



Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:

- Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
- 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 ZAT WARNA ALIZARIN SECARA SONOLISIS DAN OZONOLISIS SERTA PENDETEKSIANNYA MENGGUNAKAN SPEKTROFOTOMETER UV-VIS DAN HPLC

SKRIPSI



**MARETA PUTRI
07132030**

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

**DEGRADASI ZAT WARNA *ALIZARIN* S SECARA SONOLISIS DAN
OZONOLISIS SERTA PENDETEKSIANNYA MENGGUNAKAN
SPEKTROFOTOMETER UV-VIS DAN HPLC**

Oleh

**Mareta Putri
07 132 030**

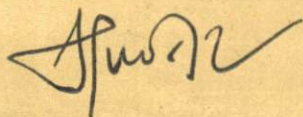
**Skripsi diajukan untuk memperoleh gelar Sarjana Sains
pada Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Andalas**

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

Degradasi Zat Warna Alizarin S Secara Sonolisis Dan Ozonolisis Serta Pendeteksiannya Menggunakan Spektrofotometer UV-Vis dan HPLC, skripsi oleh Mareta Putri (07132030) sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains (Strata 1) pada Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Andalas Padang telah diuji dan lulus pada tanggal 6 Juli 2011.

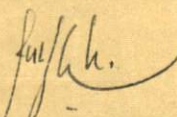
Disetujui Oleh:

Pembimbing I



Prof. Dr. Safni, M.Eng
NIP. 196705121990032001

Pembimbing II



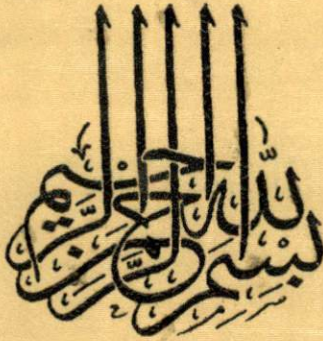
Zulfarman, M.S
NIP. 194907031977101001

Mengetahui:

**Ketua Jurusan Kimia
FMIPA Universitas Andalas**



Dr. Adlis Santoni, M.S
NIP. 196212031988111002



Karya Kecilku ini Ku Persembahkan Untuk:

Mama Enarati

Papa Masrizal

Kak Melsiana Yuli

dan

Partner Terbaikku Rachmat Putra Chandra

Abstrak

Degradasi Zat Warna *Alizarin S* Secara Sonolisis dan Ozonolisis Serta Pendeteksiannya Menggunakan Spektrofotometer UV-Vis dan HPLC

Oleh

Mareta Putri (07132030)

Sarjana Sains (S.Si) dalam Bidang Kimia

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Universitas Andalas

Dibimbing oleh: Prof.Dr.Safni, M.Eng dan Zulfarman, M.S

Penelitian terhadap degradasi zat warna *Alizarin S* telah dilakukan secara sonolisis, menggunakan getaran ultrasonik pada frekuensi 47 kHz dengan penambahan TiO_2 anatase sebanyak 0,1000 gram sebagai katalis, dan secara ozonolisis menggunakan reaktor ozon. Analisis degradasinya menggunakan Spektrofotometer UV-Vis dan HPLC pada panjang gelombang 526,5 nm. Pengukuran dengan Spektrofotometer UV-Vis dan HPLC ini menunjukkan terjadinya penurunan absorban dari *Alizarin S* setelah dilakukan proses degradasi. Selain itu, dengan HPLC dapat pula diketahui bahwa adanya puncak senyawa intermediet yang terbentuk selama proses degradasi. Degradasi *Alizarin S* 20 mg/L secara sonolisis optimum pada pH 5, temperatur $50 \pm 1^\circ\text{C}$, dan selama 35 menit senyawa ini dapat didegradasi sebanyak 94,72%. Degradasi *Alizarin S* 20 mg/L secara ozonolisis optimum pada pH 9 dan selama 35 menit senyawa ini dapat didegradasi sebanyak 96,69%. Dari kedua metoda ini, ozonolisis lebih efektif dalam mendegradasi senyawa *Alizarin S*.

Abstract

Degradation of Alizarin S Dye by Sonolysis and Ozonolysis Methods, Following Its Detection by UV-Vis Spectrophotometer and HPLC

By

Mareta Putri (07132030)

Bachelor of Science in Chemistry Department

Faculty of Mathematics and Natural Sciences

Andalas University

Advised by: Prof.Dr.Safni, M.Eng and Zulfarman, M.S

Degradation of Alizarin S dye had been done by sonolysis method by using ultrasonic frequency of 47 kHz and an addition of 0.1000 gram anatase TiO_2 as catalyst and ozonolysis method that was performed by flowing ozone from ozone reactor. Degradations were detected by UV-Vis Spectrophotometer and HPLC at 526.5 nm. Both of instruments showed the decrease of absorbance after degradation. Besides that, HPLC could show the peak of intermediate compound that formed during degradation process. The optimum condition for degradation of 20 mg/L Alizarin S dye by sonolysis were found at pH 5, temperature $50 \pm 1^\circ\text{C}$ and percentage of degradation was reached 94.72% after 35 minutes. Degradation of 20 mg/L Alizarin S dye by ozonolysis was optimum at pH 9 and percentage of degradation was reached 96.69% after 35 minutes ozonolysis. Ozonolysis method was more effective than sonolysis method in degrading Alizarin S.

KATA PENGANTAR



Alhamdulillah puji syukur penulis ucapkan ke hadirat Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan hidayah-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan skripsi ini sebagai Tugas Akhir yang sekaligus merupakan salah satu syarat menyelesaikan program pendidikan tingkat sarjana pada Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Andalas, Padang. Skripsi dengan judul: **“Degradasi Zat Warna Alizarin S Secara Sonolisis Dan Ozonolisis Serta Pendeteksiannya Menggunakan Spektrofotometer UV-Vis dan HPLC”** ini disusun berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan.

Penyelesaian skripsi ini tidak lepas berkat dorongan dan bantuan berbagai pihak. Pada kesempatan ini penulis menyampaikan terima kasih kepada:

1. Kedua orang tua serta seluruh keluarga penulis atas bantuan moril maupun materil yang telah diberikan.
2. Ibu Prof. Dr. Safni, M.Eng selaku Dosen Pembimbing I dan Dosen Pembimbing Akademik serta Bapak Zulfarman, M.S selaku Dosen Pembimbing II yang telah memberikan arahan dan bimbingan kepada penulis.
3. Bapak Prof. Emriadi selaku Dekan FMIPA Universitas Andalas Padang.
4. Bapak Dr. Adlis Santoni selaku Ketua Jurusan Kimia FMIPA Universitas Andalas Padang.
5. Bapak Dr. Mai Efendi selaku Koordinator Pendidikan Jurusan Kimia dan Koordinator Seminar yang senantiasa memberikan kemudahan bagi penulis dalam hal administrasi dan dalam hal pengaturan jadwal seminar.
6. Bapak dan Ibu Dosen selaku staf pengajar di Jurusan Kimia FMIPA Universitas Andalas Padang, yang telah memberikan ilmu yang bermanfaat kepada penulis selama mengikuti pendidikan.
7. Analis dan Pegawai Perpustakaan di Jurusan Kimia FMIPA Universitas Andalas Padang.

8. Rekan-rekan seperjuangan yang telah banyak membantu selama proses penelitian dan penyelesaian skripsi ini serta semua pihak yang telah memberikan sumbangan pikiran dan bantuan kepada penulis.

Penulis menyadari bahwa skripsi ini masih jauh dari kesempurnaan. Oleh karena itu, penulis mengharapkan kritik dan saran yang membangun demi kesempurnaan. Semoga skripsi ini bermanfaat bagi perkembangan ilmu pengetahuan.

Padang, Juli 2011
Hormat Penulis,

Mareta Putri

DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN	
ABSTRAK	i
ABSTRACT	ii
KATA PENGANTAR	iii
DAFTAR ISI	v
DAFTAR TABEL	viii
DAFTAR GAMBAR	ix
DAFTAR LAMPIRAN	xi
BAB I. PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Perumusan masalah.....	3
1.3 Tujuan Penelitian.....	3
1.4 Manfaat Penelitian.....	4
BAB II. TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 <i>Alizarin S</i>	5
2.2 Sonolisis.....	6
2.3 Ozonolisis	7
2.4 Titanium Dioksida (TiO ₂).....	9
2.5 Spektrofotometer UV-Vis.....	10
2.6 <i>High Performance Liquid Chromatography</i> (HPLC).....	12
2.6.1 Sistem Peralatan HPLC	14
2.6.2 Eluen (Fasa Gerak)	14
2.6.3 Sistem Pompa	15
2.6.4 Sistem Injeksi.....	15
2.6.5 Kolom Kromatografi.....	15
2.6.6 Detektor	16
BAB III. METODE PENELITIAN	17
3.1 Tempat dan Waktu Penelitian.....	17
3.2 Alat dan Bahan.....	17
3.2.1 Alat.....	17

3.2.2 Bahan	17
3.3 Prosedur Kerja.....	17
3.3.1 Pembuatan Reagen.....	17
3.3.1.1 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.....	17
3.3.1.2 Pembuatan Larutan Buffer pH 3	18
3.3.1.3 Pembuatan Larutan Buffer pH 5	18
3.3.1.4 Pembuatan Larutan Buffer pH 7	18
3.3.1.5 Pembuatan Larutan Buffer pH 9	18
3.3.2 Pengukuran Spektrum Serapan <i>Alizarin S</i>	18
3.3.3 Degradasi Zat Warna <i>Alizarin S</i> Secara Sonolisis	19
3.3.3.1 Penentuan pH Optimum dan Persentase Degradasi.....	19
3.3.3.2 Penentuan Temperatur Optimum dan Persentase Degradasi.....	19
3.3.3.3 Penentuan Waktu Optimum dan Persentase Degradasi.....	19
3.3.3.4 Pengaruh Penambahan Katalis TiO_2 terhadap Degradasi.....	20
3.3.4 Degradasi Zat Warna <i>Alizarin S</i> Secara Ozonolisis.....	20
3.3.4.1 Penentuan pH Optimum dan Persentase Degradasi.....	20
3.3.4.2 Penentuan Waktu Optimum dan Persentase Degradasi.....	20
3.3.5 Analisis Degradasi Zat Warna <i>Alizarin S</i> Menggunakan HPLC	21
BAB IV. HASIL DAN PEMBAHASAN	22
4.1 Spektrum Serapan Maksimum <i>Alizarin S</i>	22
4.2 Degradasi Zat Warna <i>Alizarin S</i> Secara Sonolisis	23
4.2.1 Persentase Degradasi Terhadap Variasi pH Sonolisis	23
4.2.2 Persentase Degradasi Terhadap Variasi Temperatur Sonolisis	24
4.2.3 Persentase Degradasi Terhadap Variasi Waktu Sonolisis tanpa Penambahan Katalis dan dengan Penambahan Katalis TiO_2 anatase ..	26
4.3 Degradasi Zat Warna <i>Alizarin S</i> Secara Ozonolisis.....	27
4.3.1 Persentase Degradasi Terhadap Variasi pH Ozonolisis.....	27
4.3.2 Persentase Degradasi Terhadap Variasi Waktu Ozonolisis.....	29
4.4 Analisis Degradasi Zat Warna <i>Alizarin S</i> Secara Sonolisis dan Ozonolisis Menggunakan Spektrofotometer UV-Vis dan HPLC.....	30

BAB V. KESIMPULAN DAN SARAN	34
5.1 Kesimpulan.....	34
5.2 Saran	34
DAFTAR PUSTAKA	35
LAMPIRAN	38

DAFTAR TABEL

Tabel 1. Data nilai absorban <i>Alizarin S</i> pada variasi konsentrasi.....	38
Tabel 2. Data nilai absorban <i>Alizarin S</i> pada variasi pH	39
Tabel 3. Data nilai absorban <i>Alizarin S</i> pada variasi temperatur.....	40
Tabel 4. Data nilai absorban <i>Alizarin S</i> pada variasi waktu	42
Tabel 5. Data nilai absorban <i>Alizarin S</i> pada variasi waktu dengan penambahan TiO_2 anatase	44
Tabel 6. Data nilai absorban <i>Alizarin S</i> pada variasi pH	46
Tabel 7. Data nilai absorban <i>Alizarin S</i> pada variasi waktu	47

DAFTAR GAMBAR

Gambar 1.	Rumus struktur <i>Alizarin S</i>	5
Gambar 2.	Reaksi degradasi menggunakan ozon.....	7
Gambar 3.	Tahapan degradasi <i>Alizarin S</i>	8
Gambar 4.	Struktur kristal TiO_2	10
Gambar 5.	Skema Dasar Alat HPLC.....	14
Gambar 6.	Spektrum serapan <i>Alizarin S</i> dalam pelarut akuades pada variasi konsentrasi.....	22
Gambar 7.	Kurva Kalibrasi standar <i>Alizarin S</i>	23
Gambar 8.	Kurva pengaruh variasi pH terhadap persentase degradasi pada proses sonolisis <i>Alizarin S</i> dengan konsentrasi 20 mg/L pada temperatur $30 \pm 1^\circ\text{C}$ selama 60 menit.....	24
Gambar 9.	Kurva pengaruh variasi temperatur terhadap persentase degradasi pada proses sonolisis <i>Alizarin S</i> dengan konsentrasi 20 mg/L pH 5 selama 60 menit.....	25
Gambar 10.	Kurva pengaruh variasi waktu terhadap persentase degradasi pada proses sonolisis <i>Alizarin S</i> dengan konsentrasi 20 mg/L, pH 5 dan temperatur $50 \pm 1^\circ\text{C}$ dengan dan tanpa penambahan TiO_2 anatase sebagai katalis.....	26
Gambar 11.	Kurva pengaruh variasi pH terhadap persentase degradasi pada proses ozonolisis <i>Alizarin S</i> dengan konsentrasi 20 mg/L selama 30 menit.....	27
Gambar 12.	Kurva pengaruh variasi waktu terhadap persentase degradasi pada proses ozonolisis <i>Alizarin S</i> dengan konsentrasi 20 mg/L dan pH 9.....	29
Gambar 13.	Spektrum serapan zat warna <i>Alizarin S</i> (a) sebelum degradasi, (b) sesudah sonolisis (20 mg/L; pH 5; 0,1000 g TiO_2 anatase), (c) sesudah ozonolisis (20 mg/L; pH 9; 0 g TiO_2 anatase).....	30

Gambar 14. Kromatogram HPLC senyawa <i>Alizarin S</i> (a) sebelum sonolisis (b) sesudah sonolisis	31
Gambar 15. Kromatogram HPLC senyawa <i>Alizarin S</i> (a) sebelum ozonolisis (b) sesudah ozonolisis	32

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1.	Perhitungan nilai absorptivitas Molar (ϵ).....	38
Lampiran 2.	Data nilai absorban dan perhitungan persentase degradasi terhadap pengaruh variasi pH pada metoda sonolisis <i>Alizarin S</i> dengan konsentrasi 20 mg/L, temperatur $30\pm 1^\circ\text{C}$ dan waktu degradasi 60 menit.....	39
Lampiran 3.	Data nilai absorban dan perhitungan persentase degradasi terhadap pengaruh variasi temperatur pada metoda sonolisis <i>Alizarin S</i> dengan konsentrasi 20 mg/L, pH 5 dan waktu degradasi 60 menit.	40
Lampiran 4.	Data nilai absorban dan perhitungan persentase degradasi terhadap pengaruh variasi waktu pada metoda sonolisis <i>Alizarin S</i> dengan konsentrasi 20 mg/L, pH 5 dan temperatur $50\pm 1^\circ\text{C}$	42
Lampiran 5.	Data nilai absorban dan perhitungan persentase degradasi terhadap pengaruh variasi waktu pada metoda sonolisis <i>Alizarin S</i> dengan konsentrasi 20 mg/L, pH 5, temperatur $50\pm 1^\circ\text{C}$ dan penambahan TiO_2 anatase 0,100 gram	44
Lampiran 6.	Data nilai absorban dan perhitungan persentase degradasi terhadap pengaruh variasi pH pada metoda ozonolisis <i>Alizarin S</i> dengan konsentrasi 20 mg/L dan waktu degradasi 30 menit.....	46
Lampiran 7.	Data nilai absorban dan perhitungan persentase degradasi terhadap pengaruh variasi waktu pada metoda ozonolisis <i>Alizarin S</i> dengan konsentrasi 20 mg/L dan pH 9	47
Lampiran 8.	Analisis kuantitatif HPLC senyawa <i>Alizarin S</i> pada proses sonolisis dan ozonolisis.....	49
Lampiran 9.	Larutan <i>Alizarin S</i> dengan pelarut akuades.....	50
Lampiran 10.	Larutan <i>Alizarin S</i> dengan penambahan larutan buffer pada pH 3, 5, 7 dan 9.....	51
Lampiran 11.	Larutan <i>Alizarin S</i> sebelum dan sesudah proses ozonolisis dan sonolisis.....	52

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Perkembangan yang pesat di bidang ilmu pengetahuan seiring majunya pembangunan di bidang industri serta teknologi telah memacu manusia untuk dapat memenuhi segala kebutuhan hidup demi tercapainya kualitas hidup yang tinggi. Akan tetapi timbul berbagai permasalahan lingkungan akibat aktivitas manusia dalam usaha pemenuhan kebutuhannya, salah satunya adalah meluasnya penggunaan zat warna organik sintetik yang memberikan dampak negatif terhadap lingkungan. Adanya sebagian besar zat warna organik sintetik dalam limbah cair mengakibatkan masalah yang serius terhadap lingkungan yaitu tidak hanya merusak aspek estetik tetapi juga mengganggu keseimbangan ekosistem.

