

PA IR/T.368/96

APLIKASI RADIASI PENGION DALAM
PENGURAIAN LIMBAH INDUSTRI 1.
RADIOLISIS LARUTAN STANDART ZAT
WARNA REAKTIF CIBACRON VIOLET 2R

WINARTI ANDAYANI dan AGUS SUMARTONO

εϕ)

**APLIKASI RADIASI PENGION DALAM PENGURAIAN LIMBAH INDUSTRI
I. RADIOLISIS LARUTAN STANDAR ZAT WARNA REAKTIF CIBACRON
VIOLET 2R**

Winarti Andayani* dan Agustin Sumartono*
* Pusat Aplikasi Isotop dan Radiasi, BATAN

ABSTRAK

APLIKASI RADIASI PENGION DALAM PENGURAIAN LIMBAH INDUSTRI I. RADIOLISIS LARUTAN ZAT WARNA REAKTIF CIBACRON VIOLET 2R. Telah dipelajari pengaruh udara, dosis iradiasi dan pH pada penguraian zat warna reaktif cibacron violet 2R dalam air oleh radiasi. Pengamatan yang dilakukan ialah perubahan spektrum serapan larutan sebelum dan sesudah diiradiasi pada berbagai kondisi. Hasil penguraian dianalisis dengan HPLC menggunakan detektor uv. Penguraian molekul zat warna akan lebih tinggi jika dilakukan pengaliran udara selama iradiasi. Hal ini menunjukkan bahwa oksigen diperlukan untuk penguraian dengan iradiasi. Iradiasi harus dilakukan pada pH netral untuk mendapatkan penguraian yang paling efisien, karena pH dapat mempengaruhi kereaktifan radikal produk radiolisis air terhadap zat terlarut. Salah satu hasil radiolisis yang terdeteksi adalah asam oksalat.

ABSTRACT

APPLICATION OF IONIZING RADIATION ON INDUSTRIAL WASTE TREATMENT I. RADIOLYSIS OF REACTIVE DYE CIBACRON VIOLET 2R. The effect of aeration, irradiation dose and pH on radiation degradation of reactive dye cibacron violet 2R in aqueous solution have been studied. Observation was done on the absorption spectrum before and after irradiation at various conditions. The degraded sampel was analyzed by using HPLC with uv detector. The percentage of degradation was higher by aeration during irradiation. It suggests that oxygen is important for degradation of the dye molecule. Irradiation at neutral pH is preferred to obtain maximum degradation, since pH may affect the reactivity of radicals produced by the radiolysis of water molecules. One of the degradation product that could be detected was oxalic acid.

PENDAHULUAN

Dewasa ini masalah pencemaran air menjadi masalah yang sangat serius di dunia. Perkembangan industri dan penggunaan senyawa organik sintetik baik untuk budidaya tanaman maupun keperluan industri memberikan dampak negatif yaitu tercemarnya sumber daya air permukaan maupun sumber daya air tanah. Pencemar organik yang merupakan senyawa *biodegradable* dan *non-biodegradable* mempunyai sifat racun, terlebih senyawa *non-biodegradable* yang mempunyai sifat karsinogenik (1,2). Senyawa organik *non-biodegradable* yang berasal dari limbah budidaya pertanian ialah herbisida, insektisida, fungisida dan rodentisida. Pencemar organik dari limbah industri antara lain senyawa fenol, surfaktan, zat warna tekstil, pestisida, poliklorobifenil (PCB), trikloretilen (TCE) dan senyawa aromatis lain (3), ataupun senyawa organik yang telah ada dalam badan air akibat proses alami, misalnya asam humus di daerah rawa.

Pemerintah telah mengeluarkan peraturan diantaranya kewajiban pembuatan unit pengolahan limbah pada setiap kegiatan industri. Hal ini dilakukan untuk mengurangi beban pencemaran badan air (4). Beberapa cara pengolahan limbah dengan cara konvensional telah banyak dilakukan antara lain dengan klorinasi (5), pengendapan dan penyerapan oleh karbon aktif, kemudian *sludge* yang terbentuk dibakar atau diproses secara mikrobiologi (5). Pembakaran *sludge* akan mengakibatkan terbentuknya senyawa klorooksida dan karbondioksida. Penggunaan karbon aktif hanya menyerap pencemar organik yang mempunyai sifat non-polar dengan berat molekul rendah, sedangkan senyawa non-polar dengan berat molekul tinggi tidak tereliminasi (3). 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. Oleh karena itu perlu dicari alternatif lain yang lebih efektif untuk dapat menguraikan limbah tersebut.

