



Decolorization of Artificial Waste Remazol Black B using Electrogenerated Reactive Spesies

Didik Setiyo Widodo ^{a*}, Linda Suyati ^b, Gunawan ^a, Abdul Haris ^a

^a Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang

* Corresponding author: widodo.ds@live.undip.ac.id

Article Info

Keywords:
 Electrolysis,
 decolorization,
 remazol black B
 (reactive black 5),
 electrogenerated
 reactive spesies

Kata Kunci:
 Elektrolisis,
 dekolorisasi,
 remazol black B
 (reactive black 5),
 spesies reaktif
 elektroregenerasi

Abstract

Electrolysis method (electrodecolorization) coupled with $\cdot\text{OH}$ radicals and chlorine generation has been performed in decolorizing of artificial waste of remazol black B (reactive black 5). The electrodecolorization as one of advanced oxidation process (AOP) shows its determinant potential in overcoming environmental problems due to dye contained waste as well as its green in design and efficiency. The project aim was to decolorize the RBB solution completely and effectively. The mission was completed by designing decolorizing reactor working with electrolytic system in tandem with electrogeneration of reactive spesies from HCl and NaCl electrolyte. Lead oxide, PbO_2 was chosen as anode. The efficiency of decolorization process was compared with those of Na_2SO_4 as electrolyte. Data of UV-Vis spectrometry, atomic absorption spectrophotometry and COD showed that the performance of electrolysis design was significantly enhanced with the reactive spesies generation process. Electrolysis of 100 mL sample of 200 mgL^{-1} RBB with reactive spesies generation was reached almost two-fold faster in decolorizing the dye solution rather than in Na_2SO_4 one. The design reaches more than 99 % in decolorization percentages, reducing COD more than 96 % indicating the potential and effectiveness of electroremediation process.

Abstrak

Metode elektrolisis (elektrodecolorization) ditambah dengan OH radikal dan penghasilan klorin telah dilakukan dalam dekolorisasi limbah buatan remazol black B (reaktif hitam 5). Elektrodekolorisasi sebagai salah satu proses oksidasi lanjut menunjukkan potensi besarnya dalam mengatasi masalah lingkungan karena pewarna yang terkandung limbah dan di sisi lain, ramah dalam desain dan efisien. Tujuan proyek adalah untuk mendekolorisasi larutan RBB secara sempurna dan efektif. Misi ini diselesaikan dengan merancang reaktor dekolorisasi yang bekerja dengan sistem elektrolitik bersama-sama dengan elektrogenersi spesies reaktif dari HCl dan elektrolit NaCl. Timbal oksida, PbO_2 dipilih sebagai anoda. Efisiensi proses dekolorisasi ini dibandingkan dengan Na_2SO_4 sebagai elektrolit. Data spektrometri UV-Vis, spektrofotometri serapan atom dan COD menunjukkan bahwa kinerja desain elektrolisis secara signifikan ditingkatkan dengan adanya proses pembentukan spesies reaktif. Elektrolisis 100 mL sampel 200 mgL^{-1} RBB dengan generasi spesies reaktif menunjukkan hampir dua kali lipat lebih cepat dibandingkan dengan mendekolorisasi larutan pewarna menggunakan Na_2SO_4 . Desain ini menghasilkan lebih dari 99% dekolorisasi, mengurangi COD lebih dari 96%. Hal ini menunjukkan potensi dan efektivitas proses electroremediation.

1. Pendahuluan

Masalah limbah cair industri batik dan tekstil tetap menjadi fokus kajian penanganan. Limbah cair batik dan tekstil selalu mengandung komponen polutan zat warna baik yang *biodegradable* maupun *recalcitrant*. Sifat tersebut berkait dengan jenis golongan senyawaan atau gugus fungsi yang terdapat dalam struktur zat warna. Di sisi lain, produksi batik dan tekstil yang terus meningkat berdampak pada jumlah buangan yang semakin tak terkendali [1].

