

DEGRADASI ZAT WARNA AZO METIL ORANGE MENGUNAKAN BESI VALENSI NOL

Johanis P. T. Djawa¹⁾, Bibiana Dho Tawa²⁾, Hermania Em Wogo³⁾

¹⁾Program Studi Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Timor, Kefamenanu NTT

^{2,3)}Program Studi Kimia, Fakultas Sains dan Teknik, Universitas Nusa Cendana, Kupang, NTT

Email : johanische@unimor.ac.id

Abstrak. Zat warna azo merupakan salah satu sumber pencemaran dalam limbah tekstil dan umumnya dibuat dari senyawa azo. Senyawa azo dapat berupa senyawa aromatik atau alifatik. Senyawa azo aromatik bersifat stabil dan mempunyai warna menyala., salah satu contohnya adalah metil orange. Metil orange dapat menyebabkan iritasi pada kulit, mata, gangguan pencernaan, serta gangguan pernapasan yang dapat menyebabkan kematian. Degradasi zat warna azo metil orange dapat dilakukan menggunakan besi valensi nol. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui kemampuan degradasi besi valensi nol hasil reduksi natrium tiosulfat pada variasi konsentrasi 0,5; 1; 1,5; 2 mL; pH 2, 7, 10 dan lama waktu 0,5; 1; 1,5; 2; dan 2,5 jam. Hasil penelitian menunjukkan bahwa besi valensi nol dapat mendegradasi zat warna azo metil orange pada pH 2 dengan persen degradasi 98,93% dengan konsentrasi besi valensi nol 2 Ml (degradasi pada jam ke-2,5). Studi kinetika menunjukkan degradasi metil orange mengikuti kinetika orde 1 dengan nilai $k = 3,3 \times 10^{-2} \text{ menit}^{-1}$.

Kata kunci : zat warna azo, metil orange, besi valensi nol

1. Pendahuluan

1.1. Latar Belakang

Dewasa ini pencemaran air menjadi masalah serius di dunia. Pencemaran senyawa non- *biodegradable* yang berasal dari limbah budidaya perairan dan limbah tekstil memberi sifat racun terhadap alam. Salah satu sumber pencemar organik non biodegradable adalah zat warna azo [1] . Zat warna azo adalah senyawa yang paling banyak terdapat dalam limbah tekstil yaitu sekitar 60-70 % [2] Senyawa ini memiliki gugus $-N=N-$ yang menghasilkan warna. Limbah zat warna azo dapat menimbulkan masalah yang serius, diantaranya bersifat toksik bagi organisme yang hidup di perairan, bersifat karsinogenik, menyebabkan kekeruhan pada perairan dan menghambat proses fotosintesis pada tanaman perairan [3] Beberapa cara pengolahan limbah konvensional diantaranya dengan klorinasi, penyerapan oleh karbon aktif, serta secara mikrobiologi [4][1]. Teknik tersebut masih menimbulkan masalah yaitu terbentuknya senyawa kloroksida, penggunaan karbon aktif hanya menyerap pencemar organik dengan berat molekul rendah [3][1], proses mikrobiologi hanya mampu menguraikan senyawa *biodegradable* [5]. Salah satu teknik yang dilakukan untuk mengatasi masalah pencemaran zat warna adalah remediasi. Remediasi merupakan proses degradasi senyawa organik dan senyawa kimia lainnya yang bersifat toksik menjadi senyawa lain yang sedikit lebih sederhana dari senyawa semula. Remediasi dapat dilakukan menggunakan besi valensi nol [6]. Senyawa ini memiliki ukuran yang kecil dan luas permukaan yang besar sehingga sangat reaktif dalam mendegradasi zat warna. Besi valensi nol telah digunakan dalam mendegradasi zat warna seperti antrakuinon [6], nitroaromatik, sunset yellow dan cibacron yellow [2]. Sintesis besi valensi nol pada umumnya menggunakan reduktor NaBH_4 . Akan tetapi reduktor ini bersifat toksik dan harganya relatif mahal [7]. Reduktor lain yang dapat digunakan adalah $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Reduktor ini telah digunakan dalam penelitian degradasi zat warna cibacron yellow dengan potensial reduksi +0,773 volt. Penelitian ini akan disintesis besi valensi nol dengan reduktor $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ yang diaplikasikan pada zat warna azo metil orange [8].

