

DEGRADASI ZAT WARNA LITHOL DALAM MEDIUM AIR DENGAN RADIASI GAMMA

Ahid Nurmanjaya¹, Sugili Putra², Kartini Megasari²

Jurusan Teknokimia Nuklir
Sekolah Tinggi Teknologi Nuklir – Badan Tenaga Nuklir Nasional
Jalan Babarsari PO BOX 6101 YKBB Yogyakarta
Telp. (0274)48085, 489816 ; Fax (0274) 489715
Email : stn@batan.go.id

Abstrak

Telah dilakukan penelitian mengenai degradasi zat warna lithol sebagai studi awal penghilangan tinta pada pembuatan kertas recycle dengan menggunakan radiasi gamma dalam medium air. Penelitian ini bertujuan menentukan pH efektif degradasi, menentukan dosis efektif dan menentukan persamaan kinetika degradasi. Proses iradiasi untuk penentuan pH efektif menggunakan dosis 3 kGy dengan variasi pH awal 7, 8, 9 dan 10. Sedangkan untuk penentuan dosis efektif dan penentuan persamaan laju degradasi diiradiasi pada dosis 1, 2, 3, 4, dan 5 kGy dengan pH awal 8. Pengaturan pH diatur dengan meneteskan NaOH 0,1 M. Penentuan pH dan dosis efektif ditentukan dengan menghitung efisiensi degradasi. Efisiensi degradasi dihitung dengan mengukur pengurangan intensitas warna sampel setelah iradiasi menggunakan spektrofotometer UV-VIS. Analisis kualitatif dilakukan dengan mereaksikan cuplikan sampel dengan CaCl_2 . Hasil penelitian ini menunjukkan, pH efektif untuk mendegradasi zat warna lithol adalah 7 dengan rerata efisiensi degradasi 97,40%. Tetapi, untuk aplikasi industri kertas recycle pH awal tidak berpengaruh. Dosis efektif untuk mendegradasi zat warna lithol konsentrasi 10 – 200 ppm adalah 4 kGy dengan rerata efisiensi 99,08% dan waktu yang lebih singkat. Untuk aplikasi dalam industri kertas recycle, dosis efektif diperoleh pada 1 kGy dengan konsentrasi zat warna di bawah 20 ppm. Persamaan kinetika degradasi untuk zat warna lithol adalah $-(dC_A)/dt = -r_A = 7,2556C_A^1$.

Kata kunci: degradasi warna, iradiasi gamma kertas recycle, zat warna lithol

PENDAHULUAN

Industri kertas merupakan industri yang sangat strategis di Indonesia. Pada 2012 Indonesia mengekspor pulp sebesar 3,2 juta ton dan kertas sebesar 4,2 juta ton. Sampai Oktober 2013 ekspor pulp dan kertas masing-masing mencapai 3,1 juta ton dan 3,5 juta ton dan diperkirakan masih merupakan yang terbesar di ASEAN (www.koran-sindo.com diakses 24/01/2014).

Kertas yang diproduksi tersebut adalah jenis kertas yang diproduksi menggunakan bahan baku kayu. Masalah yang timbul akibat penggunaan kayu secara berlebihan adalah berkurangnya kayu – kayu di hutan yang merupakan sumber oksigen dan akan merusak lingkungan akibat eksploitasi hutan. Oleh karena itu dibuat kertas dengan bahan baku kertas recycle.

Pada pembuatan kertas *recycle*, bahan baku kertas bekas dimasukkan ke dalam *hidropulper* dan dilakukan *repulping*. Kemudian ditambahkan bahan bahan penunjang seperti

deinking agent untuk mengumpulkan tinta dan mengapungkan tinta, *enzym* papirase untuk membantu dalam penghancuran kertas dan Na_2SiO_3 sebagai bahan penunjang penguat kertas.