Penggunaan pewarna sintetik seperti senyawaan azo—*remazol black B (reactive black 5)*, *basic red 76*, *acid red 33*—mendominasi pemilihan pewarna sintetik, karena dalam aplikasi pewarnaan menghasilkan warna yang intensif dengan proses yang mudah dan sangat larut dalam air. *Remazol black B (RBB)* sebagai salah satu pewarna sintetik jenis azo yang banyak dipilih memerlukan kajian penanganan, sehingga limbah yang mengandung RBB dapat dikelola dengan baik, efektif dan efisien.

Berbagai metode telah diusulkan untuk mematangkan sistem desain yang efektif dan efisien. Penanganan limbah cair yang mengandung zat warna telah sejak berabad dikaji untuk menurunkan atau merusak struktur zat warna sehingga tidak lagi membahayakan lingkungan. Pendekatan redoks merupakan salah satu cara yang banyak dikaji, disamping adsorpsi, koagulasi, flokulasi, lumpur aktif, biologi, mikrobiologi dan pengendapan. Pendekatan redoks antara lain metode Fenton, fotokatalisis, elektrofotokatalisis, dan elektrolisis. Pendekatan ini tercakup dalam konteks yang lebih tajam adalah sistem elektrokimia. Pemikiran-pemikiran pendekatan elektrokimia telah banyak dikaji. Salah satu pendekatan elektrokimia adalah metode elektrolisis [2, 3].

Pendekatan elektrolisis merupakan metode alternatif dalam penanganan limbah yang mengandung zat warna, sebagaimana telah dilakukan oleh peneliti terdahulu [4-7]. Keberhasilan teknik elektrolisis mensyaratkan desain sel elektrolisis yang efisien mencakup variabel elektroda, elektrolit, pH sampel, dan utilisasi energi yang memadai. Sementara, mempertimbangkan sistem degradasi sampel dengan metode Fenton [8, 9] menunjukkan bahwa kesuksesan desain Fenton terletak pada sistem degradasi yang melibatkan radikal hidroksil, $\cdot\text{OH}$. Radikal ini sangat potensial merusak sistem struktur senyawa organik karena struktur elektron radikal yang sangat tidak stabil. Pada metode berbeda, pembentukan radikal $\cdot\text{OH}$ dalam degradasi struktur senyawaan organik dapat ditempuh dengan penggunaan material PbO_2 . Pada berbagai kajian modifikasi elektroda untuk elektrolisis juga memanfaatkan PbO_2 untuk meningkatkan efektivitas metode, meskipun sangat sulit pada tataran preparasi elektroda. Fakta ini memunculkan pemikiran untuk menyederhanakan sistem pembangkitan radikal serupa untuk menghasilkan proses yang efisien.

Elektrolit sebagai media reaktor pengolahan limbah juga memegang fungsi penting dalam memperoleh

efektivitas proses. Elektrolit memerankan fungsi distribusi dan penghantaran listrik untuk proses penanganan limbah. Pengaruh elektrolit telah dilaporkan pada penelitian terdahulu [10] dengan penggunaan elektrolit NaCl , NaNO_3 dan Na_2SO_4 pada degradasi zat warna sintetik. Thiam *dkk.* [11] melakukan hal yang analog untuk pemrosesan pewarna *ponceau 4R*. Efektivitas proses sebagaimana telah dikaji oleh peneliti terdahulu memungkinkan melanjutkan kajian ini dengan memodifikasi metode. Penelitian ini difokuskan pada sistem pembangkitan radikal dengan mengutamakan proses ramah lingkungan, cepat dan efisien.

2. Metode Penelitian

Alat dan Bahan

Bahan yang digunakan meliputi: zat warna remazol black B (RBB, reactive black 5, dye content $\geq 50\%$ dari Sigma-Aldrich), NaCl (p.a., Merck), Na_2SO_4 (p.a., Merck), lempeng elektroda Pb-PbO_2 dan Cu-PbO_2 , akuades.

