

PENGARUH RADIASI MESIN BERKAS ELEKTRON PADA PENGURANGAN KONSENTRASI ZAT WARNA LIMBAH BATIK

Nunung Prabaningrum¹, Anung Muharini²,

ABSTRACT

This research was done to analyze the effect of radiation dose of electron beam radiation to the concentration reduction of naphthol soda dyes waste which result from process coloration of batik cloth pH = 5,5. Irradiation had been done to naphthol soda waste which result from process coloration in Plentong batik industry, at various initial pH 3, 5, 7, 9, 11 and various radiation dose 15, 25, and 35 kGy. The changes of concentration were analyzed by Hitachi U-2000 spectrophotometer UV-Vis, which measured UV-Vis absorption by waste solution at 319 nm and 382 nm wavelength and HPLC was used to get degradation product of radiation.

The results showed that on radiation dose range 15 kGy to 35 kGy, the higher radiation dose absorbed by naphthol soda waste solution, the higher reduction of naphthol soda waste concentration. One of radiolysis products of naphthol soda waste solution was oxalate acid with concentration 0,017 % to 0,020 % on radiation dose range 15 kGy to 35 kGy. The higher radiation dose, the lower BOD and COD contents of naphthol soda waste solution. The optimum radiation dose was 35 kGy which reduced of naphthol soda waste solution concentration (91,25±2,24) % at pH 7, reduced BOD content 63% and COD content 52%.

Key words: radiation dose, electron beam machine, naphthol soda

PENGANTAR

Industri batik merupakan salah satu jenis industri yang banyak menggunakan zat warna sintesis sebagai pewarna untuk bahan produksinya. Pada umumnya limbah zat warna yang dihasilkan oleh industri batik mengandung senyawa yang bersifat karsinogen dan *non-biodegradable*.

Pengolahan air limbah yang mengandung zat warna, termasuk yang berasal dari industri batik biasanya diolah dengan cara konvensional antara lain cara klorinasi, pengendapan dan penyerapan dengan karbon aktif, kemudian *sludge* yang terbentuk dibakar atau diproses secara mikrobiologi. Pembakaran *sludge* akan mengakibatkan terbentuknya senyawa klorooksida dan karbondioksida, sedangkan penggunaan karbon aktif hanya menyerap pencemar organik yang mempunyai berat molekul rendah, sedangkan untuk senyawa 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. Oleh karena itu perlu dikembangkan teknologi pengolahan yang lebih efektif untuk mengurangi konsentrasi zat warna dari air limbah, salah satunya adalah dengan radiasi pengion. Radiasi pengion pada zat warna diharapkan dapat menguraikan zat warna sehingga dapat mengurangi sifat racunnya, dan diharapkan dapat diterapkan dalam

skala industri dengan cara mengiradiasi limbah tersebut dengan radiasi pengion pada dosis tertentu.

Pada penelitian ini akan digunakan dosis radiasi sebesar 15, 25, dan 35 kGy, yang dihasilkan dari pengoperasian mesin berkas elektron, untuk mendapatkan besarnya pengurangan zat warna naphthol soda dari limbah proses pewarnaan kain batik. Selain itu akan diteliti juga produk iradiasi zat warna naphthol soda dan konsentrasinya pada tiap variasi dosis radiasi dan pH yang optimum serta besarnya penurunan BOD (kebutuhan oksigen biokimia) dan COD (kebutuhan oksigen kimia) sebelum limbah zat warna diiradiasi dan sesudah diiradiasi pada dosis dan pH yang optimum.

LANDASAN TEORI

Zat warna naphthol termasuk dalam golongan zat warna azo yang mempunyai dua atom nitrogen yang berikatan rangkap dua (-N=N-). Zat warna naphthol terdiri dari dua komponen, yaitu *Azoic Coupling Component* dan komponen diazo. Warna pada naphthol tergantung pada jenis naphthol dan jenis garam yang digunakan.

