

PENGARUH IRADIASI GAMMA TERHADAP DEGRADASI ZAT WARNA *DIRECT ORANGE 34* DALAM AIR

Oleh : Purwantiningsih Sugita¹, Ermin Katrin Winarno² dan Lia Anriani¹

Abstract

The aim of this experiment is study on technique of gamma irradiation in analyzing dying agent direct orange 34 in waste water. Direct orange 34 was dispersed to oxalic and malic acids when the ⁶⁰Co irradiated. The result showed that dose and dose rate of ⁶⁰Co were less than 10 kGy and 7.57 kGy/hour, respectively. While, the pH of the first solution was 7.0. The technique showed that the chemical oxygen demand of dye solution was decreased from 60.38 to 4.90 ppm.

Katakunci : technique of gamma irradiation, *direct orange 34*

1. PENDAHULUAN

Dewasa ini perkembangan industri di Indonesia makin pesat, sejalan dengan hal itu dampak terhadap lingkungan pun semakin besar, khususnya masalah limbah industri. Pada umumnya pengolahan air limbah industri masih belum dilakukan sebagaimana mestinya akibat kurangnya perhatian serius dari pihak industri (Jusuf, 1976). Salah satu industri penghasil limbah adalah industri tekstil. Limbah yang dihasilkan merupakan limbah zat warna yang umumnya mengandung cincin aromatik dan bersifat karsinogenik. Sampai saat ini penanganan limbah tersebut belum memuaskan. Oleh karena itu diperlukan suatu teknik pengolahan limbah yang mampu mendegradasi senyawa aromatik menjadi senyawa pecahan yang tidak membahayakan lingkungan. Salah satu teknik diajukan dalam penelitian ini adalah teknik iradiasi gamma.

Teknik iradiasi gamma dapat menguraikan larutan zat warna menjadi senyawa organik dengan berat molekul lebih rendah seperti asam-asam organik sederhana. Di samping itu iradiasi gamma dapat pula menurunkan nilai Keperluan Oksigen Kimia (KOK) dari larutan zat warna.

Prinsip teknik iradiasi gamma adalah interaksi radiasi dengan molekul air yang dikenal sebagai radiolisis. Pada proses radiolisis air akan dihasilkan spesies aktif yaitu elektron terhidrat (e^-_{aq}), radikal hidrogen ($\cdot H$) sebagai spesies pereduksi serta radikal hidroksil ($\cdot OH$) dan hidrogen peroksida sebagai spesies pengoksidasi (Miyata, 1995). Jika di dalam air terdapat oksigen maka akan dihasilkan radikal perhidroksil (HO_2^-). Radikal-

radikal tersebut dapat menguraikan bermacam-macam pencemar organik dalam air seperti fenol, zat warna, kloroorganik, fosfatorganik dan lain-lain (Tokunaga, 1995).

Tujuan penelitian ini adalah mempelajari pengaruh iradiasi gamma pada penguraian larutan zat warna *Direct Orange 34* dengan nama dagang Solophenyl Orange TGL 182% dalam air.

2. BAHAN DAN METODE

2.1 Bahan Dan Alat Yang Digunakan

Bahan uji yang digunakan adalah zat warna *Direct Orange 34* (DO 34) dengan nama dagang Solophenyl Orange TGL 182% dalam air. Sumber iradiasi gamma dari ⁶⁰Co pada alat IRKA (Irradiator Karet Alam) yang ada di Lab. Kimia PAIR BATAN.

Bahan kimia penunjang adalah asam sulfat, natrium hidroksida, meta-nol, asam oksalat, asam formiat, asam suksinat, asam malat, asam asetat, asam maleat, kalium bikromat, ferroammonium sulfat, indikator ferroin, perak sulfat, dan akuades.

Alat lain yang dipakai adalah spektrofotometer UV-VIS Genesys, pH-meter merk Metrohm, Kromatografi Cair Kinerja Tinggi (KCKT) merk Jasco, perangkat titrasi, pemanas dan alat-alat gelas kimia.