1.2 Rumusan Masalah

Bagaimana kemampuan besi valensi nol hasil reduksi $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ dalam mendegradasi zat warna azo metil orange ?

1.3. Tujuan Penelitian

Mengetahui kemampuan besi valensi nol dalam mendegradasi zat warna azo metil orange

1.4. Manfaat Penelitian

Sebagai sumber informasi bagi pemerintah dalam upaya mengatasi masalah pencemaran limbah industri tekstil.

1.5. Metode penelitian

1.5.1 Sintesis besi valensi nol

Sebanyak 50 mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,12 M dimasukkan ke dalam erlenmeyer 250 mL, kemudian ditambahkan 50 mL larutan $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,1 M tetes demi tetes menggunakan buret sambil diaduk dengan pengaduk magnet. Setelah itu ke dalam larutan ditambahkan NaOH 3 M sampai ph larutan 13. Endapan yang diperoleh disentrifus selama 5 menit lalu dicuci dengan akuades sampai ph netral. Selanjutnya disaring dengan kertas whatman no.42.

1.5.2. Pengujian dengan zat warna azo metil orange

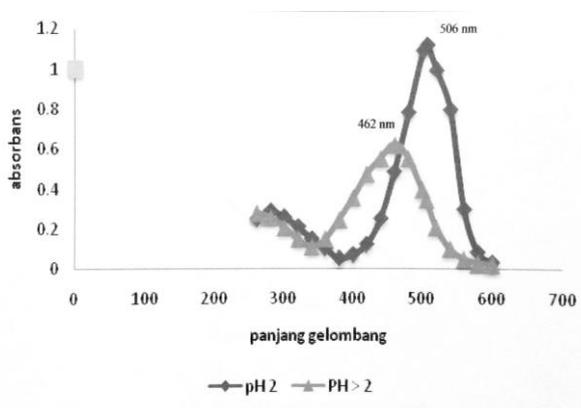
Sebanyak 20 mL sampel metil orange 10 ppm dimasukkan ke dalam erlenmeyer dan ditambahkan besi valensi nol 0,5; 1; 1,5; dan 2 mL sambil diaduk. Pengujian dilakukan pada pH 2, 7 dan 10. Pengujian secara kualitatif dapat dilihat dari berkurangnya intensitas warna. Sedangkan uji kuantitatif dengan mengukur serapan sebelum dan sesudah penambahan besi valensi nol menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Pengukuran dilakukan setiap 0,5;1;1,5;2;dan 2,5 jam untuk melihat persen degradasinya. Kondisi optimum yaitu kondisi pengujian ketika diperoleh persen degradasi terbesar.

2. Pembahasan

Sintesis besi valensi nol dengan reduktor $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ memberikan potensial sel sebesar + 0,1586 volt. Nilai potensial sel positif membuktikan bahwa reaksi berlangsung spontan dimana $\Delta G < 0$ atau $E > 0$ berdasarkan persamaan $\Delta G = - nFE$. Pada pembuatan besi valensi nol dilakukan pengukuran konsentrasi Fe^{2+} sebelum dan sesudah sintesis. Hal ini dimaksudkan untuk mengetahui seberapa besar Fe^{2+} yang telah tereduksi menjadi Fe^0 . Hasil perhitungan menunjukkan adanya pengurangan konsentrasi Fe^{2+} dari 1120 mg / L menjadi 12 mg / L yang berarti sebagian besar Fe^{2+} telah tereduksi menjadi Fe^0 . Besi valensi nol yang dihasilkan masuk dalam kisaran nanopartikel karena lolos dari kertas saring whatman no.42. selain itu, bentuk fisik besi valensi nol pada dasar wadah berbentuk lapisan tipis seperti cermin seperti Gambar 1a.



