

A Review : Degradasi Elektrokimia Zat Pewarna Golongan Azo (Azo Dyes)

Lily Arlianti¹⁾ dan Ismi Nurlatifah²⁾

*Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Islam Syekh Yusuf, Jl. Mulana Yusuf No.10
Tangerang Banten 15118, Indonesia

1) larlianti@unis.ac.id

2) isminurlatifah@unis.ac.id

Abstrak. Berkembangnya berbagai bidang industri yang menggunakan pewarna sintetis di dunia berimbas pada meningkatnya pencemaran lingkungan air di sekitar lingkungan industry tersebut. Pencemaran lingkungan air oleh limbah zat warna ini berbahaya untuk kesehatan manusia maupun biota air di tempat lingkungan tercemar. Penanggulangan limbah cair zat warna sintetis ini sudah banyak dikembangkan berbagai metode seperti fotolisis, biodegradasi, elektrokimia dan sebagainya. Degradasi elektrokimia sudah berkembang saat ini dengan elektroda-elektroda baru terhadap berbagai zat warna sintetis. Zat warna sintetis yang paling luas penggunaannya adalah zat warna azo yang memiliki spesifikasi ikatan N=N. Artikel ini menampilkan berbagai riset yang dilakukan oleh peneliti-peneliti yang mengembangkan degradasi elektrokimia terhadap berbagai zat warna sintetis azo (*azo dyes*). Metode ini memberikan hasil yang signifikan terhadap dekolorisasi zat warna dan COD removal yang sangat bagus diberbagai hasil riset. Sehingga degradasi elektrokimia merupakan metode yang menjanjikan dimasa depan untuk penanggulangan limbah zat warna yang ramah lingkungan karena penggunaan bahan kimia yang sedikit.

Kata kunci: Azo Dyes, degradasi elektrokimia, pencemaran lingkungan

Abstract. [A Review: Electrochemical Degradations of Azo Dyes] The development of various industrial fields that use synthetic dyes in the world impact on increasing pollution of the water environment around the industry environment. Water pollution by dyestuff waste is harmful to human health and water biota in polluted environment. Countermeasures of synthetic dyestuff liquid waste has been developed many methods such as photolysis, biodegradation, electrochemistry and so on. Electrochemical degradation has grown today with new electrodes against various synthetic dyes. The most widely used synthetic dye is the azo dye having the N = N bond specification. This article presents various studies conducted by researchers who developed electrochemical degradation against various azo dyes (azo dyes) synthetic dyes. This method provides significant results on the decolorization of dye and COD removal is very good in various research results. So electrochemical degradation is a promising method in the future for environmentally friendly dyestuff prevention because of the use of few chemicals.

Keywords: Azo Dyes, Electrochemical Degradations, environmental pollution

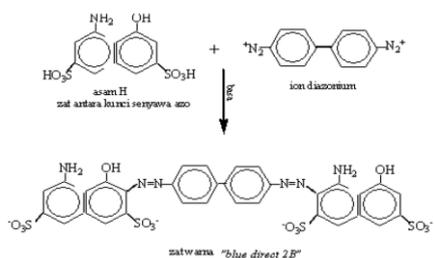
I. Pendahuluan

Berkembangnya industri yang menggunakan pewarna seperti tekstil, penyamakan kulit, kertas dan pangan ini berimbas pada semakin banyaknya penggunaan zat warna organik sintetis. Berbagai pewarna sintetis yang sudah digunakan seperti dari golongan antrakuinon, arylmetan, akridin dan azo. Pewarna golongan Azo saat ini merupakan pewarna yang paling luas digunakan diberbagai industri.

Senyawa golongan azo memiliki karakteristik ikatan (-N=N-) yang disebut gugus

azo. Berbagai jenis senyawa azo digunakan secara luas sebagai pewarna dan indikator (Yuliana,dkk.,2015). Senyawa azo disintesis melalui reaksi diazotisasi untuk menghasilkan garam diazonium dilanjutkan dengan reaksi kopling azo. Reaksi kopling azo merupakan reaksi substitusi elektrofilik aromatik pada cincin benzene aktif sebagai nukleofil dan ujung garam diazonium sebagai elektrofil (Bruce, 2004).