Salah satu zat warna organik sintesis yang berpotensi mencemari lingkungan adalah golongan senyawa antrakuinon¹. Senyawa antrakuinon banyak digunakan dalam industri tekstil, kertas, farmasi ataupun laboratorium. Hal ini disebabkan karena senyawa antrakuinon sangat serbaguna dan mudah untuk disintesis. Senyawa ini digunakan secara komersial untuk memproduksi zat warna. Senyawa antrakuinon memiliki warna yang berkisar dari abu-abu sampai kuning dan hijau. Salah satu zat warna yang termasuk ke dalam golongan senyawa antrakuinon ini yaitu *Alizarin S*².

Alizarin S merupakan zat warna yang sering digunakan sebagai bahan pewarna tekstil. Senyawa ini mudah larut dalam air dan alkohol serta termasuk zat kimia yang berbahaya dan sama sekali tidak boleh dicampurkan pada makanan dan minuman. Akan tetapi, sebagian produsen makanan dan minuman masih menggunakan pewarna sintesis ini untuk produk-produk yang dihasilkannya, seperti pewarna saus, sosis, dan lada bubuk. Apabila produk yang mengandung *Alizarin S* dikonsumsi maka akan menyebabkan iritasi pada saluran pencernaan, dengan gejala mual, muntah dan diare.

Perkembangan industri tekstil dan industri lainnya akan menyebabkan semakin banyak limbah organik dari golongan senyawa antrakuinon yang dihasilkan. Pembuangan limbah cair yang mengandung senyawa antrakuinon ke

sungai oleh industri-industri akan mencemari lingkungan sungai, sehingga menimbulkan efek yang serius. Limbah zat warna yang dihasilkan dari industri tekstil umumnya merupakan senyawa organik *non-biodegradable* yang dapat menyebabkan pencemaran lingkungan, terutama lingkungan perairan. Pencemar organik, baik yang termasuk senyawa *biodegradable* atau *non-biodegradable*, mempunyai sifat racun, terlebih senyawa *non-biodegradable* yang mempunyai sifat karsinogenik. Senyawa organik *non-biodegradable* yang berasal dari limbah budidaya pertanian diantaranya herbisida, insektisida, fungisida, dan rodentisida. Pencemar organik dari limbah industri antara lain senyawa fenol, surfaktan, zat warna tekstil, pestisida, dan senyawa aromatis lain. Limbah pabrik tekstil, kayu, dan kertas yang mengandung zat warna organik sintetik ini mengalir ke sungai-sungai yang sering digunakan masyarakat untuk keperluan sehari-hari. Mengingat besarnya efek negatif yang ditimbulkan oleh toksisitas zat ini, maka perlu dilakukan penelitian untuk mengatasinya.

Beberapa cara pengolahan limbah telah banyak dilakukan antara lain dengan pengendapan kimia, penyerapan oleh karbon aktif dan koagulasi. Pengolahan air limbah dengan cara pengendapan kimia membutuhkan biaya yang tidak sedikit. Sementara perlakuan secara konvensional terhadap limbah cair industri yang berupa zat warna organik biasanya dihilangkan dengan adsorben atau koagulasi yang akan menghasilkan lumpur (*sludge*). Akan tetapi adsorben dan *sludge* yang terbentuk merupakan limbah yang berbahaya dan membutuhkan perlakuan lebih lanjut. Pembakaran *sludge* akan mengakibatkan terbentuknya senyawa klorooksida dan karbondioksida, sedangkan penggunaan karbon aktif hanya menyerap pencemar organik yang mempunyai sifat non polar dengan berat molekul rendah, sedangkan untuk senyawa non polar dengan berat molekul tinggi tidak tereliminasi. Proses mikrobiologi hanya dapat menguraikan senyawa *biodegradable*, sedangkan senyawa *non-biodegradable* tetap berada dalam *sludge* yang akan kembali ke lingkungan, akibatnya di alam akan terjadi akumulasi senyawa tersebut.

Pada penelitian ini, dilakukan degradasi polutan organik yaitu zat warna *Alizarin S* secara sonolisis dan ozonolisis dengan penambahan TiO_2 anatase sebagai katalis. Sonolisis merupakan salah satu metoda yang digunakan untuk

mendegradasi zat warna organik dalam media air dengan menggunakan getaran ultrasonik, dimana dalam prosesnya akan menghasilkan radikal hidroksil ($\bullet\text{OH}$) dan efek kavitasi. $\bullet\text{OH}$ tersebut akan mendekomposisi *Alizarin S* menjadi senyawa lain yang lebih sederhana. Untuk mendapatkan hasil dekomposisi yang efektif maka ditambahkan TiO_2 anatase sebagai katalis yang telah terbukti mampu mengkatalisis dekomposisi zat warna dan pestisida. Ozonolisis merupakan suatu metoda degradasi senyawa organik dengan menggunakan ozon (O_3), dimana terjadi pemutusan ikatan antara $\text{C}=\text{C}$ sehingga menghasilkan ikatan rangkap $\text{C}=\text{O}$. Hasil dari degradasi ini tergantung pada jenis ikatan rangkap yang teroksidasi dan kondisi perlakuan. Dalam fasa air, ozon dapat diuraikan oleh ion hidroksida, OH^- , atau basa konjugasi dari H_2O_2 (HO_2^-) menjadi $\bullet\text{HO}_2$ dan $\bullet\text{OH}$ yang dapat membantu proses degradasi senyawa organik dalam zat warna.

TiO_2 anatase merupakan katalis yang efektif digunakan untuk degradasi senyawa-senyawa organik toksik seperti zat warna dan pestisida. Untuk itu dilakukan degradasi senyawa *Alizarin S* secara sonolisis dan ozonolisis dengan penambahan TiO_2 anatase sebagai katalis.

1.2 Perumusan Masalah

Permasalahan yang melatarbelakangi penelitian ini yaitu berapa besar persentase degradasi *Alizarin S* dengan menggunakan metoda sonolisis dan ozonolisis serta mempelajari kondisi optimum degradasinya dan bagaimanakah perbandingan metoda sonolisis dan ozonolisis dalam mendegradasi zat warna *Alizarin S*.

1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui persentase degradasi zat warna *Alizarin S* secara sonolisis dan ozonolisis dan membandingkan hasil degradasi dari kedua metoda ini serta mengetahui analisis degradasinya dengan menggunakan peralatan Spektrofotometer UV-Vis dan *High Performance Liquid Chromatography (HPLC)*.

1.4 Manfaat Penelitian

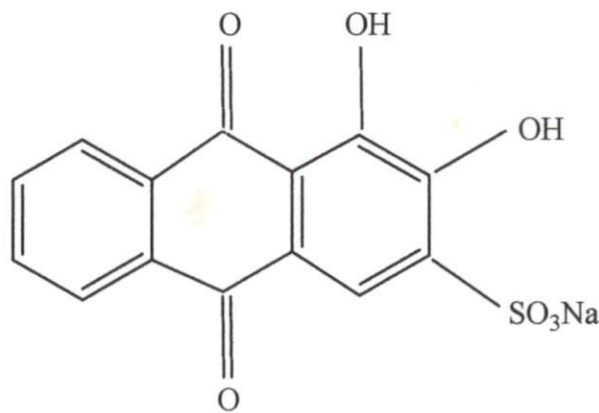
Penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi tentang kondisi optimum untuk mendegradasi senyawa *Alizarin S* melalui proses sonolisis dan ozonolisis supaya dapat membantu usaha penanganan limbah yang mengandung zat warna *Alizarin S* melalui proses degradasi menggunakan metoda tersebut sehingga diperoleh hasil degradasi yang diharapkan ramah lingkungan.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 *Alizarin S*

Senyawa *Alizarin S* juga dikenal dengan nama mordan red 3 atau garam natrium alizarin sulfonat. Rumus empiris *Alizarin S* yaitu $C_{14}H_7O_7SNa$ dengan komposisi atom karbon sebesar 49,13%, natrium 6,72%, oksigen 32,72% serta sulfur 9,37%. *Alizarin S* memiliki berat molekul sebesar 342,26 g/mol dengan struktur seperti Gambar 1:



Gambar 1. Rumus struktur *Alizarin S*

Alizarin S berbentuk bubuk dan berwarna merah bata. Senyawa ini larut dalam air dan alkohol. *Alizarin S* umumnya digunakan sebagai pewarna tekstil, seperti pewarna wool, nilon, sutra; serta digunakan pada industri kertas, tinta, deterjen, kayu dan cat³.

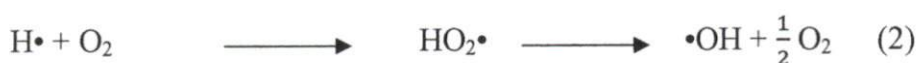
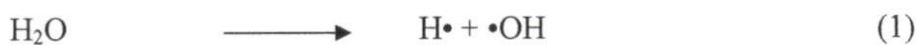
Alizarin S jika terakumulasi dalam limbah dan masuk ke dalam perairan akan berbahaya bagi manusia. Bahaya *Alizarin S* yaitu jika terhirup dapat menyebabkan iritasi pada saluran pernapasan dengan gejala batuk dan sulit bernapas, jika tertelan akan menyebabkan iritasi pada saluran pencernaan dengan gejala mual, muntah dan diare. Iritasi pada kulit memperlihatkan gejala kemerahan, gatal, serta perih yang dapat menyebabkan radang atau infeksi kulit. Jika mengenai mata, maka akan menyebabkan iritasi yang ditandai dengan gejala kemerahan, dan perih pada mata³.

2.2 Sonolisis

Metoda sonolisis menggunakan getaran ultrasonik terhadap zat yang akan didegradasi yang beroperasi pada frekuensi antara 20 kHz – 1 MHz. Gelombang ultrasonik dalam air limbah memiliki kemampuan mendegradasi senyawa yang sukar terurai karena dalam prosesnya akan menghasilkan $\bullet\text{OH}$ dan efek kavitasi⁴. Proses sonolisis menghasilkan spesies-spesies reaktif seperti $\bullet\text{OH}$, $\text{H}\bullet$ dan $\text{HO}_2\bullet$ dalam larutan berair teroksigenasi. Efek dari sonolisis pada larutan air adalah memecah air menjadi $\bullet\text{H}$ dan $\bullet\text{OH}$ yang dapat merusak senyawa organik dalam larutan^{5,6,7}. Rusaknya senyawa organik tersebut akan menghasilkan senyawa-senyawa organik intermediet dan jika sonolisis terus berlangsung pada akhirnya akan terjadi mineralisasi senyawa tersebut menjadi CO_2 , H_2O , HNO_3 dan sebagainya.

Efek kavitasi terjadi karena energi akustik yang diberikan adalah energi mekanik yang tidak diserap oleh molekul. Proses kavitasi tersebut yaitu mulai dari pembentukan, pertumbuhan dan mengembang mengempisnya gelembung pada larutan. Pada kondisi tertentu, temperatur dan tekanan menjadi sangat tinggi pada permukaan dalam gelembung, sehingga mampu memecah molekul air menjadi $\bullet\text{H}$ dan $\bullet\text{OH}$. Kavitasi tersebut memberikan efek fisik dan kimia tertentu yang berperan dalam proses degradasi senyawa. Efek fisik yang ditimbulkan oleh proses kavitasi adalah meningkatnya reaktivitas katalis melalui perluasan permukaan, sedangkan efek kimia yang terjadi adalah meningkatnya kecepatan reaksi pembentukan spesies reaktif yang berperan dalam degradasi senyawa^{5,8,9}.

Reaksi homolisis air yang terjadi dalam proses sonolisis yaitu:



Molekul zat terlarut yang berdifusi ke dalam gelembung mampu untuk mendegradasi senyawa berbahaya karena bersifat sangat reaktif. Radikal OH adalah radikal bebas utama yang berperan dalam reaksi degradasi, akan tetapi radikal OH yang dihasilkan tersebut juga dapat bergabung satu sama lain membentuk H_2O_2 dalam air. Terbentuknya senyawa H_2O_2 ini akan mengurangi

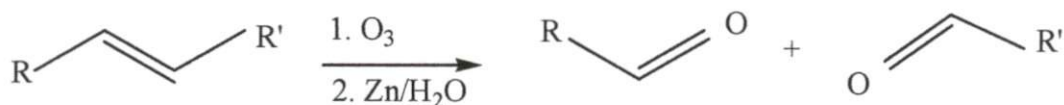
efisiensi sonolisis. Untuk meningkatkan efisiensi degradasi sonolisis ditambahkan katalis yang dapat meningkatkan produksi $\bullet\text{OH}$ sehingga mempercepat proses degradasi senyawa organik¹⁰.

Efisiensi sonolisis berkurang pada temperatur tinggi. Hal ini disebabkan karena pada temperatur tinggi efek kavitas dari ultrasonik menjadi lemah karena gelembung yang dihasilkan menjadi sangat kecil dan menguap dari larutan sebelum mengalami pertumbuhan dan akhirnya pecah karena iradiasi ultrasonik. Penurunan efisiensi degradasi sonolisis pada temperatur tinggi juga disebabkan karena semakin cepatnya penggabungan $\bullet\text{OH}$ menjadi peroksida H_2O_2 (reaksi 3-4). Terbentuknya senyawa peroksida ini dapat mengurangi jumlah $\bullet\text{OH}$ yang berperan dalam degradasi senyawa organik dalam air.

2.3 Ozonolisis

Metoda ozonolisis pertama kali ditemukan oleh Christian Friedrich Schonbein pada tahun 1840. Sebelum ditemukannya teknik-teknik spektroskopik, ozonolisis merupakan metoda untuk menentukan struktur molekul organik. Ilmuwan kimia mengozonisasi rantai alkena yang belum diketahui menjadi struktur yang lebih kecil sehingga dapat diidentifikasi¹¹.

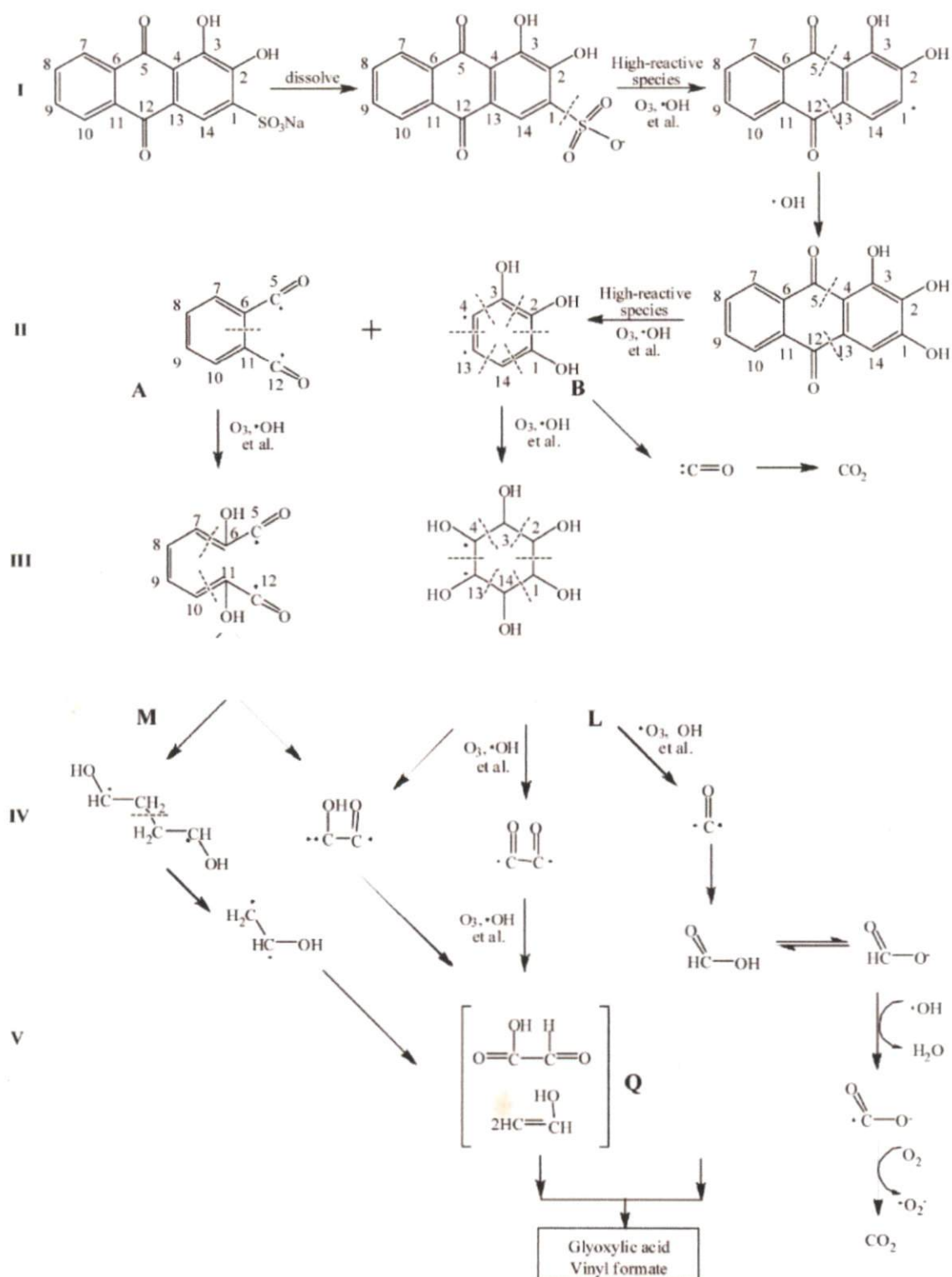
Ozonolisis merupakan suatu metoda degradasi senyawa organik dengan menggunakan ozon (O_3), dimana terjadi pemutusan ikatan antara $\text{C}=\text{C}$ sehingga menghasilkan ikatan rangkap $\text{C}=\text{O}$. Hasil dari degradasi ini tergantung pada jenis ikatan rangkap yang teroksidasi dan kondisi perlakuan¹¹. Reaksi degradasi menggunakan ozon adalah sebagai berikut:



Gambar 2. Reaksi degradasi menggunakan ozon

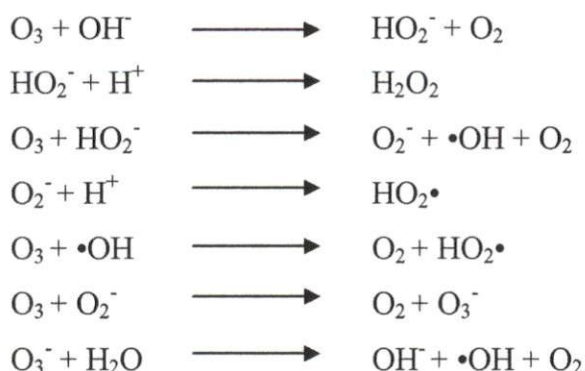
Proses ozonolisis ini menyebabkan rusaknya senyawa organik dan akan menghasilkan senyawa-senyawa organik intermediet. Hal yang sama pada metoda sonolisis, jika ozonolisis terus berlangsung pada akhirnya akan terjadi mineralisasi senyawa tersebut menjadi CO_2 , H_2O , HNO_3 dan sebagainya.

Gambar 3 memperlihatkan tahapan degradasi senyawa *Alizarin S* yang dikemukakan oleh Jing Xue *et al*¹²:



Gambar 3. Tahapan degradasi *Alizarin S*

Dengan adanya ozon (O_3), mengakibatkan terjadinya pemutusan ikatan antara π dan δ pada alkena, menghasilkan 2 ikatan C=O yang baru. Dalam fasa air, ozon dapat diuraikan oleh ion hidroksida (OH^-), atau basa konjugasi dari H_2O_2 (HO_2^-) menjadi $HO_2^\bullet$ dan $^\bullet OH$ seperti reaksi berikut¹³:



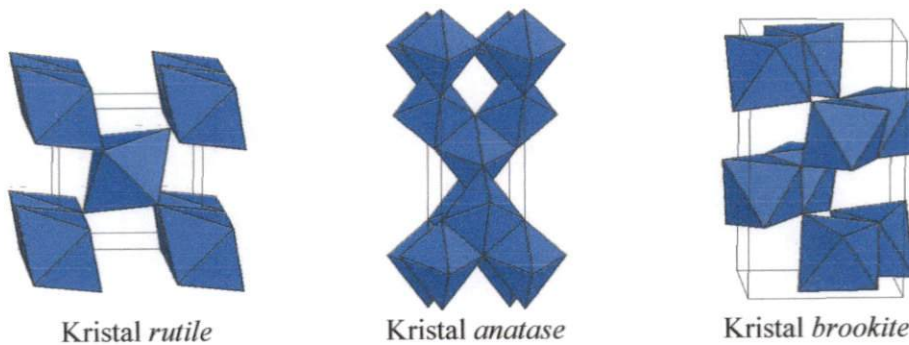
Ozon dapat bereaksi dengan senyawa organik baik langsung atau tidak langsung melalui dekomposisi dan formasi dari $^\bullet OH$ atau oksidasi dari spesies organik yang mungkin terjadi melalui kombinasi reaksi dengan molekul ozon dan reaksi dengan $^\bullet OH$ ^{14,15}.

2.4 Titanium Dioksida (TiO_2)

Titanium dioksida (TiO_2) dikenal sebagai semikonduktor tipe-n yang memiliki celah energi relatif besar dengan sifat super hidrofilik ketika terkena cahaya. TiO_2 merupakan senyawa dioksida berwarna putih yang tahan karat dan tidak beracun. TiO_2 sering digunakan sebagai katalis untuk dekomposisi senyawa-senyawa organik toksik seperti pestisida dan zat warna. TiO_2 biasanya terdapat dalam bentuk bubuk atau lapisan tipis, bersifat amfoter dan sulit larut dalam air. TiO_2 tidak larut dalam HCl, HNO_3 , dan H_2SO_4 encer, tetapi larut dalam H_2SO_4 pekat. Massa molekul relatifnya 79,90 g/mol, dimana kadar Ti 59,95 % dan kadar O 40,05%. Titik leleh dari TiO_2 adalah 1870°C. TiO_2 merupakan salah satu katalis yang paling stabil dan paling sering digunakan dibandingkan dengan katalis lainnya. TiO_2 mempunyai sifat inert dan baik secara biologi maupun secara kimia, stabil dan tahan terhadap korosi kimia selama reaksi berlangsung^{16,17,18}.

TiO_2 memiliki tiga macam struktur kristal yaitu *anatase*, *rutile* dan *brookite*¹⁹. Anatase memiliki aktivitas fotokatalitik terbaik. Eksitasi elektron ke pita konduksi dapat dengan mudah terjadi apabila kristal ini dikenai cahaya

dengan energi yang lebih besar daripada celah energinya. Gambar 4 menunjukkan struktur kristal *rutile*, *anatase* dan *brookite*.



Gambar 4. Struktur kristal TiO_2

TiO_2 merupakan katalis yang paling cocok digunakan untuk degradasi senyawa organik, karena TiO_2 paling aktif dan praktis untuk diaplikasikan dalam penanganan masalah lingkungan seperti pengolahan limbah cair, pengendalian limbah berbahaya, purifikasi udara dan desinfeksi air²⁰.

2.5 Spektrofotometer UV-Vis

Spektrofotometer merupakan suatu alat analisis yang didasarkan pada pengukuran serapan variasi sinar monokromatis oleh suatu lajur larutan dengan menggunakan monokromator sistem prisma atau sistem 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 tertentu²¹.

Spektrofotometer dapat digunakan untuk analisis secara kuantitatif dan kualitatif. Untuk pengukuran secara kuantitatif, absorpsi sinar oleh larutan merupakan fungsi konsentrasi. Pada kondisi optimum, dapat dibuat hubungan linier antara absorpsi larutan dan konsentrasi larutan tersebut. Persamaan yang menggambarkan hubungan linier tersebut dikenal dengan hukum Lambert-Beer, yaitu: $A = \epsilon \cdot b \cdot c$, dimana A merupakan absorban, ϵ sebagai absorptivitas molar ($\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$), b menunjukkan panjang lajur larutan atau tebal kuvet (cm) dan c menyatakan konsentrasi (M). Menurut Lambert-Beer, jika seberkas sinar

dilewatkan melalui suatu larutan maka sebagian sinar tersebut akan diserap dan sebagian lagi akan diteruskan. Perbandingan antara intensitas sinar yang diteruskan (I) dengan intensitas sinar yang datang (I_0) pada suatu panjang gelombang dikenal dengan Transmittan (T). Transmittan biasanya diukur dalam bentuk persen (%T). Absorban adalah nilai invers logaritma dari transmittan²². Analisis secara kualitatif dapat diketahui dari spektrum yang diperoleh dari pengukuran dengan spektrofotometer. Spektrum yang dihasilkan spesifik pada variasi sejumlah panjang gelombang untuk setiap senyawa.

Spektrofotometri dikenal menjadi dua kelompok utama, yaitu spektrofotometri atom dan spektrofotometri molekular. Dasar dari spektrofotometri atom adalah tingkat energi elektron valensi suatu atom atau unsur. Dasar spektrofotometri molekul yaitu melibatkan energi elektronik, energi vibrasi dan energi rotasi. Spektrum absorbansi dari spektrofotometri atom lebih sederhana daripada spektrum molekulnya karena keadaan energi elektronik tidak mempunyai sub tingkatan vibrasi-rotasi. Spektrum absorbansi atom berupa garis dan spektrum absorbansi dari spektrofotometri molekul berupa pita²³.

Radiasi elektromagnetik UV-Vis 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 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.

Spektrofotometer memiliki komponen sebagai berikut: sumber cahaya yang kontinu, untuk panjang gelombang UV digunakan sumber cahaya berupa lampu hidrogen atau deuterium, dan untuk panjang gelombang sinar tampak digunakan lampu wolfram; monokromator berupa sistem kisi atau sistem 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 berupa arus listrik yang sebanding dengan besaran yang

dapat diukur; serta alat perekam atau rekorder yang akan membaca sinyal atau isyarat listrik dari detektor sehingga dihasilkan spektrogram.

Keuntungan dari penggunaan alat spektrofotometer ini antara lain dapat digunakan secara luas baik untuk penentuan senyawa organik maupun senyawa anorganik, baik berwarna maupun tidak berwarna dan larutannya bening; memiliki kepekaan yang tinggi dimana dapat dideteksi suatu senyawa dengan konsentrasi 10^{-7} M; sangat selektif, dapat menentukan suatu komponen tanpa pemisahan dengan mengatur kondisi; pengerjaannya mudah dan cepat; serta tingkat ketelitian tinggi.

2.6 High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

Kromatografi adalah suatu teknik pemisahan campuran yang didasarkan atas perbedaan migrasi dan distribusi dari komponen campuran tersebut diantara dua fasa, yaitu fasa diam (padat atau cair) dan fasa gerak (cair atau gas)²⁴. Dua fasa ini dapat berupa padat-cair, cair-cair, gas-cair atau gas-padat. Zat terlarut di dalam suatu fasa gerak mengalir pada suatu fasa diam. Zat terlarut yang memiliki afinitas yang lebih besar terhadap fasa gerak akan tertahan lebih sebentar pada fasa diam, sedangkan zat terlarut yang afinitasnya lebih kecil terhadap fasa gerak akan tertahan lebih lama pada fasa diam. Dengan demikian, senyawa-senyawa dapat dipisahkan komponen demi komponen akibat perbedaan migrasi di dalam fasa gerak dan fasa diam.

Berdasarkan sifat fisika sampel, kromatografi dapat dibedakan menjadi kromatografi gas dan kromatografi cair. Sampel yang dapat dianalisis dengan metoda kromatografi gas harus bersifat mudah menguap agar dapat terbawa oleh fasa gerak gas, sedangkan sampel yang dianalisis dengan kromatografi cair harus larut di dalam pelarut organik, air atau komponen fasa gerak. Kromatografi cair merupakan suatu metoda yang digunakan untuk memisahkan ion atau molekul yang terlarut dalam suatu larutan. Jika larutan sampel berinteraksi dengan fasa diam, maka molekul-molekul didalamnya berinteraksi dengan fasa diam. Interaksinya berbeda dikarenakan perbedaan daya serap, pertukaran ion, partisi, atau ukuran molekul. Perbedaan ini membuat komponen terpisah satu dengan yang lain dan dapat dilihat perbedaannya dari lamanya waktu yang dibutuhkan

komponen tersebut melewati kolom. Terdapat beberapa jenis kromatografi cair diantaranya: *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC), kromatografi eksklusi serta kromatografi cair superkritik.

High Performance Liquid Chromatography (HPLC) adalah salah satu jenis kromatografi yang menggunakan fasa gerak cair melalui suatu kolom kromatografi pada tekanan tinggi untuk memisahkan analit dari suatu campuran. Di dalam kolom, campuran dipisahkan menjadi komponen-komponennya. Pemisahan tergantung pada besarnya interaksi antara komponen-komponen terlarut dengan fasa diam. Fasa diam berupa zat cair yang terikat pada bahan padat. Fasa diam dapat dikemas dalam kolom, tersebar sebagai suatu lapisan atau terdistribusi sebagai lapisan film. Fasa gerak berupa cairan yang mengalir atau berpindah dalam arah tertentu²⁵. Interaksi zat terlarut dengan fasa gerak dan fasa diam dapat dimodifikasi dengan memilih berbagai pelarut dan fasa diam dan oleh karena itu HPLC mempunyai berbagai keuntungan yang tidak dijumpai pada sistem kromatografi lain dan mempunyai kemampuan memisahkan berbagai campuran zat kimia.

HPLC dapat digunakan untuk analisis senyawa secara kualitatif dan kuantitatif. Pengukuran secara kualitatif didasarkan pada waktu retensi. Waktu retensi adalah waktu yang dibutuhkan oleh analit dari mulai injeksi sampai mencapai detektor. Waktu retensi selalu konstan dalam setiap kondisi kromatografi yang sama dan dapat digunakan untuk identifikasi. Untuk pengukuran secara kuantitatif, luas puncak proporsional dengan massa komponen yang terelusi dan nilainya sebanding dengan konsentrasi.

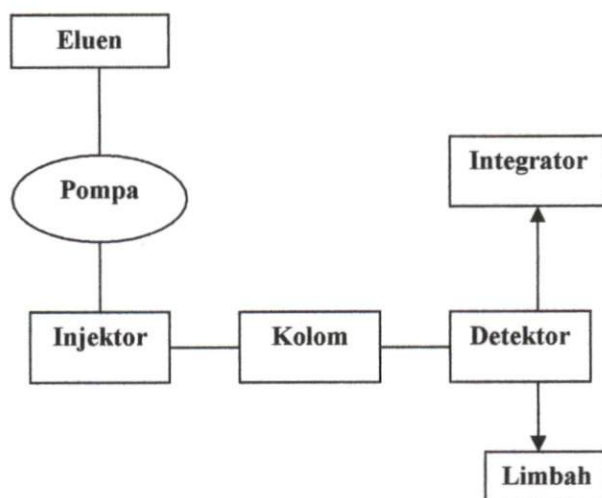
Berdasarkan kepolaran dari 3 komponen yang berpengaruh yaitu fasa gerak, fasa diam, dan analit, metoda HPLC terbagi atas HPLC fasa terbalik dan fasa normal. HPLC fasa normal menggunakan fasa diam polar, fasa gerak non polar, dan analit non polar. HPLC fasa terbalik menggunakan fasa diam non polar, fasa gerak polar dan analit yang polar.

Pemakaian HPLC ini mempunyai keuntungan yang cukup banyak seperti: analisis dilakukan dalam waktu cepat; daya pisahnya baik; kepekaan terhadap detektor spesifik; kolom HPLC dapat dipakai kembali; cocok untuk analisis senyawa bermolekul besar dan kecil, senyawa organik yang tidak mudah

menguap dan senyawa yang tidak tahan panas karena HPLC biasanya dilakukan pada temperatur kamar.

2.6.1 Sistem Peralatan HPLC

Sistem peralatan HPLC pada umumnya terdiri dari pompa, injektor, kolom, detektor, dan integrator (alat pembaca sinyal yang dihasilkan detektor), seperti pada Gambar 5:



Gambar 5. Skema dasar alat HPLC.

2.6.2 Eluen (Fasa Gerak)

Fasa gerak, disebut juga sebagai eluen, adalah cairan yang mengalir atau berpindah dalam arah tertentu dan berfungsi untuk membawa sampel melewati kolom²⁵. Fasa gerak mempunyai sifat: stabil, tingkat kemurnian tinggi, mudah didapatkan, titik didih 20-50°C diatas temperatur kolom, tidak bereaksi dengan kemasan, sesuai dengan detektor, dapat melarutkan sampel, mempunyai viskositas rendah, toksisitas rendah, dan memungkinkan perolehan kembali sampel. Apabila syarat-syarat dari fasa gerak tersebut terpenuhi, maka akan memberikan hasil analisis yang lebih baik^{24,26}.

Fasa gerak dapat dipompakan ke dalam kolom dengan dua cara, yaitu: teknik isokratik: dimana komposisi dari fasa gerak tetap selama proses elusi berlangsung; dan elusi gradien, dimana komposisi dari fasa gerak berubah selama proses elusi. Efek dari Elusi Gradien adalah mempersingkat waktu retensi dari senyawa-senyawa yang tertahan kuat pada kolom. Apabila dibandingkan dengan elusi isokratik, elusi gradien memberikan beberapa keuntungan, yaitu: total waktu

analisis dapat direduksi; resolusi setiap senyawa dalam campuran bertambah; dan ketajaman puncak yang dihasilkan bertambah (menghilangkan tailing).