2.2 Metode Penelitian

Larutan zat warna DO 34 dengan konsentrasi 50 ppm sebanyak 250 ml dimasukkan ke dalam tabung khusus (diameter 7 cm dan tinggi 26 cm). Larutan ini diiradiasi

1. Jurusan Kimia FMIPA, IPB Bogor, atiek@indo.net.id
2. Staf Peneliti PAIR BATAN, Serpong

menggunakan sumber ^{60}Co dari IRKA pada suhu ruang 30°C . Selama iradiasi ke dalam larutan dialirkan udara dari aerator. Variabel yang diamati untuk mengoptimasi kerja teknik ini adalah dosis ^{60}Co , laju dosis ^{60}Co dan pH awal larutan. Masing-masing perlakuan dilakukan duplo.

Penentuan kondisi dosis dan laju dosis dilakukan secara bersamaan pada larutan contoh dengan konsentrasi 50 ppm. Dosis ^{60}Co yang digunakan bervariasi yaitu 0, 5, 10, 15, 20, dan 25 kGy, sedangkan laju dosisnya bervariasi yaitu 7,57; 11,38; dan 15,70 kGy/jam. Pada percobaan ini akan dievaluasi apakah dosis ^{60}Co yang digunakan efektif.

Penentuan kondisi pH awal larutan zat warna *Direct Orange 34* bervariasi yaitu 3, 5, 7, 9, dan 11 dan konsentrasi larutan yang digunakan 100 ppm. Dosis dan laju dosis ^{60}Co yang digunakan adalah kondisi optimum hasil percobaan sebelumnya. Hasil larutan yang telah diirradiasi, dianalisis nilai KOKnya dan produk degradasinya dengan teknik KCKTmerk Jasco dengan kondisi Kolom Phenomenex Bondclone C-18, Ukuran kolom 300 mm x 3,9 mm, Detektor Ultra Violet, Panjang gelombang 210 nm, Tek. Maksimal 400 psi, Tek. pompa 88 psi, Kec. eluen 1 ml/ menit, Kec. Kertas 5 mm/menit, Sensitivitas 0,02 dan Eluen metanol : air (1 : 9)

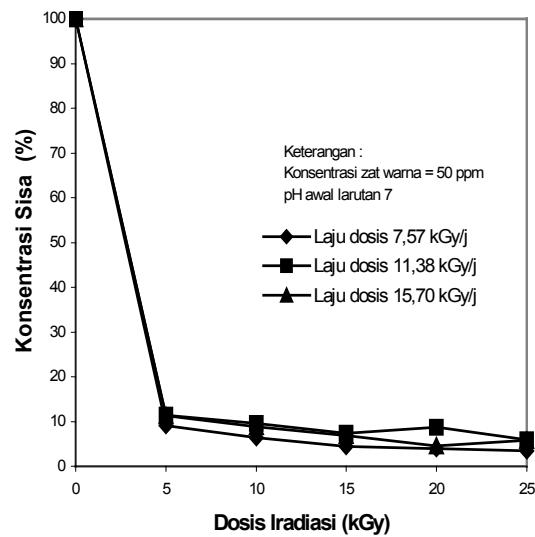
3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1 Pengaruh Dosis Dan Laju Dosis ^{60}Co Terhadap Penguraian Do 34

Variasi dosis yang digunakan untuk mendegradasi DO 34 adalah 0, 5, 10, 15, 20, dan 25 kGy sedangkan laju dosisnya yaitu 7,57; 11,38; dan 15,70 kGy/jam. Data yang terukur adalah konsentrasi larutan DO 34 yang tidak terdegradasi. Hasil penelitian ditampilkan pada Gambar 1.

Gambar 1 menunjukkan bahwa konsentrasi sisa DO 34 (%) pada dosis ^{60}Co 5 kGy untuk laju dosis 7,57; 11,38; dan 15,70 kGy/jam masing-masing sebesar 9,05%; 11,40%; dan 11,23% sedangkan pada dosis 25 kGy masing-masing sebesar 3,48%; 5,89%; dan 5,77%. Dari data tersebut menunjukkan bahwa dengan penggunaan laju dosis yang rendahpun, degradasi zat warna cukup tinggi. Penguraian lebih efektif pada laju dosis yang rendah karena waktu yang digunakan untuk menguraikan zat warna lebih lama, sehingga meningkatkan jumlah oksigen yang terlarut dalam sampel. Di sisi lain, faktor tersebut juga dapat meningkatkan jumlah spesies oksidator radikal hidroksil (OH^-) maupun perhidroksil (HO_2^-)

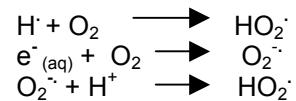
sehingga penguraian DO 34 lebih banyak terjadi (Miyata, 1995).



