaruh penambahan TiO_2 - anatase

Sonolisis larutan *metanil yellow* 6 mg/L pH 5 pada suhu $40 \pm 1^{\circ}\text{C}$ dengan penambahan TiO_2 - anatase dilakukan selama 150 menit dengan interval waktu 30 menit.



Gambar 9 : Kurva persentasi degradasi Sonolisis *metanil yellow* 6 mg/L pH 5 pada suhu $40 \pm 1^{\circ}\text{C}$ yang dilakukan selama 150 menit dengan interval waktu 30 menit, (\diamond) tanpa TiO_2 -anatase (\blacksquare) dengan penambahan 0,1000 g TiO_2 -anatase pada variasi waktu.

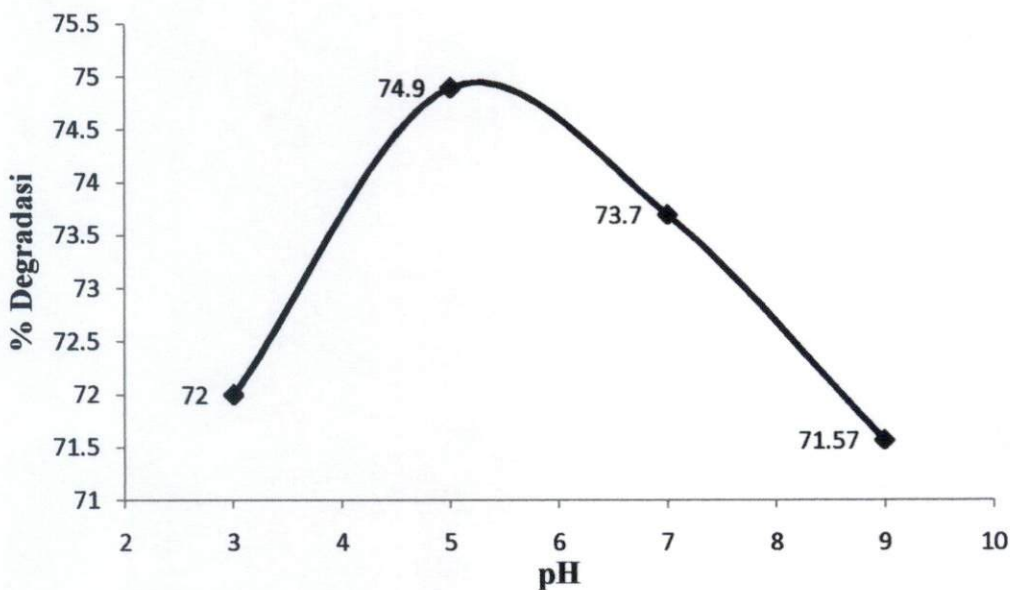
Dapat dilihat pada Gambar 9, persentase degradasi *metanil yellow* 6 mg/L pH 5 pada suhu $40 \pm 1^{\circ}\text{C}$ tanpa penambahan TiO_2 -anatase hanya mencapai 11,89 % sedangkan dengan penambahan 0,1000g TiO_2 -anatase bisa mencapai 31,56 %. Tiga kali lebih besar dari pada tanpa adanya penambahan TiO_2 -anatase. TiO_2 -anatase dapat mempercepat waktu degradasi dari *metanil yellow* 6 mg/L. Dimana data dan persendegradsinya dapat dilihat pada Lampiran 5.

4.3 Degradasi Zat Warna *Metanil Yellow* Secara Ozonolisis

4.3.1. Penentuan pH Optimum Ozonolisis

Pada proses ozonolisis, kondisi pH sangat berpengaruh terhadap persentase hasil degradasi senyawa organik. Ozon dapat mendegradasi senyawa organik dengan dua cara yaitu dengan reaksi langsung (*direct selective reaction*) pada kondisi asam, dan reaksi tidak langsung dengan pembentukan senyawa radikal bebas ($\text{HO}\bullet$) dari dekomposisi ozon pada kondisi basa. Penentuan pH optimum ozonolisis untuk degradasi *metanil yellow* dilakukan pada 4 variasi pH yaitu 3, 5, 7, dan 9. Larutan *metanil yellow* yang telah ozonolisis diukur dengan pengurangan absorbannya dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis.

Pengaruh pH terhadap degradasi *Metanil Yellow* secara ozonolisis non-katalitik dapat dilihat pada Gambar 10. Gambar ini menunjukkan persentase degradasi *Metanil Yellow* sebagai fungsi pH.