Zat warna naphthol soda yang digunakan pada penelitian ini menggunakan campuran zat warna naphthol AS-LB (C.I 37600) dan garam biru B (C.I. 37235). Garam biru B mempunyai struktur aromatik amine 3,3'-*dimethoxybenzidine* yang diperkirakan akan mengakibatkan penyakit kanker.

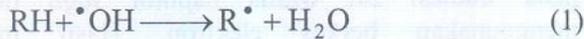
Interaksi antara radiasi dengan senyawa organik meliputi reaksi inisiasi, reaksi propagasi, dan

¹ Nunung Prabaningrum, Ir., MT., Staf Pengajar Teknik Nuklir Jurusan Teknik Fisika FT-UGM

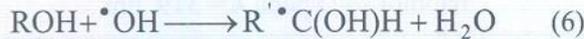
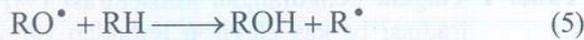
² Anung Muharini, Ir., MT., Staf Pengajar Teknik Nuklir Jurusan Teknik Fisika FT-UGM

pemutusan ikatan C-C membentuk CO₂ dan H₂O (Winarno, H., dkk, 1998).

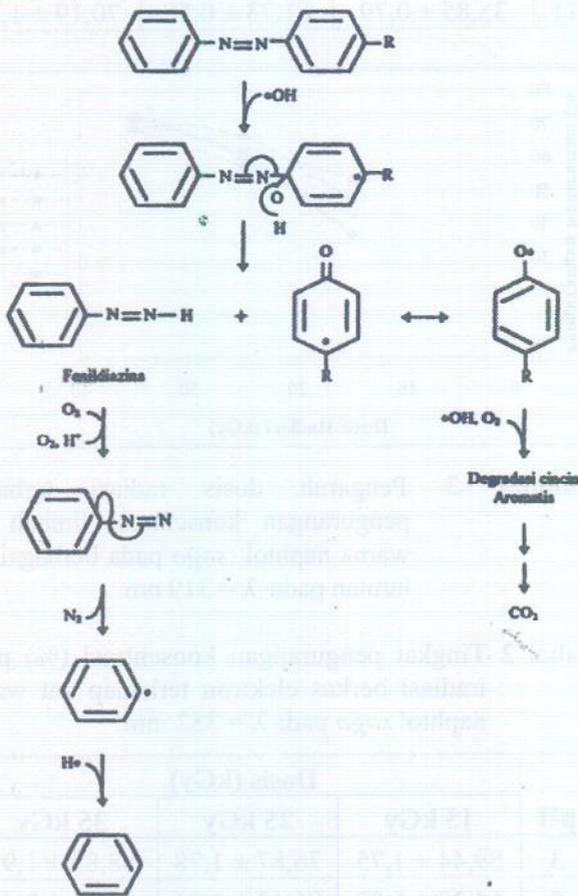
1). Inisiasi, yang merupakan pembentukan senyawa primer,



2). Propagasi berantai



Zat warna naphthol *soga* merupakan salah satu jenis zat warna azo yang mempunyai ikatan rangkap nitrogen (N=N). Mekanisme yang terjadi pada degradasi zat warna azo diperkirakan seperti pada Gambar 1.

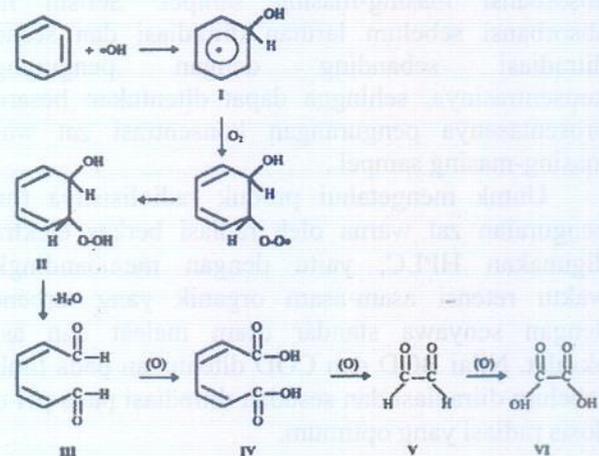


Gambar 1. Mekanisme reaksi pada pembentukan benzena dari degradasi zat warna azo oleh radikal OH (Getoff, N., 1996)