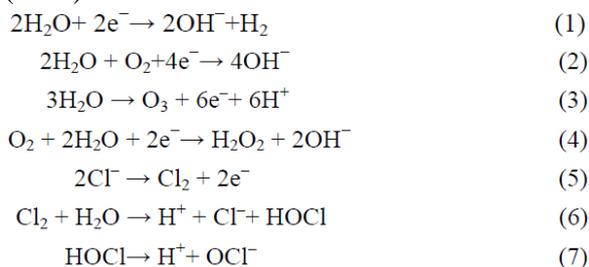
Salah satu contoh sintetis zat pewarna azo terlihat pada Gambar 1.



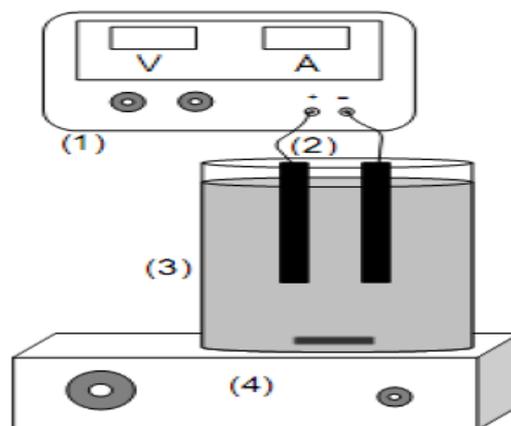
Gambar 1. Sintesis zat warna 'Blue Direct 2B' (Maria Christina, dkk., 2007)

Berbagai zat warna sintesis golongan azo digunakan secara luas di dunia diantaranya kuning metanil, metil jingga, Cybacron Navy WB, Acid Blue dan sebagainya. Diperkirakan saat ini pemakaian *azo dyes* di dunia sekitar 50-70% dari total pemakaian zat warna industri (Valica & Hostin, 2016). Pemakaian zat warna sintetis ini di berbagai industri secara luas memberikan efek pada pencemaran lingkungan air di sekitar pabrik-pabrik pengguna. Pencemaran air ini menjadi masalah berat jika sudah melwati ambang batas parameter-parameter air yang ditentukan oleh pemerintah Indonesia. Limbah cair di atas ambang batas dari industri ini akan mempengaruhi kesehatan penduduk yang bermukim disekitar pabrik. Untuk itu perlu dikembangkan metode-metode penanggulangan limbah yang cepat dan efisien. Salah satunya adalah pengolahan limbah dengan metode elektrokimia.

Prinsip dasar metode elektrokimia adalah oksidasi polutan pada permukaan elektroda dan pada proses ini tidak ada pemakaian reagen kimia (Valica & Hostin, 2016). Berikut reaksi yang terjadi pada peristiwa oksidasi elektrokimia menurut Valica & Hostin (2016).



Sel elektrokimia secara sederhana dapat dilihat pada Gambar 2 berikut ini.

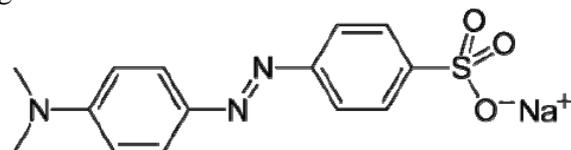


Gambar 2. Skema rangkaian sel elektrokimia (!) Sumber arus (2) sepasang elektroda (#) larutan elektrolitik (4) pengaduk magnetic (Lily Arlianti dkk, 2014).

II. Metodologi dan Pembahasan

2.1. Degradasi Methyl Orange (MO)

Valica & Hostin (2016) telah melakukan degradasi elektrokimia pada limbah cair yang terkontaminasi MO menggunakan elektroda grafit.



