

STUDI DEGRADASI ZAT PEWARNA AZO, METIL ORANYE MENGUNAKAN FERRAT (FeO_4^{2-})

Dian Windy Dwiasi, Mardiyah Kurniasih

Program Studi Kimia, Fakultas Sains dan Teknik Unsoed Purwokerto

ABSTRACT

Synthesis of ferrate and its application to azo dyes degradation have been investigated. The synthesis was carried out by reacting $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ solution with NaOCl in alkaline condition. Oxidation reaction of azo dyes was carried out by adjusting the molar ratio of ferrate to azo dyes. When ferrate reacted with azo dyes, its absorbance was monitored using UV-Vis spectrophotometer at pH condition that had been optimized. Kinetics study for azo dyes degradation was carried out at the absorbance maximum of azo dyes, as a function of time. Ferrate can oxidize azo dyes, *methyl oranye* effectively in optimum pH of 9.6. With the molar ratio of ferrate/azo dyes 5/1, it showed that the percentages of *methyl oranye* degradation reached 100%. The azo dyes degradation followed first order of kinetics. Analysis using UV-Vis spectrofotometry suggests that the products of azo dyes degradation are nitrate, ammonia, and benzene. This results showed that ferrate is an alternative and green oxidizing agent which can be used for azo dyes degradation.

Keyword : ferrate, azo dyes, methyl oranye, azo dyes degradation

PENDAHULUAN

Polusi air telah menjadi masalah yang serius dewasa ini (Brown dan DeVito, 1993). Salah satu cara yang aman dalam mengurangi polusi air adalah yang dikenal dengan istilah “*green chemistry*”. Zat pewarna sintetik belakangan ini banyak digunakan di berbagai industri. Air buangan dari industri yang menggunakan zat pewarna sintetik dengan konsentrasi tinggi dapat menimbulkan kerusakan lingkungan yang serius. Pada perkembangannya zat warna azo terkandung sekitar 60-70% pada semua pewarna yang digunakan di industri makanan dan tekstil. Selain itu zat pewarna azo juga banyak digunakan untuk mewarnai berbagai bahan seperti pada kertas, kulit, plastik, obat-obatan, percetakan, cat, pernis, zat diagnostik, desinfektan dan zat dalam proses pengobatan.

Potensi bahaya zat warna azo dan metabolitnya terhadap lingkungan dan manusia memang bukan masalah baru lagi. Sensitisasi terhadap zat warna azo, seperti terjadinya alergi dan iritasi pada kulit telah terlihat di industri tekstil sejak tahun 1930 (Chung dan Cernigla, 1992). Sebagian besar zat warna azo mempunyai nilai LD_{50} antara 250-2000 mg/kg berat badan. Semua zat warna azo yang mengandung gugus nitro diketahui bersifat mutagenik (Chang *et al.*, 2001). Beberapa zat warna azo yang pernah diteliti menghasilkan produk yang bersifat toksik dari degradasinya. Benzidin dan benzidin tersubstitusi, 1,4-fenilendiamin, 1-amino-2-naftol merupakan produk degradasi dari zat pewarna, yang bersifat toksik (Tan, 2001).

Ikatan azo adalah bagian yang paling labil pada molekul zat warna azo, dan mudah mengalami pemutusan secara

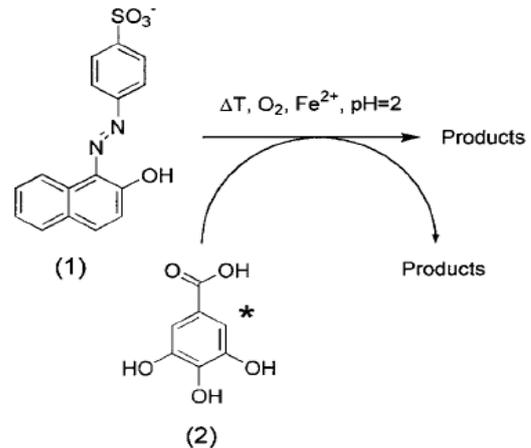
enzimatik pada sistem biologi mamalia, termasuk manusia. Putusnya ikatan azo akan menyebabkan senyawa zat warna terpecah menjadi dua molekul (Brown dan DeVito, 1993). Setelah pemutusan ikatan azo, komponen amina aromatik diserap di dalam usus dan diekskresikan lewat urin. Paparan terhadap amina aromatik dapat menyebabkan *methemoglobinemia*.