Buburan dari *hidropulper* kemudian dialirkan ke filter untuk memisahkan pengotor dengan buburan. Setelah itu buburan dialirkan ke *floatator*. Di dalam *floatator* terjadi pemisahan antara tinta dengan buburan. Tinta akan terkumpul di bagian atas dan mengapung. *Foam* tersebut akan tersapu oleh *scraper* yang ada di dalam *floatator*. Buburan kemudian masuk ke dalam *low density cleaner* yang berfungsi untuk menyaring dan memisahkan buburan dengan bahan bahan berdensitas ringan. Bahan kemudian masuk ke *disperger* yang berfungsi untuk mendispersi tinta di dalam buburan agar keberadaan tinta tersebut dapat diminimalisir. Buburan kemudian masuk ke dalam *mixing chest*. Di dalam *mixing chest* ini ditambahkan zat warna untuk menaikkan kecerahan kertas. Selanjutnya buburan siap untuk di proses di

paper machine. Selanjutnya dibuat kertas dalam bentuk gulungan – gulungan.

Pada saat ini, proses pembuatan kertas dari bahan *recycle paper* mengalami sebuah masalah, yaitu kualitas kertas yang dihasilkan tidak secerah dan sebersih kertas berbahan baku kayu. Penyebabnya adalah sulitnya menghilangkan tinta tinta yang ada pada kertas bekas (Nurmanjaya, 2013). Tinta tinta yang terdapat dalam *printed paper* terdiri dari warna *cyan*, *magenta*, *yellow* dan *black*. Tinta merupakan suatu zat yang tersusun dari zat zat warna. Sebagai contoh adalah tinta magenta yang mengandung zat warna yaitu lithol.

Radiasi gamma merupakan energi yang dipancarkan karena kelebihan energi oleh suatu unsur untuk mencapai kestabilannya. Dengan menggunakan radiasi gamma, zat warna dapat terurai menjadi senyawa organik yang memiliki berat molekul lebih rendah seperti asam organik (Sugita, 2000).

Dalam proses *repulping* pada pembuatan kertas *recycle*, digunakan senyawa basa untuk membantu penghancuran kertas menjadi buburan, oleh karena itu, kondisi pH akan berpengaruh. Untuk degradasi zat warna, kondisi pH awal akan mempengaruhi hasil dari degradasi karena pH larutan tersebut akan menentukan besarnya macam spesies primer hasil radiolisis air (Prihatiningsih, 2007).

Pada penelitian ini akan dilakukan degradasi zat warna lithol dengan menggunakan radiasi gamma sebagai studi awal penghilangan tinta pada proses pembuatan kertas *recycle* dengan memvariasikan pH awal larutan, konsentrasi awal dan dosis radiasi gamma.

DASAR TEORI

Zat Warna Lithol

Molekul zat warna merupakan gabungan dari zat organik tidak jenuh dengan kromofor sebagai pembawa warna dan aoksokrom sebagai pengikat warna dengan serat. Zat organik tidak jenuh yang dijumpai dalam pembentukan zat warna adalah senyawa aromatik antara lain senyawa hidrokarbon aromatik dan turunannya, fenol dan turunannya serta senyawa-senyawa hidrokarbon yang mengandung nitrogen (Wijayanti, 2013)

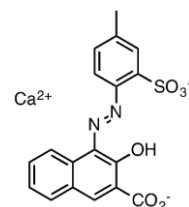
Salah satu zat warna yang digunakan saat ini adalah tinta. Tinta digunakan dalam hampir semua kegiatan manusia dewasa ini. Menurut Heather Wansbrough, zat warna yang kemungkinan ada pada pigmen pigmen penyusun tinta adalah:

1. *Carbon Black*
2. Lithol untuk pigmen merah organik
3. Pyrazolone untuk warna oranye organik
4. Diazo untuk warna kuning organik
5. Indanthrene untuk warna biru organik

Di dalam pigmen tinta tersebut, terdapat gugus kromofor yaitu gugus azo. Zat azo cukup sulit diuraikan dengan cara kimia. Oleh karena itu dalam prosesnya di industri kertas daur ulang, dilakukan proses yang berlipat lipatan untuk menghilangkan tinta tinta pada kertas.

Senyawa golongan azo memiliki paling sedikit satu ikatan $-N=N-$. Zat warna azo dikelompokkan menjadi monoazo, diazo, triazo, dan poliazo. Zat warna monoazo hanya memiliki satu ikatan $-N=N-$, sementara diazo, triazo, dan poliazo, masing-masing memiliki dua, tiga atau lebih ikatan $-N=N-$. Gugus azo umumnya berikatan dengan benzena atau naftalena (Wijayanti, 2013).