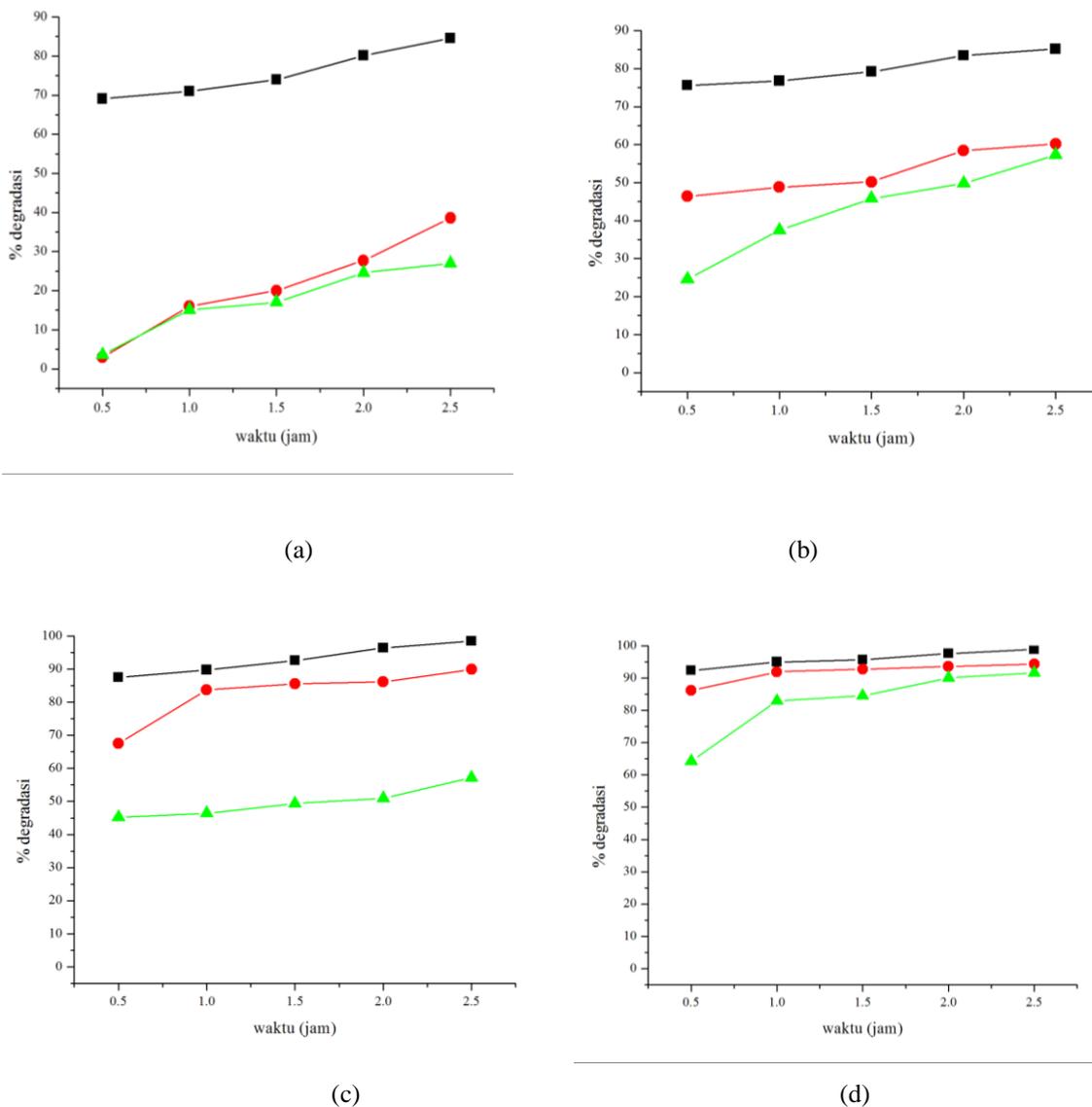
(a)



(b)