Alat-alat yang digunakan: seperangkat peralatan gelas (Pyrex), bench power supply (GW INSTEK GPR-3060D), digital multimeter (SINHWA DT9205A), Potentiostat (Core Sell CS 150), Spektrometri UV-Vis (Shimadzu), dan Spektrofotometer Serapan Atom (Shimadzu)

Prosedur Penelitian

Penelitian ini diawali preparasi larutan limbah artifisial, dan analisis awal sampel untuk memperoleh data spektra UV-Vis sampel, analisis AAS, dan nilai COD. Sampel limbah artifisial disiapkan dengan membuat larutan RBB 200 mgL^{-1} . Sampel ini kemudian dianalisis secara spektrometri UV-Vis untuk memperoleh spektra dan menetapkan panjang gelombang maksimum RBB pada elektrolisis. Sampel juga dianalisis secara AAS untuk memperoleh data kandungan Pb dan Cu. Kandungan senyawaan organik sampel, diuji dengan analisis COD secara spektrometri.

Penentuan Potensial Aplikasi

Elektrolisis sampel artifisial dilakukan pada potensial aplikasi yang ditentukan dengan mengelektrolisis larutan RBB 200 mgL^{-1} pada variasi potensial dari 0-10 V dengan elektroanalizer Bench Power Supply GW INSTEK GPR-3060D dan penggunaan elektroda Pb-PbO_2 dan Cu-PbO_2 . Arus kecil yang mengalir diukur dengan multimeter SINHWA DT9205A. Data arus di-plotting sebagai grafik arus terhadap potensial. Titik belok grafik ditetapkan sebagai potensial dekomposisi, dan potensial aplikasi ditetapkan beberapa satuan potensial lebih besar dari titik belok tersebut.

Penentuan Waktu Dekolorisasi Sampel sebagai Fungsi Elektrolit

Kajian pengaruh pembangkitan spesies reaktif diimplementasikan dengan pemilihan elektrolit selama elektrodecolorisasi. Elektrolisis divariasi dengan elektrolit NaCl dan Na_2SO_4 . Elektrolisis dilakukan pada potensial aplikasi selama beberapa jam. Setiap 30 menit,

absorbansi larutan diukur pada panjang gelombang 595 nm. Data absorbansi dikonversi menjadi konsentrasi RBB tersisa setiap waktu. Pengaruh elektrolit dilihat dari parameter waktu yang diperlukan untuk menyelesaikan dekolorisasi hingga lebih dari 99 %.

Elektrodekolorisasi Sampel dan Analisis

Sampel larutan remazol black B 200 mgL⁻¹ 100 mL ditambah elektrolit NaCl 0,1 M, kemudian dielektrolisis dengan elektroda Pb-PbO₂ pada potensial aplikasi 5 V. Larutan pascaelektrolisis dianalisis seperti analisis awal sampel. Prosedur yang sama juga dilakukan untuk elektrolit Na₂SO₄ dan HCl baik elektroda Pb-PbO₂ maupun Cu-PbO₂. Persentase dekolorisasi dihitung dengan rumus:

$$\% \text{ Dekolorisasi} = ([\text{RBB}]_{\text{awal}} - [\text{RBB}]_{\text{akhir}}) / [\text{RBB}]_{\text{awal}} \times 100\%$$

Larutan setelah dielektrolisis dianalisis secara spektrometri UV-Vis, AAS, COD, voltametri siklik sederhana dan pH. Hasil analisis menjadi dasar penilaian potensi dan efektivitas desain dekolorisasi.

3. Hasil Dan Pembahasan

Kajian analisis awal sebelum dekolorisasi meliputi kajian spektra UV-Vis, kandungan logam (AAS), COD, dan pH—diperoleh data awal sebagai pembandingan dengan data akhir. Sebelum proses elektrodekolorisasi, absorbansi sampel limbah artifisial remazol black B 200 mgL⁻¹ diukur pada panjang gelombang maksimum 597 nm, tercatat absorbansi 0,947 pada pengenceran, kandungan 10 kalinya. logam Pb sebesar 0,968 ppm dan Cu 2,443 ppm, pH 7. Berdasarkan hal tersebut pewarna tekstil mengandung mengandung logam yang ditambahkan saat sintesis dalam bentuk sebagai senyawaan aromatik sebagaimana disitir pada laporan lain [12].