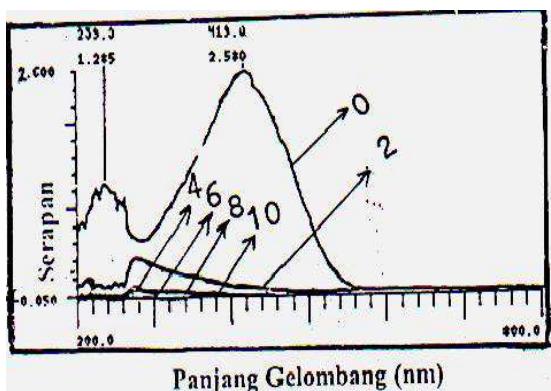
Gambar 1. Hubungan dosis dan laju dosis terhadap penguraian DO 34

Pengamatan terhadap dosis iradiasi yang digunakan terlihat bahwa sampai dosis 10 kGy, masing-masing laju dosis dapat menguraikan DO 34 dengan konsentrasi DO 34 sisa yang tidak terdegradasi sebesar 6,39% untuk laju dosis 7,57 kGy/jam; 9,55% untuk laju dosis 11,38 kGy/jam dan 8,84% untuk 15,70 kGy/jam. Hal ini berarti pada dosis 10 kGy dicapai tingkat penguraian di atas 90%. Oleh karena itu pekerjaan selanjutnya dosis ^{60}Co yang dipakai ≤ 10 kGy yaitu 0, 2, 4, 6, 8, dan 10 kGy dan laju dosisnya 7,57 kGy/jam. Pengaruh iradiasi terhadap penguraian DO 34 ditampilkan pada Gambar 2.

Gambar 2 menunjukkan bahwa dengan bertambahnya dosis iradiasi terlihat adanya penurunan serapan larutan. Ke dalam larutan DO 34 selama iradiasi dialiri udara dari aerator. Adanya oksigen terlarut dalam larutan akan menyebabkan terjadinya reaksi sebagai berikut (Thomas, J.K. 1974):



Hasil reaksi tersebut meningkatkan jumlah spesi oksidator radikal perhidroksil (HO_2^\cdot) sehingga reaksi oksidasi terhadap DO 34 dapat terurai menjadi molekul dengan bobot molekul lebih kecil misalnya asam-asam organik (Shimada *et al.*, 1964). Hal ini menunjukkan bahwa aerasi sangat berpengaruh terhadap iradiasi larutan DO 34.

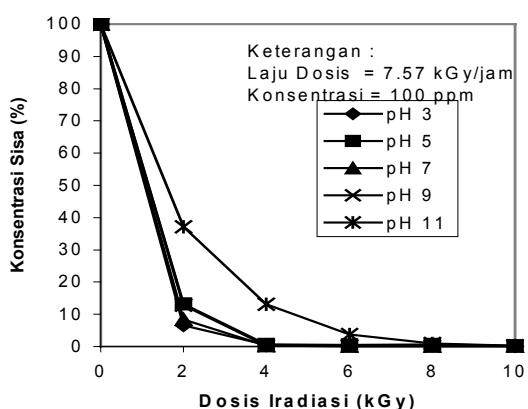


Gambar 2. Spektrum larutan DO 34 dosis 0, 2, 4, 6, 8, dan 10 kGy pada pH 7,00

Pada dosis 2 kGy sampai dosis 4 kGy serapan maksimum larutan DO 34 dicapai pada panjang gelombang 272 nm di daerah sinar ultra violet. Sedangkan untuk daerah sinar tampak tidak memperlihatkan adanya serapan.