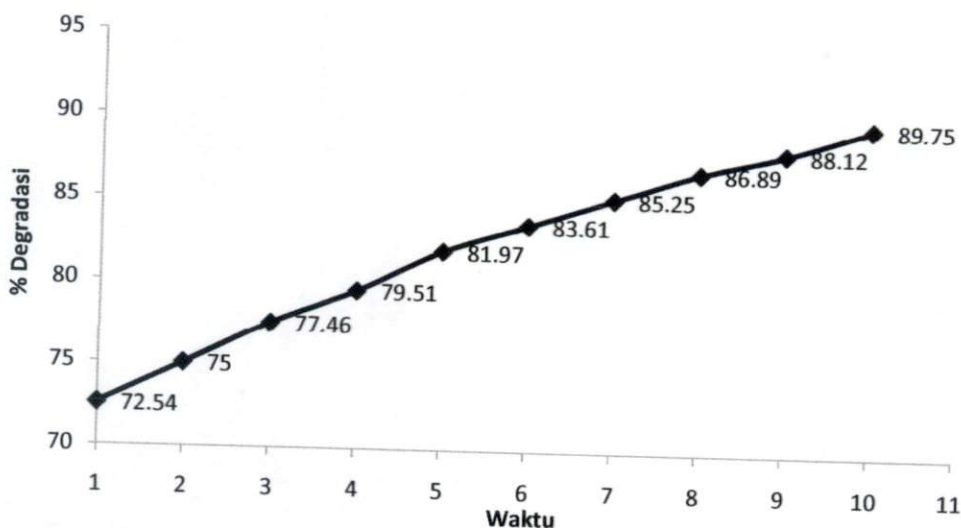
Gambar 10 : Kurva pengaruh pH ozonolisis *metanil yellow* 6 mg/L terhadap persentase degradasi

Dari kurva dapat diketahui bahwa persentase degradasi paling besar pada pH 5 yaitu 74,9 % selama 5 menit pada kondisi asam. Degradasi *metanil yellow* secara ozonolisis non-katalitik yang dominan terjadi secara langsung oleh ozon, sedangkan ozonolisis secara tidak langsung diabaikan karena adanya pembentukan $\text{HO}\bullet$ sangat kecil.

Pada kondisi basa (pH 9) degradasi *metanil yellow* secara ozonolisis non-katalitik dominan terjadi karena reaksi ozonolisis secara tidak langsung oleh $\text{OH}\cdot$ dan reaksi hidrolisis melalui substitusi nukleofilik ion OH^- terhadap *metanil yellow*. Dekomposisi ozon dapat diawali oleh ion OH . Data absorbansi dan persentase degradasi *metanil yellow* 6 mg/L secara ozonolisis dengan variasi pH dan perhitungan persentase degradasi *metanil yellow* dapat dilihat pada Lampiran 6.

4.3.2. Penentuan waktu Optimum Ozonolisis

Ozonolisis larutan *metanil yellow* 6 mg/L pH 5 dilakukan selama 10 menit dengan interval waktu 1 menit. Pada ozonolisis tidak dilakukan pengaturan suhu, karena selama ozon (O_3) dialirkan suhu larutan *metanil yellow* terus turun secara signifikan oleh karena itu sangat sulit mengatur suhunya dari luar wadah dimana dalam hal ini erlenmeyer.