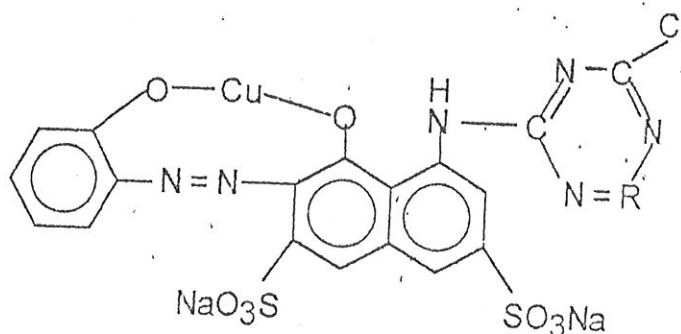
Mekanisme interaksi radiasi pengion dengan air dapat menyebabkan terbentuknya spesi-spesi (H^+ , *OH , H^* , e_{aq}^- , H_2O_2 dan H_2 dalam spur) (6). Spesi-spesi ini

merupakan produk primer radiolisis air yang keluar dari spur dan akan bereaksi dengan zat terlarut (macam-macam pencemar organik) serta menguraikannya. Metode iradiasi adalah salah satu alternatif yang diharapkan dapat menyelesaikan masalah ini.

Pengolahan limbah dengan menggunakan teknik radiasi mempunyai kemampuan menurunkan kebutuhan oksigen kimia (KOK) dan kebutuhan oksigen biologi (KOB) (7). Tujuan penelitian ini ialah mempelajari radiolisis zat warna standar yang larut dalam air, serta efek udara dan pH pada penguraiannya. Diharapkan zat warna tersebut akan terurai menjadi senyawa-senyawa yang lebih sederhana dan tidak toksis, akibat interaksinya dengan radiasi pengion sehingga dapat diaplikasikan dalam pengolahan limbah tekstil.

BAHAN DAN METODE

Bahan Kimia. Bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini antara lain cibacron violet 2R (Gambar 1) yang diperoleh dari PT. Ciba Geigy, H_2SO_4 6N, NaOH 6N, dan H_3PO_4 85%. Pelarut untuk HPLC antara lain H_3PO_4 0,03% dan metanol, serta larutan standar asam yaitu asam oksalat, asam maleat, dan asam suksinat.



Gambar 1. Struktur molekul zat warna reaktif cibacron violet 2R
 $C_{16}H_{12}N_6O_3CuNa_2S_2$, $R = C_6H_5ONH_2$ (8)

Peralatan. Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari iradiator gamma cobalt-60 (95 kCi tahun 1995), spektrofotometer uv-vis (Shimadzu 160), HPLC

(Shimadzu) yang dihubungkan dengan detektor uv, kolom HPLC shodex C-18 OH pax, peralatan gelas, pengaduk magnet, pH meter, dan pompa udara.

Cara Iradiasi. Larutan zat warna reaktif cibacron violet 2R 50 ppm disiapkan dengan melarutkan 1 g zat warna dalam 1 l air suling. Selanjutnya dilakukan pengenceran sebanyak 20 kali. pH larutan zat warna yang akan diiradiasi divariasikan pada 3, 5, 7, 9 dan 12 dengan penambahan larutan asam sulfat atau larutan natrium hidroksida. Larutan zat warna tersebut (500 ml) ditempatkan dalam erlenmeyer dan diiradiasi dengan sinar gamma pada suhu ruang (30°C). Laju dosis iradiasi adalah 5kGy/jam (ditentukan dengan dosimeter fricke ($G(\text{Fe}^{3+}) = 15,6$), dan dosis iradiasi 2, 4, 6, 8, dan 10 kGy. Selama iradiasi berlangsung udara dialirkan ke dalam larutan melalui dasar erlenmeyer.

Analisis Larutan Setelah Iradiasi. Larutan hasil iradiasi dianalisis dengan alat spektrofotometer uv-vis, untuk mengetahui konsentrasi zat warna dalam larutan, dimana serapan larutan sebanding dengan konsentrasi zat warna. Analisis dengan HPLC dilakukan untuk mengetahui hasil penguraian zat warna oleh iradiasi gamma.