Radikal $\cdot OH$ yang dihasilkan dari radiolisis air akan menyerang atom karbon dari cincin aromatis yang tersubstitusi hidroksi atau amina, sehingga terdegradasi menghasilkan fenildiazina dan radikal fenoksi. Fenildiazina adalah senyawa yang tidak stabil, sehingga dapat dioksidasi dengan mudah oleh radikal $\cdot OH$ melalui penambahan satu elektron, membentuk radikal fenildiazina. Selanjutnya, radikal fenildiazina yang merupakan intermediet tidak stabil, juga akan terpecah menghasilkan radikal fenil dan molekul nitrogen. Radikal fenil bereaksi dengan radikal $H\cdot$ menghasilkan benzena.

Pada radikal fenoksi juga terjadi reaksi dengan radikal $\cdot OH$ dan oksigen terlarut, yang mengawali degradasi cincin aromatis, dan setelah mengalami beberapa tahap reaksi akan terbentuk karbondioksida.

Benzena yang terbentuk pada degradasi zat warna azo, akan terdegradasi lebih lanjut, dan mekanisme reaksinya dapat dilihat pada Gambar 2. Radikal $\cdot OH$ akan menyerang cincin aromatis benzena, menghasilkan radikal hidroksisikloheksadienil (I) yang selanjutnya bereaksi dengan oksigen terlarut menghasilkan hidroksi hidroperoksida (II) yang tidak stabil. Reaksi berikutnya adalah terjadinya penghilangan satu molekul air dan pembukaan cincin aromatis dari hidroksi hidroperoksida untuk mukondialdehid (III). Mukondialdehid kemudian teroksidasi menjadi asam mukonat (IV). Pada proses oksidasi selanjutnya akan terbentuk glioksal (V) yang kemudian teroksidasi menjadi asam oksalat (VI) (Getoff, N., 1996).



Gambar 2. Mekanisme reaksi yang terjadi pada degradasi benzena oleh radikal OH (Getoff, N., 1996)

CARA PENELITIAN

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi limbah zat warna naphthol yang berasal dari pabrik batik di Yogyakarta yang terdiri dari zat warna naphthol AS-LB 4'-Chloro-2-hydroxy-3-

carbazolecarboxanilide (C.I. 37600), *naphtol AS-G 4,4' Bi-o-acetotoluidide* (C.I. 37610), *naphtol 29391* (C.I.29391) *4'- α Benzoyl acetamido-2',5'-dimethoxybenzanilide*, garam biru BB *4'-Amino-2',5'-diethoxy-benzanilide* (C.I. 37175), garam GG *p-Nitroaniline* (C.I. 37035), garam 3GL *4-Chloro-2-nitroaniline* (C.I. 37040), garam merah B *4-Nitro-aniside* (C.I. 37125) produksi IG Jerman, NaOH(s), konsentrasi 40 M buatan *Merck*, CH₃COOH 100% buatan *Merck*, aquades, larutan asam standar asam maleat dan asam oksalat buatan *Merck*, metanol buatan *Merck*.

Alat yang digunakan dalam penelitian ini meliputi peralatan gelas (beker gelas, pipet, corong, pengaduk), mesin berkas elektron (MBE), *spectrophotometer* UV-Vis, HPLC, botol-botol sebagai wadah sampel yang akan diiradiasi, alat-alat titrasi oksigen terlarut, pH meter merk *Lamotte* model HA.