Tabel 1: Hasil analisis awal dan akhir sampel remazol black B

Sampel	Waktu Elektrolisis (Menit)	Persentase Dekolorisasi (%)	Kadar Logam		pH	
			Pb (ppm)	Cu (ppm)	Awal	Akhir
RBB 200 mg/L	-	-	0,968	2,443	7	-
RBB + NaCl (Pb-PbO ₂)	150	100,0	8,923	0,253	7	11
RBB + NaCl (Cu-PbO ₂)	150	98,2	44,93	0,521	7	12
RBB + Na ₂ SO ₄ (Pb-PbO ₂)	240	98,5	13,12	0,596	7	5
RBB + Na ₂ SO ₄ (Cu-PbO ₂)	240	98,5	7,138	0,419	7	7

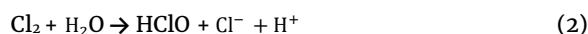
Dalam industri pewarnaan tekstil, logam tembaga merupakan logam yang paling mendominasi setiap jenis pewarna yang digunakan [8], sedangkan timbal biasa digunakan sebagai campuran pewarna, yaitu warna putih timbal sebagai [Pb(OH)₂.2PbCO₃] dan warna merah sebagai timbal merah (Pb₃O₄). Logam-logam tersebut dapat terakumulasi pada limbah cair sesudah penggunaan pada industri tekstil atau batik.

Waktu dekolorisasi 100 mL sampel remazol black B 200 mgL⁻¹ dalam sistem elektrolit NaCl, HCl dan Na₂SO₄ dengan elektroda Cu-PbO₂ maupun Pb-PbO₂ berbeda bergantung elektrolit. Penyediaan ion Cl⁻ baik sebagai HCl maupun NaCl jauh meningkatkan masa waktu dekolorisasi, 150 menit dibanding 240 menit pada sistem elektrolit Na₂SO₄. Persentase dekolorisasi juga

tercatat sangat baik (Gambar 1). Dekolorisasi dalam elektrolit Cl⁻ berlangsung lebih cepat, terkait dengan proses tandem dalam perusakan struktur zat warna. Dekolorisasi elektrolitik berlangsung melalui dua mekanisme, redoks biasa dan reaksi radikal. Pelibatan sistem spesies radikal didasarkan pada pembentukan *in situ* radikal •OH dan Cl₂ selama proses elektrolisis. Radikal menyerang molekul zat warna dan mendestruksi molekul menjadi molekul sederhana. Radikal terbentuk di permukaan bahan elektroda melalui inisiasi energi listrik yang dicatu dari sistem elektrolisis pada bahan PbO₂. Bahan ini penyediaan permukaan yang sesuai untuk pembentukan radikal •OH ketika berinteraksi dengan air dan Cl₂ ketika dalam sistem tersedia ion Cl⁻ [8]. Pembentukan spesies reaktif dari Cl⁻ melibatkan tahap-tahap di bawah [13].



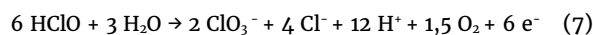
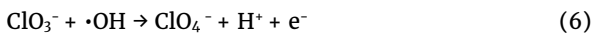
Pada tahap kedua, Cl₂ membentuk asam hipoklorit



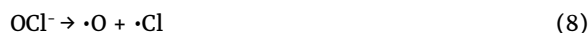
yang berada dalam kesetimbangan disosiasi menjadi ion hipoklorit dan hidrogen.