Lithol Red merupakan pigmen azo tersulfonasi yang dikenal juga dengan nama index warna internasional adalah PR49. Zat tersebut terjadi sebagai garam dari dye yang terbentuk dari pasangan 2-naftol dan asam Tobias dengan ion natrium, barium, kalsium dan stronsium. Lithol red ditemukan pertama kali oleh ahli kimia austria, Paul Julius pada tahun 1899 di Baden Aniline and Soda Factory (BASF). Salah satu produk yang menggunakan Lithol Red adalah Lithol Rubine BK dengan kode namanya adalah CI pigment Red 57, FD & C Red No. 7, Brilliant Carmine 6B dan lain lain. Lithol rubine BK merupakan turunan lithol red yang menggunakan ion kalsium (Ca^{++}). Lithol rubine BK akan memberikan warna merah pada pewarnaan tinta atau biasa disebut warna magenta. Lithol rubine BK sangat larut dalam air panas $90^{\circ}C$, tidak larut dalam air dingin dan etanol. Rumus molekulnya adalah $C_{18}H_{12}CaN_2O_6S$ dengan rumus strukturnya adalah seperti Gambar 1.



Gambar 1. Struktur kimia Lithol Rubine BK
(http://en.wikipedia.org/wiki/Lithol_Rubine_BK)

Radiasi Gamma

Radiasi adalah proses perpindahan panas melalui gelombang elektromagnet atau paket-

paket energi (photon) yang dapat merambat sampai jarak yang sangat jauh tanpa memerlukan interaksi dengan medium (Asyari, 2010). Radiasi yang dipancarkan materi dapat berupa radiasi α , β , dan γ .

Radiasi gamma berasal dari inti atom yang radioaktif. Inti atom yang radioaktif ini pada umumnya adalah pemancar radiasi beta. Akan tetapi banyak juga yang merupakan pemancar alfa. Kalau dilihat dari struktur atomnya, inti yang memancarkan radiasi beta dan alfa energinya akan berkurang. Walaupun energinya berkurang, akan tetapi kalau inti atomnya masih kelebihan energi yaitu lebih besar dari energi terendah untuk memancarkan radiasi beta maupun radiasi alfa, maka kelebihan energi tersebut adalah yang digunakan untuk memancarkan radiasi gamma. Radiasi gamma selain berasal dari inti atom yang kelebihan energi juga berasal dari inti atom yang sedang berada dalam keadaan tereksitasi. Keadaan inti atom yang tereksitasi dapat diperoleh dengan cara menembak inti atom dengan neutron. Inti atom yang tereksitasi akan kembali ke keadaan semula dengan cara mengeluarkan radiasi gamma (Wardhana, 2007)

Radiasi gamma tidak dipengaruhi oleh medan magnet, berarti radiasi gamma tidak bermuatan. Selain itu radiasi gamma juga tidak bermasa, sehingga jangkauan dan daya tembusnya besar bila dibandingkan dengan dengan radiasi alfa dan beta.

Radiasi gamma termasuk ke dalam radiasi gelombang elektromagnetik. Oleh karena itu terdapat tiga kemungkinan interaksi sinar gamma dengan materi yaitu efek fotolistrik, efek compton dan produksi pasangan.

Dari tiga interaksi gelombang elektromagnetik tersebut di atas terlihat bahwa semua interaksi menghasilkan partikel bermuatan (elektron atau positron) yang berenergi. Elektron atau positron tersebut akan mengionisasi atom-atom bahan yang dilaluinya sehingga dengan kata lain, gelombang elektromagnetik juga dapat mengionisasi bahan tetapi secara tidak langsung.