Prosedur penelitian meliputi larutan limbah *naphtol soja* yang diperoleh dari limbah hasil proses pewarnaan kain batik di pabrik Plentong, Yogyakarta akan diamati pengaruh pH terhadap pengurangan zat warna *naphtol soja* dalam limbah hasil pewarnaan batik. Limbah divariasikan derajat keasamannya menjadi 3, 5, 7, 9 dan 11. Larutan zat warna yang sudah divariasikan pH-nya diiradiasi dengan Mesin Berkas Elektron dengan variasi dosis 15, 25 dan 35 kGy.

Larutan sebelum dan sesudah radiasi dianalisis dengan spektrometer UV-Vis. Dari hasil analisis dengan spektrofotometer didapatkan data nilai absorbansi masing-masing sampel. Selisih nilai absorbansi sebelum larutan diiradiasi dan sesudah diiradiasi sebanding dengan pengurangan konsentrasinya, sehingga dapat ditentukan besarnya persentasenya pengurangan konsentrasi zat warna masing-masing sampel.

Untuk mengetahui produk radiolisisnya (hasil penguraian zat warna oleh radiasi berkas elektron) digunakan HPLC, yaitu dengan membandingkan waktu retensi asam-asam organik yang terbentuk dengan senyawa standar asam maleat dan asam oksalat. Nilai BOD dan COD ditentukan pada limbah sebelum diiradiasi dan sesudah diiradiasi pada pH dan dosis radiasi yang optimum.

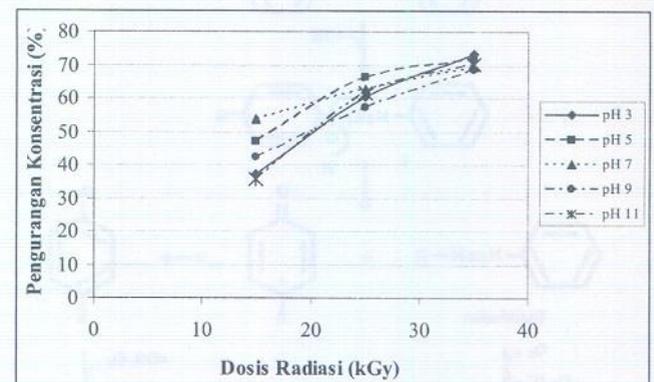
HASIL DAN PEMBAHASAN

Untuk mengetahui pengaruh iradiasi berkas elektron terhadap zat warna *naphtol soja*, serapan zat warna *naphtol soja* sebelum dan sesudah iradiasi dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang 319 nm dan 382 nm. Panjang gelombang 319 nm merupakan puncak serapan cincin aromatis dan panjang gelombang 382 nm merupakan puncak serapan *chromopore* (zat

pemberi warna). Tingkat pengurangan konsentrasi (dalam hal ini dinyatakan sebagai persentase (%) pengurangan absorbansi) yang diperoleh dengan bervariasi dosis radiasi dan pH larutan zat warna pada iradiasi zat warna *naphtol soja* dengan menggunakan berkas elektron. Hasil iradiasi ditunjukkan pada Tabel 1 dan Tabel 2, serta Gambar 3 dan Gambar 4. Pengurangan konsentrasi zat warna *naphtol soja* pada panjang gelombang 382 nm menyebabkan warna coklat menjadi lebih bening. Hal ini disebabkan oleh putusannya ikatan C-N pada gugus *chromophore* dari zat warna *naphtol soja*.