2.6.3 Sistem Pompa

Fungsi pompa didalam sistem HPLC adalah untuk mengalirkan fasa gerak masuk ke dalam kolom menggunakan pompa yang bertekanan tinggi. Pompa yang baik harus memiliki pengaliran yang stabil tanpa getaran untuk meminimalkan gangguan pada detektor, tahan terhadap semua jenis pelarut dan volume pengaliran harus konstan. Kecepatan pengaliran umumnya yaitu 0.5-10 ml/menit²⁷.

Apabila fasa gerak yang digunakan adalah larutan buffer, maka fasa gerak tersebut sebaiknya disaring dahulu menggunakan filter membran untuk menghilangkan sisa garam terlarut karena dapat menyebabkan korosif pada sistem HPLC.

2.6.4 Sistem Injeksi

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 jumlah dan ukuran cuplikan yang dimasukkan ke dalam sistem injektor²⁶.

Injektor dapat dikatakan baik apabila dapat memasukkan cuplikan ke dalam kolom dengan volume injeksi kecil, memiliki ketepatan ulang yang tinggi dan mudah digunakan²⁶.

2.6.5 Kolom Kromatografi

Kolom adalah jantung kromatografi, yaitu sebagai tempat terjadinya proses pemisahan. Kolom dilapisi oleh fasa diam yang merupakan partikel kecil padat berpori dimana materialnya memiliki ukuran partikel tertentu dan diameter pori yang spesifik untuk jenis fasa diam yang tergantung pada sifat dan tipe pemisahan yang diinginkan²⁶. Kolom dapat dibagi menjadi dua kelompok: kolom analitik dan kolom preparatif. Kolom analitik memiliki diameter dalam 2-6 mm. Panjang kolom tergantung pada jenis material pengisi kolom. Salah satu contoh kolom

analitik yaitu kolom kapiler. Kolom kapiler, yang dikenal juga dengan kolom mikro, memiliki diameter dalam kecil dari 1 mm. Volume sampel yang digunakan dapat mencapai nanoliter. Kolom preparatif: umumnya memiliki diameter 6 mm dan panjang kolom 25-100 cm. 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.

2.6.6 Detektor

Detektor yang baik memiliki sensitifitas yang tinggi, gangguan (noise) yang rendah, kisaran respon linier yang luas, dan memberi respon untuk semua tipe senyawa. Detektor HPLC yang umum digunakan adalah detektor UV/Vis karena sebagian besar senyawa organik mengabsorpsi sinar dalam daerah UV dari spektrum elektromagnetik. Pada panjang gelombang ini, pelarut sangat sedikit menyerap sinar, sedangkan analit menyerap dengan kuat²⁶.

Detektor UV dioperasikan untuk pendeteksian analit yang mempunyai serapan pada panjang gelombang UV. Fasa gerak atau eluen yang digunakan tidak menyerap cahaya pada daerah UV agar didapatkan baseline yang datar. 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 kecil. Detektor-detektor lainnya antara lain: fluoresensi, spektrofotometer massa, konduktivitas, elektrokimia, dan FT-IR.

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1 Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian ini dilakukan di Laboratorium Bidang Kimia Analisis Terapan Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam dan Laboratorium Sentral Farmasi, Fakultas Farmasi Universitas Andalas Padang terhitung mulai bulan Februari 2011 sampai bulan Mei 2011.

3.2 Alat dan Bahan

3.2.1 Alat

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah Ultrasonik VC-1 dengan frekuensi 47 kHz dan daya 110 Watt, Reaktor ozon (Bioozone space age sterilizer, Natural Health Science Sdn. Bhd, Malaysia), Spektrofotometer UV/Vis Shimadzu, HPLC (Agilent Technologies), pH meter, sentrifus dengan kecepatan 6000 rpm (Profuge Model PRF 6Kp, Korea), magnetic stirrer (SRS 116 AA Advanted), neraca analitik, pH meter, termometer dan peralatan gelas lainnya.

3.2.2 Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah bubuk *Alizarin S*, TiO_2 anatase (Ishihara Sangyo, Ltd, Japan), Metanol HPLC grade, CH_3COOH p.a, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4OH 25%, NH_4Cl , dan akuades.

3.3 Prosedur Kerja

3.3.1 Pembuatan Reagen

3.3.1.1 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 3,85 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ dengan akuades di dalam labu ukur 250ml. 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 2,675 g NH_4Cl di dalam labu ukur 250 ml dengan akuades.

3.3.1.2 Pembuatan Larutan Buffer pH 3

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

3.3.1.3 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 CH_3COOH 0,2 M sambil diukur dengan menggunakan pH meter.

3.3.1.4 Pembuatan Larutan Buffer pH 7

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

3.3.1.5 Pembuatan Larutan Buffer pH 9

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

3.3.2 Pengukuran Spektrum Serapan *Alizarin S*

Sebanyak 0,1000 g *Alizarin S* dilarutkan dalam 100 ml akuades untuk mendapatkan larutan induk *Alizarin S* 1000 mg/L. Larutan induk *Alizarin S* 1000 mg/L diencerkan menjadi empat variasi konsentrasi yaitu 10, 20, 30 dan 40 mg/L. Sebelumnya dilakukan pengenceran bertingkat untuk menghasilkan larutan

dengan konsentrasi 100 mg/L. Terhadap empat variasi konsentrasi larutan tersebut dilakukan pengukuran spektrum serapan dengan Spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 400-800 nm.

3.3.3 Degradasi Zat Warna *Alizarin S* Secara Sonolisis

3.3.3.1 Penentuan pH Optimum dan Persentase Degradasi

Larutan *Alizarin S* dengan konsentrasi tertentu disiapkan pada pH 3 dan pH 5 (suasana asam), pH 7 (suasana netral), dan pH 9 (suasana basa) dengan penambahan larutan buffer sampai tanda batas pada labu ukur 50 ml. Kemudian dimasukkan masing-masing ke dalam botol sonolisis sebanyak 20 ml. Selanjutnya larutan disonolisis pada temperatur $30 \pm 1^\circ\text{C}$ selama 60 menit. Larutan yang telah disonolisis kemudian diukur serapannya dengan Spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang yang memberikan serapan maksimum.

3.3.3.2 Penentuan Temperatur Optimum dan Persentase Degradasi

Larutan *Alizarin S* dengan konsentrasi tertentu ditambahkan buffer pada pH optimum sampai tanda batas labu ukur 50 ml. Kemudian dimasukkan masing-masing ke dalam botol sonolisis sebanyak 20 ml. Selanjutnya dilakukan sonolisis pada temperatur $30 \pm 1^\circ\text{C}$, $35 \pm 1^\circ\text{C}$, $40 \pm 1^\circ\text{C}$, $45 \pm 1^\circ\text{C}$, $50 \pm 1^\circ\text{C}$, dan $55 \pm 1^\circ\text{C}$ selama 60 menit. Larutan yang telah disonolisis kemudian diukur serapannya dengan Spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang yang memberikan serapan maksimum.

3.3.3.3 Penentuan Waktu Optimum dan Persentase Degradasi

Larutan *Alizarin S* dengan konsentrasi tertentu ditambahkan buffer pada pH optimum sampai tanda batas labu ukur 50 ml. Kemudian dimasukkan ke dalam botol sonolisis sebanyak 20 ml. Selanjutnya dilakukan sonolisis pada temperatur optimum selama variasi waktu tertentu. Selanjutnya diukur serapannya masing-masing larutan dengan Spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang yang memberikan serapan maksimum.

3.3.3.4 Pengaruh Penambahan Katalis TiO₂

Larutan *Alizarin S* dengan konsentrasi tertentu ditambahkan buffer pada pH optimum sampai tanda batas labu ukur 50 ml. Kemudian dimasukkan ke dalam botol sonolisis sebanyak 20 ml dan ke dalam larutan ditambahkan TiO₂ *anatase* sebanyak 0,1000 gram. Selanjutnya dilakukan sonolisis pada temperatur optimum dengan variasi waktu tertentu. Hasil sonolisis disentrifus selama 20 menit untuk memisahkan TiO₂ *anatase* dari larutan. Serapan masing-masing larutan diukur dengan Spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang yang memberikan serapan maksimum.

3.3.4 Degradasi Zat Warna *Alizarin S* Secara Ozonolisis

3.3.4.1 Penentuan pH Optimum dan Persentase Degradasi

Larutan *Alizarin S* dengan konsentrasi tertentu disiapkan pada pH 3 dan pH 5 (suasana asam), pH 7 (suasana netral), dan pH 9 (suasana basa) dengan penambahan larutan buffer sampai tanda batas pada labu ukur 50 ml. Kemudian dimasukkan masing-masing ke dalam erlenmeyer sebanyak 20 ml. Selanjutnya dilakukan degradasi dengan mengalirkan ozon ke dalam larutan selama 30 menit. Larutan yang telah diozonolisis kemudian diukur serapannya dengan Spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang yang memberikan serapan maksimum.

3.3.4.2 Penentuan Waktu Optimum dan Persentase Degradasi

Larutan *Alizarin S* dengan konsentrasi tertentu dan ditambahkan buffer pada pH optimum sampai tanda batas pada labu ukur 50 ml. Kemudian dimasukkan ke dalam erlenmeyer sebanyak 20 ml. Selanjutnya dilakukan degradasi dengan mengalirkan ozon ke dalam larutan selama variasi waktu tertentu. Larutan yang telah diozonolisis kemudian diukur serapannya dengan Spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang yang memberikan serapan maksimum.

Untuk melakukan perhitungan nilai persentase degradasi digunakan persamaan:

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

3.3.5 Analisis Degradasi Zat Warna *Alizarin S* Menggunakan HPLC

Analisis degradasi senyawa *Alizarin S* dengan metoda sonolisis dan ozonolisis dilakukan dengan metoda HPLC. Analisis ini dilakukan pada kondisi optimum pendegradasian. Metoda HPLC yang digunakan yaitu HPLC fasa terbalik, dimana fasa gerak yang digunakan bersifat lebih polar daripada fasa diamnya. Kolom yang digunakan pada HPLC ini yaitu kolom Agilent TC-C₁₈ dengan ukuran 250×4.6 mm id. Fasa gerak yang digunakan disini yaitu metanol HPLC grade dengan metoda isokratik. Temperatur kolom 30°C, laju alir 1 ml/menit dan volume injeksi sebanyak 20 µL.

Analisis dengan alat HPLC ini dimulai dengan melakukan *degassing* terhadap fasa gerak yang akan digunakan. Proses *degassing* ini menggunakan *ultrasonic bath* dan bertujuan untuk menghilangkan gelembung pada fasa gerak yang dapat mengganggu analisis. Selanjutnya, fasa gerak tersebut dialirkan ke dalam kolom guna untuk mencuci kolom sehingga diperoleh *baseline* yang datar. Kemudian, sampel diinjeksikan sebanyak 20 µl pada injektor dan mengalir melalui kolom. Di dalam kolom terjadi pemisahan analit dari sampel. Analit yang memiliki kepolaran lebih tinggi akan lebih cepat terbawa oleh fasa gerak sehingga lebih dulu terdeteksi oleh detektor. Hasil pengukuran dengan HPLC yaitu berupa kromatogram. Untuk melakukan perhitungan nilai persentase degradasi digunakan persamaan:

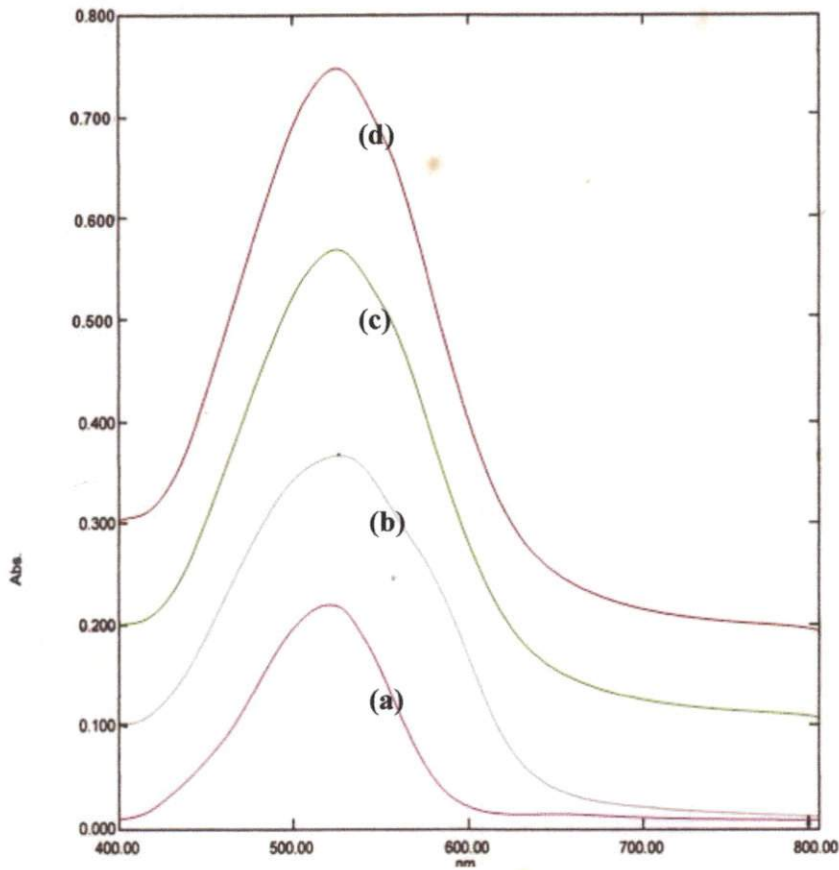
$$\text{Presentase degradasi} = \frac{\text{Luas Puncak Awal} - \text{Luas Puncak Akhir}}{\text{Luas Puncak Awal}} \times 100\%$$

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Spektrum Serapan Maksimum *Alizarin S*

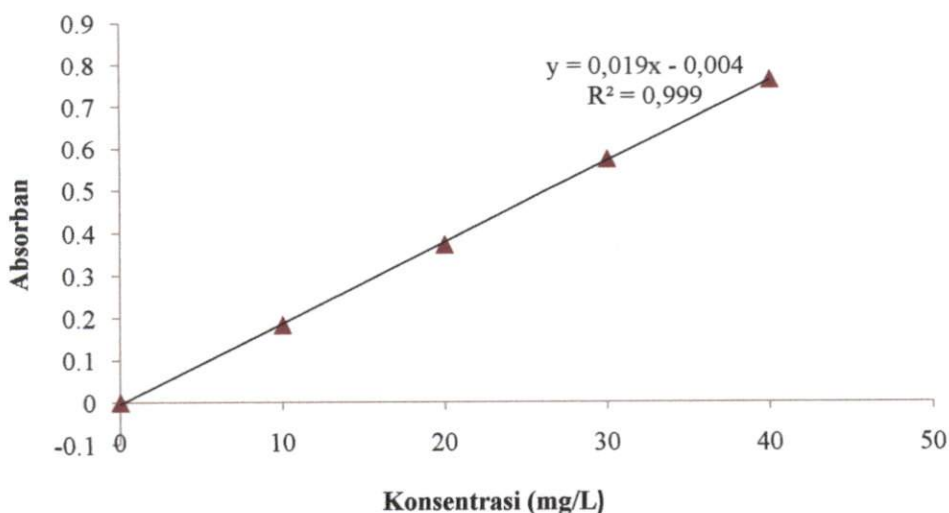
Pengukuran spektrum serapan *Alizarin S* pada 10, 20, 30, dan 40 mg/L dalam pelarut akuades dengan menggunakan Spektrofotometer UV/Vis Shimadzu memperlihatkan puncak serapan maksimum pada panjang gelombang 526,5 nm seperti terlihat pada Gambar 6:



Gambar 6. Spektrum serapan *Alizarin S* dalam pelarut akuades pada variasi konsentrasi. (a) *Alizarin S* 10 mg/L, (b) *Alizarin S* 20 mg/L, (c) *Alizarin S* 30 mg/L, (d) *Alizarin S* 40 mg/L.