Gambar 1. (a) besi valensi nol; (b) spektra UV Vis metil orange

Besi valensi nol diuji pada degradasi zat warna azo metil orange. sebelum dilakukan pengujian, terlebih dahulu diukur panjang gelombang maksimum metil orange pada kondisi asam dan basa. Metil orange berwarna merah pada larutan asam dengan pH kurang dari 3,2 dan berwarna kuning pada pH diatas 4,4. Perbedaan ini disebabkan karena adanya delokalisasi elektron [7]. Pada kondisi asam terjadi protonasi ion H^+ oleh atom nitrogen yang memiliki sepasang lone pair. Elektron dari atom nitrogen menarik ion H^+ dan membentuk ikatan sehingga atom nitrogen kekurangan satu elektron membentuk muatan positif. Selanjutnya, elektron ikatan π mengalami delokalisasi untuk menstabilkan muatan tersebut. Adanya delokalisasi elektron menyebabkan struktur metil orange mengalami resonansi dan menghasilkan struktur yang stabil berenergi rendah dan terjadi pergeseran panjang gelombang ke arah yang lebih panjang yaitu 506 nm. Dalam suasana basa, adanya ion hidroksil akan menarik ion H^+ dan mengalami deprotonasi menghasilkan energi yang lebih tinggi dan panjang gelombang bergeser menjadi 462 nm. Pada spektra larutan asam maupun basa pada Gambar 1b terdapat peak pada daerah UV dekat yaitu 268 nm menunjukkan gugus aromatik. Serapan zat warna azo metil orange diukur sebelum dan sesudah penambahan besi valensi nol dan diperoleh persen degradasi. Hasil ditampilkan pada Gambar 2.



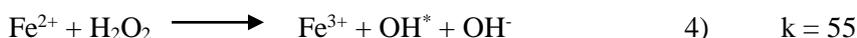
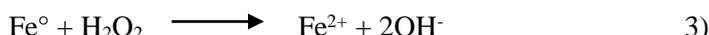
Gambar 2. Degradasi zat warna azo metil orange pada pH 2, 7 dan 10 pada konsentrasi : (a) 0,5 mL ; (b) 1 mL; (c) 1,5 mL dan (d) 2 mL. —■—■— pH 2 , —●—●— pH 7, —▲—▲— pH 10.

Berdasarkan Gambar 2, kondisi optimum terdapat pada konsentrasi 2 mL dengan persen degradasi terbesar pada pH 2 yaitu sebesar 98,93% dengan lama waktu 2,5 jam. Secara kualitatif terjadi

pengurangan intensitas warna dari merah menjadi bening. Indikasi ini menunjukkan telah terjadi pemutusan gugus azo yang merupakan gugus kromofor [9]. Degradasi terhadap zat warna azo metil orange dimulai dengan transfer elektron langsung dari besi valensi nol pada permukaan logam besi dan reaksi dengan Fe^{2+} terlarut atau H_2 yang merupakan produk dari korosi besi oksidatif [8]. Proses oksidasi korosi besi akan berjalan cepat dengan adanya oksigen terlarut. Reaksi korosi besi terjadi seperti berikut :

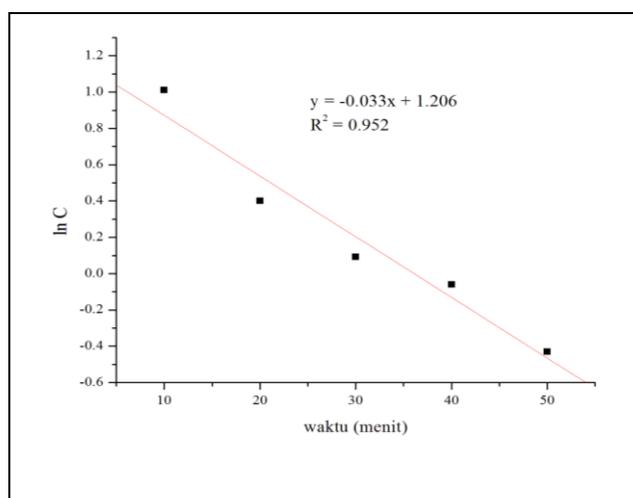


Reaksi diatas dapat berlangsung karena nilai potensial totalnya positif yaitu +1,677 dan +2,247 volt. Peroksida yang terbentuk pada persamaan 2) akan mengoksidasi Fe° dan Fe^{2+} membentuk reagen fenton menurut reaksi :