3.2 Pengaruh Ph Awal Terhadap Penguraian Do 34

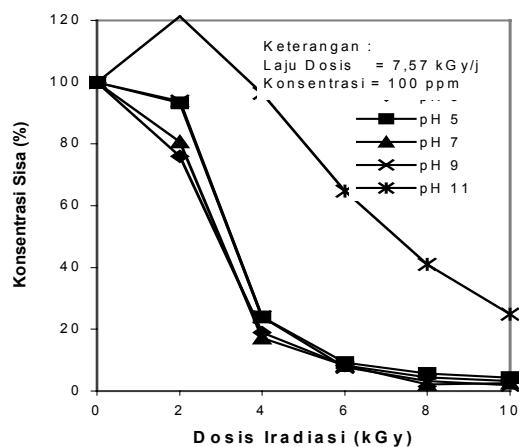
Setelah ditemukan dosis dan laju dosis optimum untuk penguraian DO 34, maka dilakukan variasi pH awal larutan DO 34 yaitu pH 3, 5, 7, 9, dan 11. Variasi pH awal ini untuk mencari pH awal larutan yang terbaik untuk penguraian DO 34 yang optimum. Data pengaruh iradiasi pada larutan zat warna DO 34 (100 ppm) dengan pH awal dari 3 sampai 11 ditampilkan pada Gambar 3. Pengukuran dilakukan pada dua panjang gelombang yaitu 272 dan 419 nm.



Gambar 3. Hubungan pH awal terhadap penguraian DO 34 diukur pada $\lambda=419$ nm

Gambar 3 menunjukkan hubungan antara persentase konsentrasi sisa pada berbagai pH awal larutan DO 34 yang diukur pada $\lambda= 419$ nm. Data kurva menunjukkan

gejala penurunan konsentrasi zat warna sisa dengan bertambahnya dosis iradiasi. Untuk pH awal larutan 3, 5, 7, dan 9 yang diiradiasi dengan dosis 4 kGy, konsentrasi DO 34 sisa yang tidak teregradasi sekitar 0,28% sampai 0,70%. Hal ini berarti persentase penguraian DO 34 sebesar 99,30%-99,72%. Iradiasi larutan DO 34 pada dosis ^{60}Co 4 kGy efektif karena mencapai nilai penguraian senyawa DO 34 di atas 99%. Sedangkan untuk pH 11 iradiasi larutan DO 34 baru efektif pada dosis 8 kGy dengan tingkat penguraian 99,06%.

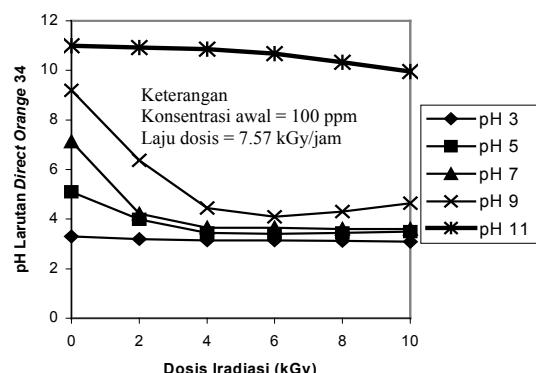


Gambar 4. Hubungan pH terhadap penguraian DO 34 diukur pada $\lambda=272$ nm.

Gambar 4 menunjukkan hubungan antara persentase konsentrasi sisa pada berbagai pH awal larutan DO 34 yang diukur pada $\lambda= 272$ nm. Data kurva menunjukkan bahwa konsentrasi DO 34 sisa (%) semakin rendah dengan bertambahnya dosis iradiasi pada pH 3, 5, 7, dan 9. Terjadi pengecualian pada pH larutan awal 11, pada dosis iradiasi 2 kGy terjadi kenaikan konsentrasi zat warna. Hal ini kemungkinan disebabkan pada pH 11 pada dosis 2 kGy, senyawa DO 34 membentuk polimer sehingga terjadi perpanjangan molekul dari zat warna tersebut. Akibatnya serapan DO 34 pada dosis 2 kGy menjadi lebih besar dari larutan kontrolnya (Miyata, 1995). Sedangkan penyinaran larutan dengan dosis > 2 kGy, larutan dengan pH 11 mengikuti pola seperti larutan lainnya hanya saja tidak efektif. Oleh karena itu, perlakuan sampel agar degradasi senyawa zat warna dalam limbah efektif adalah menggunakan pH < 11 . Besarnya konsentrasi zat warna sisa pada pH awal larutan 3 dan 7 sebesar 18,96% dan 17,18% untuk dosis 4 kGy. Sedangkan pada pH 5 dan 9 sebesar 24,04% dan 24,02% untuk dosis yang sama. Pada dosis 10 kGy, % konsentrasi DO 34 sisa pada pH awal 3, 5, 7 dan 9 berturut-turut adalah 3,29%; 4,35%; 2,52%; dan 1,94%.