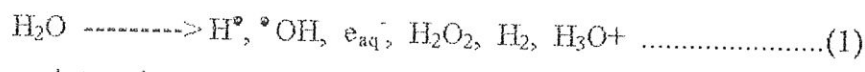
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh Udara pada Radiolisis Larutan Cibacron Violet 2R. Zat warna cibacron violet 2R mempunyai puncak serapan pada panjang gelombang 550 nm dan 281 nm pada daerah uv-vis seperti terlihat pada Gambar 2 dan 3 kurva 1. Puncak pertama menunjukkan ikatan rangkap terkonjugasi dari struktur molekul tersebut, sedangkan puncak kedua merupakan cincin aromatis tersubstitusi. Gambar 2 menunjukkan perubahan spektrum setelah diiradiasi tanpa pengaliran udara. Iradiasi menyebabkan penurunan puncak serapan baik pada 550 nm maupun 281 nm. Penurunan ini meningkat dengan bertambahnya dosis iradiasi dari 2 sampai dengan 10 kGy. Penurunan puncak serapan pada panjang gelombang 550 nm lebih cepat dibandingkan puncak serapan pada panjang gelombang 281 nm. Hal ini terjadi karena ikatan rangkap terkonjugasi lebih peka terhadap radiasi dibandingkan dengan gugus aromatik yang mempunyai persistensi tinggi.

Perubahan spektrum setelah diiradiasi dengan pengaliran udara ditunjukkan pada Gambar 3. Iradiasi dengan pengaliran udara menyebabkan penurunan puncak serapan pada 550 nm lebih cepat dibanding tanpa pengaliran udara. Terlihat pada dosis 4 kGy puncak

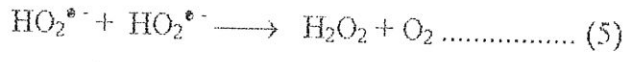
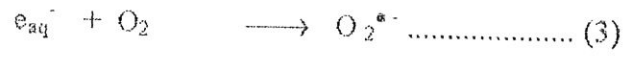
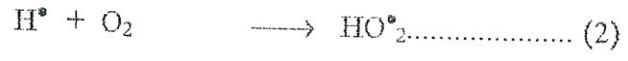
serapan gugus konjugasi sudah tidak terlihat lagi, sedang gugus aromatisnya masih sedikit bersisa. Dibandingkan tanpa pengaliran udara, penurunan puncak serapan gugus aromatis juga lebih cepat seperti terlihat pada kurva 6. Penurunan ini menunjukkan bahwa radiolisis senyawa tersebut lebih sempurna dengan adanya udara selama iradiasi.

Radiolisis senyawa tersebut merupakan efek tidak langsung (indirect effect) radiasi pengion di dalam media air. Interaksi radiasi pengion dengan air akan menghasilkan spesi-spesi sebagai berikut (6).

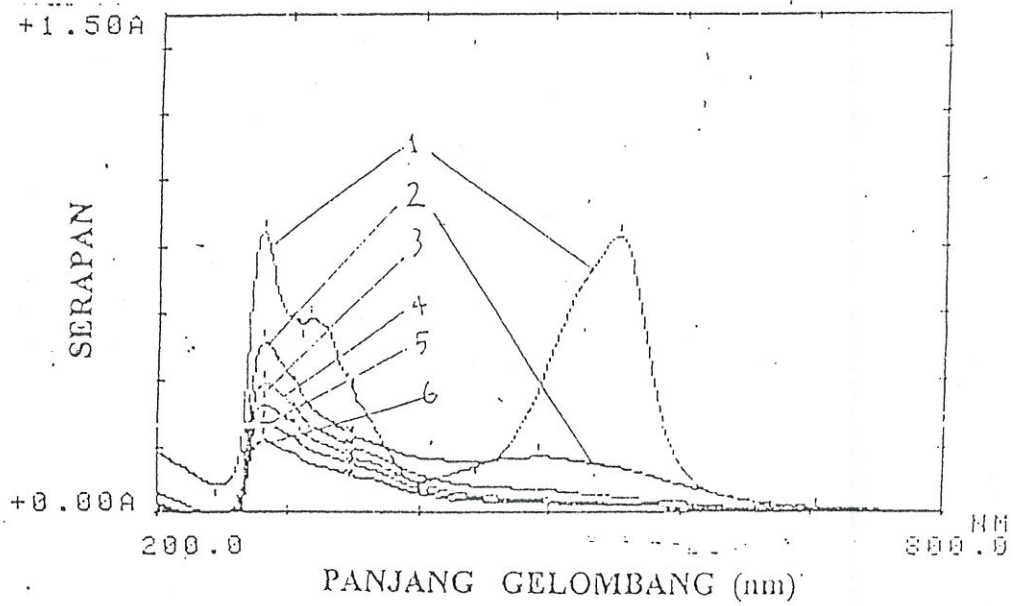


Spesi-spesi tersebut merupakan produk primer radiolisis air yang keluar dari spur dan bereaksi dengan zat terlarut (15). Radikal hidroksil (OH) dan produk molekul hidrogen peroksida (H₂O₂) bersifat oksidator, sedang e_{aq}⁻ dan H⁺ bersifat reduktor.