Amina mengoksidasi Fe(II) pada hemoglobin menjadi Fe(III), sehingga menghalangi pengikatan oksigen. Gejala yang dapat diamati antara lain terjadinya sianosis pada bibir dan hidung, lemas dan pusing (Cartwright, 1983).

Sejauh ini terlihat ada hubungan yang erat antara kanker kandung kemih dan saluran ginjal, dengan paparan terhadap amina aromatik, dan ada sedikit bukti yang mengarah kepada kanker lambung dan paru-paru. Amina aromatik biasanya tidak menimbulkan tumor secara langsung pada bagian tubuh yang terkena paparan, seperti kulit dan paru-paru, tetapi akan memancing terjadinya kanker saluran kandung kemih.

Sehubungan dengan kerusakan yang ditimbulkannya, metode pengolahan yang efektif dan ekonomis untuk penanganan limbah zat pewarna sampai saat ini masih menjadi topik yang menarik untuk penelitian. Beberapa penelitian yang pernah dilakukan antara lain menggunakan metode destruksi elektrokimia (Sheng dan Peng, 1994), degradasi fotokatalitik, adsorpsi (Voudrias, 2002), dan pengolahan secara biologis menggunakan berbagai jenis bakteri (Chang *et al.*, 2001). Pada tahun 2001, (Raffainer, 2001) melakukan penelitian tentang degradasi Oranye II dengan menggunakan reaksi *Wet Oxidation* (WO) atau oksidasi basah yang terjadi di bawah kondisi ($T = 130-190\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 2$, $p_{\text{oxygen}} = 1.0\text{ MPa}$) dengan penambahan promoter dan Fe_2SO_4 . Reaksi terjadi mengikuti order satu.

Reaksi degradasi yang terjadi adalah sebagai berikut :



Namun sejauh ini belum ada sistem pengolahan yang untuk memadai untuk mendegradasi zat pewarna. Pada penelitian ini, digunakan ferrat dalam bentuk padatan (potassium ferrat), sebagai oksidator, untuk mendegradasi zat pewarna azo. Bagaimanapun, penggunaan ferrat sebagai oksidator dalam degradasi zat pewarna azo masih sangat jarang dilakukan. Karakteristik padatan potassium ferrat dianalisis dengan menggunakan spektroskopi X-Ray Diffraction (XRD). Tujuan dari penelitian ini adalah :

1. Melakukan sintesis ferrat dan mengetahui kemampuannya dalam mendegradasi metil oranye
2. Mempelajari mekanisme reaksi degradasi metil oranye oleh ferrat dan mengetahui produk degradasi yang diperoleh.

METODE PENELITIAN

Bahan-bahan

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,3 M, Kalium hidroksida (KOH), NaOCl 5,25 % dibuat dari NaOCl 12%, *Metil oranye* ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$).

Instrumentasi

Spektrofotometer UV-Vis dan XRD.

Prosedur

Sintesis ferrat dengan larutan NaOCl

Sintesis ferrat dengan NaOCl dilakukan dengan mereaksikan NaOCl dengan KOH. Larutan diaduk hingga KOH larut sempurna, kemudian ditambahkan Fe(NO₃)₃. Larutan diaduk kembali hingga larutan berubah warna menjadi ungu, kemudian ditutup dan didiamkan selama sehari. Selanjutnya dianalisis dengan spektrofotometer UV-Vis untuk menentukan panjang gelombang maksimum ferrat.

Sintesis kalium ferrat (K₂FeO₄)

Larutan KCl 0,3 M disiapkan dengan mengencerkan 1,175 gram KCl dalam labu takar 50 mL. Selanjutnya diambil larutan KCl sebanyak 30 mL dalam gelas Erlenmeyer. Larutan ferrat yang telah didiamkan selama satu hari pada preparasi sebelumnya disaring dengan *glasswool* di atas Erlenmeyer yang berisi larutan KCl. Setelah itu Erlenmeyer ditutup dan larutan didiamkan lagi selama beberapa hari. Selanjutnya campuran disentrifugasi selama 10 menit dengan kecepatan 2000 rpm.

Endapan dipisahkan dari larutan kemudian dikeringkan di bawah lampu pijar hingga air yang masih terkandung didalamnya hilang. Padatan yang telah kering dikarakterisasi dengan XRD. Produk akhir yang diperoleh, yaitu padatan hitam kalium ferrat kemudian dikumpulkan dan disimpan dalam *vacuum desiccator* untuk perlakuan selanjutnya.