Dari spektrum (Gambar 6) didapatkan nilai absorptivitas molar (ϵ) yang dihitung berdasarkan hukum Lambert-Beer sebesar $6430,21 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Nilai ini menunjukkan bahwa kesensitifan pendeteksian cukup tinggi. Data nilai absorbansi pada beberapa variasi konsentrasi dan perhitungan absorptivitas molar (ϵ) dapat

dilihat pada lampiran 1. Kurva Kalibrasi standar *Alizarin S* yang didapatkan seperti terlihat pada Gambar 7:



Gambar 7. Kurva Kalibrasi standar *Alizarin S*

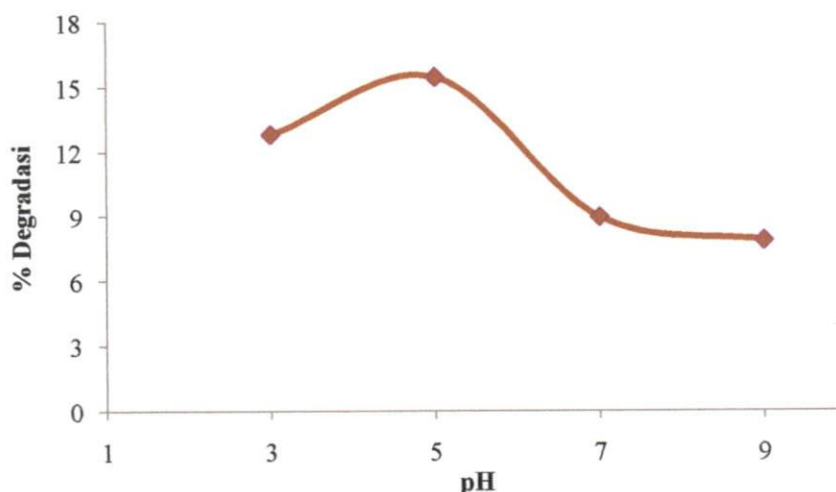
Kurva kalibrasi standar memperlihatkan bahwa nilai absorban dari *Alizarin S* menghasilkan kurva yang linear. Dalam penelitian selanjutnya digunakan larutan *Alizarin S* 20 mg/L dengan absorban 0,372 sebagai larutan yang akan didegradasi secara sonolisis dan ozonolisis, karena nilai absorban pada konsentrasi 20 mg/L telah memenuhi hukum Lambert-Beer.

4.2 Degradasi Zat Warna *Alizarin S* Secara Sonolisis

4.2.1 Persentase Degradasi Terhadap Variasi pH Sonolisis

Pengaruh pH terhadap persentase degradasi *Alizarin S* secara sonolisis diketahui melalui proses degradasi yang dilakukan pada *Alizarin S* dengan konsentrasi 20 mg/L, temperatur $30 \pm 1^\circ\text{C}$ selama 60 menit dan variasi pH 3, 5, 7 dan 9. Temperatur $30 \pm 1^\circ\text{C}$ ini dipilih untuk menekan pengaruh temperatur terhadap proses sonolisis yang terjadi. Getaran yang terjadi selama proses sonolisis akan menyebabkan temperatur meningkat selama proses degradasi berlangsung. Oleh sebab itu, temperatur dijaga $30 \pm 1^\circ\text{C}$ sampai akhir proses degradasi, sehingga kondisi perlakuan sama dari awal sampai akhir proses degradasi. Waktu 60 menit dipilih karena persentase degradasi yang diperoleh lebih besar sehingga didapatkan data yang lebih baik.

Gambar 8 memperlihatkan persentase degradasi *Alizarin S* sebagai fungsi pH.



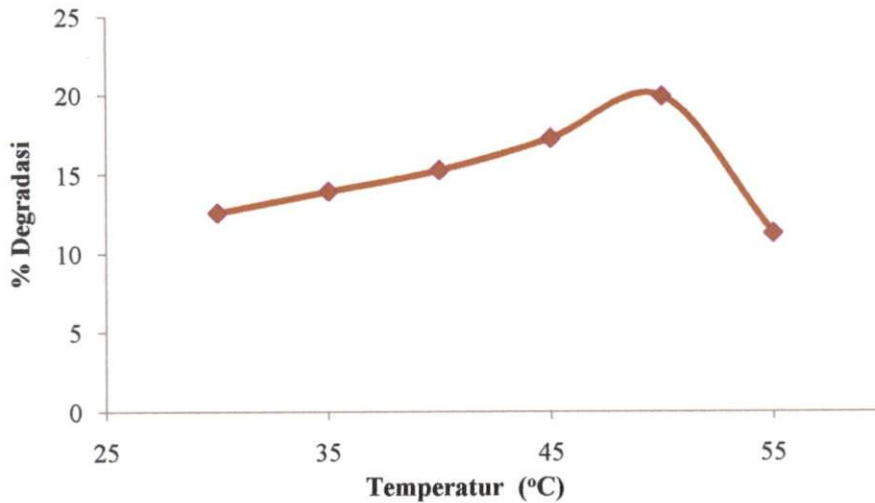
Gambar 8. Kurva pengaruh variasi pH terhadap persentase degradasi pada proses sonolisis *Alizarin S* dengan konsentrasi 20 mg/L pada temperatur $30\pm 1^\circ\text{C}$ selama 60 menit.

pH optimum degradasi *Alizarin S* adalah pada pH 5. Dari grafik dapat diketahui bahwa pada pH 5 diperoleh persentase degradasi lebih besar dibandingkan pada variasi pH yang lainnya dalam waktu degradasi yang sama (15,44%). Perbedaan persentase degradasi senyawa *Alizarin S* pada kondisi asam, netral dan basa berhubungan dengan sifat hidrofobik dan hidrofilik. Senyawa yang lebih hidrofobik terkonsentrasi pada permukaan dalam gelembung kavitas dan lebih mudah diserang sehingga lebih mudah terdegradasi. Pada kondisi asam, terjadi netralisasi pada ion *Alizarin S* ($\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_4\text{SO}_3^-$) dengan adanya protonasi pada muatan negatif SO_3^- sehingga *Alizarin S* lebih bersifat hidrofobik. Pada kondisi basa, *Alizarin S* dalam bentuk terionisasi ($\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_4\text{SO}_3^-$) dan tidak terjadi netralisasi pada muatan negatif SO_3^- sehingga *Alizarin S* lebih bersifat hidrofilik. Senyawa yang lebih bersifat hidrofilik tidak mudah terkumpul pada permukaan dalam gelembung kavitas sehingga lebih sukar terdegradasi.

4.2.2 Persentase Degradasi Terhadap Variasi Temperatur Sonolisis

Pengaruh temperatur terhadap persentase degradasi *Alizarin S* secara sonolisis diketahui melalui proses degradasi yang dilakukan pada *Alizarin S* dengan konsentrasi 20 mg/L, pH 5, waktu 60 menit dan variasi temperatur 30, 35, 40, 45, 50, dan 55 ($\pm 1^\circ\text{C}$). pH 5 dipilih karena pH 5 merupakan pH optimum untuk proses

degradasi secara sonolisis dan waktu 60 menit dipilih karena persentase degradasi yang diperoleh lebih besar sehingga didapatkan data yang lebih baik. Gambar 9 memperlihatkan persentase degradasi *Alizarin S* sebagai fungsi temperatur.



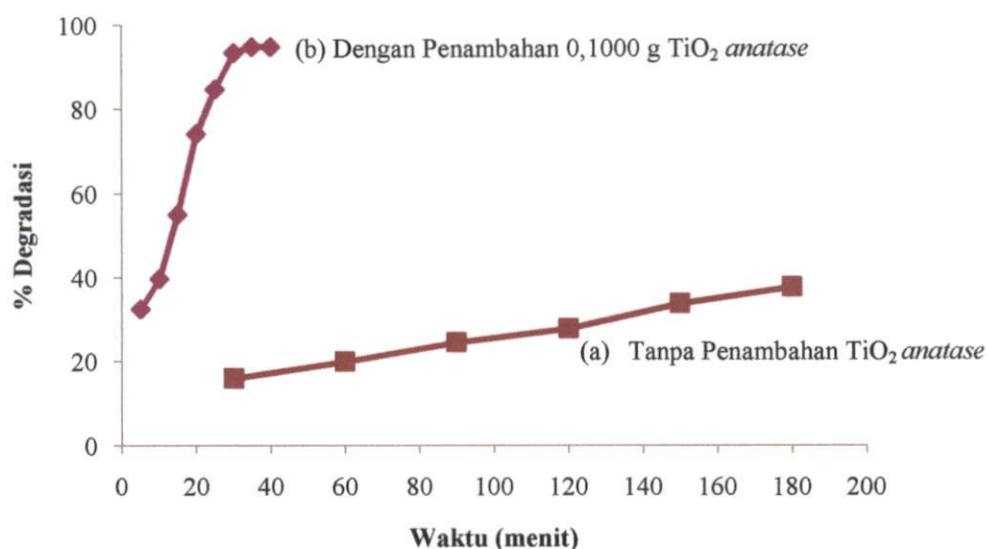
Gambar 9. Kurva pengaruh variasi temperatur terhadap persentase degradasi pada proses sonolisis *Alizarin S* dengan konsentrasi 20 mg/L pH 5 selama 60 menit.

Temperatur optimum degradasi *Alizarin S* adalah $50 \pm 1^\circ\text{C}$, dimana persentase degradasi setelah 60 menit sonolisis diperoleh sebesar 19,87% seperti terlihat pada Gambar 9. Pada temperatur yang lebih tinggi, meskipun kecepatan reaksi meningkat namun terjadi penurunan persentase degradasi. Hal ini diperkirakan terjadi karena berkurangnya kemampuan penyerapan permukaan TiO_2 anatase terhadap ion *Alizarin S* sehingga menurunkan kecepatan reaksi dan menyebabkan terjadinya penurunan efisiensi degradasi.

Efek kavitasi dari ultrasonik menjadi lemah pada temperatur tinggi karena gelembung yang dihasilkan menjadi sangat kecil dan menguap dari larutan sebelum mengalami pertumbuhan dan akhirnya pecah karena getaran ultrasonik. Disamping itu, penurunan persentase degradasi *Alizarin S* pada temperatur yang lebih tinggi terjadi karena semakin cepatnya penggabungan $\bullet\text{OH}$ menjadi H_2O_2 . Terbentuknya senyawa H_2O_2 yang semakin cepat akan mengurangi $\bullet\text{OH}$ yang mendegradasi *Alizarin S*. Senyawa H_2O_2 memiliki potensial oksidasi yang lebih rendah daripada $\bullet\text{OH}$, sehingga efisiensi degradasi mengalami penurunan.

4.2.3 Persentase Degradasi Terhadap Variasi Waktu Sonolisis tanpa Penambahan Katalis TiO_2 anatase dan dengan Penambahan Katalis TiO_2 anatase

Pengaruh waktu terhadap persentase degradasi *Alizarin S* secara sonolisis diketahui melalui proses degradasi yang dilakukan pada *Alizarin S* dengan konsentrasi 20 mg/L, pH 5, temperatur $50\pm 1^\circ\text{C}$ dan selama 180 menit dengan interval waktu 30 menit. pH 5 dan temperatur $50\pm 1^\circ\text{C}$ dipilih karena kondisi tersebut merupakan kondisi optimum untuk proses degradasi secara sonolisis. Gambar 10 memperlihatkan persentase degradasi *Alizarin S* dengan penambahan katalis TiO_2 anatase dan tanpa penambahan katalis TiO_2 anatase sebagai fungsi waktu.



Gambar 10. Kurva pengaruh variasi waktu terhadap persentase degradasi pada proses sonolisis *Alizarin S* dengan konsentrasi 20 mg/L, pH 5 dan temperatur $50\pm 1^\circ\text{C}$ dengan dan tanpa penambahan TiO_2 anatase sebagai katalis.

Gambar 10 (a) menunjukkan peningkatan persentase degradasi *Alizarin S* dengan bertambahnya waktu sonolisis, karena semakin banyak $\bullet\text{OH}$ yang terbentuk untuk mendegradasi *Alizarin S*. Dari sonolisis *Alizarin S* dengan konsentrasi 20 mg/L pH 5 pada temperatur $50\pm 1^\circ\text{C}$ selama 180 menit tanpa penambahan TiO_2 anatase diperoleh persentase degradasi 37,75%.

Untuk meningkatkan efisiensi degradasi sonolisis ditambahkan katalis TiO_2 anatase yang dapat meningkatkan produksi $\bullet\text{OH}$ sehingga mempercepat proses degradasi senyawa organik. Gambar 10 (b) menunjukkan persentase

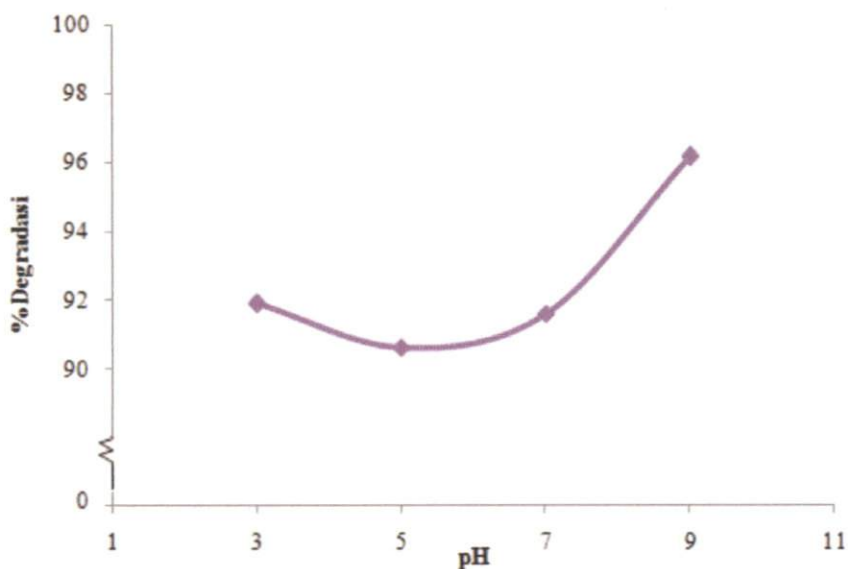
degradasi *Alizarin S* dengan penambahan TiO_2 anatase sebagai katalis mencapai 94,72% dalam waktu 35 menit, sedangkan tanpa penambahan TiO_2 anatase persentase degradasi hanya 15,89%. Hal ini menunjukkan keefektifan TiO_2 anatase sebagai katalis.

Berdasarkan penelitian sebelumnya, degradasi zat warna secara sonolisis dengan penambahan TiO_2 anatase menunjukkan hasil yang lebih baik. Semakin banyak TiO_2 anatase yang ditambahkan, semakin meningkat pula persentase degradasi. Akan tetapi dengan penambahan 0,1000 g TiO_2 anatase untuk 20 mL larutan sampel sudah mampu memberikan efek yang signifikan terhadap persentase degradasi.

4.3 Degradasi Zat Warna Alizarin S Secara Ozonolisis

4.3.1 Persentase Degradasi Terhadap Variasi pH Ozonolisis

Pengaruh pH terhadap persentase degradasi *Alizarin S* secara ozonolisis dilihat dari degradasi senyawa *Alizarin S* dengan konsentrasi 20 mg/L pada variasi pH 3, 5, 7 dan 9 selama 30 menit. Waktu selama 30 menit ini dipilih karena persentase degradasi yang diperoleh lebih besar sehingga didapatkan data yang lebih baik. Gambar 11 memperlihatkan persentase degradasi *Alizarin S* sebagai fungsi pH.



Gambar 11. Kurva pengaruh variasi pH terhadap persentase degradasi pada proses ozonolisis *Alizarin S* dengan konsentrasi 20 mg/L selama 30 menit.

Gambar 11 menunjukkan degradasi senyawa *Alizarin S* terbaik terjadi pada kondisi basa (pH 9) kemudian diikuti pada kondisi asam (pH 3 dan pH 5)

dan netral (pH 7). Pada penelitian ini tidak dilakukan pada variasi pH yang lebih tinggi karena hal ini akan mengganggu analisis dengan alat HPLC. Pada HPLC fasa terbalik, jika sampel yang digunakan memiliki pH yang tinggi maka silika yang terkandung pada fasa diamnya akan terdisosiasi kemudian akan ikut terlarut.

Di dalam proses ozonolisis, kondisi pH sangat berpengaruh terhadap persentase hasil degradasi senyawa organik. Tidak seperti oksidator pada umumnya, 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 ($\bullet\text{OH}$) dari dekomposisi ozon pada kondisi basa²⁸.

Dari kurva yang diperoleh dapat diketahui bahwa persen degradasi sebesar 96,12% dicapai setelah ozonolisis selama 30 menit pada pH 9. Hal ini disebabkan karena adanya radikal reaktif yang dihasilkan. $\bullet\text{OH}$ terbentuk dari dekomposisi ozon pada nilai pH yang lebih tinggi. Pada nilai pH yang lebih rendah lebih banyak terdapat molekul ozon itu sendiri daripada terbentuknya $\bullet\text{OH}$ ²⁹. Hal ini bisa lebih dijelaskan bahwa $\bullet\text{OH}$ memiliki kemampuan mengoksidasi lebih tinggi daripada molekul ozon karena mempunyai potensial oksidasi (2,8 volt) lebih besar dari ozon (2,07 volt). Selain itu, $\bullet\text{OH}$ dapat mengoksidasi sebagian besar senyawa organik dengan cepat.