Tabel 1 Tingkat pengurangan konsentrasi (%) pada iradiasi berkas elektron terhadap zat warna *naphtol soja* pada $\lambda = 319$ nm

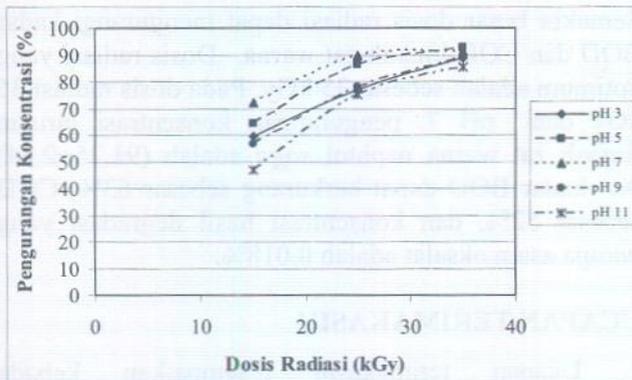
pH	Dosis (kGy)		
	15	25	35
3	37,36 ± 0,78	60,41 ± 1,09	73,25 ± 0,99
5	47,05 ± 1,41	66,21 ± 1,46	71,90 ± 1,93
7	53,85 ± 0,15	62,66 ± 0,35	69,23 ± 1,50
9	42,30 ± 1,28	57,28 ± 1,05	68,56 ± 2,58
11	35,85 ± 0,79	61,73 ± 0,50	70,19 ± 1,30



Gambar 3 Pengaruh dosis radiasi terhadap pengurangan konsentrasi limbah zat warna *naphtol soja* pada berbagai pH larutan pada $\lambda = 319$ nm

Tabel 2 Tingkat pengurangan konsentrasi (%) pada iradiasi berkas elektron terhadap zat warna *naphtol soja* pada $\lambda = 382$ nm

pH	Dosis (kGy)		
	15 kGy	25 kGy	35 kGy
3	59,44 ± 1,75	76,87 ± 1,78	88,83 ± 1,99
5	64,28 ± 1,07	86,43 ± 1,34	92,70 ± 2,41
7	71,98 ± 1,54	89,76 ± 1,11	91,25 ± 2,24
9	56,46 ± 0,95	78,06 ± 0,46	88,56 ± 1,43
11	47,01 ± 0,38	75,10 ± 0,36	85,51 ± 0,98



Gambar 4. Pengaruh dosis radiasi berkas elektron terhadap pengurangan konsentrasi zat warna naphtol toga pada berbagai pH larutan pada $\lambda = 382 \text{ nm}$

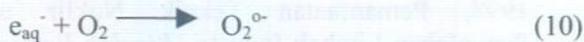
Dari grafik dan tabel di atas ditunjukkan bahwa semakin besar dosis radiasi maka pengurangan konsentrasi limbah zat warna naphtol toga juga semakin besar. Pada pH asam sampai dengan netral terjadi pengurangan konsentrasi zat warna yang cenderung semakin besar, sedangkan dari pH netral menuju pH basa pengurangan konsentrasi zat warna mengalami penurunan. Penggunaan berkas elektron sebagai sumber radiasi menghasilkan pengurangan konsentrasi zat warna lebih tinggi dibandingkan dengan radiasi gamma baik untuk pH asam maupun basa (Prabaningrum, N. dan Rosita, W., 2004).

Dosis radiasi 15 kGy menunjukkan energi radiasi sebesar 15 kJ yang diserap oleh limbah zat warna naphtol toga untuk setiap 1 kg limbah tersebut. Semakin besar dosis radiasi yang dikenakan pada limbah, maka semakin besar juga energi radiasi yang diserap oleh limbah tersebut. Berdasarkan persamaan reaksi (1) sampai dengan (7), reaksi pada Gambar 1 dan Gambar 2, maka semakin besar energi radiasi yang diserap oleh limbah zat warna, akan menyebabkan pengurangan konsentrasi zat warna yang semakin besar.