Gambar 4. Struktur Methyl Orange

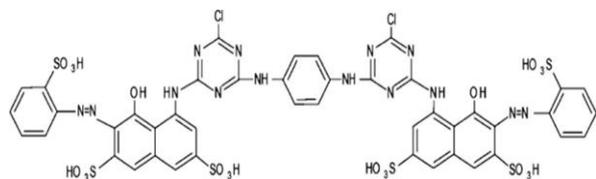
Peneliti melakukan degradasi dengan variasi arus listrik dan larutan leketrolit yakni NaCl. Didapatkan hasil bahwa persentase degradasi MO tertinggi adalah 91,0% dengan arus 3,032 mA/cm² dan konsentrasi NaCl 4 g/dm³ dalam waktu 35 menit.

2.2 Degradasi Pewarna Azo RR120 (Red HE3B)

Pewarna azo RR120 di degradasi menggunakan elektroda grafit sebagai anoda dan *stainless steel* sebagai katoda. Riset dilakukan dengan variasi konsentrasi zat warna 100-500 mg/L, konsentrasi larutan elektrolit NaCl 2500-12,500 mg/L, variasi waktu elektrolisis 7,5 – 37,5 menit dan arus listrik 0,06 sampai 0,3 A. Dua batch reaktor digunakan dengan separator selulosa.

Dari hasil riset didapatkan kondisi optomin degradasi terhadap zat warna RR120 adalah konsentrasi RR120 200 mg/L, arus 0,12 A, konsentrasi NaCl 7914,29 mg/L dengan waktu elektrolisis selama 30 menit RR120 terdegradasi sebesar 99,44 % via elektrooksidasi

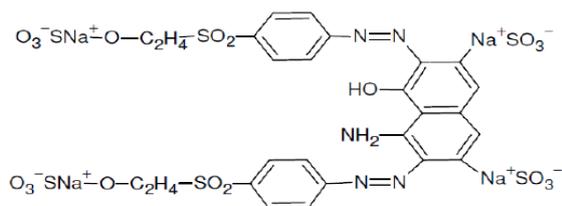
dan 32,38% via elektro reduksi (Najafpoor dkk, 2017).



Gambar 4. Struktur molekul RR120

2.2. Degradasi pewarna Cybacron Navy WB

Kariyajanavar dkk (2010) telah melakukan degradasi secara elektrokimia terhadap zat warna azo Cybacron Navy WB menggunakan elektroda karbon grafit dengan proses voltametri siklik didalam asam sulfat dengan potensial listrik +700 mV sampai -450 mV. Kurva voltametri dari CNWB memperlihatkan puncak katodik pada +50 mV, -155 mV dan -317 mV dan puncak anodic pada +382 mV dan +547 mV masing-masingnya. Efisiensi dekolourisasi dianalisis menggunakan UV-Vis serta zat warna dianalisis secara LC-MS pada sebelum dan sesudah proses elektrokimia dan sudah terkonfirmasi bahwa gugus azo dan cincin aromatic sudah hilang. Efek pH dan larutan elektrolit juga dipelajari dengan hasil yang didapat adalah nilai maksimum COD removal hampir 100% dengan konsentrasi NaCl 5 g/L.



Gambar 5. Struktur molekul CNWB

2.4. Degradasi Acid Blue 113 (AB113)

Degradasi AB113 telah dilakukan secara oksidasi elektrokimia menggunakan elektroda Ti/Pt, timbal dioksida (Pb/PbO₂) dan Ti/TiO₂-nanotube/PbO₂) sebagai anoda-anoda. Sel elektrolisis berjalan di dalam 1 L larutan yang berisi 250 mg/dm³ pewarna AB113 menggunakan Na₂SO₄ sebagai larutan elektrolit dengan arus 20, 40 dan 60 mA/cm. Proses elektrolisis dimonitor menggunakan spektrometri UV-Vis dan COD dimana hasil menunjukkan AB113 sukses terdegradasi.

Berikut tabel hasil degradasi menggunakan anoda-anoda yang berbeda.