Pada Gambar 5, tampak penurunan pH larutan DO 34 dengan bertambahnya dosis iradiasi. Pada pH awal 11, dosis iradiasi sebesar 10 kGy menyebabkan penurunan pH sampai 9,95, larutan masih bersifat basa.

Pada pH awal larutan 5, 7 dan 9 pH larutan mengalami penurunan antara 3,08 - 3,60. Hal ini disebabkan oleh terurainya molekul DO 34 menjadi produk yang lebih sederhana atau mempunyai rantai lurus dan bersifat asam. Pada pH awal larutan 3, perubahan ini tidak nampak. Menurut laporan Shimada (1964) dan Spink (1964), iradiasi senyawa aromatik dalam air menghasilkan beberapa senyawa rantai lurus dengan berat molekul rendah seperti aldehida dan asam-asam organik.



Gambar 5. Penurunan pH larutan *Direct Orange* 34 akibat iradiasi

Dari hasil pembahasan tersebut menunjukkan bahwa perlakuan larutan awal akan lebih efektif bila $pH \leq 7$ karena memberikan hasil degradasi yang optimal. Pada pH 7 persentase degradasi mencapai 97,65%.

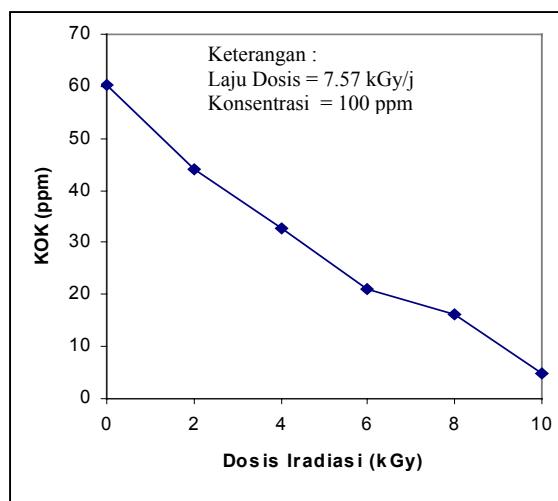
3.3 Analisis Kok Larutan Zat Warna Do 34 Hasil Iradiasi Gamma

Keperluan Oksigen Kimia (KOK) adalah besarnya kandungan oksigen yang digunakan untuk menghancurkan bahan organik diukur dengan besarnya penggunaan zat oksidator kuat ($K_2Cr_2O_7$) dalam suasana asam dengan katalis perak sulfat (Saeni, 1989)

Setelah ditemukan dosis, laju dosis dan pH awal larutan untuk kondisi penguraian DO 34, maka selanjutnya dilakukan analisis KOK terhadap larutan yang tidak diiradiasi dan yang diiradiasi. Perubahan KOK larutan DO 34 akibat iradiasi ditunjukkan pada Gambar 6.

Pada Gambar 6 terlihat bahwa nilai KOK suatu larutan zat warna DO 34 tanpa iradiasi sebesar 60,38 ppm. Sedangkan penggunaan radiasi menurunkan nilai KOK

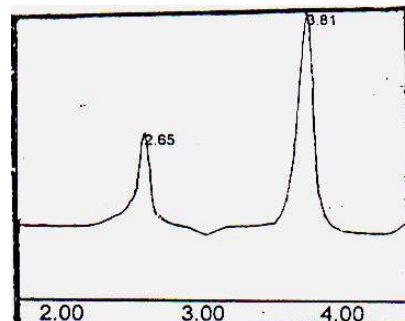
larutan DO 34 dan bertambahnya dosis iradiasi nilai KOK makin rendah. Penggunaan dosis 10 kGy nilai KOK turun menjadi 4,90 ppm, persentase penurunan KOK mencapai 91,89% sehingga produk degradasi aman dibuang ke lingkungan. Nilai KOK kategori air I adalah 20 ppm, sesuai Surat Keputusan Gubernur Daerah Tingkat I Jabar No. 660-31/SK/694-BKPMD/82.