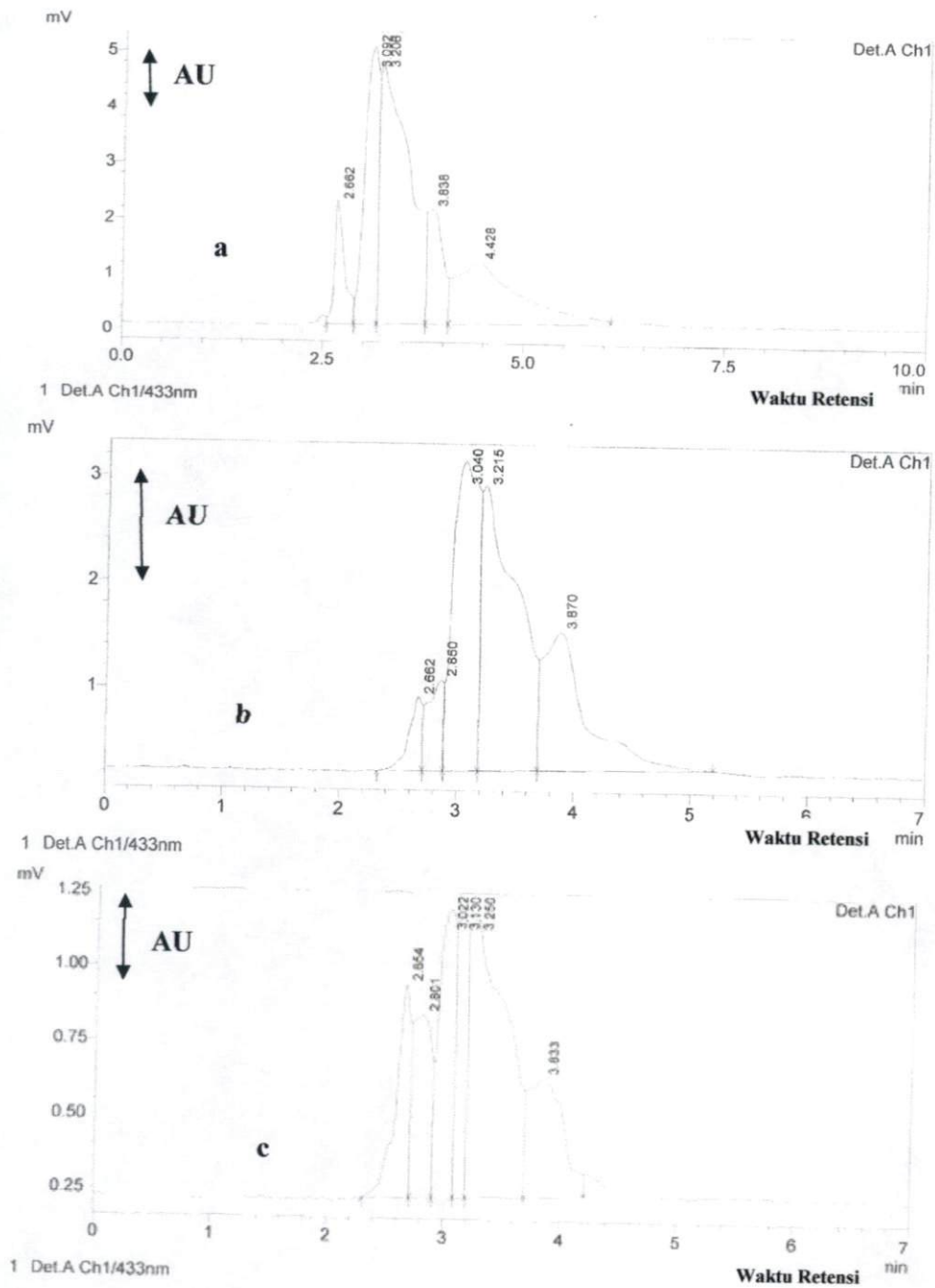
Gambar 11 : Kurva persentase degradasi ozonolisis *metanil yellow* 6 mg/L pH 5 dengan interval waktu 1 menit selama 10 menit.

Gambar 11 memperlihatkan bahwa persentase degradasi *metanil yellow* meningkat dengan bertambahnya waktu, karena semakin lama waktu ozonolisis semakin banyak ikatan π pada senyawa *metanil yellow* yang putus dan menghasilkan OH . Dimana 10 menit persentase degradasi dengan menggunakan Ozonolisis mencapai 83,19 %. Data absorbansi dan persentase degradasi *metanil yellow* 6 mg/L secara ozonolisis dengan variasi waktu dapat dilihat pada lampiran 7.

4.4. Analisis Sisa Degradasi dengan Spektrofotometri UV-Vis dan HPLC.

Analisis ini dilakukan pada kondisi optimum pendegradasian. Kolom yang digunakan pada HPLC ini yaitu VP –ODS (C18) dengan ukuran 250 x 4,6 id. Fasa gerak yang digunakan adalah methanol grade dengan metoda isokratik. Suhu kolom 30 °C, dan volume injeksi sebanyak 10 µL.

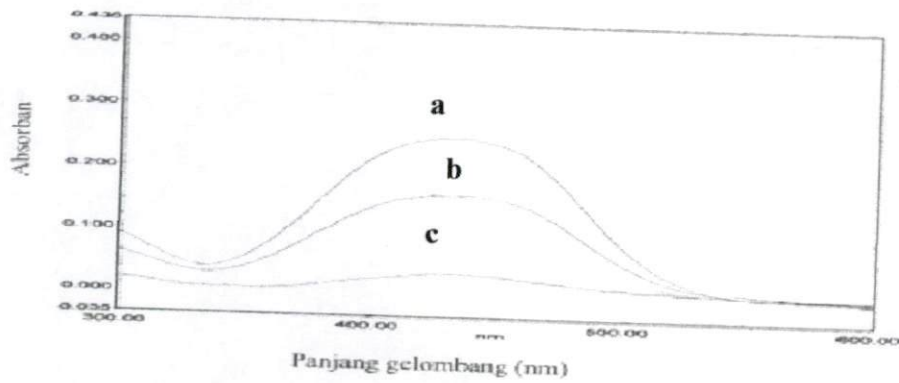
Gambar 12 memperlihatkan kromatogram HPLC hasil degradasi *metanil yellow* sebelum, setelah sonolisis dengan penambahan TiO₂-anatase dan setelah ozonolisis.