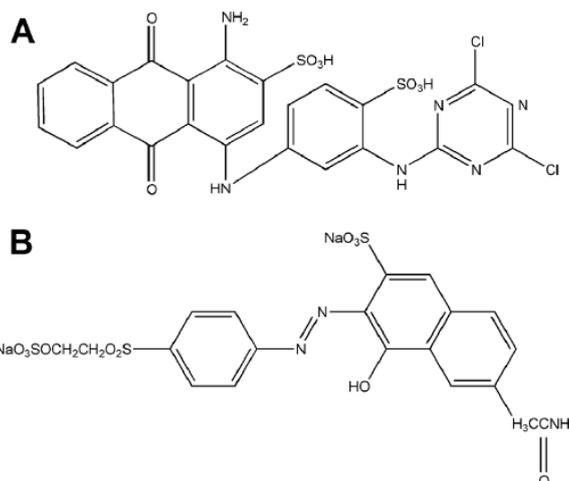
Tabel 1. COD removal dengan 3 anoda yang berbeda

Experimental conditions	Q (Ah dm ⁻³)	CR (%)	COD (%)	EC (kWh m ⁻³)
Anode	j (mAcm ⁻²)			
Ti/Pt	20	7.62	93	13.7
	40	7.62	66	9.5
	60	7.62	51	7.2
Pb/PbO ₂	20	6.35	89	74.3
	40	7.62	88	62.1
	60	7.62	88	59.8
Ti/TiO ₂ -nanotubes/PbO ₂	20	7.62	98	92.5
	40	7.62	98	89.8
	60	7.62	98	88.4

Terlihat dari tabel COD removal yang tertinggi adalah menggunakan anoda Ti/TiO₂-nanotube/PbO₂ yakni 88,4% sampai 92,5% (de Maura dkk, 2016).

2.5. Degradasi pewarna Reactive Blue 4 (RB-4) dan Reactive Orange (RO-16)

Da Silva dkk (2011) telah melakukan degradasi secara oksidasi elektrokimia terhadap pewarna RB-4 dan RO-16. Mereka melakukan elektrolisis dengan dan tanpa media elektrolit dan terlihat hasil menggunakan larutan elektrolit klorida memberikan efisiensi degradasi yang lebih tinggi yakni sampai 80% COD removal. Elektroda logam oksida yang mengandung RuO₂ memperlihatkan kinerja yang baik untuk oksidasi anodik di dalam media klorida sehingga disimpulkan bahwa Ti/(RuO₂)_{0.70}(Ta₂O₅)_{0.30} merupakan komposisi yang paling ramah lingkungan.