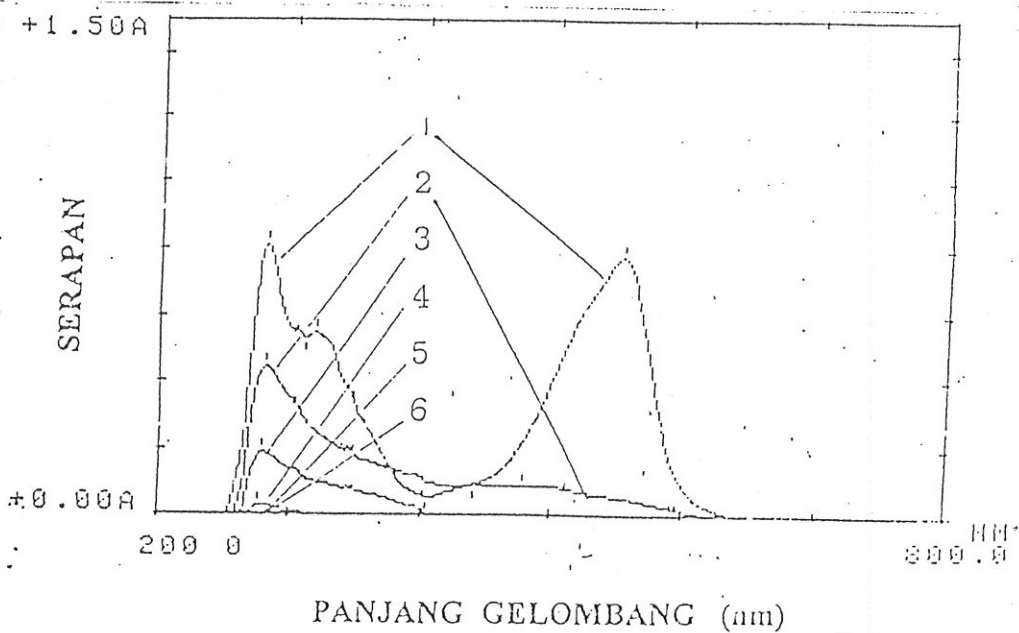
Spesi-spesi ini akan berkompetisi terhadap zat terlarut seperti zat warna yang dipakai pada penelitian ini. Bergantung pada kondisinya, akan terjadi reaksi-reaksi tambahan dan reaksi yang lebih dominan. Jika di dalam air terdapat oksigen maka akan terjadi reaksi tambahan :



Sehingga terjadi peningkatan pembentukan spesi oksidator. Spesi inilah yang akan menguraikan molekul zat warna. Persistensi gugus aromatik terhadap radiasi pengion menurun dengan adanya oksigen di dalam larutan, karena peningkatan populasi spesi oksidator tersebut.



Gambar 2. Spektrum serapan zat warna reaktif violet 2R yang diiradiasi tanpa pengaliran udara (kurva 1: kontrol, kurva 2: 2 kGy, kurva 3: 4 kGy, kurva 4: 6 kGy, kurva 6: 10 kGy)



Gambar 3. Spektrum serapan zat warna reaktif cibacron violet 2R yang diiradiasi dengan pengaliran udara (kurva 1 : kontrol, kurva 2 : 2 kGy, kurva 3 : 4 kGy, kurva 4 : 6 kGy, kurva 5 : 8 kGy, kurva 6: 10 kGy)

Pengaruh Dosis dan pH pada Radiolisis Larutan Cibacron Violet 2R. Hasil radiolisis larutan zat warna pada beberapa nilai pH dan dosis iradiasi 2-10 kGy ditunjukkan pada Tabel 1, sedang Gambar 4 menunjukkan nilai G (produk primer) sebagai fungsi pH.

Tabel 1. Pengaruh dosis dan pH larutan pada penguraian zat warna reaktif cibacron violet 2R dengan aerasi

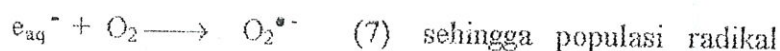
Dosis (kGy)	Penguraian (%) pada pH				
	3	5	7	9	12
0	0	0	0	0	0
2	71	69	76	77	75
4	85	86	91	91	84
6	95	97	97	92	91
8	98	99	99	95	95
10	99	100	99	96	98

pH larutan tidak mempengaruhi kelarutan dan tidak menimbulkan perubahan kimia pada larutan zat warna sebelum iradiasi. Pada semua pH penguraian meningkat dengan kenaikan dosis, karena peningkatan populasi produk primer, terutama spesi yang bersifat oksidator. Pada pH netral, dosis di atas 6 kGy tidak meningkatkan penguraian. Jika dosis terlalu tinggi, jumlah spesi aktif di dalam spur sedemikian banyak sehingga terjadi reaksi rekombinasi, sedang produk primer yang keluar dari spur tidak berbeda dari dosis rendah. Dengan demikian penguraian tidak banyak meningkat.