Gambar 12 : Kromatogram HPLC Metanil Yellow 6 mg/L.

Ket : (a) metanil yellow 6 mg/L pH 5 awal, (b) metanil yellow 6 mg/L pH 5 setelah sonolisis dengan penambahan 0,1000 g TiO_2 – anatase selama 150 menit, (c) metanil yellow 6 mg/L pH 5 setelah ozonolisis selama 10 menit. Dengan kondisi HPLC yaitu : kolom VP –ODS (C18) dengan ukuran 250 x 4,6 id, fasa gerak methanol grade dengan metoda isokratik. Suhu kolom 30°C , dan volume injeksi $10\ \mu\text{L}$, laju alir 1 mL/menit, dan panjang gelombang 433 nm.

Secara umum munculnya puncak-puncak kromatogram yang baru merupakan hasil dari degradasi *metanil yellow* secara sonolisis dengan penambahan TiO_2 -anatase dan ozonolisis. Perubahan puncak yang sangat nyata adalah ozonolisis, dimana terjadi penurunan puncak kromatogram *metanil yellow* yang lebih besar dan menghasilkan puncak-puncak baru.



Gambar 13 : Spektrum *Metanil Yellow* 6 mg/L.

Ket : (a) *metanil yellow* 6 mg/L pH 5 awal, (b) *metanil yellow* 6 mg/L pH 5 setelah sonolisis dengan penambahan 0,1000 g TiO_2 – anatase selama 150 menit, (c) *metanil yellow* 6 mg/L pH 5 setelah ozonolisis selama 10 menit.

V. KESIMPULAN DAN SARAN

5.1. Kesimpulan

Degradasi zat warna *metanil yellow* 6 mg/L, secara sonolisis optimum pada pH 5, suhu $40 \pm 1^{\circ}\text{C}$, dan dengan penambahan TiO_2 -Anatase persentase degradasi diperoleh sebesar 31,56 % setelah 180 menit sonolisis. Degradasi *metanil yellow* 6 mg/L secara Ozonolisis optimum pada pH 5 diperoleh persentase degradasi sebesar 83,19 % setelah 10 menit Ozonolisis.

Dari grafik hasil HPLC bisa dilihat bahwa adanya pengurangan konsentrasi *metanil yellow* 6 mg/L dengan adanya perubahan dari tinggi puncak – puncak yang dihasilkan. Puncak tersebut selain senyawa *metanil yellow* juga terdapat intermediet dari senyawa *metanil yellow*.

5.2. Saran

Bagi peneliti selanjutnya disarankan untuk menganalisis kualitatif senyawa intermediet hasil degradasi *metanil yellow* dengan cara memvariasikan fase gerak, fase diam ataupun kolomnya sehingga diperoleh kondisi yang baik untuk pemisahan *metanil yellow*. Salah satu alat yang bisa digunakan yaitu HPLC-MS.

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, Vol XXXII No. (½ Januari/April 1999).
2. <http://www.pjnhk.go.id/berita-artikel/2005/11/21>. Zat Berbahaya.
3. <http://www.hoslink.com/Elli/htm>. Metanil Yellow.
4. E. Perry, *Penyalahgunaan zat kimia dalam produk makanan*, Natural News, 9 : 23-25 (2005).
5. Safni, Sari, F. Maizatisna, dan Zulfarman, Degradasi Zat Warna Methanil Yellow Secara Sonolisis dan Fotolisis dengan Penambahan TiO₂ Anatase, *J. Sains Material Indonesia*, 11(1) : 47 – 51. (2009).
6. S. Mohamad, V. Daniel, F. Corinne, C. Jean-Marck, Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: Optimization and Kinetic Modeling using a chemometric approach, *Elsevier*, Vol. 10. No. 1016 : 06.015. (2007).
7. Safni, Maizatisna, Zulfarman, T. Sakai. Degradasi Zat Warna Naphtol Blue Black Secara Sonolisis Dan Fotolisis dengan Penambahan TiO₂-anatase. *J. Ris. Kim.* 1 (1) : 43-48. (2007).
8. Gunlazuardi, J. Fotokatalisis pada Permukaan TiO₂ : Aspek Fundamental dan Aplikasinya, *Seminar Nasional Kimia Fisika*, Univ Indonesia. (2001).
9. B. Othani, O. Yoshimasa, Photocatalytic Activity of Amorphous-Anatase Mixture of Titanium (IV) Oxide Particles Suspended in Aquous Solutions, *J. Phys. Chem.*, 101.3746-3752. (1997).
10. J. Nair, P. Nair, F. Mizukami, Y. Oosawa, and T. Okubo, Microstructure and Phasa Transformation Behavior of Doped Nanostruktured titania, *Material Reseach Bulletin*. 34(8). (1999)
11. E. Sanches, T. Lopez, R. Gomez, Bokhini, 1996, Synthesis and Characterization Of Sol-Gel Pt/ TiO₂ Catalys, *Journal of Solid State Chemistry*. 112 ; 309-314. (1996).
12. Hoffman, M. R, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnema. Environmental Aplication of Semiconductors Photocatalysic, *Chem Review*, 95. 1 : 71-74, 77, 79, 82, 85-87. (1995).
13. Peller, J, O. Wiest, P. V. Kamat. Sonolysis of 2,4-Diclorophenoxyacetic Acid in Aqueous Solution. Evidence for OH-radical-Mediated Degradation. *J. Phys. Chem. A.* 105 : 3176-3181. (2001).
14. Hiskia, A, M. Ecke, A. Kokorakis, H. Hennig, E. Papaconstatinou. Sonolytic and Photocatalytic Decomposition of Atrazin in Presense of Polyoxometalates. *J. Environ. Sci. Tech.* 35n: 2358-2364. (2001).