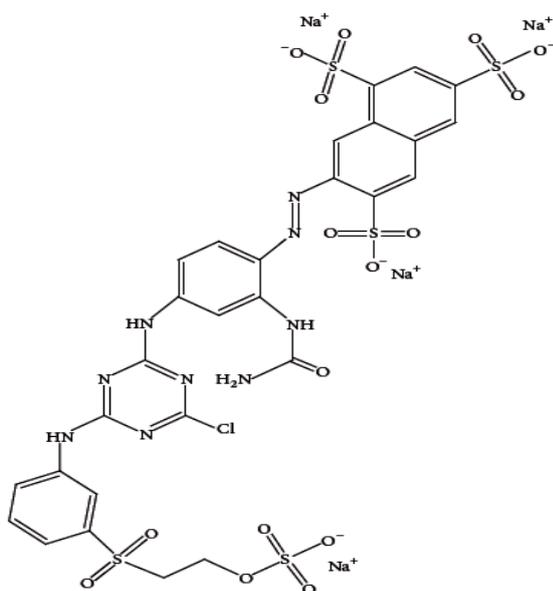


Gambar 6. Struktur molekul RB-4 dan RO-16

2.6. Degradasi Pewarna Reactive Yellow 160 (RY160)

Tiga elektroda termodifikasi (C/PbO₂, Pb+Sn/PbO₂ + SnO₂ dan Pb/PbO₂ yang

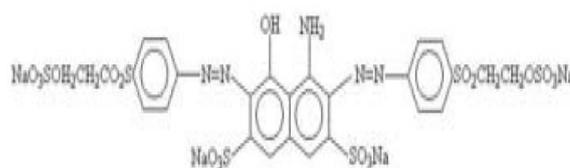
dipersiapkan dengan cara elektrodeposisi digunakan sebagai anoda untuk mendegradasi RY160 secara elektrokimia. Elektrolisis dilakukan pada kondisi yang berbeda seperti arus listrik, suhu, pH, konsentrasi RY160, larutan elektrolit dan waktu elektrolisis. Didapatkan hasil RY160 terdegradasi sempurna masing-masing sebesar 97,9%, 96,65% dan 93,35% menggunakan elektroda C/PbO₂, Pb+Sn/PbO₂ + SnO₂, and Pb/PbO₂ dengan NaCl (4g/L) setelah 15 menit elektrolisis pada pH 7,3 (Mohamed Gaber dkk, 2013)



Gambar 7. Struktur molekul RY160

2.7. Degradasi Pewarna Remazol Black B (CI Reactive Black 5)

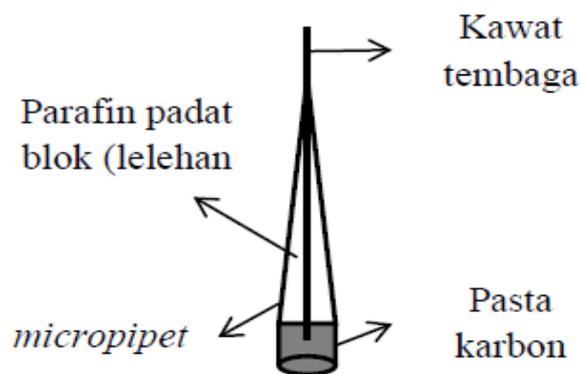
Telah dilakukan degradasi elektrokimia terhadap pewarna hidrolisis Remazol Black B dengan tiga tipe reaktor yang berbeda yaitu batch, resirkulasi batch dan *single pass system*. Efek arus listrik, konsentrasi elektrolit dan waktu elektrolisis dan konsumsi energi dievaluasi. Hasil riset memperlihatkan reaktor batch resirkulasi memiliki hasil yang paling bagus dibanding reaktor lain. Kondisi optimum didapatkan pada arus 2,5 mA/dm², lama elektrolisis 6 jam dan konsentrasi elektrolit 3g/L. Color removal sempurna terjadi setelah 3 jam elektrolisis dengan berbagai kombinasi parameter (P.A.Soloman dkk, 2009).



Gambar 8. Struktur molekul CI Reactive Black 5

2.8 Degradasi Kuning Metanil

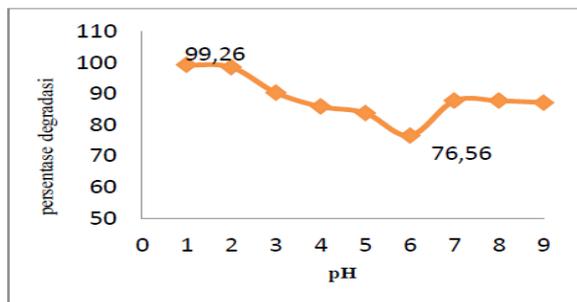
Degradasi elektrokimia terhadap zat warna azo kuning metanil sudah dilakukan menggunakan elektroda pasta karbon nanopori dan perak. Pasta karbon dibuat dari campuran bubuk karbon nanopore dengan paraffin yang dikemas di dalam tip micropipet yang disematkan pada kawat tembaga. Bentuk elektroda pasta karbon dapat dilihat pada Gambar 9 dibawah ini.