Penguraian menjadi sedikit lebih rendah pada pH asam maupun basa terutama jika dosis iradiasi rendah. Pada pH asam terutama di bawah satu, populasi e_{aq}^- menjadi lebih sedikit seperti yang terlihat pada Gambar 4. Penurunan itu adalah akibat terjadinya reaksi :



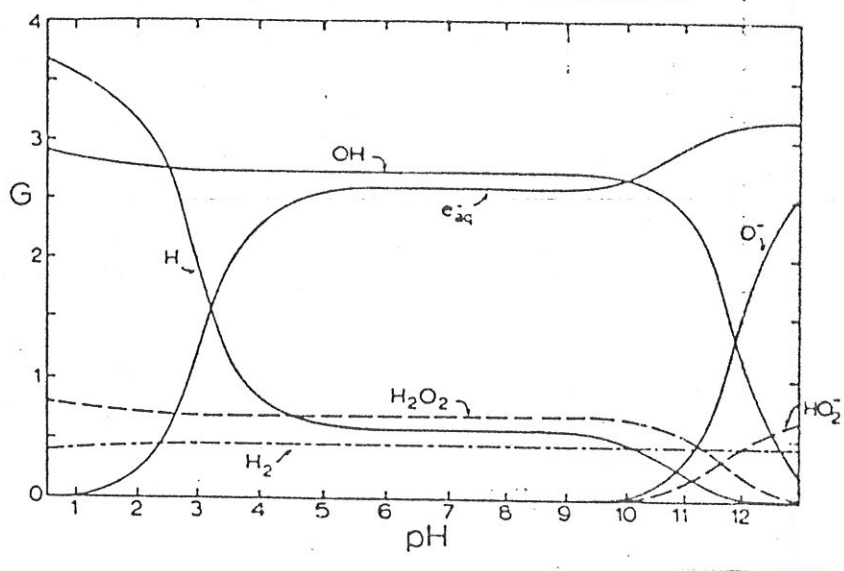
Hal ini mengakibatkan penekanan reaksi:



pengoksidasi menurun dan penguraian berkurang. Efek ini sangat nyata pada dosis rendah karena populasi produk primer belum begitu banyak.

Pada pH di atas netral terjadi penurunan populasi OH radikal dan penguraian produk molekul H_2O_2 seperti terlihat dalam Gambar 4. Pada pH tersebut elektron tersolvasi (e_{aq}^-) juga mengalami deaktivasi, terlebih lagi pada pH lebih besar dari 10 (6). Dengan demikian iradiasi harus dilakukan dalam larutan netral untuk mengoptimalkan penguraian. Di samping itu larutan sisa tidak memerlukan perlakuan tambahan guna penetralan pH.

Nilai G didefinisikan sebagai banyaknya atom atau molekul yang berubah (terurai maupun terbentuk) per 100 eV energi yang diserap. Nilai G (penguraian) zat warna pada berbagai pH disajikan pada Tabel 2. Terlihat bahwa nilai G (penguraian) pada pH netral adalah 0,25, dan sedikit menurun pada pH asam (0,22).



Gambar 4. Pengaruh pH terhadap produk primer hasil radiolisis air (6).