15. A. Syukri, Safni, dan P. P. Roza, Degradasi Senyawa Rhodamin B Secara Sonolisis dengan Penambahan TiO₂ Hasil Sintesa Melalui Proses Sol-Gel., *J. Ris. Kim*, 1(1) : 64 – 70. (2007).
16. Safni, Z. Zuki, C. Hayati. Degradasi Zat Warna Alizarin Secara Sonolisis dan Fotolisis dengan Penambahan TiO₂-anatase. *J. Pilar Sains*, 17 (1) : 31-36. (2008b).
17. Safni, U. Lukman, F. Febrianti. Degradasi Zat Warna Sudan I Secara Sonolisis dan Fotolisis Dengan Penambahan TiO₂-anatase. *J. Ris. Kim*. 1(2) : 164-170. (2008a).
18. Stock, J. Peller, K. Vinadgonal, P. V. Kamat. Combinative Sonolysis & Photocatalysis for Textile Dye Degradation. *J. Environ. Sci. Tech*. 34 : 1747-1750. (2000).
19. Wang, J, B. Guo, X, Zhang, Z. Zhang, J. Han, J. Wu. Sonocatalytic Degradation of Methyl Orange in the Presence of TiO₂ Catalysts and Catalytic Activity Comparison of Rutile and Anatase. *J. Ultrasonics Sonochemistry*. 12 : 331-337. (2005).
20. L. N. Stock, P. Jullie, Vinadgopal, V. K., Prashant Combinative Sonolysis & Photocatalysis for Textile Dye Degradation, *J. Environ, Sci. Technology*, 34: 1747-1750. (2000).
21. Hiskia, A, M. Ecke, A. Kokorakis, H. Hennig, E. Papaconstatinou. Sonolytic and Photocatalytic Decomposition of Atrazin in Presense of Polyoxometalates. *J. Environ. Sci. Tech*. 35n: 2358-2364. (2001).
22. X. Xian-wien, S. Hui-xiang, W. Da-hui, Ozonation with ultrasonic Enhancement of p-nitrophenol Wastewater. *Journal of Zhejiang University Science.*, 6B (5): 319-323. (2005).
23. S. M. Khopkar. Konsep Dasar Kimia Analitik. UI Press. Jakarta. (2000. pp. 201-227.
24. A. L. Underwood, R. A. Day. Analisis Kimia Kuantitatif, Terjemahan Hadyana, Pudjaatmaka, Edisi 4, Erlangga, Jakarta (1998), p 201-227.
25. Gitter. J. R, Bobbit. M. J, and Schwarting. E. A. Kromatografi. Bandung : ITB. 1991.
26. E. Heftman. Chromatography : Part A Fundamental and techniques. Amsterdam : Elsevier. 1992.
27. Day, JR. R.A dan A.L.Underwood. Analisa Kimia Kuantitatif. Jakarta : Erlangga. 1989.

28. Jhonson, L. Edward, Robert Stevenson. Dasar Kromatografi Cair. Bandung : ITB. 1991.

29. Mulja, M, *Analisis Instrumental*. Bandung : ITB. 1995..

Lampiran 1. Perhitungan penentuan absorbtivitas Molar (ϵ)

Tabel 1. Data absorban *Metanil Yellow* pada variasi konsentrasi

Konsentrasi (mg/L)	Absorban (A)
0	0
2	0,081
4	0,162
6	0,248
8	0,331
10	0,397

$$\text{Rumus : } \epsilon = \frac{A}{b \times c} \times Mr$$

Dimana :

A = Absorban

b = Lajur larutan (cm)

c = Konsentrasi (g L^{-1})