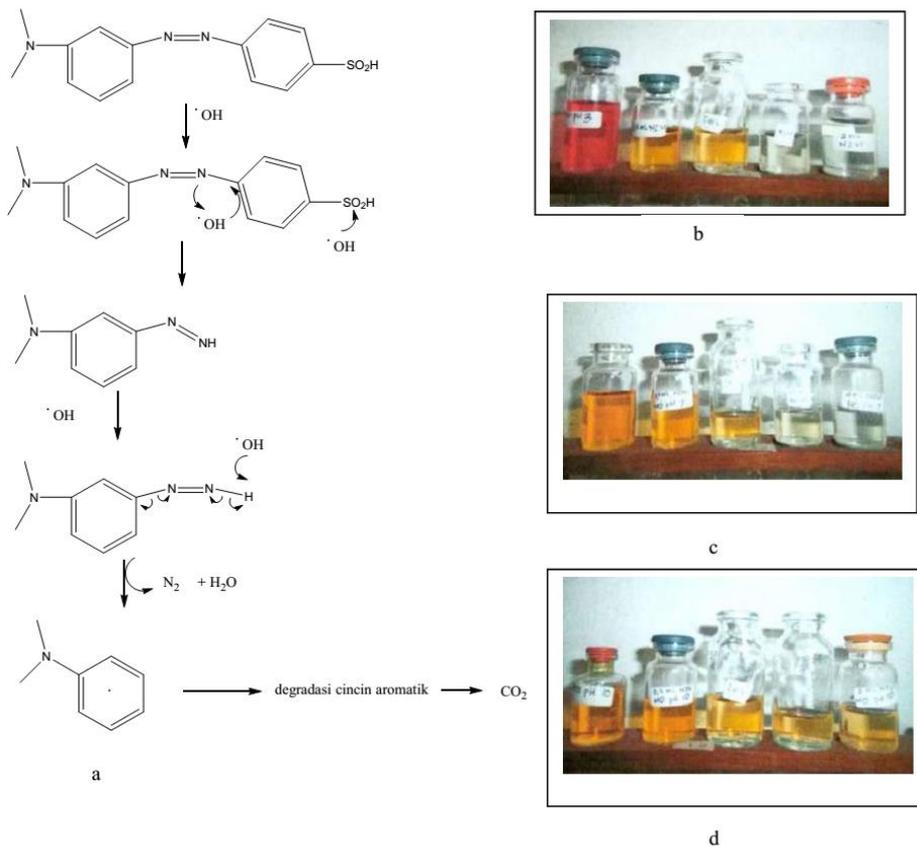


Reaksi diatas akan menghasilkan radikal OH^{\cdot} dan HO_2^{\cdot} . Berdasarkan nilai konstanta laju, maka reaksi pembentukan radikal OH^{\cdot} 27 kali lebih cepat dibanding radikal HO_2^{\cdot} . Radikal OH^{\cdot} berperan dalam degradasi kontaminan metil orange melalui inisiasi terhadap gugus azo menghasilkan radikal fenil dan fenoksi. Gugus radikal fenoksi akan teroksidasi menjadi gugus benzena. Cincin aromatik benzena akan terdegradasi hingga terbentuk karbon dioksida yang paling sederhana [7]. Reaksi degradasi tampilan pada Gambar 4a.