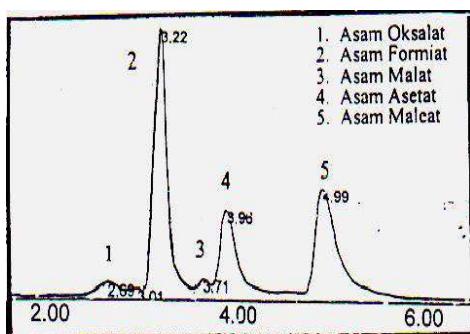
Gambar 6. Perubahan KOK larutan *Direct Orange* 34 dalam air.

3.4 Analisis Hasil Degradasi Zat Warna Do 34 Setelah Iradiasi Gamma Dengan Teknik Kckt

Hasil kromatogram dari penguraian DO 34 yang diiradiasi dengan dosis 10 kGy menggunakan KCKT ditunjukkan pada Gambar 7. Gambar 7 ini menunjukkan 2 puncak dengan waktu retensi berturut-turut 2,65 menit (puncak 1) dan 3,81 menit (puncak 2). Sedangkan Gambar 8 menyajikan data kromatogram campuran larutan standar asam-asam organik yaitu asam oksalat, formiat, malat, asetat, dan maleat dengan waktu retensi berturut-turut 2,69 menit, 3,22 menit, 3,71 menit, 3,96 menit, dan 4,99 menit.

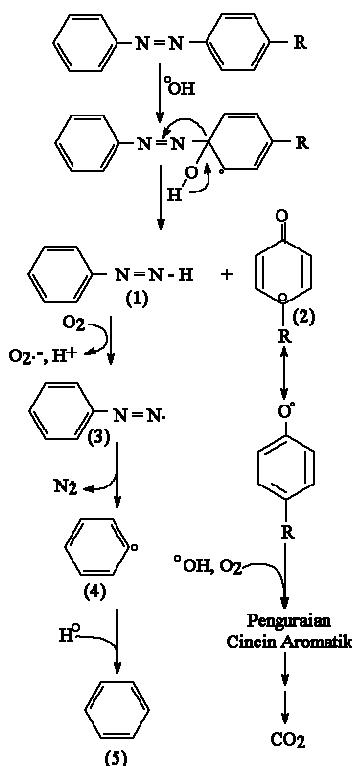


Gambar 7. Kromatogram hasil iradiasi *Direct Orange* 34 dosis 10 kGy



Gambar 8. Kromatogram campuran larutan standar asam-asam organik

Data kromatogram pada Gambar 7 menunjukkan bahwa puncak 1 mendekati waktu retensi standar asam oksalat (2,69 menit) dan puncak 2 mendekati waktu retensi standar asam malat (3,71 menit). Dari data tersebut diduga bahwa hasil degradasi larutan zat warna DO 34 adalah asam oksalat dan malat. Hasil analisis ini didukung oleh dugaan mekanisme reaksi penguraian zat warna *Direct Orange* 34 karena pengaruh iradiasi gamma (Spadaro *et al.*, 1994). Dugaan mekanisme reaksi dapat dilihat pada Gambar 9.



Gambar 9.

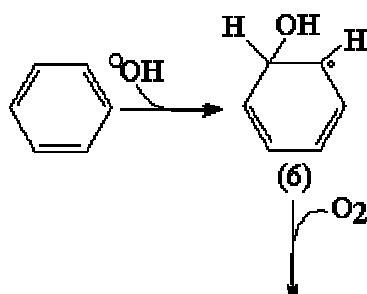
Dugaan mekanisme untuk turunan benzena dari degradasi radikal OH terhadap zat warna azo melalui Fenilazo tersubstitusi: R = OH, NH₂