ϵ = Absorbtivitas molar ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)

Mr = Massa molekul relatif (g mol^{-1})

- Untuk konsentrasi larutan *metanil yellow* 2 mg/L

$$\epsilon = \frac{0,081}{1\text{cm} \times 0,002\text{g/L}} \times 357,38\text{g/mol} = 14473,89\text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

- Untuk konsentrasi larutan *metanil yellow* 4 mg/L

$$\epsilon = \frac{0,163}{1\text{cm} \times 0,004\text{g/L}} \times 357,38\text{g/mol} = 14563,24\text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

- Untuk konsentrasi larutan *metanil yellow* 6 mg/L

$$\epsilon = \frac{0,248}{1\text{cm} \times 0,006\text{g/L}} \times 357,38\text{g/mol} = 14777,71\text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

- Untuk konsentrasi larutan *metanil yellow* 8 mg/L

$$\epsilon = \frac{0,331}{1\text{cm} \times 0,008\text{g/L}} \times 357,38\text{g/mol} = 14786,59\text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

- Untuk konsentrasi larutan *metanil yellow* 10 mg/L

$$\varepsilon = \frac{0,397}{1\text{cm} \times 0,010\text{g/L}} \times 357,38 = 14187,99 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

Absorbtivitas Molar (ε) rata-rata :

$$\begin{aligned} &= \frac{(14473,89 + 14563,24 + 14777,71 + 14786,59 + 14187,99)}{5} \\ &= 14557,884 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1} \end{aligned}$$

Lampiran 2. Perhitungan persentase degradasi *Metanil Yellow* 6 mg/L setelah Sonolisis selama 120 menit

Tabel 2. Data absorban dan perhitungan persentase degradasi *Metanil Yellow* 6 mg/L setelah Sonolisis pada suhu $35 \pm 1^{\circ}\text{C}$ selama 120 menit pada variasi pH.

pH	A awal	A akhir	% degradasi
3	0,175	0,167	4,57
5	0,244	0,227	6,97
7	0,289	0,272	5,88
9	0,299	0,289	3,34

$$\text{Persentase degradasi} = \frac{A_{\text{awal}} - A_{\text{akhir}}}{A_{\text{awal}}} \times 100 \%$$

- Sonolisis *metanil yellow* 6 mg/L pada pH 3 selama 2 jam

$$\text{Persentase degradasi} = \frac{0,175 - 0,167}{0,175} \times 100\% = 4,57 \%$$

- Sonolisis *metanil yellow* 6 mg/L pada pH 5 selama 2 jam

$$\text{Persentase degradasi} = \frac{0,244 - 0,227}{0,244} \times 100\% = 6,97\%$$

- Sonolisis *metanil yellow* 6 mg/L pada pH 7 selama 2 jam

$$\text{Persentase degradasi} = \frac{0,289 - 0,272}{0,289} \times 100\% = 5,88 \%$$

- Sonolisis *metanil yellow* 6 mg/L pada pH 9 selama 2 jam

$$\text{Persentase degradasi} = \frac{0,299 - 0,289}{0,299} \times 100\% = 3,34 \%$$

Lampiran 3. Perhitungan persentase degradasi *Metanil Yellow* 6 mg/L pada variasi suhu Sonolisis

Tabel 3. Data absorban dan perhitungan persentase degradasi *Metanil Yellow* 6 mg/L pada pH 5 setelah Sonolisis 120 menit dengan variasi suhu.

Suhu ($^{\circ}\text{C}$)	Absorban	% degradasi
$30 \pm 1^{\circ}\text{C}$	0,230	5,74
$35 \pm 1^{\circ}\text{C}$	0,228	6,56
$40 \pm 1^{\circ}\text{C}$	0,224	8,19
$45 \pm 1^{\circ}\text{C}$	0,226	7,38
$50 \pm 1^{\circ}\text{C}$	0,229	6,15
$55 \pm 1^{\circ}\text{C}$	0,232	4,92

$$\text{Persentase degradasi} = \frac{A_{\text{awal}} - A_{\text{akhir}}}{A_{\text{awal}}} \times 100 \%$$