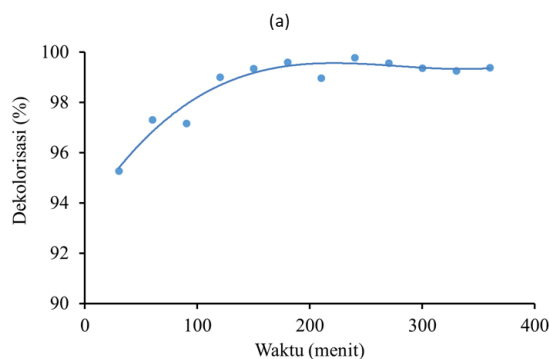
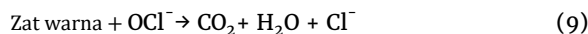
Pada tahap berikutnya, spesies-spesies ini bereaksi secara beruntun, termasuk bereaksi dengan radikal •OH yang dihasilkan pada bagian lain proses elektrodekolorisasi [14].

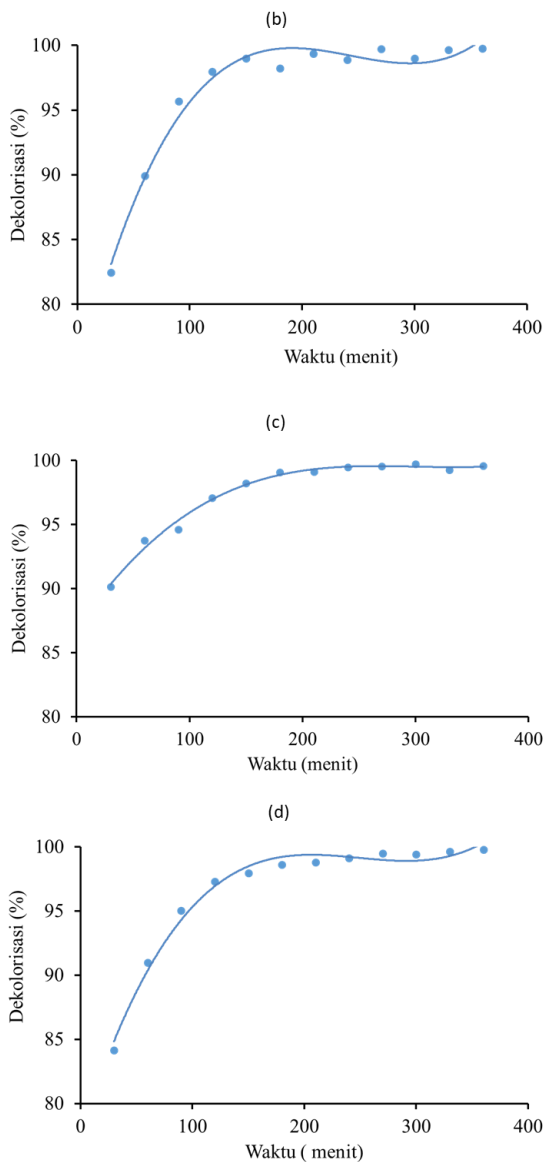


Reaksi 4-7 melemahkan kekuatan oksidasi spesies aktif karena secara energetik kurang memungkinkan. Namun, spesies reaktif klorit dapat mengalami reaksi lain dengan kecukupan energi, ClO⁻ dapat membentuk radikal lain yang sangat reaktif (persamaan 8).



Mekanisme dekolorisasi atas peran hipoklorit pada zat warna melalui pembangkitan klorin adalah:



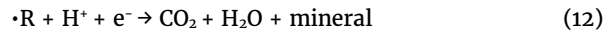
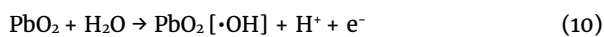


Gambar 1. Kurva hubungan antara waktu elektrolisis dan Persentase dekolorisasi sampel RBB 200 ppm dalam sistem (a) NaCl dengan elektroda Pb-PbO₂ (b) NaCl dengan elektroda Cu-PbO₂ (c) Na₂SO₄ dengan elektroda Pb-PbO₂ dan (d) Na₂SO₄ dengan elektroda Cu-PbO₂