Tabel 2. Nilai G (penguraian) zat warna reaktif cibacron violet 2R dengan aerasi

pH	G (penguraian)
3	0,227
5	0,228
7	0,250
9	0,250
12	0,247

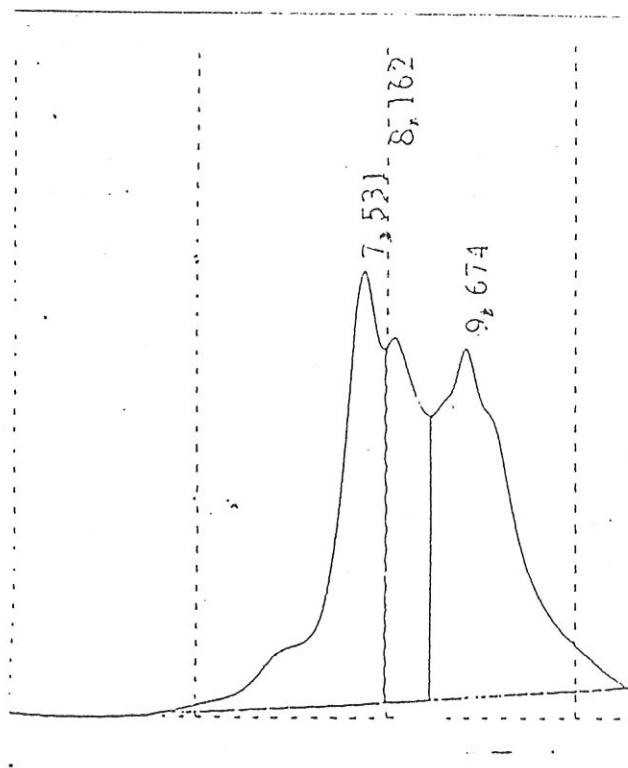
Analisis Larutan Hasil Iradiasi. Larutan zat warna yang diiradiasi dengan pengaliran udara mengalami penguraian menjadi senyawa lain yang diduga sebagai asam oksalat, asam maleat dan asam suksinat. Identifikasi larutan dilakukan dengan HPLC untuk mengetahui adanya senyawa-senyawa tersebut. Waktu retensi asam-asam organik yang terbentuk dibandingkan dengan waktu retensi senyawa standar asam oksalat, asam maleat dan asam suksinat.

Gambar 4a adalah kromatogram larutan sampel hasil iradiasi. Gambar 4b adalah kromatogram larutan standar asam-asam antara lain asam oksalat dengan waktu retensi 7,524 menit, asam maleat dengan waktu retensi 8,820 menit dan asam suksinat dengan waktu retensi 9,506 menit. Iradiasi menghasilkan sampel yang memberikan kromatogram dengan 3 puncak dengan waktu retensi 7,531 menit, 8,162 menit dan 9,674 menit. Puncak dengan waktu retensi 7,531 menit mendekati waktu retensi senyawa standar asam oksalat (7,524 menit). Jadi puncak tersebut dapat diasumsikan sebagai puncak asam oksalat, sedangkan 2 puncak yang lain belum diketahui senyawa apa meskipun senyawa tersebut juga merupakan senyawa organik. Jadi salah satu hasil radiolisis molekul zat warna dengan adanya oksigen adalah asam oksalat.

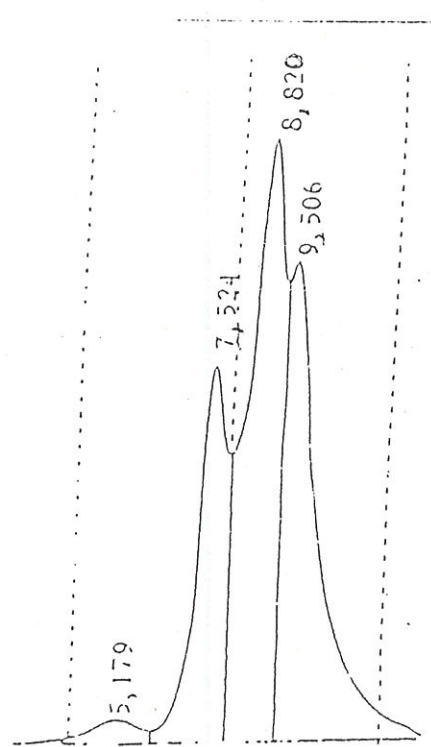
Hasil analisis secara kuantitatif asam oksalat yang terbentuk dapat dilihat pada Tabel 3. Pembentukan asam oksalat menurun di atas dosis 6 kGy. Diduga pada dosis yang lebih tinggi asam oksalat yang terjadi mengalami oksidasi lebih lanjut menjadi gas CO_2 dan H_2O .

Tabel 3. Hasil analisis secara kuantitatif asam oksalat yang terbentuk pada dosis 2, 4, 6, 8 dan 10 kGy

Dosis (kGy)	Asam oksalat (ug/ml)
0	0,000
2	0,030
4	0,035
6	0,020
8	0,012
10	0,009



Gambar 4a. Kromatogram larutan hasil iradiasi (4kGy)



Gambar 4b. Kromatogram larutan standar senyawa asam oksalat (7,524) asam maleat (8,820), asam suksinat (9,506)

Kondisi analisis:

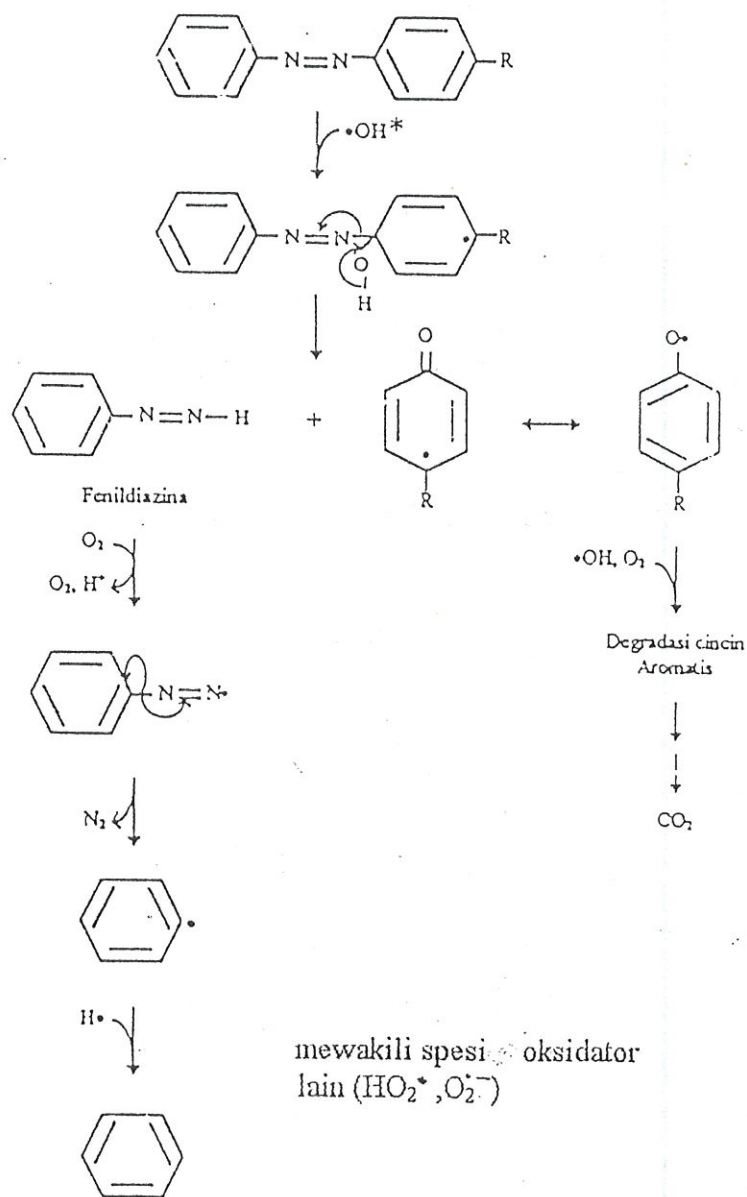
Detektor : uv dengan panjang gelombang 210 nm

Kolom : shodex OH pax

Pelarut : H_3PO_4 0,003%

Kecapatan alir pelarut : 0,5 ml/menit

Mekanisme Penguraian Zat Warna Cibacron Violet 2R. Dari hasil analisis tersebut dapat diduga mekanisme penguraian zat warna azo. Spesi reaktif hasil radiolisis air, terutama yang bersifat sebagai oksidator ($^{\circ}\text{OH}$, HO_2° , O_2^-) akan mengoksidasi zat terlarut yang ada didalamnya. Radiolisis zat warna azo sebagai model cibacron violet 2R ditunjukkan pada skema 1 (9).