- Sonolisis *metanil yellow* 6 mg/L pada $30 \pm 1^{\circ}\text{C}$ selama 2 jam

$$\text{Persentase degradasi} = \frac{0,244 - 0,230}{0,244} \times 100\% = 5,74\%$$
- Sonolisis *metanil yellow* 6 mg/L pada $35 \pm 1^{\circ}\text{C}$ selama 2 jam

$$\text{Persentase degradasi} = \frac{0,244 - 0,228}{0,244} \times 100\% = 6,56\%$$
- Sonolisis *metanil yellow* 6 mg/L pada $40 \pm 1^{\circ}\text{C}$ selama 2 jam

$$\text{Persentase degradasi} = \frac{0,244 - 0,224}{0,244} \times 100\% = 8,19\%$$
- Sonolisis *metanil yellow* 6 mg/L pada $45 \pm 1^{\circ}\text{C}$ selama 2 jam

$$\text{Persentase degradasi} = \frac{0,244 - 0,226}{0,244} \times 100\% = 7,38\%$$
- Sonolisis *metanil yellow* 6 mg/L pada $50 \pm 1^{\circ}\text{C}$ selama 2 jam

$$\text{Persentase degradasi} = \frac{0,244 - 0,229}{0,244} \times 100\% = 6,15 \%$$

- Sonolisis *metanil yellow* 6 mg/L pada $55 \pm 1^{\circ}\text{C}$ selama 2 jam

$$\text{Persentase degradasi} = \frac{0,244 - 0,232}{0,244} \times 100\% = 4,92 \%$$

Lampiran 4. Perhitungan persentase degradasi *Metanil Yellow* 6 mg/L pada variasi waktu Sonolisis

Tabel 4. Data absorban dan perhitungan persentase degradasi *Metanil Yellow* 6 mg/L setelah Sonolisis pada pH 5 dan suhu $40 \pm 1^{\circ}\text{C}$ dengan interval waktu 30 menit.

Waktu (s)	Absorban	% degradasi
30	0,228	6,56
60	0,225	7,79
90	0,222	9,02
120	0,219	10,25
150	0,215	11,89

$$\text{Persentase degradasi} = \frac{A_{\text{awal}} - A_{\text{akhir}}}{A_{\text{awal}}} \times 100 \%$$

- Sonolisis *metanil yellow* 6 mg/L pada $40 \pm 1^{\circ}\text{C}$ selama 30 menit

$$\text{Persentase degradasi} = \frac{0,244 - 0,228}{0,244} \times 100\% = 6,56\%$$

- Sonolisis *metanil yellow* 6 mg/L pada $40 \pm 1^{\circ}\text{C}$ selama 60 jam

$$\text{Persentase degradasi} = \frac{0,244 - 0,225}{0,244} \times 100\% = 7,79\%$$

- Sonolisis *metanil yellow* 6 mg/L pada $40 \pm 1^{\circ}\text{C}$ selama 90 jam

$$\text{Persentase degradasi} = \frac{0,244 - 0,222}{0,244} \times 100\% = 9,02\%$$

- Sonolisis *metanil yellow* 6 mg/L pada $40 \pm 1^{\circ}\text{C}$ selama 120 jam

$$\text{Persentase degradasi} = \frac{0,244 - 0,219}{0,244} \times 100\% = 10,25 \%$$

- Sonolisis *metanil yellow* 6 mg/L pada $40 \pm 1^{\circ}\text{C}$ selama 150 jam

$$\text{Persentase degradasi} = \frac{0,244 - 0,215}{0,244} \times 100\% = 11,89\%$$

Lampiran 5. Perhitungan persentase degradasi *Metanil Yellow* 6 mg/L pada variasi waktu Sonolisis dengan penambahan TiO₂-Anatase 0,1000 g

Tabel 5. Data absorban dan perhitungan persentase degradasi *Metanil Yellow* 6 mg/L setelah Sonolisis pada pH 5 dan suhu 40 ± 1^oC dengan interval waktu 30 menit dengan penambahan TiO₂ - Anatase 0,1000 g.

Waktu (s)	Absorban	% degradasi
30	0,218	10,66
60	0,196	19,67
90	0,191	21,72
120	0,184	24,59
150	0,167	31,56

$$\text{Persentase degradasi} = \frac{A_{awal} - A_{akhir}}{A_{awal}} \times 100 \%$$

- Sonolisis *metanil yellow* 6 mg/L pada 40 ± 1^oC selama 30 menit

$$\text{Persentase degradasi} = \frac{0,244 - 0,218}{0,244} \times 100\% = 10,66\%$$

- Sonolisis *metanil yellow* 6 mg/L pada 40 ± 1^oC selama 60 jam

$$\text{Persentase degradasi} = \frac{0,244 - 0,196}{0,244} \times 100\% = 19,67\%$$

- Sonolisis *metanil yellow* 6 mg/L pada 40 ± 1^oC selama 90 jam

$$\text{Persentase degradasi} = \frac{0,244 - 0,191}{0,244} \times 100\% = 21,72\%$$

- Sonolisis *metanil yellow* 6 mg/L pada 40 ± 1^oC selama 120 jam

$$\text{Persentase degradasi} = \frac{0,244 - 0,184}{0,244} \times 100\% = 24,59\%$$