Dekomposisi Fe (VI)

Padatan kalium ferrat dilarutkan dalam akuabides untuk menghasilkan ferrat dengan konsentrasi 0,25 mM. pH larutan ferrat dikontrol dengan sejumlah buffer, yaitu : dinatrium hidrogen ortofosfat dan natrium dihidrogen ortofosfat untuk pH 8; serta dinatrium hidrogen ortofosfat, natrium tetraborat

dan natrium hidroksida untuk pH 9,0; 9,2; 9,4; 9,6; 9,8 dan 10. Dekomposisi Fe (VI) dimonitor melalui penentuan konsentrasi Fe (VI) pada nilai pH yang berbeda.

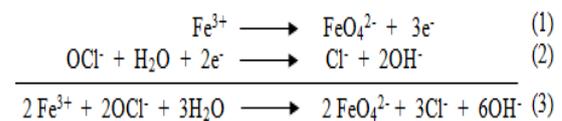
Degradasi zat warna azo

Larutan ferrat dan metil oranye dengan konsentrasi pada rasio molar yang optimum ditambahkan buffer pada pH optimum, kemudian larutan dikocok. Larutan diukur absorbansinya dengan spektrofotometer UV-Vis pada panjang gelombang zat warna azo, dengan interval 1 menit selama 30 menit.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis Ferrat

Pada sintesis ferrat ini bahan yang digunakan adalah Fe(NO₃)₃, sebagai sumber Fe³⁺, dan sebagai oksidatornya adalah NaOCl karena oksidator ini mampu mengoksidasi Fe(III) menjadi Fe(VI). KOH ditambahkan untuk mengatur pH menjadi basa, karena reaksi oksidasi ini terjadi dalam suasana basa. Pada reaksi oksidasi Fe(III) menjadi Fe(VI), Fe(NO₃)₃ ditambahkan setetes demi setetes agar panasnya merata. Dari reaksi ini menghasilkan larutan berwarna ungu tua. Hal ini menunjukkan bahwa Fe(III) telah teroksidasi menjadi Fe(VI). Reaksi pembentukan ferrat ditunjukkan oleh reaksi berikut ini :

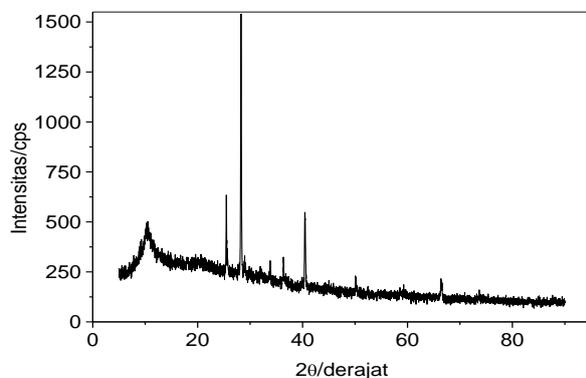


Larutan ini didiamkan selama sehari dengan tujuan agar ferrat yang dihasilkan stabil. Kestabilan ferrat ditunjukkan dengan tidak berubahnya lagi warna larutan yang terbentuk. Larutan ini kemudian dianalisis dengan spektroskopi UV-Vis untuk menentukan panjang gelombang maksimumnya. Pengukuran dilakukan pada rentang panjang gelombang antara 400 nm sampai 700 nm, dan dari hasil pengukuran diperoleh

panjang gelombang maksimumnya adalah 510 nm.

Ferrat kemudian dikristalisasi agar dapat untuk dikarakterisasi dengan XRD. Pengendapan dilakukan dengan penambahan KCl, dimana KCl diberikan secara berlebih. Larutan didiamkan selama sehari dengan tujuan agar semua ferrat terendapkan. Setelah itu campuran disentrifugasi dengan kecepatan 2000 rpm selama 10 menit, dan kemudian filtratnya dipisahkan. Endapan yang diperoleh dikeringkan dibawah lampu pijar, setelah itu baru dikarakterisasi dengan XRD. Spektra XRD K_2FeO_4 hasil sintesis tersaji pada Gambar 1.

Spektra XRD yang dihasilkan memiliki puncak tertinggi pada harga $2\theta = 28,25^\circ$ dan dapat disimpulkan bahwa endapan yang diperoleh berwujud kristalin. Zat pewarna yang digunakan dalam penelitian ini adalah metil oranye. Dari hasil pengukuran diperoleh panjang gelombang maksimum untuk metil oranye adalah 465 nm.