Gambar 9. Elektroda pasta karbon nanopori

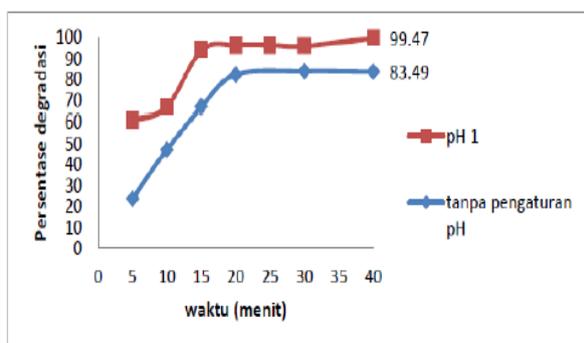
Optimasi potensial degradasi yang dilakukan pada larutan kuning metanil 10 mg/L dengan variasi potensial dari 3 sampai 21 Volt dengan larutan elektrolit pendukung NaCl 0,1 M dilakukan selama 10 menit dan diperoleh potensial yang memberikan persentase degradasi optimum adalah 12 V. Pemilihan larutan elektrolit pendukung diperoleh hasil NaCl 0,1M yang terbaik dengan derajat keasaman larutan kuning metanil optimum pada pH 1 sedangkan waktu degradasi optimum pada menit ke 15 dan maksimum pada menit ke 40 yaitu 99,47 %.

Pengaruh pH terhadap degradasi kuning metanil memperlihatkan kondisi pH 1 sebagai optimum ini disebabkan karena kondisi asam mengakibatkan terjadinya peristiwa protonasi pada ikatan N=N. Grafik pengaruh pH terhadap degradasi kuning metanil dapat dilihat pada Gambar 10.

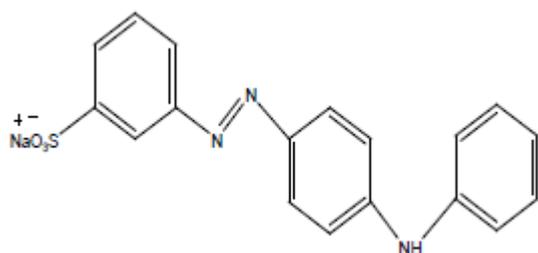


Gambar 10. Pengaruh pH terhadap degradasi kuning metanil

Dilakukan juga evaluasi terhadap degradasi kuning metanil dengan pengaturan pH optimum yaitu 1 dan tanpa pengaturan pH, hasilnya dapat dilihat pada grafik di Gambar 11.



Gambar 11. Waktu degradasi dengan pengaturan pH dan tanpa pengaturan pH



Gambar 12. Struktur molekul kuning metanil

Analisis COD terhadap larutan kuning metanil 10 ppm dan 50 ppm sebelum dan sesudah degradasi didapatkan hasil seperti terlihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Nilai COD sebelum dan sesudah degradasi serta pada blanko NaCl 0,1 M

Larutan	COD (mg/L) sebelum degradasi	COD (mg/L) Sesudah degradasi	COD removal (%)
Kuning metanil 10 ppm	166,550	41,608	-75,02
Kuning metanil 50 ppm	324,240	32,112	-90,10
NaCl 0,1 M	30,100	62,170	+106,54

Turunnya nilai COD yang signifikan sampai 90,10 % pada larutan kuning metanil 50 mg/L. Pada konsentrasi 10 mg/L penurunannya lebih kecil, hal ini disebabkan sisa larutan elektrolit NaCl sebagai elektrolit pendukung yang mengganggu analisis COD karena terbentuknya HClO. Namun masih jauh dibawah ambang batas yang diijinkan pemerintah yaitu 150 mg/L. Sedangkan COD untuk blanko yaitu NaCl 0,1 M didapatkan nilai yang lebih tinggi pada larutan sesudah degradasi karena terbentuknya HClO yang banyak dan tidak terpakai untuk mendegradasi (Lily Arlianti dkk, 2014).

2.9. Degradasi Pewarna Reactive Green 19 (RG19)

Oksidasi anodic menggunakan elektroda Boron-doped Diamond (BDD) dengan kehadiran klorida untuk mendegradasi RG19 telah dilakukan oleh Antonio Zuorro dkk (2014). Hasil memperlihatkan bahwa elektrolisis dibawah kondisi galvanostatic dan reaktor bebas membrane terjadi reaksi yang dimediasi oleh radikal hidroksil dan klorin aktif. Suasana asam meningkatkan konsentrasi klorin dan waktu pengadukan.