Interaksi antara radiasi pengion berupa berkas elektron dengan air akan menghasilkan spesi tereksitasi secara elektronik dan molekul terionisasi. Selanjutnya akan terbentuk spesi-spesi reaktif (e_{aq}^- , OH^* , H^* dan HO_2^* atau O_2^*) dan produk molekular (H_2 dan H_2O_2). Spesi-spesi tersebut merupakan produk primer radiolisis air yang keluar dari *spur* dan bereaksi dengan zat terlarut serta menguraikannya. Produk primer itu cenderung bereaksi dengan gugus fungsi molekul

organik daripada molekul tersebut secara keseluruhan (Prihatiningsih, dkk., 2007).

Paparan adalah kemampuan sinar X atau sinar gamma untuk menimbulkan ionisasi di udara dalam volume tertentu. Satuannya adalah Roentgen. Satu Roentgen adalah intensitas radiasi sinar X atau radiasi gamma yang dapat menghasilkan ionisasi udara sebanyak $1,61 \times 10^{15}$ pasangan ion per kilogram udara. Akan tetapi satuan roentgen belum mampu menjelaskan besarnya paparan radiasi yang diterima oleh suatu medium (Wardhana, 2007).

Oleh karena itu terdapat dosis serap. Dosis serap adalah ukuran banyaknya energi yang diberikan oleh radiasi pengion kepada medium. Satuan lamanya adalah rad dan dalam SI satuannya adalah Gray.

Laju Reaksi

Laju reaksi dinyatakan sebagai perubahan konsentrasi zat pereaksi atau produk reaksi tiap satuan waktu.

$$\text{Laju reaksi} = \frac{\text{Perubahan Konsentrasi}}{\text{Waktu yang diperlukan untuk terjadinya perubahan}} \dots (1)$$

$$\text{Untuk reaksi } A + B \longrightarrow C \dots \dots \dots (2)$$

$$\text{maka : } \text{Laju} = -\frac{\Delta [A]}{\Delta t} = -\frac{\Delta [B]}{\Delta t} = -\frac{\Delta [C]}{\Delta t} \dots \dots \dots (3)$$

Untuk memudahkan jika laju reaksi dinyatakan dalam bilangan positif

$$\text{Laju} = \pm \frac{\Delta [X]}{\Delta t} \dots \dots \dots (4)$$

Tanda negatif digunakan jika X adalah pereaksi ($\Delta [X]$ negatif) dan tanda positif jika X adalah produk reaksi ($\Delta [X]$ positif). Laju reaksi dinyatakan dalam satuan konsentrasi per satuan waktu. Pada umumnya konsentrasi dinyatakan dalam mol per liter dan waktu dinyatakan dalam detik, menit, jam atau hari bergantung pada lamanya (Achmad, 1992).

Dimensi laju reaksi : (konsentrasi) (waktu-1)

Faktor-faktor yang mempengaruhi laju reaksi dan kesempurnaan reaksi adalah (Andriyanti, 2006) :

1. Waktu Reaksi

Semakin lama waktu reaksi, maka kesempatan tumbukan antar molekul reaktan semakin besar, sehingga hasil yang diperoleh semakin besar. Namun apabila kesetimbangan reaksi telah tercapai, tambahan waktu tidak menguntungkan karena konversi tidak berubah.

2. Suhu

Berdasarkan Persamaan 5, jika suhu dinaikkan maka konstanta laju reaksi (k)

semakin besar sehingga reaksi berjalan semakin cepat.

$$k = A e^{-E/RT} \dots\dots\dots(5)$$

dengan :

k = konstanta laju reaksi

E = tenaga aktivasi (joule/mol)

R = tetapan umum gas (atm.L/mol.K)

A = tenaga rata-rata reaktan

T = Suhu (K)

3. Konsentrasi pereaksi

Jika konsentrasi reaktan dihasilkan atau dibuat lebih salah satunya, maka laju reaksi akan meningkat. Kemurnian bahan baku akan berpengaruh pada konsentrasi zat pereaksi.

4. Katalisator

Penambahan katalisator akan mengaktifkan zat-zat pereaksi, sehingga energi aktivasi (E_a) semakin kecil. Jika energi aktivasi kecil, maka konstanta keceptan reaksi semakin besar (menurut persamaan Arrhenius).