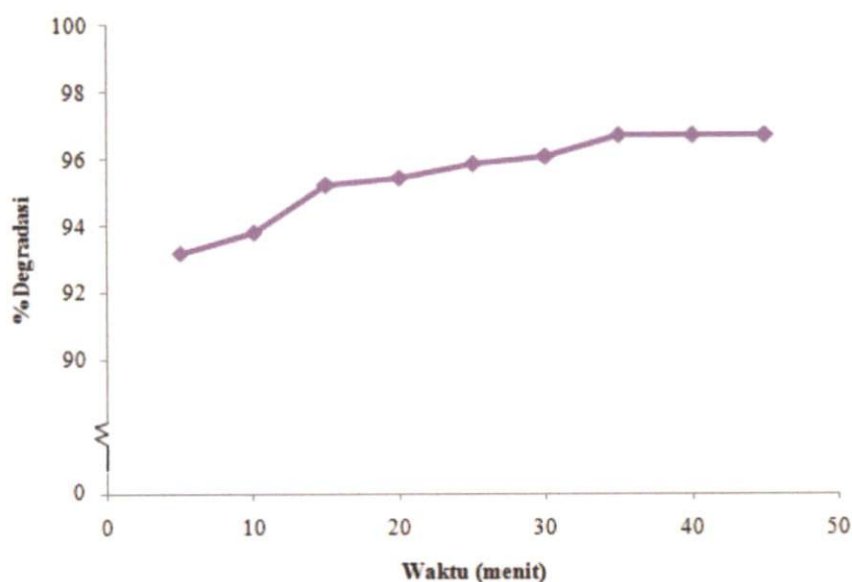
Pada kondisi basa (pH 9) degradasi *Alizarin S* secara ozonolisis dominan terjadi karena reaksi ozonolisis secara tidak langsung oleh $\bullet\text{OH}$ dan reaksi hidrolisis melalui substitusi nukleofilik OH^- terhadap *Alizarin S*. Dekomposisi ozon dapat diawali oleh OH^- . Pada kondisi basa jumlah OH^- yang mengawali dekomposisi ozon menjadi $\bullet\text{OH}$ lebih besar dibandingkan pH 3,5 dan 7, akibatnya jumlah $\bullet\text{OH}$ yang terbentuk juga lebih banyak dan reaksi ozonolisis secara tidak langsung semakin besar pula pada pH 9²⁹.

Pada kondisi asam (pH 3 dan pH 5) degradasi *Alizarin S* secara ozonolisis yang dominan terjadi yaitu secara langsung oleh ozon. Reaksi ozonolisis secara tidak langsung oleh $\bullet\text{OH}$ secara tidak langsung terabaikan karena pembentukan $\bullet\text{OH}$ sangat kecil. Akibatnya, degradasi *Alizarin S* pada kondisi asam lebih lambat dibandingkan dengan kondisi basa (pH 9).

Pada kondisi netral (pH 7) degradasi *Alizarin S* paling rendah dibanding dengan kondisi asam atau basa (pH 3, 5 dan 9). Hal ini disebabkan pada pH 7 ozonolisis *Alizarin S* secara langsung oleh ozon dan secara tidak langsung oleh $\bullet\text{OH}$ berlangsung lebih singkat dibandingkan pada pH 3 dan pH 5. Dengan demikian degradasi senyawa *Alizarin S* pada pH 7 lebih kecil dibandingkan pada pH 3, pH 5 dan pH 9.

4.3.2 Persentase Degradasi Terhadap Variasi Waktu Ozonolisis

Pengaruh waktu terhadap persentase degradasi *Alizarin S* secara ozonolisis diketahui melalui proses degradasi yang dilakukan pada *Alizarin S* dengan konsentrasi 20 mg/L, pH 9 dan variasi waktu 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 dan 45 menit. pH 9 dipilih karena kondisi tersebut merupakan kondisi optimum untuk proses degradasi secara ozonolisis. Gambar 12 memperlihatkan persentase degradasi *Alizarin S* sebagai fungsi waktu.

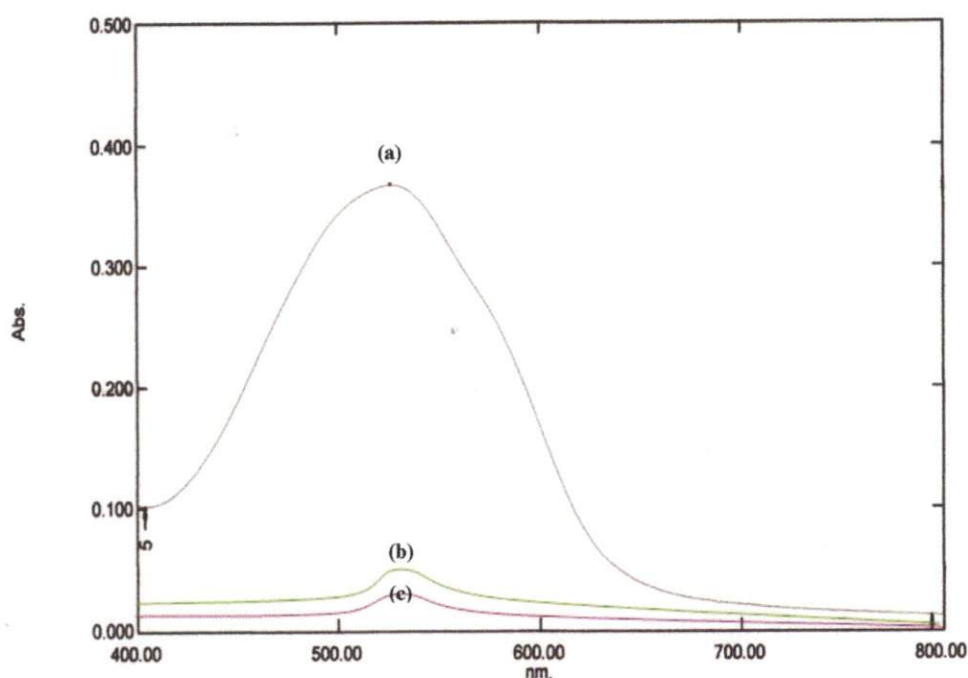


Gambar 12. Kurva pengaruh variasi waktu terhadap persentase degradasi pada proses ozonolisis *Alizarin S* dengan konsentrasi 20 mg/L dan pH 9.

Gambar 12 memperlihatkan peningkatan persentase degradasi *Alizarin S* dengan bertambahnya waktu ozonolisis, karena semakin banyak $\bullet\text{OH}$ yang terbentuk untuk mendegradasi *Alizarin S*. Ozonolisis *Alizarin S* dengan konsentrasi 20 mg/L pada pH 9 selama 35 menit diperoleh persentase degradasi 96,69%.

4.4 Analisis Degradasi Zat Warna *Alizarin S* Secara Sonolisis dan Ozonolisis Menggunakan Spektrofotometer UV-Vis dan HPLC

Pada penelitian ini digunakan dua alat analisis yaitu Spektrofotometer UV-Vis dan HPLC. Melalui analisis dengan alat HPLC dapat diketahui bahwa adanya puncak senyawa intermediat yang terbentuk selama proses degradasi, sedangkan dengan alat Spektrofotometer UV-Vis tidak bisa diperoleh informasi tersebut. Pengukuran spektrum dilakukan setelah degradasi secara sonolisis dan ozonolisis. Gambar 13 menunjukkan spektrum serapan senyawa *Alizarin S* sebelum didegradasi dan setelah dilakukan degradasi secara sonolisis dan ozonolisis.

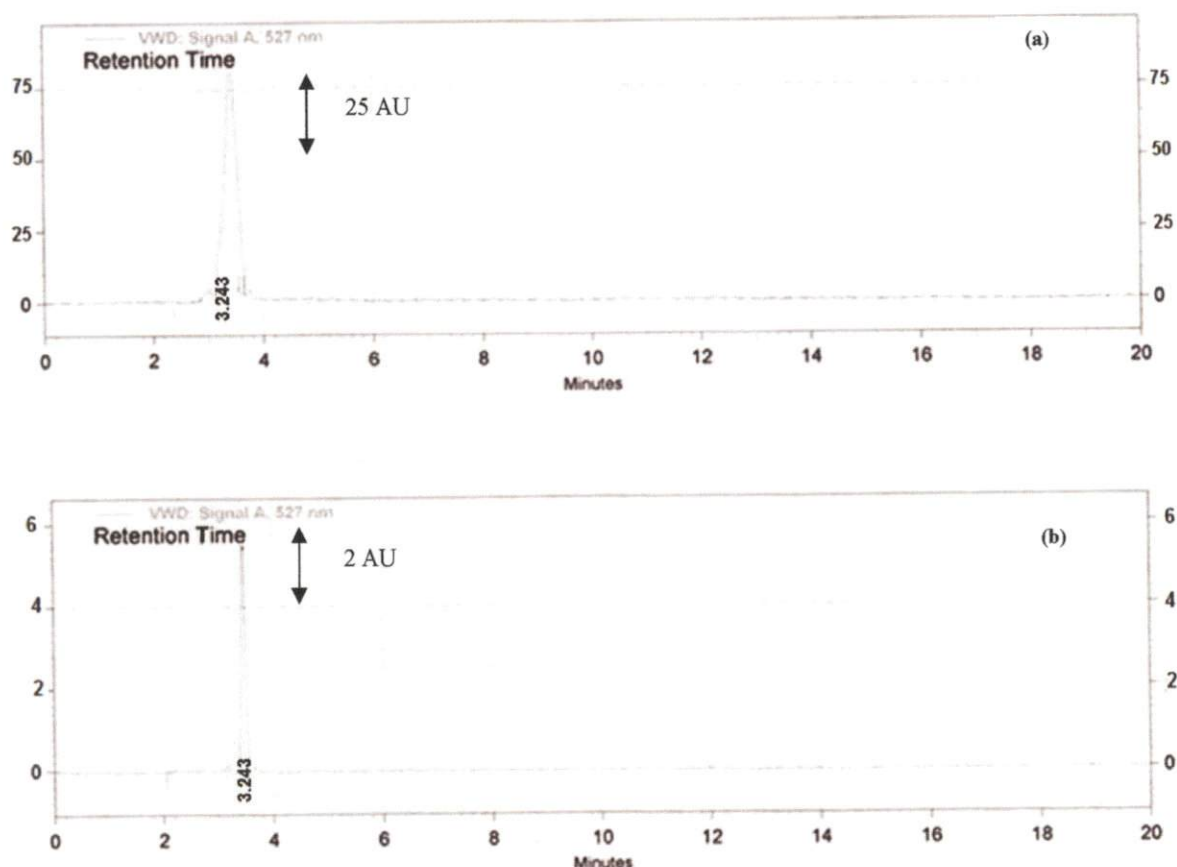


Gambar 13. Spektrum serapan *Alizarin S* (a) sebelum degradasi, (b) sesudah sonolisis (20 mg/L; pH 5; 0,1000 g TiO_2 anatase selama 35 menit), (c) sesudah ozonolisis (20 mg/L; pH 9; 0 g TiO_2 anatase selama 35 menit).

Dari persentase degradasi yang diperoleh melalui pengukuran serapan dengan Spektrofotometer UV-Vis dapat diketahui bahwa dalam waktu yang sama, metoda ozonolisis tanpa penambahan katalis menghasilkan persen degradasi lebih tinggi daripada metoda sonolisis dengan penambahan katalis. Oleh karena itu, pada metoda ozonolisis tidak perlu dilakukan penambahan katalis TiO_2 anatase.

Analisis degradasi senyawa *Alizarin S* dengan metoda sonolisis dan ozonolisis dilakukan pula dengan metoda HPLC. Analisis ini dilakukan pada kondisi optimum pendegradasian. Metoda HPLC yang digunakan yaitu metoda

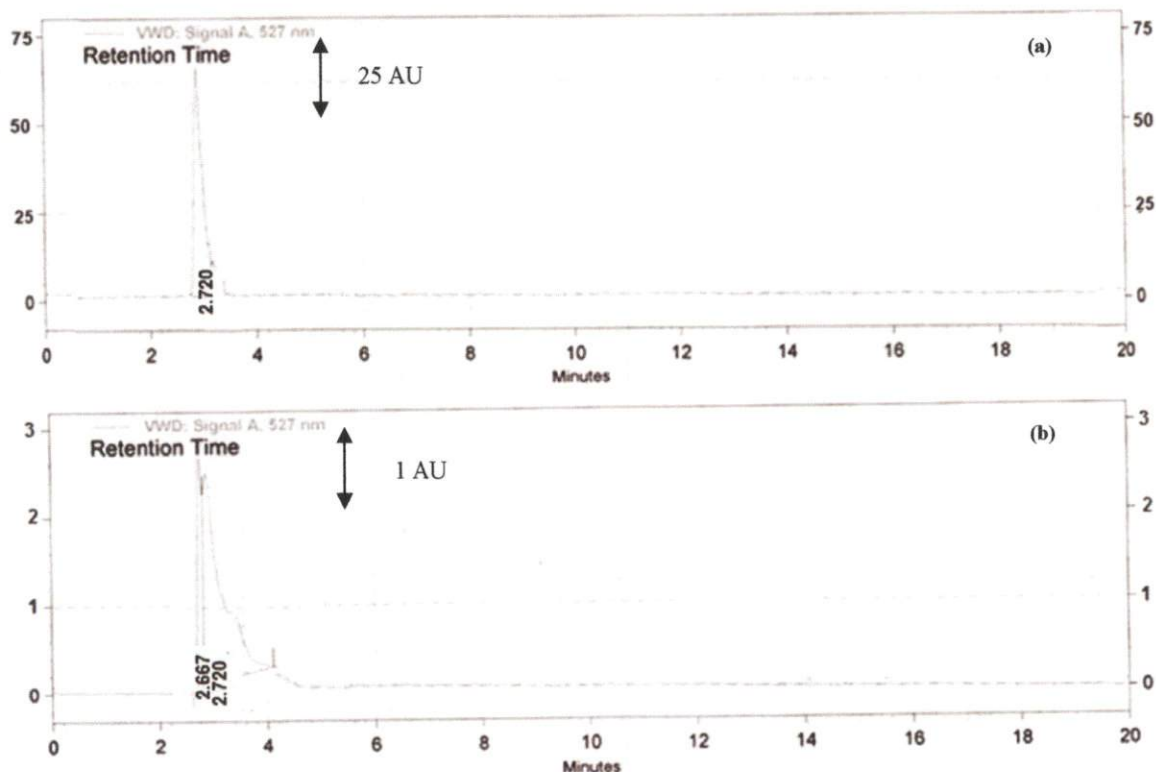
HPLC fasa terbalik. Fasa gerak memiliki kepolaran yang lebih tinggi daripada fasa diamnya. HPLC fasa terbalik ini berdasarkan interaksi hidrofobik antara analit dengan fasa diam dan fasa gerak. Kolom yang digunakan pada HPLC ini yaitu kolom Agilent TC-C₁₈ dengan ukuran 250×4,6 mm id. Fasa gerak yang digunakan disini yaitu metanol HPLC grade dengan metoda isokratik. Temperatur kolom 30°C, laju alir 1 ml/menit dan volume injeksi sebanyak 20 µL. Kromatogram hasil analisis dengan HPLC untuk metoda sonolisis terlihat pada Gambar 14.



Gambar 14. Kromatogram HPLC senyawa *Alizarin S* sebelum dan sesudah dilakukan degradasi secara sonolisis. Kolom Agilent TC-C₁₈ (250×4,6 mm id), fasa gerak metanol HPLC grade dengan metoda isokratik, temperatur kolom 30°C, laju alir 1 ml/menit dan volume injeksi sebanyak 20 µL. (a)sebelum sonolisis (b)sesudah sonolisis

Gambar 14 menunjukkan bahwa senyawa *Alizarin S* muncul pada waktu retensi 3,243 menit. Intensitas senyawa *Alizarin S* berkurang setelah dilakukan degradasi secara sonolisis. Analisis secara kuantitatifnya yaitu berdasarkan luas

puncak sebelum dan setelah degradasi yang menunjukkan bahwa kadar senyawa *Alizarin S* berkurang setelah proses degradasi. Ini berarti hasil yang diperoleh dengan HPLC sesuai dengan hasil persen degradasi yang diperoleh dengan Spektrofotometer UV-Vis. Hal yang sama juga didapatkan dari hasil pengukuran dengan HPLC untuk metoda ozonolisis. Gambar 15 memperlihatkan kromatogram hasil analisis dengan HPLC untuk metoda ozonolisis.



Gambar 15. Kromatogram HPLC senyawa *Alizarin S* sebelum dan sesudah dilakukan degradasi secara ozonolisis. Kolom Agilent TC-C₁₈ (250×4,6 mm id), fasa gerak metanol HPLC grade dengan metoda isokratik, temperatur kolom 30°C, laju alir 1 ml/menit dan volume injeksi sebanyak 20 µL.
 (a)sebelum ozonolisis (b)sesudah ozonolisis.

Gambar 15 menunjukkan bahwa pada metoda ozonolisis senyawa *Alizarin S* muncul pada waktu retensi 2,720 menit. Intensitas senyawa *Alizarin S* berkurang setelah dilakukan degradasi secara ozonolisis. Ini berarti hasil yang diperoleh dengan HPLC juga sesuai dengan hasil persen degradasi yang diperoleh dengan Spektrofotometer UV-Vis.