Tabel 3. Koefisien regresi dari power-law model untuk variable respon \bar{t}_{50} dan \bar{t}_{99} dengan standar error (SE), t-statistik (t), p-value (p)

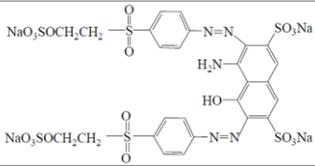
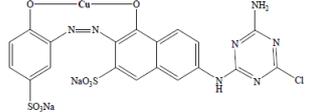
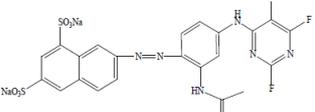
Time response	Coefficient	Associated variable	Value	SE	t	p
\bar{t}_{50}	a_1	Dye concentration	0.504	0.057	8.898	<0.0001
	a_2	Chloride concentration	-0.772	0.050	-15.445	<0.0001
	a_3	Current density	-0.273	0.090	-3.016	0.005
	a_4	Temperature	-0.735	0.090	-8.222	<0.0001
	a_5	pH	0.345	0.106	3.257	0.003
	a_6	Stirring rate	-0.236	0.070	-3.394	0.002
\bar{t}_{99}	a_1	Dye concentration	0.672	0.066	10.131	<0.0001
	a_2	Chloride concentration	-0.236	0.058	-4.032	<0.0001
	a_3	Current density	-0.341	0.106	-3.213	0.003
	a_4	Temperature	-0.769	0.105	-7.342	<0.0001
	a_5	pH	0.214	0.124	1.723	0.095
	a_6	Stirring rate	0.672	0.066	10.131	<0.0001

2.10. Degradasi berbagai pewarna azo menggunakan elektroda platinum

Studi oksidasi elektrokimia terhadap berbagai pewarna tekstil seperti *Reactive*

Blue 52, Reactive Black 5, Reactive Green 15 dan *Reactive Yellow 125* menggunakan anoda platina. Elektrolisis dilakukan pada sel elektrokimia yang mengandung membrane sesuai membrane standar di industry. Membran memisahkan wilayah anoda dan katoda. Larutan elektrolit pendukung adalah Natrium sulfat 0,1M. Potensial listrik yang digunakan adalah 6, 12, dan 24 V serta pengaruh membrane terhadap elektrolisis dievaluasi menggunakan pewarna model yaitu *Reactive Blue 52*. Derajat degradasi tertinggi terjadi pada potensial 12V dan ini diambil sebagai kondisi optimum.

Nilai COD diambil setelah elektrolisis selama 60 menit dan didapatkan hasil pengukuran dibawah <30 mg/L O₂ kecuali *Reactive Black 5* memiliki pengurangan nilai COD 57,95% dengan membrane dan 32,58% tanpa membrane. Dekolorisasi terjadi sempurna setelah 10 menit sampai 60 menit elektrolisis untuk semua pewarna (Milica Jovic, 2012).

C.I. (Color Index) Commercial Name CAS registration number λ_{max}	Chemical Structure
C.I. Reactive Black 5 Drimarene Black K-3B CAS No.: 17095-24-8 $\lambda_{max} = 590 \text{ nm}$	
C.I. Reactive Blue 52 Drimarene Blue X-3LR CAS No.: 12225-63-7 $\lambda_{max} = 615 \text{ nm}$	
C.I. Reactive Yellow 125 Drimarene Gold Yellow K-2R CAS No.: 68155-62-4 $\lambda_{max} = 390 \text{ nm}$	
C.I. Reactive Green 15 Drimarene Green X 2BL CAS No.: 61969-07-1 $\lambda_{max} = 620 \text{ nm}$	