5. Pengadukan

Pengadukan akan menambah frekuensi tumbukan antar molekul-molekul zat pereaksi, sehingga nilai A akan semakin besar. Semakin besar nilai A, maka akan memperbesar nilai k pula, yang mengakibatkan reaksi semakin cepat.

6. Perbandingan reaktan

Pemakaian salah satu reaktan yang berlebihan dapat memperbesar kemungkinan tumbukan molekul-molekul zat yang bereaksi, sehingga nilai A bertambah besar. Dari segi kesetimbangan reaksi, jika salah satu reaktan berlebihan, maka akan bergeser ke arah hasil reaksi.

Orde Reaksi

Sering dijumpai bahwa laju reaksi melibatkan bahan A,B,...,D dapat didekati dengan Persamaan 6 (Levenspiel, 1999):

$$-r_A = kC_A^a C_B^b \dots C_D^d ; a + b + \dots + d = n \quad (6)$$

Dengan a,b,..., d tidak selalu berkaitan langsung dengan koefisien dalam persamaan stokiometri. Pangkat konsentrasi dalam persamaan laju reaksi itu dinamakan orde atau tingkat reaksi. Jadi dalam Persamaan 5 di atas dapat dinyatakan bahwa persamaan tersebut adalah persamaan laju reaksi A dengan orde a terhadap A.

Orde reaksi ditentukan secara percobaan yang dapat bernilai 0, pecahan, maupun integer.

Konstanta laju reaksi adalah perubahan konsentrasi pereaksi atau hasil reaksi per satuan waktu dalam suatu reaksi (laju reaksi), jika konsentrasi semua pereaksi adalah satu. Konstanta laju reaksi disebut juga koefisien laju

atau laju reaksi jenis dengan lambang k (Achmad, 1992).

Jika persamaan laju reaksi homogen ditulis seperti Persamaan 4, dimensi konstanta laju reaksi untuk orde n adalah (waktu)⁻¹ (konsentrasi)¹⁻ⁿ. Jadi untuk reaksi orde 1, dimensi konstanta laju reaksi adalah (waktu)⁻¹ (Remajayanti, 2009).

Spektrofotometer UV-VIS

Spektrofotometer merupakan suatu alat analisis yang didasarkan pada pengukuran serapan sinar monokromatis suatu jalur larutan dengan menggunakan monokromator sistem prisma atau kisi difraksi dan detektor fotosel. Spektrofotometer terdiri dari spektrometer dan fotometer. Spektrometer menghasilkan sinar dari spektrum dengan panjang gelombang tertentu dan fotometer adalah alat pengukur intensitas cahaya yang ditransmisikan atau diabsorpsi. Jadi, spektrofotometer digunakan untuk mengukur energi secara relatif jika energi tersebut ditransmisikan, direfleksikan atau diemisikan sebagai fungsi gelombang (Khopkar, 1990).

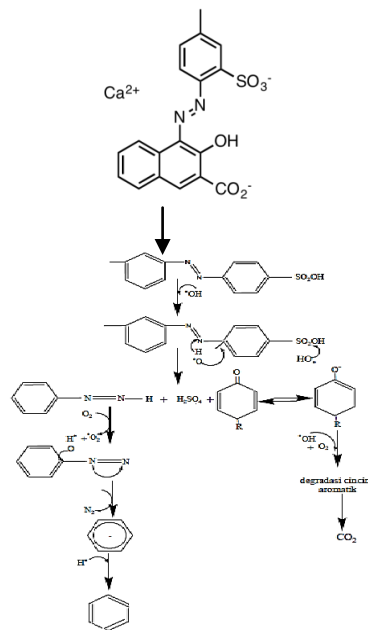
Radiasi elektromagnetik UV/Vis tersebut mempunyai panjang gelombang berkisar 200 - 800 nm. Sinar UV mulai dari 200 - 400 nm dan sinar tampak 400 - 800 nm. Absorpsi radiasi akan menyebabkan terjadinya eksitasi elektron. Atom atau molekul akan mengadsorpsi pada daerah panjang gelombang yang energinya sesuai dengan beda energi antara keadaan dasar dan keadaan tereksitasi dari atom atau molekul. Panjang gelombang yang diabsorpsi spesifik untuk masing-masing senyawa.