Metoda sonolisis dan metoda ozonolisis memiliki waktu retensi yang berbeda. Perbedaan waktu retensi ini terjadi karena adanya perbedaan kondisi perlakuan terhadap sampel pada kedua metoda, yaitu perbedaan pada tingkat

keasaman larutan karena kedua metoda memiliki kondisi pH optimum degradasi yang berbeda. Proses sonolisis menghasilkan degradasi optimum pada pH 5 (asam), sedangkan metoda ozonolisis optimum pada pH 9 (basa). Pada kondisi asam, terjadi netralisasi pada ion *Alizarin S* ($C_{14}H_7O_4SO_3^-$) dengan adanya protonasi pada muatan negatif SO_3^- sehingga *Alizarin S* lebih bersifat hidrofobik. Akibatnya, analit akan lebih lama tertahan pada fasa diam yang juga bersifat hidrofobik sehingga waktu retensi menjadi lebih lama. Pada kondisi basa, *Alizarin S* dalam bentuk terionisasi ($C_{14}H_7O_4SO_3^-$) dan tidak terjadi netralisasi pada muatan negatif SO_3^- sehingga *Alizarin S* lebih bersifat hidrofilik. Akibatnya, analit (*Alizarin S*) memiliki afinitas yang lebih besar terhadap fasa gerak sehingga waktu retensi menjadi lebih pendek.

Pada hasil degradasi dengan metoda sonolisis tidak terlihat adanya terbentuk puncak senyawa lain sampai waktu 20 menit analisis setelah dilakukan proses sonolisis. Pada metoda ozonolisis, terlihat adanya terbentuk 1 puncak senyawa lain yang merupakan senyawa intermediat dari proses degradasi *Alizarin S*. Kemungkinan senyawa intermediat yang terbentuk berdasarkan tahapan degradasi yang dikemukakan oleh Jing Xue *et al*, seperti yang terdapat pada bab dua, yaitu *glyoxylic acid* dan *vinyl formate*¹². Pada penelitian ini, senyawa yang terbentuk setelah degradasi tidak diidentifikasi secara lebih lanjut.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Degradasi zat warna *Alizarin S* 20 mg/L secara sonolisis optimum pada pH 5, temperatur $50\pm 1^{\circ}\text{C}$. Persentase degradasi diperoleh sebesar 15,89% pada proses sonolisis tanpa penambahan katalis dan dengan penambahan 0,1000 gram TiO_2 anatase persentase degradasi meningkat menjadi 94,72% setelah 35 menit sonolisis. Degradasi *Alizarin S* 20 mg/L secara ozonolisis tanpa penambahan TiO_2 anatase optimum pada pH 9 dengan persentase degradasi mencapai 96,69% setelah 35 menit ozonolisis.

Persen degradasi senyawa *Alizarin S* yang dicapai pada metoda ozonolisis lebih tinggi daripada metoda sonolisis dalam waktu degradasi yang sama. Dari kedua metoda, ozonolisis lebih efektif dalam mendegradasi senyawa *Alizarin S*.

Pada metoda ozonolisis, sisa degradasi senyawa *Alizarin S* yang dianalisis menggunakan HPLC menghasilkan dua puncak kromatogram. Puncak tersebut selain senyawa *Alizarin S*, juga terdapat senyawa intermediat dari senyawa *Alizarin S*.

5.2 Saran

Agar diperoleh pemisahan yang lebih baik, perlu dilakukan pemilihan dan modifikasi fasa gerak yang digunakan pada HPLC. Disamping itu, perlu juga dilakukan analisis kualitatif senyawa intermediat hasil degradasi senyawa *Alizarin S*, karena analisis degradasi dengan HPLC menunjukkan terbentuknya puncak-puncak baru. Salah satu alat yang dapat digunakan yaitu HPLC-MS.

DAFTAR PUSTAKA

1. B. Lewellyn. *Index of Dyes*. <http://stainsfile.info/StainsFile/dyes/dyes.htm>. (diakses pada 20 Januari 2011).
2. K. Maier. *What is Anthraquinone?* <http://www.wisegeek.com/what-is-anthraquinone.htm>. (diakses pada 20 Januari 2011).
3. Chemwatch. *Alizarin Red S*. Santa Cruz Biotechnology, Inc., California. <http://datasheets.scbt.com/sc-205998.pdf> (diakses pada 20 Januari 2011).
4. N. L. Stock, J. Peller, K. Vinodgopal and P.V. Kamat. Combinative Sonolysis & Photocatalysis for Textile Dye Degradation. *J. Environ. Sci. Technology*, 34: 1747-1750 (2000).
5. Safni, U. Loekman, F. Febrianti, Maizatisna dan T. Sakai. Degradasi Zat Warna Sudan I Secara Sonolisis dan Fotolisis dengan Penambahan TiO₂ Anatase. *J. Ris. Kim.*, 1: (2), 163-169 (2008).
6. Safni, Maizatisna, Zulfarman dan T. Sakai. Degradasi Zat Warna Naphtol Blue Black Secara Sonolisis dan Fotolisis dengan Penambahan TiO₂ Anatase. *J. Ris. Kim.*, 1: (1), 43-49 (2007).
7. Safni, Z. Zuki, C. Hayati. Degradasi Zat Warna Alizarin Secara Sonolisis dan Fotolisis dengan Penambahan TiO₂ Anatase. *J. Pilar Sains*, 17: (1), 31-36 (2008).
8. Safni, F. Sari, Zulfarman, Maizatisna. Degradasi Zat Warna Metanil Yellow Secara Sonolisis dan Fotolisis dengan Penambahan TiO₂ Anatase. *J. Sains. Tek. Far.*, 13: (2) (2008).
9. Safni, F. Amelia, O. Liansari, H. Suyani dan Y. Yusuf. Degradation of Rhodamin B and Alizarin S dyes by Sonolysis and Photolysis Methods With ZnO-H₂O₂ as Catalyst. *J. Ris. Kim.*, 3: (1), 76-82 (2009).
10. J. Peller, O. Wiest, P. V. Kamat. Sonolysis of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid in Aqueous Solution; Evidence for OH-radical-Mediated Degradation. *J. Phys. Chem. A.*, 105: 3176-3181 (2001).
11. L. F Tietze, M. Bratz. Ozonolysis Mechanism in Organic Chemistry. *Org. Synth.*, 9: 314 (1998).
12. J. Xue, L. Chen and H. Wang. Degradation Mechanism of Alizarin Red in Hybrid Gas-Liquid Phase Dielectric Barrier Discharge Plasmas: Experimental and Theoretical Examination. *J. Chem. Eng.*, 138: 120-127 (2008).

13. Xu Xian wen, S. Hui-xiang and W. Da hui. Ozonation With Ultrasonic Enhancement of p-nitrophenol Wastewater. *J. Zhejiang Univ. Sci.*, B 5: 319-323 (2005).
14. T. Tapalad, A. Neramittagapong, S. Neramittagapong and M. Boonmee. Degradation of Congo Red Dye by Ozonation. *J. Sci.*, 35: (1), 63-68 (2008).
15. A.Menendez, J.I Lombrana, C. Rodriguez, S. Contreras and S. ESplugas. Oxidant Dosage And pH Effect In The Decolorization By Ozone Of Model (Rhodamine 6g) Dye Wastewaters. *2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering and 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering*. Departamento de Ingenieria Química. Facultad de Ciencia y Tecnología. Universidad del País Vasco, Bilbao, Spain.
16. M. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi and D. W. Bahnemann. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.*, 95: 69-96 (1995).
17. C. Guillard, J. Disdier, C. Monnet, and J. Dussaud. Solar Efficiency of a New Deposited Titania Photocatalyst: Chlorophenol, Pesticide and Dye Removal Applications. *Appl. Catal., B*, 46: 319-332 (2003).
18. D. Beydoun, R. Amal, G. Low and S. McEvoy. Role of Nanoparticles in Photocatalysis. *J. Nanopart. Res.*, 1: 439-458 (1999).
19. J.Smith. *TiO₂ Group*. [http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/TiO₂.html](http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/TiO2.html) (diakses pada 23 Mei 2011).
20. Safni, Y. Era, H. Suyani. Degradation of Paraquat in Gramoxone pesticides by Sonolysis and Photolysis Methods with Addition of TiO₂ Anatase. *J. Ris. Kim.*, 2: (1), 94-100 (2008).
21. S.M. Khopkar. *Konsep Dasar Kimia Analitik*. Terjemahan A. Saptorahardjo. UI Press: Jakarta. 2010. hal. 225-229.
22. J. Kenkel. *Analytical Chemistry for Technician*. 3rd ed. Lewis Publishers: USA. 1994. Chapter 7, pp. 193-196.
23. W. Harjadi. *Ilmu Kimia Analitik Dasar*. Gramedia: Jakarta. 1986. hal 176-187.
24. J. Kenkel. *Analytical Chemistry for Technician*. 3rd ed. Lewis Publishers: USA. 1994. Chapter 13, pp. 367-377.
25. A.L Underwood and R. A. Day. *Analisis Kimia Kuantitatif*. Terjemahan Handayana, Pudjaatmaka, Edisi 5. Erlangga: Jakarta. 1989. hal. 529-567.

26. A. Weston and P.R. Brown. *HPLC and CE (Principles and Practice)*. Academic Press: San Diego. 1997. pp. 72-108.
27. S. Lindsay. *High Performance Liquid Chromatography (Analytical Chemistry by Open Learning)*. John Wiley and Sons: London. 1987. pp. 24-26.
28. S. Bismo, I. Kustiningsih, Jayanudin, F. Haryanto dan H. J. Saptano. Studi Awal Degradasi Fenol Dengan Teknik Ozonasi Di Dalam Reaktor Annular. Prosiding Seminar Nasional Rekayasa Kimia Dan Proses. ISSN : 1411 – 4216. *J-081*, hal.1-8 (2008).
29. Enjarlis, S. Bismo, Slamet dan Roekmijati. Studi Pendahuluan Ozonasi (Katalitik dan Non Katalitik) Limbah Cair Karbofuran. *Reaktor*, 10: (2), 88-95 (2006).

Lampiran 1. Perhitungan Nilai Absorptivitas Molar (ϵ)

Tabel 1. Data nilai absorban *Alizarin S* pada variasi konsentrasi

Konsentrasi (mg/L)	Absorban (A)
0	0
10	0,184
20	0,372
30	0,573
40	0,762

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

Keterangan:

A = Absorban

b = Lajur larutan (cm)

c = Konsentrasi (g L⁻¹)

ϵ = Absorptivitas Molar (L mol⁻¹ cm⁻¹)

Mr = Massa molekul relatif (g mol⁻¹)

➤ Untuk konsentrasi larutan *Alizarin S* 10 mg/L

$$\epsilon = \frac{0,184}{1 \text{ cm} \times 0,010 \text{ g/L}} \times 342,26 \text{ g/mol} = 6297,584 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

➤ Untuk konsentrasi larutan *Alizarin S* 20 mg/L

$$\epsilon = \frac{0,372}{1 \text{ cm} \times 0,020 \text{ g/L}} \times 342,26 \text{ g/mol} = 6366,036 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

➤ Untuk konsentrasi larutan *Alizarin S* 30 mg/L

$$\epsilon = \frac{0,573}{1 \text{ cm} \times 0,030 \text{ g/L}} \times 342,26 \text{ g/mol} = 6537,166 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

➤ Untuk konsentrasi larutan *Alizarin S* 40 mg/L

$$\epsilon = \frac{0,762}{1 \text{ cm} \times 0,040 \text{ g/L}} \times 342,26 \text{ g/mol} = 6520,053 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Absorptivitas Molar (ϵ) rata-rata:

$$\begin{aligned} &= \frac{(6297,584 + 6366,036 + 6537,166 + 6520,053)}{4} \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \\ &= 6430,20975 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Lampiran 2. Data nilai absorban dan perhitungan persentase degradasi terhadap pengaruh variasi pH pada metoda sonolisis *Alizarin S* dengan konsentrasi 20 mg/L, temperatur $30\pm 1^{\circ}\text{C}$ dan waktu degradasi 60 menit.

Tabel 2. Data nilai absorban *Alizarin S* pada variasi pH

pH	Absorban Sebelum Sonolisis (A)	Absorban Setelah Sonolisis (A)	Persentase Degradasi (%)
3	0,039	0,034	12,82
5	0,149	0,126	15,44
7	0,414	0,377	8,94
9	0,484	0,446	7,85

Rumus:

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

Keterangan:

A awal = Absorban sebelum sonolisis

A akhir = Absorban setelah sonolisis

- Sonolisis *Alizarin S* konsentrasi 20 mg/L, pH 3, temperatur $30\pm 1^{\circ}\text{C}$, waktu 60 menit

$$\text{Persentase Degradasi} = \frac{0,039 - 0,034}{0,039} \times 100\% = 12,82\%$$

- Sonolisis *Alizarin S* konsentrasi 20 mg/L, pH 5, temperatur $30\pm 1^{\circ}\text{C}$, waktu 60 menit

$$\text{Persentase Degradasi} = \frac{0,149 - 0,126}{0,149} \times 100\% = 15,44\%$$

- Sonolisis *Alizarin S* konsentrasi 20 mg/L, pH 7, temperatur $30\pm 1^{\circ}\text{C}$, waktu 60 menit

$$\text{Persentase Degradasi} = \frac{0,414 - 0,377}{0,414} \times 100\% = 8,94\%$$

- Sonolisis *Alizarin S* konsentrasi 20 mg/L, pH 9, temperatur $30\pm 1^{\circ}\text{C}$, waktu 60 menit

$$\text{Persentase Degradasi} = \frac{0,484 - 0,446}{0,484} \times 100\% = 7,85\%$$

Lampiran 3. Data nilai absorban dan perhitungan persentase degradasi terhadap pengaruh variasi temperatur pada metoda sonolisis *Alizarin S* dengan konsentrasi 20 mg/L, pH 5 dan waktu degradasi 60 menit.

Tabel 3. Data nilai absorban *Alizarin S* pada variasi temperatur

Temperatur ($\pm 1^\circ\text{C}$)	Absorban Setelah Sonolisis	Persentase Degradasi (%)
30	0,132	12,58
35	0,130	13,91
40	0,128	15,23
45	0,125	17,22
50	0,121	19,87
55	0,134	11,26

Absorban larutan *Alizarin S* 20 mg/L sebelum sonolisis = 0,151

Rumus:

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

Keterangan:

A awal = Absorban sebelum sonolisis

A akhir = Absorban setelah sonolisis

- Sonolisis *Alizarin S* konsentrasi 20 mg/L, pH 5, temperatur $30 \pm 1^\circ\text{C}$, waktu 60 menit

$$\text{Persentase Degradasi} = \frac{0,151 - 0,132}{0,151} \times 100\% = 12,58\%$$

- Sonolisis *Alizarin S* konsentrasi 20 mg/L, pH 5, temperatur $35 \pm 1^\circ\text{C}$, waktu 60 menit

$$\text{Persentase Degradasi} = \frac{0,151 - 0,130}{0,151} \times 100\% = 13,91\%$$

- Sonolisis *Alizarin S* konsentrasi 20 mg/L, pH 5, temperatur $40 \pm 1^\circ\text{C}$, waktu 60 menit

$$\text{Persentase Degradasi} = \frac{0,151 - 0,128}{0,151} \times 100\% = 15,23\%$$

- Sonolisis *Alizarin S* konsentrasi 20 mg/L, pH 5, temperatur $45 \pm 1^\circ\text{C}$, waktu 60 menit

$$\text{Persentase Degradasi} = \frac{0,151 - 0,125}{0,151} \times 100\% = 17,22\%$$

- Sonolisis *Alizarin S* konsentrasi 20 mg/L, pH 5, temperatur $50 \pm 1^\circ\text{C}$, waktu 60 menit

$$\text{Persentase Degradasi} = \frac{0,151 - 0,121}{0,151} \times 100\% = 19,87\%$$

- Sonolisis *Alizarin S* konsentrasi 20 mg/L, pH 5, temperatur $55 \pm 1^\circ\text{C}$, waktu 60 menit

$$\text{Persentase Degradasi} = \frac{0,151 - 0,134}{0,151} \times 100\% = 11,26\%$$

Lampiran 4. Data nilai absorban dan perhitungan persentase degradasi terhadap pengaruh variasi waktu pada metoda sonolisis *Alizarin S* dengan konsentrasi 20 mg/L, pH 5 dan temperatur 50±1°C

Tabel 4. Data nilai absorban *Alizarin S* pada variasi waktu

Waktu (menit)	Absorban Setelah Sonolisis	Persentase Degradasi (%)
30	0,127	15,89
60	0,121	19,87
90	0,114	24,50
120	0,109	27,81
150	0,100	33,77
180	0,094	37,75

Absorban larutan *Alizarin S* 20 mg/L sebelum sonolisis = 0,151

Rumus:

$$\text{Persentase Degradasi} = \frac{A \text{ Awal} - A \text{ akhir}}{A \text{ awal}} \times 100\%$$

Keterangan:

- A awal = Absorban sebelum sonolisis
- A akhir = Absorban setelah sonolisis

- Sonolisis *Alizarin S* konsentrasi 20 mg/L, pH 5, temperatur 50±1°C, waktu 30 menit

$$\text{Persentase Degradasi} = \frac{0,151 - 0,127}{0,151} \times 100\% = 15,89\%$$
- Sonolisis *Alizarin S* konsentrasi 20 mg/L, pH 5, temperatur 50±1°C, waktu 60 menit

$$\text{Persentase Degradasi} = \frac{0,151 - 0,121}{0,151} \times 100\% = 19,87\%$$
- Sonolisis *Alizarin S* konsentrasi 20 mg/L, pH 5, temperatur 50±1°C, waktu 90 menit

$$\text{Persentase Degradasi} = \frac{0,151 - 0,114}{0,151} \times 100\% = 24,50\%$$

- Sonolisis *Alizarin S* konsentrasi 20 mg/L, pH 5, temperatur $50 \pm 1^\circ\text{C}$, waktu 120 menit

$$\text{Persentase Degradasi} = \frac{0,151 - 0,109}{0,151} \times 100\% = 27,81\%$$

- Sonolisis *Alizarin S* konsentrasi 20 mg/L, pH 5, temperatur $50 \pm 1^\circ\text{C}$, waktu 150 menit

$$\text{Persentase Degradasi} = \frac{0,151 - 0,100}{0,151} \times 100\% = 33,77\%$$

- Sonolisis *Alizarin S* konsentrasi 20 mg/L, pH 5, temperatur $50 \pm 1^\circ\text{C}$, waktu 180 menit

$$\text{Persentase Degradasi} = \frac{0,151 - 0,094}{0,151} \times 100\% = 37,75\%$$

Lampiran 5. Data nilai absorban dan perhitungan persentase degradasi terhadap pengaruh variasi waktu pada metoda sonolisis *Alizarin S* dengan konsentrasi 20 mg/L, pH 5, temperatur $50\pm 1^{\circ}\text{C}$ dan penambahan TiO_2 anatase 0,1000 gram.