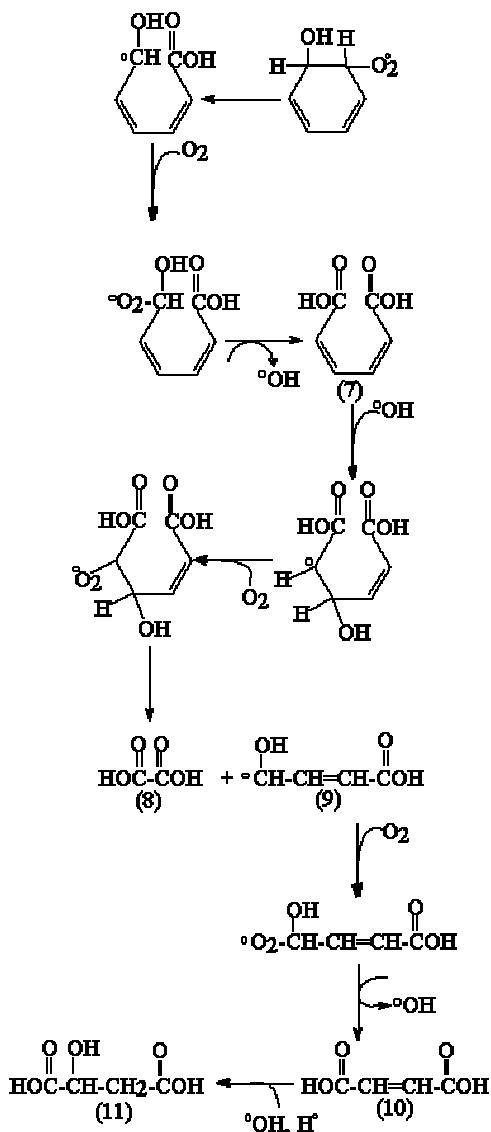
Radikal OH menyerang atom C-4 cincin aromatik sehingga terbentuk senyawa intermediet yang tersubstitusi hidroksi. Selanjutnya senyawa intermediet ter degradasi menghasilkan fenildiazina (1) dan radikal fenoksida (2). Fenildiazina adalah senyawa yang tidak stabil, sehingga mudah teroksidasi dengan adanya oksigen terlarut membentuk radikal fenildiazina (3). Senyawa (3) juga merupakan intermediet tidak stabil yang dengan cepat akan terpecah menghasilkan radikal fenil (4) dan gas nitrogen. Radikal fenil berinteraksi dengan radikal hidrogen menghasilkan senyawa benzena (5). Pada radikal fenoksida terjadi reaksi dengan radikal OH dan oksigen menyebabkan ter-urainya cincin aromatik yang dilanjutkan de-ngan reaksi dekarboksilasi menghasilkan gas CO₂. Nickelsen and Michael (1992) menyatakan bahwa cincin aromatik terurai menjadi asam oksalat dan asam malat. Pembentukan asam organik ini ditunjukkan pada Gambar 10..

Radikal OH menyerang cincin aromatik benzena menghasilkan radikal hidroksikloheksadienil (6). Senyawa (6) bereaksi dengan oksigen terlarut membentuk radikal yang tidak stabil yang diikuti dengan pembukaan cincin aromatik membentuk asam mukonat (7) yang disertai penglepasan radikal OH. Radikal OH akan menyerang atom C-3 pada asam mukonat yang selanjutnya terjadi oksidasi dan pemutusan ikatan C-C sehingga terbentuk asam oksalat (8) dan radikal asam 4-hidroksi butadieoat (9). Senyawa (9) dioksidasi lebih lanjut membentuk asam fumarat (10) dan asam malat (11).

4. KESIMPULAN

Kondisi optimum penguraian untuk zat warna *Direct Orange* 34 dengan iradiasi gamma yaitu dosis ≤ 10 kGy, laju dosis 7,57 kGy/jam, pH awal larutan 7. Iradiasi gamma terhadap larutan zat warna *Direct Orange* 34 dapat menurunkan nilai KOK dan diduga hasil penguraianya adalah asam oksalat dan asam malat.





Gambar 10.