Untuk pengukuran secara kuantitatif, metoda spektrofotometri UV-Vis digunakan untuk menentukan konsentrasi larutan, dimana absorpsi sinar oleh larutan merupakan fungsi konsentrasi. Pada kondisi optimum, dapat dibuat hubungan linier secara langsung antara absorpsi larutan dan konsentrasi larutan tersebut. Persamaan yang menggambarkan hubungan linier tersebut dikenal dengan hukum Lambert-Beer, yaitu : $A = \epsilon \cdot b \cdot c$, dimana A merupakan absorban, ϵ sebagai serapan spesifik (cm⁻¹M⁻¹), b menunjukkan lajur larutan (cm) dan c menyatakan konsentrasi (M).

Suatu spektrofotometer tersusun dari sumber spektrum sinar yang kontiniu, monokromator, sel pengadsorpsi untuk larutan sampel atau blanko dan suatu alat untuk mengukur perbedaan adsorpsi antara sampel dan blanko ataupun pembanding.

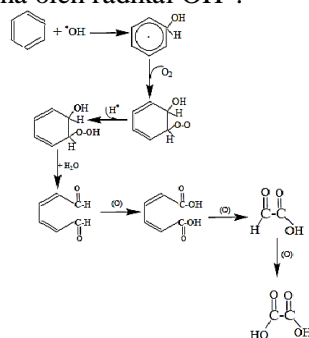
Sumber cahaya yang biasa digunakan untuk sinar tampak adalah lampu wolfram dan untuk daerah UV adalah lampu hidrogen dan lampu deuterium. Monokromator digunakan untuk memperoleh sumber sinar yang monokromatis biasanya berupa prisma ataupun grating. Untuk mengarahkan sinar monokromatis yang diinginkan dari hasil penguraian ini dapat digunakan celah. Jika celah posisinya tetap maka prisma gratingnya yang dirotasikan untuk mendapatkan panjang gelombang yang diinginkan. Sel absorpsi, pada pengukuran di daerah tampak, kuvet kaca atau kuvet corex dapat digunakan, tetapi pengukuran di daerah UV kita harus menggunakan sel kuarsa gelas tidak tembus cahaya di daerah ini. Umumnya tebal kuvet adalah 10 mm. Detektor, peranan detektor penerima adalah memberikan respon terhadap cahaya pada berbagai panjang gelombang. Detektor ini terdiri dari tabung gelas hampa yang berisi anoda, katoda, dan jendela kuarsa. Katoda ini terbuat dari logam alkali atau alkali alkoksida atau dari logam lain yang dilapisi dengan alkali, karena logam alkali atau alkoksidanya mudah melepaskan elektron. Jendela kuarsa digunakan untuk melewatkan cahaya dari sumber radiasi. Detektor yang sering digunakan adalah sebuah photomultiplier tube atau photo dioda array (Underwood, 1988).

Pada penelitian ini dilakukan iradiasi gamma untuk mendegradasi zat warna lithol dengan menggunakan medium air. Zat warna lithol merupakan zat warna azo karena mempunyai ikatan rangkap Nitrogen ($-N=N-$). Dugaan mekanisme reaksi yang terjadi pada zat warna azo diperkirakan sebagaimana Gambar 2



Gambar 2. Mekanisme Degradasi Lithol Sampai Terbentuk Benzena (Prihatiningsih, dkk., 2007)

Radikal OH^\bullet yang dihasilkan dari radiolisis air akan menyerang atom karbon dari cincin aromatis yang tersubstitusi hidroksi atau amina, sehingga terdegradasi menghasilkan benzena. Pada radikal fenoksi juga terjadi reaksi dengan radikal OH^\bullet dan oksigen terlarut, yang mengawali degradasi cincin aromatis dan setelah mengalami beberapa tahap reaksi akan terbentuk karbondioksida. Selanjutnya terjadi degradasi benzena oleh radikal OH^\bullet .