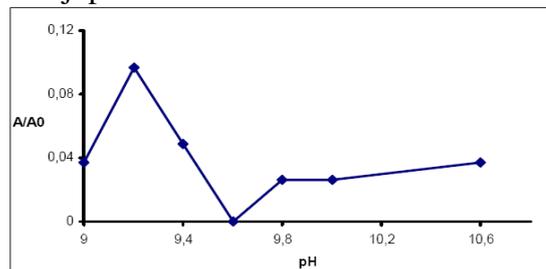


Gambar 1. Spektra XRD K_2FeO_4 hasil sintesis

Optimasi Kondisi Degradasi Metil Oranye

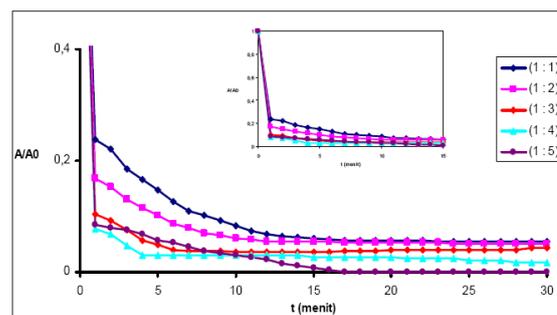
Degradasi metil oranye dilakukan pada berbagai variasi pH dan rasio molar. Optimasi pH optimum dilakukan pada range pH dari 9 – 10, dalam waktu 30 menit. pH optimum untuk degradasi metil oranye diperoleh pada pH 9,6. Pengaruh

pH terhadap Degradasi Metil oranye tersaji pada Gambar 2.



Gambar 2. Pengaruh pH terhadap Degradasi Metil Oranye

Optimasi rasio molar dilakukan pada rasio Fe(VI) : metil oranye dari 1 : 1 sampai 5 : 1. Dari kurva degradasi yang diperoleh rasio molar yang optimum yaitu pada rasio Fe(VI) : metil oranye = 5 : 1.



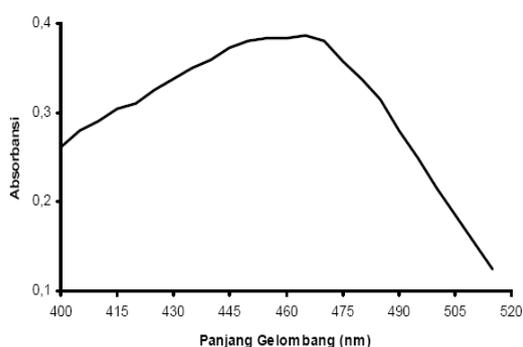
Gambar 3. Degradasi metil oranye pada berbagai rasio molar

Degradasi Zat Warna Azo

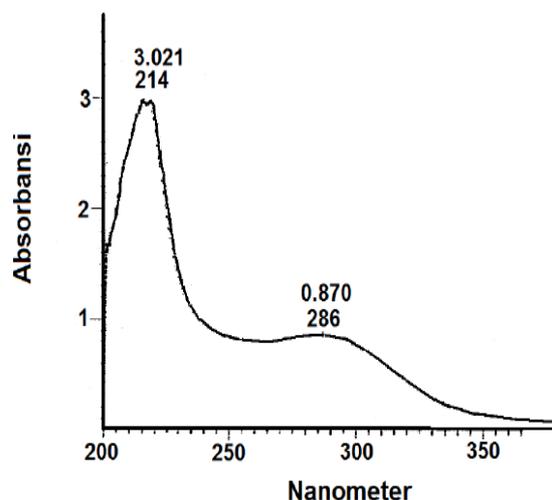
Degradasi zat warna ditandai dengan terjadinya dekolonisasi atau penurunan intensitas warna. Dari hasil penelitian diperoleh % degradasi untuk metil oranye adalah 100%. Mekanisme reaksi oksidasi metil oranye dengan ferrat sampai saat ini masih belum diketahui secara pasti. Dalam penelitian ini dilakukan pengujian produk degradasi untuk mengetahui produk apa yang terbentuk setelah degradasi. Pengujian dilakukan dengan menentukan konsentrasi amonia dan nitrat dalam produk degradasi dengan asumsi N pada ikatan azo akan terputus dan membentuk amonia atau nitrat. Pada penentuan amonia digunakan metode *Indofenol*,

yaitu dengan mereaksikan produk hasil degradasi dengan pelarut *Indofenol*. Sedangkan untuk penentuan nitrat digunakan metode *Brucine*, yaitu dengan mereaksikan produk hasil degradasi dengan pelarut *Brucine*.