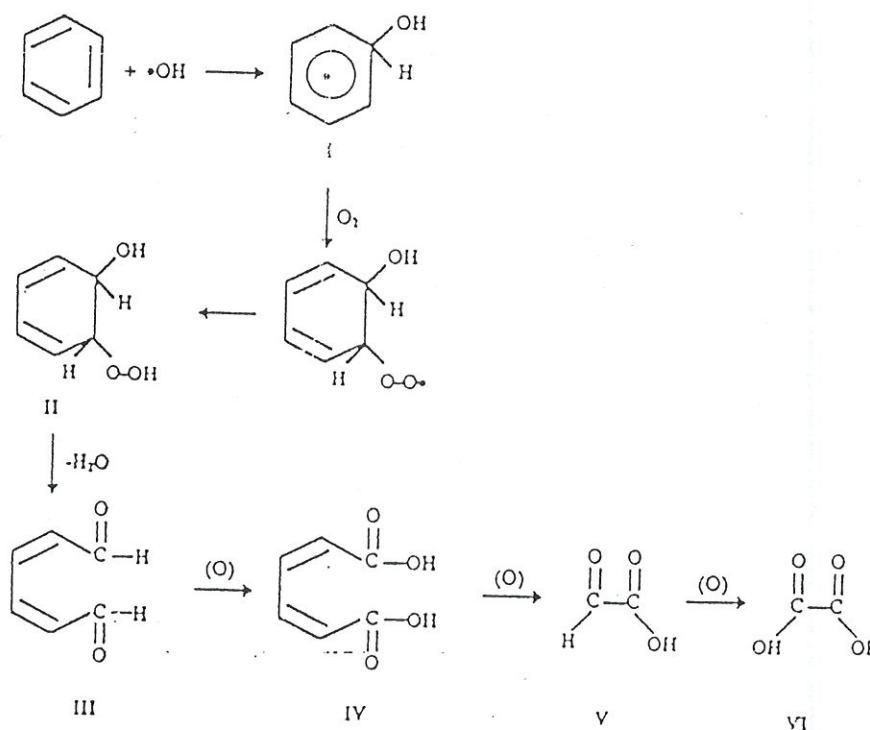


Skema 1.

Terlihat bahwa penguraian senyawa azo adalah melalui pembentukan turunan benzen. Senyawa yang terakhir ini akan mengalami oksidasi lebih lanjut menjadi asam oksalat (VI) melalui pembentukan mukondialdehid (III), seperti yang ditunjukkan pada skema 2 (10,11).

Pada proses pengolahan limbah dengan cara konvensional reaksi yang terjadi pada skema 1 dan 2 tidak berlangsung. Pengolahan limbah dengan cara konvensional akan menghasilkan *sludge* yang mengandung senyawa *non-biodegradable* dan akan kembali ke lingkungan yang mengakibatkan akumulasi senyawa tersebut di alam.

Teknik pengolahan limbah dengan iradiasi tidak menghasilkan *sludge* karena senyawa *non-biodegradable* tersebut akan terurai menjadi CO_2 seperti terlihat dalam skema di atas.



Skema 2.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian ini dapat diambil kesimpulan bahwa :

1. Aerasi selama iradiasi mempercepat penguraian.
2. Penguraian paling efisien terjadi pada pH netral, karena dengan dosis rendah yaitu 4 kGy sudah dapat memberikan persentase penguraian yang cukup tinggi (91%).
3. Salah satu produk penguraian yang dapat diidentifikasi adalah asam oksalat.
4. Teknik iradiasi dapat merupakan alternatif dalam proses pengolahan limbah karena tidak meninggalkan *sludge*.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Saudara Syurhubel atas bantuannya selama penelitian berlangsung.

DAFTAR PUSTAKA

1. GETOFF, N., Radiation-induced degradation of water pollutants state of the art., *Radiat. Phys. Chem.*, 47,(1996)581.
2. ANONYMOUS., Irradiation treatment of water, waste water and sludge, IAEA, Vienna Austria (1996) (Laporan RC-Meeting).
3. SAWAI, T., Decomposition of organic wastes in "UNDP/IAEA/RCA Regional Training Course on Application of Radiation Processing for Decontamination of Liquid Wastes", TCRCE-JAERI ed, (1995)77.
4. ANONIM, Peraturan Pemerintah RI no.20 Th. 1990 tentang Pengendalian Pencemaran air, Ps 17 KLH.
5. ROOK, J.J., Formation of haloform during chlorination of natural waters, *Water Treatment Exam.*, 23 2 (1974)234.
6. SPINKS, J.W.T and WOODS, R.J., An Introduction to Radiation Chemistry, 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc.(1976).

7. MIYATA, T., Liquid Wastes-Chemistry, Department of Environment and Resources, Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, JAERI, UNDP/IAEA/RCA Regional Training Course on Radiation Technology for Environmental Conservation, 27 Sept - 8 Oct, 1993, Japan (1993).
8. WIYUNIATI, S., Penguraian zat warna reaktif cibacron violet 2R dalam pelarut air dengan iradiasi gamma, Program diploma pendidikan ahli teknik nuklir, Pusat Pendidikan dan Latihan, Badan Tenaga Atom Nasional (1996).
9. SPADARO, J.T., ISABELLE, L., and RENGANATHAN, V., Hydroxyl radical mediated degradation of azo dyes : Evidence for benzene generation, *Env.Sci.Tech*, 28 (1994)1389.
10. KURUCZ, C.N., WAITE, T.D., and COOPER, W. J. , The Miami electron beam research facility: A large scale waste water treatment application, *Radiat.Phys. Chem.* 45 2 (1995) 299.
11. KURUCZ, C.N., WAITE, T. D., COOPER, W. J., and NICKELSEN, M. G., Empirical models for estimating the destruction of toxic organic compounds utilizing electron beam irradiation at full scale, *Radiat. Phys. Chem.* 45 5 (1995) 805.