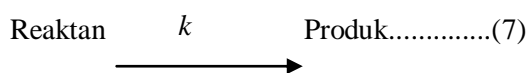
Gambar 3. Mekanisme Degradasi Dari Senyawa Benzena Sampai Terbentuk Asam Oksalat (Prihatiningsih, dkk., 2007)

Radikal OH^\bullet akan menyerap cincin aromatis benzena menghasilkan radikal hidroksisikloheksadienil yang selanjutnya bereaksi dengan oksigen terlarut menghasilkan hidroksi hidroperoksida yang tidak stabil. Reaksi berikutnya adalah terjadinya penghulungan satu molekul air dan pembentukan cincin aromatis dari hidroksi hidroperoksida untuk

mukodialdehid. Mukodialdehid kemudian teroksidasi menjadi asam mukanoat. Pada proses oksidasi selanjutnya akan terbentuk glioksial yang kemudian teroksidasi menjadi asam karboksilat. Sehingga dapat disimpulkan bahwa zat warna lithol dapat terdegradasi ketika dikenai radiasi gamma. Berdasarkan mekanisme reaksi yang telah diperkirakan zat warna tersebut mengandung gugus azo, yaitu gugus N=N. Untuk menghilangkan ikatan N=N tersebut diperlukan OH^\bullet yang akan menyerang ikatan rangkap N=N. O akan menyerang benzena yang berikatan dengan N, sedangkan H akan menempel pada N=N. Untuk memperoleh OH^\bullet yang diperlukan untuk memutuskan ikatan N=N dengan benzena diperlukan kondisi basa dalam larutan. Bila dikondisikan dalam kondisi asam, maka yang akan terbentuk paling banyak adalah H^\bullet , sehingga diharapkan dengan pengondisian pada pH basa, dapat berlangsung pembentukan benzena dari degradasi zat warna lithol oleh radikal OH^\bullet kemudian benzena akan terdegradasi oleh radikal OH^\bullet yang pada akhirnya akan memunculkan asam oksalat. Sebagaimana reaksi yang terjadi pada Gambar 3.

Laju degradasi tinta dipengaruhi oleh dosis. Semakin besar dosis yang diberikan, maka jumlah tinta yang terdegradasi akan semakin banyak. Berarti konsentrasi zat warna tersebut akan semakin berkurang dengan bertambahnya dosis yang diberikan.

Perubahan konsentrasi zat warna lithol tersebut sebanding dengan jumlah dosis yang diterima. Bila dituliskan dalam model kinetika sederhana, bentuk reaksinya adalah sebagai berikut:



Jika t menyatakan waktu dan n adalah orde reaksi, maka laju perubahan konsentrasi reaktan menjadi produk dapat dinyatakan sebagai berikut:

$$\frac{d[\text{reaktan}]}{dt} = -k[\text{reaktan}]^n \dots\dots\dots (8)$$

Reaktan dalam penelitian ini adalah konsentrasi zat warna sebelum dilakukan iradiasi. k adalah konstanta laju perubahan konsentrasi. Bila $n=1$, dan konsentrasi $[\text{reaktan}]=C_A$, maka Persamaan 8 dapat diintegrasikan sebagai persamaan 9 sampai dengan 12.

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^1 \dots\dots\dots (9)$$

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k \int_0^t dt \dots\dots\dots (10)$$

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = kt \dots\dots\dots (11)$$

$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -kt \dots\dots\dots (12)$$

Bila $n=2$ maka Persamaan 7 diintegrasikan sebagai persamaan 12 sampai dengan 14.

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^2 \dots\dots\dots (13)$$

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = k \int_0^t dt \dots\dots\dots (14)$$

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt \dots\dots\dots (15)$$

Bila laju paparan dinyatakan dalam X, jarak sumber radioaktif adalah r, aktivitas sumber dinyatakan sebagai A, dan Γ adalah faktor gamma, maka rumus laju paparan adalah sebagaimana Persamaan 15.

$$X = \Gamma \frac{A}{r^2} \dots\dots\dots (16)$$

Bila laju dosis dinyatakan dengan D dan f adalah faktor konversi maka laju dosis dapat dinyatakan dengan Persamaan 16.

$$\dot{D} = X \cdot f \dots\dots\dots (17)$$

Kemudian Persamaan 15 disubstitusikan ke dalam Persamaan 16 maka persamaannya akan berubah menjadi Persamaan 17.