Produk degradasi diidentifikasi dengan spektrofotometer UV-Vis. Gambar 4 dan 5 diperlihatkan spektra UV untuk metil oranye sebelum dan sesudah degradasi untuk melihat apakah terdapat amonia dan atau nitrat dalam produk degradasinya.



Gambar 4. Spektra UV metil oranye sebelum degradasi



Gambar 5. Spektra UV metil oranye sesudah degradasi

Dari spektra yang dihasilkan, berdasarkan karakteristik absorpsi beberapa kromofor organik, bisa diterangkan bahwa pada puncak 214 nm muncul sebagai puncak kromofor aromatik yang dalam hal ini adalah benzene, dan puncak yang muncul pada

280-292 nm adalah puncak dari kromofor nitrat dan atau amonia. Dari hasil pengukuran ternyata dalam produk degradasi terbentuk amonia lebih banyak dibanding nitrat.

Kinetika Reaksi Degradasi Metil Oranye

Kinetika reaksi degradasi diukur sebagai fungsi waktu, parameter yang ditentukan adalah order reaksi dan konstanta laju reaksi, k . Secara teoritis, reaksi degradasi zat warna azo ini akan mengikuti order *pseudo* satu. Penentuan order reaksi dilakukan dengan cara membuat grafik untuk reaksi order nol, order satu, dan order dua. Harga R^2 untuk metil oranye pada order nol adalah 0,8878, order satu 0,9835, orde dua 0,8747.

Dari ketiga harga R^2 untuk order nol, satu dan dua, maka yang paling sesuai untuk degradasi metil oranye ini adalah reaksi order satu, karena memberikan harga R^2 yang paling linier pada order satu. Dengan demikian reaksi degradasi zat warna azo dalam penelitian ini mengikuti order reaksi *pseudo* satu.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan maka dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut :

1. Ferrat dapat secara efektif mendegradasi metil oranye pada rasio molar Fe(VI) : metil oranye = 5 : 1.
2. pH optimum untuk degradasi metil oranye adalah pada pH 9,6.
3. Order reaksi untuk degradasi metil oranye mengikuti *pseudo* order satu.

DAFTAR PUSTAKA

- Brown, M.A., and S.C. DeVito. 1993. Predicting Azo Dye Toxicity. *Environ. Sci. Technol.* 23. 249-324.
- Cartwright, R.A. 1983. Historical and Modern Epidemiological Studies on Populations Exposed to N-substituted Aryl-Compounds. *Envr. Health Perspect.* 49. 13.
- Chang, J. S., C. Chou, Y. C. Lin, J.Y. Ho, and T.L. Hu. 2001. Kinetic Characteristics of Bacterial Azo-Dye Decolorization by *Pseudomonas luteola*. *Wat. Res.* 35, 2841-2850.
- Chung, K.T., and C.E. Cernigla. 1992. Mutagenicity of Azo Dyes : Structure Activity Relationship. *Mutation Research.* 277, 201-220.
- Clarke, E.A., and R. Anliker. 1980. *Toxicity and Fate of Azo Dyes*. www.mst.dk/udgiv/publications/1999. (diakses : Mei 2008).
- Li C., X.Z. Li, and N. Graham, 2005, A Study Of The Preparation And Reactivity Of Potassium Ferrat., *Chemosphere* 61 (2005) 537–543.
- Raffainer, Ivan I. dan Philipp Rudolf von Rohr. 2001. Promoted Wet Oxidation of the Azo Dye Orange II under Mild Conditions. *J. Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, 1083-1089.
- Sheng H., and C. F. Peng. 1994. *Treatment of Textile Wastewater by Electrochemical Methods*. *Water Res.* 28, 2597-2607.
- Tan, N. C. G. 2001. *Integrated and Sequential Anaerobic/Aerobic Biodegradation of Azo Dyes*. Doctoral Thesis. Wageningen University, The Netherlands.
- Voudrias, E., K. Fytianos, and E. Bozani. 2002. Sorption-Desorption Isotherms of Dyes from Aqueous Solution and Wastewater with Different Sorbent Materials. *Global Nest : the Int. J.* 4, 75-83.