Gambar 13. Struktur molekul berbagai pewarna azo

III. Kesimpulan

Permasalahan lingkungan karena terjadinya pencemaran dari industri salah satunya karena penggunaan zat pewarna sintetis diantaranya dari golongan azo membutuhkan pengembangan berbagai metode penanggulangan

limbah zat warna salah satunya elektrokimia. Metode elektrokimia ini merupakan metode yang menjanjikan di masa depan karena penggunaan bahan kimia yang sedikit dan dapat diarahkan untuk metode ramah lingkungan. Berbagai penelitian sudah dilakukan untuk mendegradasi at warna azo yang merupakan pewarna terluas pemakaiannya di dunia dan degradasi elektrokimia memberikan hasil yang signifikan yaitu dengan COD *removal* yang besar rata-rata diatas 80% bahkan banyak yang mendekati 100%.

Untuk itu pengembangan metode elektrokimia untuk penanggulangan limbah zat warna sintetis sangat diperlukan baik pengembangan jenis dan tipe elektroda, tipe reaktor maupun jenis zat warnanya. Karena banyak sekali zat warna azo yang digunakan dengan merk dagang yang berbeda-beda. Indonesia sebagai negara berkembang dengan perkembangan industri yang meningkat dari tahun ke tahun sangat membutuhkan hal ini untuk memelihara dan mempertahankan lingkungan kita yang sehat, bersih dan aman untuk penduduk negara kita dan generasi yang akan datang.

Daftar Pustaka

- Martin Valica dan Stanislav Hostin (2016), Electrochemical Treatment of Water Contaminated With Methyl Orange, Nova Biotechnologies et Chimica 15-1
- Ali Asghar Najafpoor dkk (2017) Decolorization of Synthetic Textile Wastewater Using Electrochemical Cell Devided by Cellulosic Separator, Journal of Environment Health Science and Engineering, 15-11.
- P. Kariyajjanavar dkk (2010), Electrochemical Degradation and Cyclic Voltammetric Studies of Textile Reactive Azo Dye Cibacron Navy WB, Portugaliae Electrochimica Acta, ISSN 1647-1571, 28(4), 265-277.
- Dayanne Chianca de Moura dkk (2016), Electrochemical Degradation of Acid Blue 113 Dye Using TiO₂-nanotubes Decorated with PbO₂ as anode, Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management 5, 13-20.
- Rodrigo G. da Silva dkk, (2011)., Degradation

- of Reactive Dyes of Different DSA Compositions, J. Braz. Chem.Soc, Vol.22 No.1, 126-133.
- Mohamed Gaber dkk (2013)., Electrochemical Degradation of Reactive Yellow 160 Dye in Real Wastewater Using C/PbO₂-, Pb + Sn/PbO₂ + SnO₂-, and Pb/PbO₂ Modified Electrodes, Hindawi Publishing Corporation, Journal of Chemistry Volume 2013.
- Poppana Antony Soloman dkk (2009)., Electrochemical Degradation of Rhemazol Black B Dye Effluent, Clean Journal, 37(11), 889-900.
- Lily Arlianti dkk (2014)., Degradasi Elektrokimia Kuning Metanil Menggunakan Elektroda Pasta Karbon Nanopori, Jurnal Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, ISSN 0852-4556, Vol. 17 No.2.
- Antonio Zuorro dkk (2014), Kinetic Modelling of Electrochemical Decolorization of Diazo Dyes on Boron-Doped Diamond Electrodes, Chemical Engineering Transactions, Vol.41, ISBN 978-88-95608-32-7, ISSN 2283-9216.
- Milica Jovic dkk (2013), Study of the Electrochemical Oxidations of Reactive Textile Dyes Using Platinum Electrode, Int. J. Electrochem.Sci., 8, 168-183.
- Maria Christina dkk (2007)., Studi Pendahuluan Mengenai Degradasi Zat Warna Azo (Metil Orange) Dalam Pelarut Air Menggunakan Mesin Berkas Elektron 350 keV/10mA, JFN, Vol.1, No.1, ISSN 1978-8738.