Selain dipengaruhi oleh oksigen terlarut, degradasi metil orange juga dipengaruhi oleh pH. Semakin tinggi pH, kelarutan Fe^{2+} dan Fe^{3+} semakin kecil karena terbentuknya endapan besi hidroksida[9]. Dengan meningkatnya pH padatan presipitat mendominasi dan terbentuk lapisan di besi valensi nol dan menghambat pembentukan Fe^{2+} dan Fe^{3+} dari besi valensi nol. Hal ini menyebabkan degradasi metil orange lebih cepat terjadi dalam suasana asam dengan pH 2 seperti ditampilkan pada Gambar 4b. Nilai konstanta laju, dapat diperoleh dari harga slope kurva pada Gambar 3 dan diperoleh nilai $k = 0,033 \text{ menit}^{-1}$ atau $3,3 \times 10^{-2} \text{ menit}^{-1}$. Degradasi zat warna azo metil orange mengikuti kinetika orde 1. Hal ini disebabkan oleh beberapa hal, diantaranya reaksi terjadi antara radikal dalam larutan dan adsorpsi substrat molekul dimana radikal berikatan pada permukaan substrat zat warna. Pada kinetika orde 1, kecepatan reaksi bergantung langsung terhadap konsentrasi zat warna berpangkat satu. Kecepatan reaksi meningkat seiring dengan penambahan konsentrasi zat warna.



Gambar 3. Kurva orde satu ln C vs t



Gambar 4. a. Mekanisme degradasi metil orange, dan perubahan warna metil orange pada b) pH 3; c) pH 7 dan d) pH 10.

3. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang dilakukan dapat disimpulkan :

- 1) Besi valensi nol dapat dibuat dari reduktor $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ dengan nilai potensial reduksi +0,1586 volt.
- 2) Besi valensi nol dapat mendegradasi zat warna azo metil orange pada kondisi optimum pH 2 dengan persen degradasi 98,93% dan konsentrasi 2 mL (degradasi pada jam ke-2,5). Kinetika degradasi metil orange mengikuti kinetika orde 1 dengan nilai $k = 3,3 \times 10^{-2} \text{ menit}^{-1}$.

Daftar Pustaka

- [1]. S. Vandoostarani, T. Bagheri Lotfabad, A. Heidarinasab, S. Yaghmaei, Degradation of azo dye methyl red by *Saccharomyces cerevisiae* ATCC 9763, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 125 (2017) 62–72. doi:10.1016/j.ibiod.2017.08.009.
- [2]. G. Harichandran, S. Prasad, SonoFenton degradation of an azo dye, Direct Red, *Ultrason. Sonochem.* 29 (2016) 178–185. doi:10.1016/j.ultsonch.2015.09.005.
- [3]. R. Sasikala, K. Karthikeyan, D. Easwaramoorthy, I.M. Bilal, S.K. Rani, Photocatalytic degradation of trypan blue and methyl orange azo dyes by cerium loaded CuO nanoparticles, *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 6 (2016) 45–53. doi:10.1016/j.enmm.2016.07.001.
- [4]. H. Chen, J. Motuzas, W. Martens, J.C. Diniz da Costa, Degradation of azo dye Orange II under dark ambient conditions by calcium strontium copper perovskite, *Appl. Catal. B Environ.* 221 (2018) 691–700. doi:10.1016/j.apcatb.2017.09.056.
- [5]. C. Saravanan, R. Rajesh, T. Kaviarasan, K. Muthukumar, D. Kavitate, P.H. Shetty, Synthesis of silver nanoparticles using bacterial exopolysaccharide and its application for degradation of azo-dyes, *Biotechnol. Rep.* 15 (2017) 33–40. doi:10.1016/j.btre.2017.02.006.

- [6]. S. Dutta, R. Saha, H. Kalita, A.N. Bezbaruah, Rapid reductive degradation of azo and anthraquinone dyes by nanoscale zero-valent iron, *Environ. Technol. Innov.* 5 (2016) 176–187. doi:10.1016/j.eti.2016.03.001.
- [7]. J. Fan, Y. Guo, J. Wang, M. Fan, Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles, *J. Hazard. Mater.* 166 (2009) 904–910. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.11.091.
- [8]. L. Marlina, Sintesis Nanopartikel Besi Valensi Nol sebagai Pereduksi Pewarna Tekstil Cibacron Yellow, (2008).
- [9]. E. Xingu-Contreras, G. García-Rosales, A. Cabral-Prieto, I. García-Sosa, Degradation of methyl orange using iron boride nanoparticles supported in a natural zeolite, *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 7 (2017) 121–129. doi:10.1016/j.enmm.2016.12.003.