Pada pH asam populasi e_{aq}^- menjadi lebih sedikit, penurunan ini disebabkan reaksi :

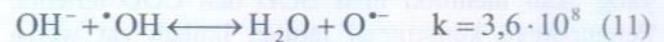


Hal ini menyebabkan pengurangan reaksi :



sehingga populasi radikal pengoksidasi menurun dan mengurangi jumlah degradasi zat warna, sehingga tingkat pengurangan konsentrasi berkurang. Efek ini sangat nyata pada dosis rendah karena populasi spesies primer belum begitu banyak. Pada pH 5 persen pengurangan zat warna lebih tinggi daripada pH 3. Hal ini disebabkan populasi elektron terhidrat pada pH 5 lebih banyak daripada pH 3.

Dalam suasana basa, radikal hidroksil ($^{\circ}\text{OH}$) akan diubah menjadi radikal $\text{O}^{\circ-}$ (O'Donnell, J.H., 1970),



Radikal $\text{O}^{\circ-}$ mempunyai kecenderungan lebih rendah daripada radikal hidroksil untuk mengadisi ikatan rangkap C-C. Pada pH 9 pengurangan zat warna lebih tinggi daripada pH 11, karena jumlah radikal hidroksil pada pH 9 lebih banyak daripada pH 11. Dengan demikian radiasi harus dilakukan dalam larutan netral untuk mengefisienkan tingkat pengurangan konsentrasi limbah zat warna naphtol toga dan pengurangan konsentrasi limbah ini paling besar diperoleh pada dosis radiasi 35 kGy. Nilai pengurangan konsentrasi larutan limbah zat warna terbesar diperoleh pada dosis radiasi 35 kGy untuk pH 5. Tetapi apabila dibandingkan dengan pH 7 untuk dosis radiasi yang sama, maka terlihat bahwa kedua nilai pengurangan konsentrasi tersebut menunjukkan hasil yang tidak memiliki perbedaan yang signifikan.

Larutan limbah zat warna setelah diiradiasi mengalami perubahan spektrum serapan dan perubahan warna menjadi lebih bening. Hal ini menunjukkan limbah zat warna tersebut telah terurai menjadi senyawa lain.

Identifikasi hasil degradasi pada radiasi larutan limbah zat warna dilakukan dengan HPLC. Hasil analisis dari senyawa organik yang terbentuk dibandingkan dengan senyawa standar berdasarkan waktu retensinya. Senyawa standar yang digunakan adalah asam maleat dan asam oksalat. Tabel 3 menunjukkan kadar asam oksalat.

Tabel 3. Hasil Analisis Secara Kuantitatif Asam Oksalat Yang Terbentuk pada tiap dosis radiasi

Dosis (kGy)	Konsentrasi Asam Oksalat (%)
0	0.000
15	0.017
25	0.020
35	0.018

Pada Tabel 3 ditunjukkan bahwa pada limbah kontrol (0 kGy) konsentrasi asam oksalat yang terbentuk adalah 0 %. Hal ini menunjukkan sebelum iradiasi di dalam larutan tidak terdapat asam oksalat. Larutan zat warna setelah diiradiasi dengan dosis 15 kGy dan 25 kGy sudah terbentuk asam oksalat. Pada dosis 35 kGy konsentrasi asam oksalat mengalami penurunan, karena pada dosis yang lebih tinggi asam

oksalat mengalami oksidasi lebih lanjut menjadi CO₂ dan H₂O.

Zat warna batik merupakan senyawa organik yang akan memiliki nilai BOD dan COD tertentu. Pengurangan konsentrasi larutan limbah zat warna batik akan menurunkan nilai BOD dan COD-nya. Nilai BOD dan COD sampel limbah sebelum dan sesudah diiradiasi dapat dilihat pada Tabel 4.