Tabel 2: Data analisis COD

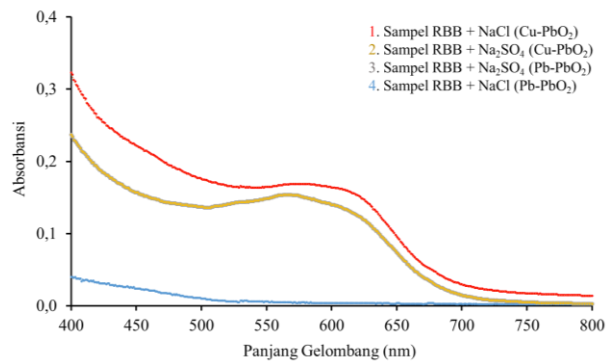
Sampel	COD awal	COD akhir	Penurunan (%)
RBB dalam NaCl	368,77	40,38	88,78
RBB dalam Na ₂ SO ₄	251,70	9,01	96,42

Pada sisi lain, penggunaan elektroda PbO₂ menginisiasi pembentukan radikal hidroksil, •OH untuk menyerang senyawa zat warna (remazol black B) dan menghasilkan radikal-radikal baru sehingga reaksi terjadi secara berantai dan cepat. Reaksi yang terjadi digambarkan dengan skema berikut:



R dalam reaksi di atas melambangkan substrat organik (zat warna).

Hasil spektra UV-Vis sampel larutan remazol black B setelah elektrolisis dapat dilihat pada Gambar 2 dan data analisis larutan remazol black B terdapat pada Tabel 1. Dari data spektra UV-Vis teramati bahwa semua larutan sampel setelah proses elektrolisis memiliki bentuk grafik yang landai atau tidak ada puncak pada panjang gelombang visible, hal ini menunjukkan telah terjadinya penurunan konsentrasi zat warna, dengan perubahan warna dari biru tua menjadi bening (transparan).



Gambar 2. Spektra UV-Vis sampel setelah proses elektrolisis

Analisis larutan setelah elektrolisis (Tabel 1) menunjukkan beberapa parameter yang harus dikaji lanjut untuk menurunkan kandungan logam dan pengaturan pH menuju netral. Analisis voltammetrik dengan perbandingan dengan standar CO₂ terlarut juga meingindikasikan kesamaan potensail puncak yang sama dan menunjukkan keberadaan CO₂ sebagai produk dekolorisasi (Gambar 3). Memperhatikan parameter COD penurunan hingga 96,42 %, warna transparan (tak terdeteksi warna pada panjang gelombang maksimum, dekolorisasi 100 %), dan data voltammetri maka disimpulkan dekolorisasi larutan limbah artifisial yang mengandung RBB berlangsung sempurna menghasilkan CO₂ dan H₂O. Dekolorisasi berlangsung lebih cepat pada keberadaan ion Cl⁻ dengan pemilihan elektrolit HCl dan NaCl selama elektrolisis.

4. Kesimpulan

Metode elektrolisis dengan pemilihan material elektroda PbO₂ dan elektrolit Cl⁻ dan Na₂SO₄ mampu mendekolorisasi sampel limbah artifisial remazol black B (*reactive black 5*) hingga sempurna. Dalam media mengandung Cl⁻ elektrodekolorisasi berlangsung jauh lebih cepat dan penurunan COD yang cukup baik. Data riset menunjukkan elektrodekolorisasi 200 mgL⁻¹ RBB sebanyak 100 mL dalam waktu paling singkat 150 menit mampu mencapai lebih dari 99 % dekolorisasi diikuti dengan penurunan COD hingga 96,42 %.

5. Persantunan

Penulis mengucapkan terimakasih atas terselesaikannya penelitian ini atas support penadaan melalui Hibah Penelitian Madya FSM Universitas Diponegoro tahun 2017 dengan nomer kontrak 1644e/UN7.5.8/PP/2017 tanggal 3 April 2017.