Dugaan mekanisme untuk senyawa benzena menjadi asam oksalat dan asam malat

DAFTAR PUSTAKA

1. El-Assy, N. B., El-Wakeel, E. I., and Abdel Fattah, A. A. *The Degradation of Triazo Dye Chlorantine Fast Green BLL in Aqueous Solution by Gamma Radiation-III. Appl. Rad. Isot.* **42**: 89-96.
2. Getoff, Nikola. 1997. *Radiation-Induced Degradation of Water Pollutants-State of the Art. Rad. Phys. Chem.* **47**:581-596.
3. Jusuf, A. 1976. *Laporan Penelitian Masalah Lingkungan Hidup Kebutuhan Air dan Masalah Air Buangan Industri Tekstil di DKI.* Direktorat Jenderal Industri Tekstil Departemen Perindustrian, Jakarta.
4. Miyata, T. 1995. *Radiation Chemistry of Water System. Application of Radiations Processing for Decontamination of Liquid Wastes.* Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, UNDP/IAEA/RCA. Regional Training Course, Tokyo.
5. Nickelsen and Michael, G. 1992. *Removal of Benzena and Selected Alkyl Substituted Benzenes from Aqueous Solution Utilizing Continuous High Energy Electron Irradiation.* *Environ. Sci. Technol.* **26**: 144-152.
6. Nickelsen and Michael, G. 1994. *High Energy Electron Beam Generation of Oxidants for the Treatment of Benzena and Toluena in the Presence of Radical Scavenger.* *Wat. Res.* **28**: 1227-1237.
7. O'Donnel, James, H. and Dould, F. S. 1970. *Interaction of Radiation with Matter.* Pergamon, London.
8. Ridwan, Moh. 1981. Penggunaan Sumber Iradiasi Gamma ^{60}Co untuk Sterilisasi Alat Kedokteran; Diskusi Panel Penggunaan Iradiasi untuk Sterilisasi Alat Kedokteran. PAIR-BATAN, Jakarta.
9. Roekmantoro, Roeslan. 1978. Proteksi Radiasi: Pengantar Ilmu Pengetahuan dan Teknologi Nuklir. PAIR-BATAN. Jakarta.
10. Saeni, M. S. 1989. *Kimia Lingkungan.* Departemen P dan K Dirjen Pendidikan Tinggi PAU Ilmu Hayat IPB, Bogor.
11. Shimada, K., Suzuki N., Itatani N., & Hatta H. 1964. *Bull Chem. Soc. Japan* **37**: 1143-1147.
12. Spadaro, J. T., Isabelle, L., and Renganthan, V. 1994. *Hidroxyl Radical Mediated Degradation of Azo Dyes: Evidence for Benzena Degradation.* Department of Chemistry, Biochemistry, and Molecular Biology, and Department of Environmental Science and Engineering Oregon Graduated Institut of Science and Technology Portland, Oregon.
13. Spink, J. W. T., and Woods, R. J. 1964. *An Introduction to Radiation Chemistry.* Wiley, New York.
14. Sumartono, A., Andayani, W., Armanu, dan Surtipanti. 1993. Pengaruh Iradiasi Gamma pada Zat Warna Azo (Terasil Navi) dalam Air. PAIR-BATAN, Jakarta.
15. Thomas, J. K.. 1974. *Elementary Process and Reaction in the Radiolysis of Water.* Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois.
16. Tokunaga, O. 1995. *Introduction to Radiation Application Training Course on Application of Radiation Processing for Decontamination of Liquid Wastes.* Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, UNDP/IAEA/RCA. Regional Training Course, To-kyo.

RIWAYAT PENULIS

Purwantiningsih Sugita, lahir di Bandung, 17 Desember 1963. Lulus S1 dari Jurusan Kimia FMIPA UGM 1987, S2 dari Pascasarjana ITB 1992. Saat ini sedang menempuh S3 dalam bidang Ilmu Pangan, Program Pasca-sarjana IPB. Sebagai tenaga pengajar di Jurusan Kimia FMIPA, IPB dari tahun 1987 sampai sekarang. Pada tahun 1995 menjadi dosen Replecement Faculty di Universitas Udayana, Bali. Di samping itu juga menjadi peneliti di Pusat Studi Bio Farmaka, IPB. Banyak penelitian yang telah dilakukan penulis di bidang bahan alam dan lingkungan . Penulis juga menjadi anggota pada Himpunan Kimia Indonesia dan Perhimpunan Biokimia dan Biologi Molekuler Indonesia.