Tabel 5. Data nilai absorban *Alizarin S* pada variasi waktu dengan penambahan TiO_2 anatase

Waktu (menit)	Absorban Setelah Sonolisis	Persentase Degradasi (%)
5	0,102	32,45
10	0,091	39,74
15	0,068	54,97
20	0,039	74,17
25	0,023	84,77
30	0,010	93,38
35	0,008	94,72
40	0,008	94,72

Absorban larutan *Alizarin S* 20 mg/L sebelum sonolisis = 0,151

Rumus:

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

Keterangan:

A awal = Absorban sebelum sonolisis

A akhir = Absorban setelah sonolisis

- Sonolisis *Alizarin S* konsentrasi 20 mg/L, pH 5, temperatur $50\pm 1^{\circ}\text{C}$, waktu 5 menit

$$\text{Persentase Degradasi} = \frac{0,151 - 0,102}{0,151} \times 100\% = 32,45\%$$

- Sonolisis *Alizarin S* konsentrasi 20 mg/L, pH 5, temperatur $50\pm 1^{\circ}\text{C}$, waktu 10 menit

$$\text{Persentase Degradasi} = \frac{0,151 - 0,091}{0,151} \times 100\% = 39,74\%$$

- Sonolisis *Alizarin S* konsentrasi 20 mg/L, pH 5, temperatur $50 \pm 1^\circ\text{C}$, waktu 15 menit

$$\text{Persentase Degradasi} = \frac{0,151 - 0,068}{0,151} \times 100\% = 54,97\%$$

- Sonolisis *Alizarin S* konsentrasi 20 mg/L, pH 5, temperatur $50 \pm 1^\circ\text{C}$, waktu 20 menit

$$\text{Persentase Degradasi} = \frac{0,151 - 0,039}{0,151} \times 100\% = 74,17\%$$

- Sonolisis *Alizarin S* konsentrasi 20 mg/L, pH 5, temperatur $50 \pm 1^\circ\text{C}$, waktu 25 menit

$$\text{Persentase Degradasi} = \frac{0,151 - 0,023}{0,151} \times 100\% = 84,77\%$$

- Sonolisis *Alizarin S* konsentrasi 20 mg/L, pH 5, temperatur $50 \pm 1^\circ\text{C}$, waktu 30 menit

$$\text{Persentase Degradasi} = \frac{0,151 - 0,012}{0,151} \times 100\% = 92,05\%$$

- Sonolisis *Alizarin S* konsentrasi 20 mg/L, pH 5, temperatur $50 \pm 1^\circ\text{C}$, waktu 35 menit

$$\text{Persentase Degradasi} = \frac{0,151 - 0,010}{0,151} \times 100\% = 93,38\%$$

- Sonolisis *Alizarin S* konsentrasi 20 mg/L, pH 5, temperatur $50 \pm 1^\circ\text{C}$, waktu 40 menit

$$\text{Persentase Degradasi} = \frac{0,151 - 0,010}{0,151} \times 100\% = 93,38\%$$

Lampiran 6. Data nilai absorban dan perhitungan persentase degradasi terhadap pengaruh variasi pH pada metoda ozonolisis *Alizarin S* dengan konsentrasi 20 mg/L dan waktu degradasi 30 menit.

Tabel 6. Data nilai absorban *Alizarin S* pada variasi pH

pH	Absorban Sebelum Ozonolisis	Absorban Setelah Ozonolisis	Persentase Degradasi (%)
3	0,037	0,003	91,89
5	0,149	0,014	90,60
7	0,415	0,035	91,57
9	0,490	0,019	96,12

Rumus:

$$\text{Persentase Degradasi} = \frac{A \text{ awal} - A \text{ akhir}}{A \text{ awal}} \times 100\%$$

Keterangan:

A awal = Absorban sebelum ozonolisis

A akhir = Absorban setelah ozonolisis

- Ozonolisis *Alizarin S* konsentrasi 20 mg/L, pH 3, waktu 30 menit

$$\text{Persentase Degradasi} = \frac{0,037 - 0,003}{0,037} \times 100\% = 91,89\%$$

- Ozonolisis *Alizarin S* konsentrasi 20 mg/L, pH 5, waktu 30 menit

$$\text{Persentase Degradasi} = \frac{0,149 - 0,014}{0,149} \times 100\% = 90,60\%$$

- Ozonolisis *Alizarin S* konsentrasi 20 mg/L, pH 7, waktu 30 menit

$$\text{Persentase Degradasi} = \frac{0,415 - 0,035}{0,415} \times 100\% = 91,57\%$$

- Ozonolisis *Alizarin S* konsentrasi 20 mg/L, pH 9, waktu 30 menit

$$\text{Persentase Degradasi} = \frac{0,490 - 0,019}{0,490} \times 100\% = 96,12\%$$

Lampiran 7. Data nilai absorban dan perhitungan persentase degradasi terhadap pengaruh variasi waktu pada metoda ozonolisis *Alizarin S* dengan konsentrasi 20 mg/L dan pH 9.

Tabel 7. Data nilai absorban *Alizarin S* pada variasi waktu

Waktu (menit)	Absorban Setelah Ozonolisis	Persentase Degradasi (%)
5	0,033	93,18
10	0,030	93,80
15	0,023	95,25
20	0,022	95,45
25	0,020	95,87
30	0,019	96,07
35	0,016	96,69
40	0,016	96,69
45	0,016	96,69

Absorban larutan *Alizarin S* 20 mg/L sebelum ozonolisis = 0,484

Rumus:

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

Keterangan:

A awal = Absorban sebelum sonolisis

A akhir = Absorban setelah sonolisis

- Ozonolisis *Alizarin S* konsentrasi 20 mg/L, pH 9, waktu 5 menit

$$\text{Persentase Degradasi} = \frac{0,484 - 0,033}{0,484} \times 100\% = 93,18\%$$

- Ozonolisis *Alizarin S* konsentrasi 20 mg/L, pH 9, waktu 10 menit

$$\text{Persentase Degradasi} = \frac{0,484 - 0,030}{0,484} \times 100\% = 93,80\%$$

- Ozonolisis *Alizarin S* konsentrasi 20 mg/L, pH 9, waktu 15 menit

$$\text{Persentase Degradasi} = \frac{0,484 - 0,023}{0,484} \times 100\% = 95,25\%$$

- Ozonolisis *Alizarin S* konsentrasi 20 mg/L, pH 9, waktu 20 menit

$$\text{Persentase Degradasi} = \frac{0,484 - 0,022}{0,484} \times 100\% = 95,45\%$$

- Ozonolisis *Alizarin S* konsentrasi 20 mg/L, pH 9, waktu 25 menit

$$\text{Persentase Degradasi} = \frac{0,484 - 0,020}{0,484} \times 100\% = 95,87\%$$

- Ozonolisis *Alizarin S* konsentrasi 20 mg/L, pH 9, waktu 30 menit

$$\text{Persentase Degradasi} = \frac{0,484 - 0,019}{0,484} \times 100\% = 96,07\%$$

- Ozonolisis *Alizarin S* konsentrasi 20 mg/L, pH 9, waktu 35 menit

$$\text{Persentase Degradasi} = \frac{0,484 - 0,016}{0,484} \times 100\% = 96,69\%$$

- Ozonolisis *Alizarin S* konsentrasi 20 mg/L, pH 9, waktu 40 menit

$$\text{Persentase Degradasi} = \frac{0,484 - 0,016}{0,484} \times 100\% = 96,69\%$$

- Ozonolisis *Alizarin S* konsentrasi 20 mg/L, pH 9, waktu 45 menit

$$\text{Persentase Degradasi} = \frac{0,484 - 0,016}{0,484} \times 100\% = 96,69\%$$

Lampiran 8. Analisis kuantitatif HPLC senyawa *Alizarin S* pada proses sonolisis dan ozonolisis.

(i) Sonolisis

Luas puncak sebelum sonolisis : 4676203

Luas puncak setelah sonolisis : 246903

$$\text{Persentase Degradasi} = \frac{\text{Luas Puncak Awal} - \text{Luas Puncak Akhir}}{\text{Luas Puncak Awal}} \times 100\%$$

$$= \frac{4676203 - 246903}{4676203} \times 100\% = 94,72\%$$

(ii) Ozonolisis

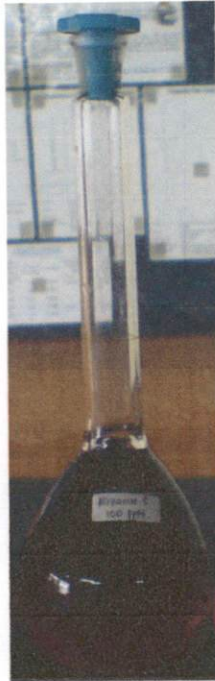
Luas puncak sebelum ozonolisis : 4676203

Luas puncak setelah ozonolisis : 246903

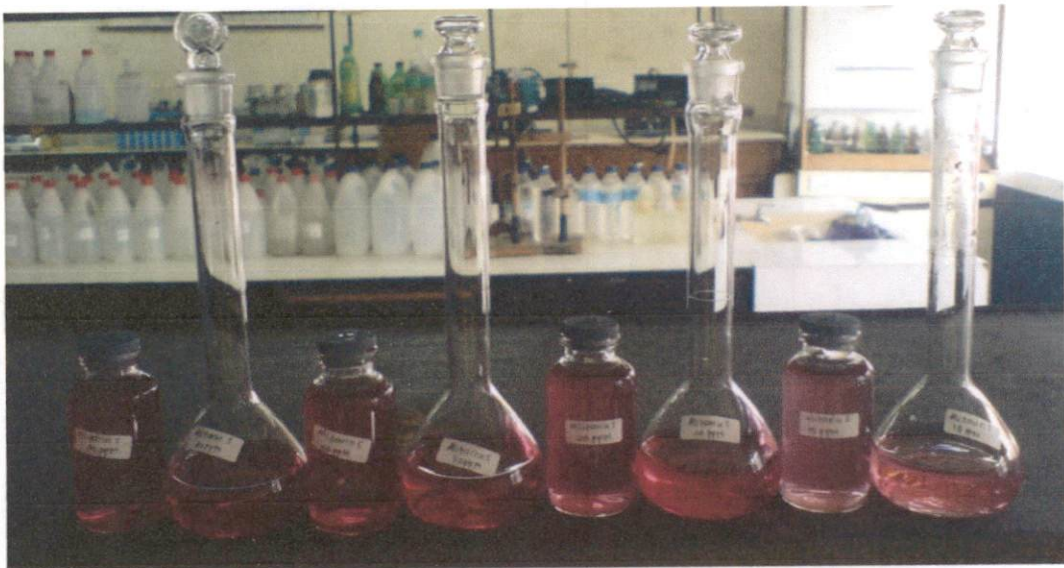
$$\text{Persentase Degradasi} = \frac{\text{Luas Puncak Awal} - \text{Luas Puncak Akhir}}{\text{Luas Puncak Awal}} \times 100\%$$

$$= \frac{4607575 - 152511}{4607575} \times 100\% = 96,69\%$$

Lampiran 9. Larutan *Alizarin S* dengan pelarut akuades.

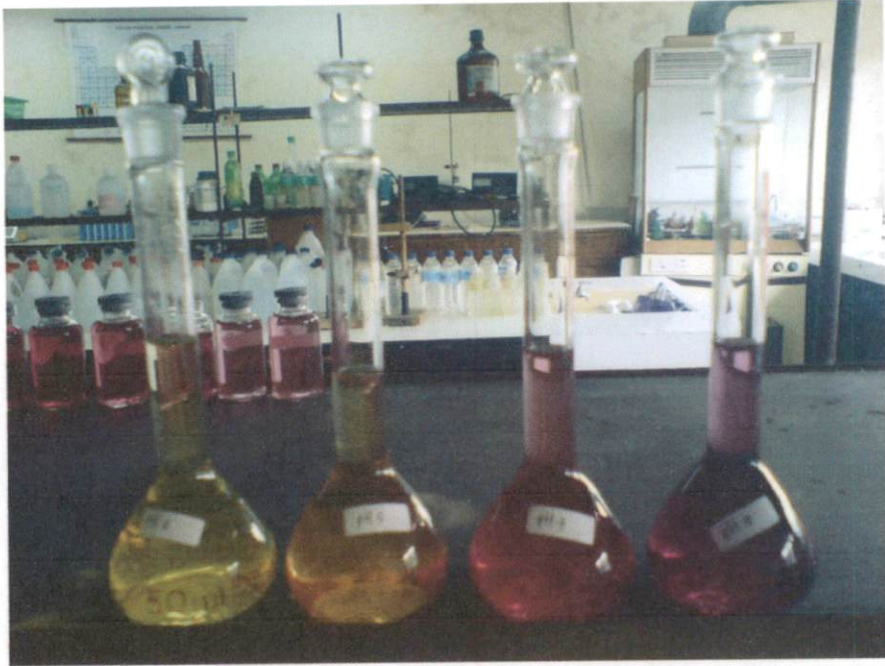


(a). *Alizarin S* dengan konsentrasi 100 mg/L



(b). Deretan larutan standar *Alizarin S* (10, 20, 30 dan 40 mg/L)

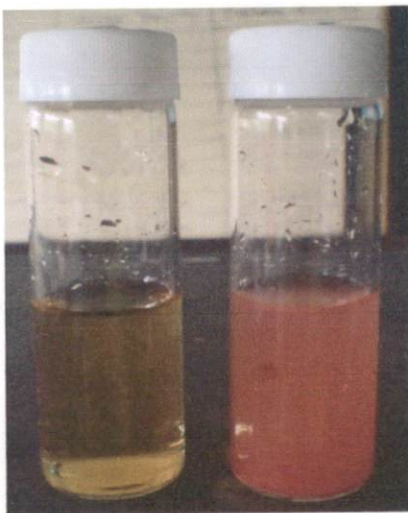
Lampiran10. Larutan *Alizarin S* dengan penambahan larutan buffer pada pH 3, 5, 7 dan 9.



Lampiran 11. Larutan *Alizarin S* sebelum dan sesudah proses ozonolisis dan sonolisis.

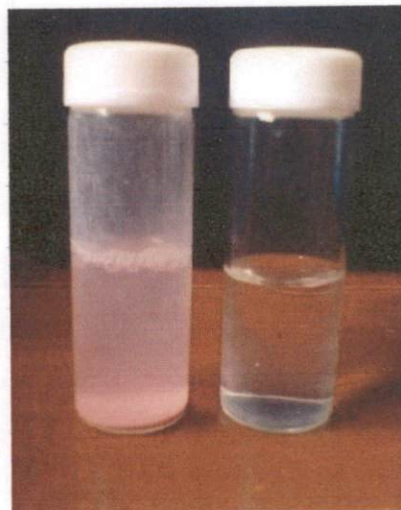


(i). Ozonolisis (Larutan *Alizarin S* 20 mg/L, pH 9)



a

b



c

d

(ii). Sonolisis (Larutan *Alizarin S* 20 mg/L, pH 5)

(a). sebelum sonolisis **(b).** sesudah diberi katalis **(c).** sesudah sonolisis selama 35 menit
(d). sesudah dilakukan sentrifus