- Sonolisis *metanil yellow* 6 mg/L pada 40 ± 1^oC selama 150 jam

$$\text{Persentase degradasi} = \frac{0,244 - 0,167}{0,244} \times 100\% = 31,56\%$$

Lampiran 6. Perhitungan persentase degradasi *Metanil Yellow* 6 mg/L setelah Ozonolisis selama 5 menit

Tabel 6. Data absorban dan perhitungan persentase degradasi *Metanil Yellow* 6 mg/L setelah Ozonolisis selama 5 menit pada variasi pH.

pH	A awal	A akhir	% degradasi
3	0,175	0,049	72,00
5	0,244	0,062	74,59
7	0,289	0,076	73,70
9	0,299	0,085	71,57

$$\text{Persentase degradasi} = \frac{A_{\text{awal}} - A_{\text{akhir}}}{A_{\text{awal}}} \times 100 \%$$

- Ozonolisis *metanil yellow* 6 mg/L pada pH 3 selama 5 menit

$$\text{Persentase degradasi} = \frac{0,175 - 0,049}{0,175} \times 100\% = 72,00 \%$$

- Ozonolisis *metanil yellow* 6 mg/L pada pH 5 selama 5 menit

$$\text{Persentase degradasi} = \frac{0,244 - 0,062}{0,244} \times 100\% = 74,597\%$$

- Ozonolisis *metanil yellow* 6 mg/L pada pH 7 selama 5 menit

$$\text{Persentase degradasi} = \frac{0,289 - 0,076}{0,289} \times 100\% = 73,70 \%$$

- Ozonolisis *metanil yellow* 6 mg/L pada pH 9 selama 5 menit

$$\text{Persentase degradasi} = \frac{0,299 - 0,085}{0,299} \times 100\% = 71,57 \%$$

Lampiran 7. Perhitungan persentase degradasi *Metanil Yellow* 6 mg/L pada variasi waktu Ozonolisis

Tabel 7. Data absorban dan perhitungan persentase degradasi *Metanil Yellow* 6 mg/L setelah Ozonolisis pada pH 5 dengan interval waktu 1 menit.

Waktu (s)	Absorban	% degradasi
1	0,067	72,54
2	0,061	75
3	0,055	77,46
4	0,050	79,51
5	0,044	81,97
6	0,040	83,61
7	0,036	85,25
8	0,032	86,89
9	0,029	88,12
10	0,025	89,75

$$\text{Persentase degradasi} = \frac{A_{\text{awal}} - A_{\text{akhir}}}{A_{\text{awal}}} \times 100 \%$$

- Ozonolisis *metanil yellow* 6 mg/L pada pH 5 selama 1 menit

$$\text{Persentase degradasi} = \frac{0,244 - 0,067}{0,244} \times 100\% = 72,54 \%$$

- Ozonolisis *metanil yellow* 6 mg/L pada pH 5 selama 2 menit

$$\text{Persentase degradasi} = \frac{0,244 - 0,061}{0,244} \times 100\% = 75\%$$

- Ozonolisis *metanil yellow* 6 mg/L pada pH 5 selama 3 menit

$$\text{Persentase degradasi} = \frac{0,244 - 0,055}{0,244} \times 100\% = 77,46 \%$$

- Ozonolisis *metanil yellow* 6 mg/L pada pH 5 selama 4 menit

$$\text{Persentase degradasi} = \frac{0,244 - 0,050}{0,244} \times 100\% = 79,51 \%$$

- Ozonolisis *metanil yellow* 6 mg/L pada pH 5 selama 5 menit

$$\text{Persentase degradasi} = \frac{0,244 - 0,044}{0,244} \times 100\% = 81,97 \%$$

- Ozonolisis *metanil yellow* 6 mg/L pada pH 5 selama 6 menit

$$\text{Persentase degradasi} = \frac{0,244 - 0,040}{0,244} \times 100\% = 83,61 \%$$

- Ozonolisis *metanil yellow* 6 mg/L pada pH 5 selama 7 menit

$$\text{Persentase degradasi} = \frac{0,244 - 0,036}{0,244} \times 100\% = 85,25 \%$$

- Ozonolisis *metanil yellow* 6 mg/L pada pH 5 selama 8 menit

$$\text{Persentase degradasi} = \frac{0,244 - 0,032}{0,244} \times 100\% = 86,89 \%$$

- Ozonolisis *metanil yellow* 6 mg/L pada pH 5 selama 9 menit

$$\text{Persentase degradasi} = \frac{0,244 - 0,029}{0,244} \times 100\% = 88,12 \%$$

- Ozonolisis *metanil yellow* 6 mg/L pada pH 5 selama 10 menit

$$\text{Persentase degradasi} = \frac{0,244 - 0,025}{0,244} \times 100\% = 89,75 \%$$