6. Daftar Pustaka

- [1] Titik Darmawanti, Suhartana Suhartana, Didik Setiyo Widodo, Pengolahan Limbah Cair Industri Batik dengan Metoda Elektrokoagulasi Menggunakan Besi Bekas Sebagai Elektroda, *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 13, 1, (2010) 18-24
- [2] Sulistias Mustika, Abdul Haris, Nor Basid Adiwibawa Prasetya, Kajian Metode Elektrofotokatalisis, Elektrolisis dan Fotokatalisis pada Dekolorisasi Larutan Zat Warna Remazol Black B yang Mengandung Ion Logam Cu²⁺, *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 16, 1, (2013) 17-22
- [3] Arthias Cita Febriyani, Rum Hastuti, Abdul Haris, Kajian Metode Elektrofotokatalisis, Elektrolisis dan Fotokatalisis pada Dekolorisasi Larutan Zat Warna Remazol Brilliant Orange 3R yang Mengandung Ion Logam Cu²⁺, *Jurnal Kimia Sains dan Aplikasi*, 15, 1, (2012) 7-12
- [4] MS Morsi, AA Al-Sarawy, WA Shehab El-Dein, Electrochemical degradation of some organic dyes by electrochemical oxidation on a Pb/PbO₂ electrode, *Desalination and Water Treatment*, 26, 1-3, (2011) 301-308
- [5] Vinod Kumar Gupta, Rajeev Jain, Shaily Varshney, Electrochemical removal of the hazardous dye Reactofix Red 3 BFN from industrial effluents, *Journal of Colloid and Interface Science*, 312, 2, (2007) 292-296
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2007.03.054>
- [6] Haiming Zou, Yan Wang, Azo dyes wastewater treatment and simultaneous electricity generation in a novel process of electrolysis cell combined with microbial fuel cell, *Bioresour Technol*, 235, (2017) 167-175
<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.093>
- [7] P D Riyanto, *Elektrokimia dan aplikasinya*, Graha Ilmu, Yogyakarta, 2013.
- [8] Dayanne Chianca de Moura, Marco Antonio Quiroz, Djalma Ribeiro da Silva, Ricardo Salazar, Carlos Alberto Martínez-Huitle, Electrochemical degradation of Acid Blue 113 dye using TiO₂-nanotubes decorated with PbO₂ as anode, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 5, (2016) 13-20
<http://dx.doi.org/10.1016/j.enmm.2015.11.001>
- [9] Seong-Hoon Hong, Byung-Hyuk Kwon, Jea-Keun Lee, Il-Kyu Kim, Degradation of 2-chlorophenol by Fenton and photo-Fenton processes, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 25, 1, (2008) 46-52
<http://dx.doi.org/10.1007/s11814-008-0008-3>
- [10] GP Gallios, I Voinovschi, A Voulgaropoulos, Effect of electrolytes on the electrochemical oxidation of synthetic dyes, in: *Water Treatment Technologies for the Removal of High-Toxicity Pollutants*, Springer, 2009, pp. 169-176.
- [11] Abdoulaye Thiam, Enric Brillas, Francesc Centellas, Pere L. Cabot, Ignasi Sirés, Electrochemical reactivity of Ponceau 4R (food additive E124) in different electrolytes and batch cells, *Electrochimica Acta*, 173, (2015) 523-533
<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.085>
- [12] I. M. Banat, P. Nigam, G. McMullan, R. Marchant, D. Singh, The isolation of thermophilic bacterial cultures capable of textile dyes decolorization, *Environment International*, 23, 4, (1997) 547-551
[http://dx.doi.org/10.1016/S0160-4120\(97\)00061-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0160-4120(97)00061-5)
- [13] Nasser Abu Ghalwa, Mazen Hamada, Hazem M. Abu Shawish, Omar Shubair, Electrochemical degradation of linuron in aqueous solution using Pb/PbO₂ and C/PbO₂ electrodes, *Arabian Journal of Chemistry*, 9, (2016) S821-S828
<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.08.006>
- [14] RB Alencar de Souza, LA Martins Ruotolo, Phenol electrooxidation in different supporting electrolytes using boron-doped diamond anodes, *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 1, (2013) 643-657