Tabel 4. BOD dan COD Sampel Limbah sebelum dan sesudah diiradiasi

Parameter	Sebelum Iradiasi	Setelah iradiasi	
		Dosis 25 kGy	Dosis 35 kGy
BOD	350 ± 25	244 ± 19	129 ± 19
COD	2760 ± 120	1860 ± 180	1337 ± 172

Iradiasi dengan dosis 25 kGy dapat menurunkan BOD dan COD sebesar 30,36 % dan 32,61 %. Iradiasi dengan dosis 35 kGy dapat menurunkan nilai BOD 63% dan COD 52%. Radiasi berkas elektron membantu hidrolisis senyawa organik dan mengubah senyawa organik tersebut menjadi karbondioksida dan air. Semakin tinggi dosis radiasi maka penurunan BOD dan COD semakin besar, karena semakin tinggi dosis radiasi maka jumlah spesies primer hasil radiolisis air yang mendegradasi senyawa organik semakin banyak.

Dari hasil penentuan pengurangan konsentrasi larutan limbah zat warna, identifikasi hasil degradasi, dan penentuan nilai BOD dan COD pada radiasi larutan limbah zat warna didapatkan bahwa iradiasi dengan mesin berkas elektron dengan dosis radiasi sebesar 35 kGy pada larutan limbah zat warna naphtol *soga* dengan pH 7 menunjukkan hasil yang optimum.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa pada rentang dosis radiasi 15 kGy sampai dengan 35 kGy, semakin tinggi dosis radiasi yang diberikan maka semakin tinggi tingkat pengurangan konsentrasi larutan limbah zat warna. Salah satu produk radiolisis zat warna naphtol *soga* yang diiradiasi dengan mesin berkas elektron pada dosis 15 kGy sampai dengan 35 kGy yang dapat diidentifikasi adalah asam oksalat, dengan konsentrasi 0,017 % sampai dengan 0,020 %.

Semakin besar dosis radiasi dapat mengurangi kadar BOD dan COD limbah zat warna. Dosis radiasi yang optimum adalah sebesar 35 kGy. Pada dosis radiasi 35 kGy dan pH 7, pengurangan konsentrasi larutan limbah zat warna naphtol *soga* adalah (91,25±2,24) %, kadar BOD dapat berkurang sebesar 63%, COD sebesar 52%, dan konsentrasi hasil degradasi yang berupa asam oksalat adalah 0,018%.

UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terimakasih disampaikan kepada Akhmad Khadik, ST. Kepala Laboratorium Teknologi Kimia Nuklir, Jurusan Teknik Fisika, Kepala Laboratorium Iradiasi Mesin Berkas Elektron PTAPB BATAN Yogyakarta atas ijin dan bantuannya dalam pengambilan data, Dekan Fakultas Teknik dan Ketua Jurusan Teknik Fisika yang telah mendukung dilaksanakannya penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Getoff, N., 1996, Radiation-Induced Degradation of Water Pollutants-State of The Art, *Radiation Physics and Chemistry*, hal 581, Vienna.
- Hashimoto, S., Miyata, T., Suzuki, N., 1979, Decoloration and Degradation of An Anthraquinone Dye Aqueous Solution in Flow System Using An Electron Beam, *Radiation Physics and Chemistry*, hal 103, vol 13, Vienna..
- Hasono, M., Arai, H., Aizawa, M., Yamamoto, I., Shimizu, K., Sugiyama, M., 1993, Decoloration and degradation of Azo Dyes in aqueous Solution Supersaturated With Oxigen by Irradiation of High Energy Electron Beam, *Applied Radiation and Isotope*, hal 1199, vol 44, Vienna.
- O'Donnell, J.H., Sangster, D.F., 1970, *Principles of Radiation Chemistry*, Edward Arnold Publishers LTD, London.
- Prabaningrum, N., Rosita, W., 2004 Pengaruh Radiasi Gamma pada Pengurangan Konsentrasi Zat Warna Naphtol Soga, *Laporan Penelitian*, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
- Winarno, H., Bagyo, A.S., Katrin, E., Manurung, S., 1998, Pemanfaatan Teknik Nuklir untuk Pengolahan Limbah Industri, *Risalah Pertemuan Ilmiah Penelitian dan Pengembangan Aplikasi Isotop dan Radiasi*, hal 54, Jakarta.