$$\dot{D} = \Gamma \frac{A}{r^2} \cdot f \dots\dots\dots (18)$$

Untuk memperoleh dosis (D) yang diinginkan maka dengan laju dosis sebesar \dot{D} dilakukan iradiasi selama t jam. Dapat dirumuskan ke dalam Persamaan 18.

$$D = \dot{D} \times t \dots\dots\dots (19)$$

Bila Persamaan 18 diubah maka persamaan tersebut akan menjadi seperti Persamaan 19.

$$t = \frac{D}{\dot{D}} \dots\dots\dots (20)$$

Kemudian Persamaan 17 disubstitusikan ke Persamaan 19 maka akan diperoleh Persamaan 20.

$$t = \frac{D}{\Gamma \frac{A}{r^2} f} \dots\dots\dots (21)$$

Persamaan 20 kemudian disubstitusikan ke Persamaan 11 sehingga persamaannya menjadi Persamaan 21.

$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -k \frac{D}{\Gamma \frac{A}{r^2} f} \dots\dots\dots (22)$$

Karena k, Γ , f adalah tetapan, aktivitas dan jarak adalah variabel yang tetap, maka Persamaan 21 dapat diubah menjadi Persamaan 22 sampai dengan persamaan 26.

$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -K \cdot D \dots\dots\dots (23)$$

$$\ln C_A - \ln C_{A0} = -K \cdot D \dots\dots\dots (24)$$

$$\ln C_A = -K \cdot D + \ln C_{A0} \dots\dots\dots (25)$$

Dengan nilai K adalah

$$K = \frac{k}{\Gamma \frac{A}{r^2} f} \dots\dots\dots(26)$$

Dengan menggambar grafik pada program excel, $\ln C_A$ sebagai y dan D_0 sebagai x, maka dapat ditentukan Persamaan dan nilai K nya.

Bila Persamaan 20 disubstitusikan ke dalam Persamaan 14 maka persamaannya akan menjadi seperti Persamaan 27.

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = k \cdot \frac{D}{\Gamma \frac{A}{r^2} f} \dots\dots\dots(27)$$

Karena k, Γ , f adalah tetapan, aktivitas dan jarak adalah variabel yang tetap, maka Persamaan 27 dapat diubah menjadi Persamaan 28.

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = K \cdot D \dots\dots\dots(28)$$

Dengan nilai K sama dengan Persamaan 26.

Dengan menggambar grafik pada program excel, $\frac{1}{C_A}$ sebagai y dan D_0 sebagai x, maka dapat ditentukan persamaan dan nilai K nya.

Untuk menentukan efisiensi degradasi, diperlukan data absorbansi yang diperoleh melalui analisis menggunakan spektrofotometer UV-VIS. Berdasarkan hukum Lambert – Beer, $A = \epsilon \cdot b \cdot c$; dimana c merupakan konsentrasi dari larutan. Maka dengan membandingkan konsentrasi zat warna sebelum dan sesudah dilakukan iradiasi akan diperoleh efisiensi degradasi yang dapat dirumuskan sebagai Persamaan 29.

$$\text{Efisiensi degradasi (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \% \dots\dots\dots(29)$$

dengan :

C_0 = konsentrasi awal

C_t = konsentrasi akhir

METODE

Alat dan Bahan

Dalam penelitian ini digunakan pipet volume, spatula, gelas beker, corong, labu takar, penangas air, termometer, pH meter, neraca analitik o'hauss, iradiator gamma chamber 4000-a, uv-vis merk shimadzu tipe uv-mini 1240, drigen, indikator pH universal.

Bahan yang digunakan, tinta merk surya ink warna magenta, aquadest, natrium hidroksida, sumber $Co-60$.

Tata Kerja

Tinta dikeringkan kemudian dibuat larutan tinta. Larutan tinta kemudian divariasikan konsentrasinya dan pH awalnya. Larutan yang telah divariasikan kemudian diiradiasi dengan dosis 1 – 5 kGy untuk variasi konsentrasi dan pH tetap dan 3 kGy untuk variasi pH awal. Kemudian persamaan degradasi dibuat.

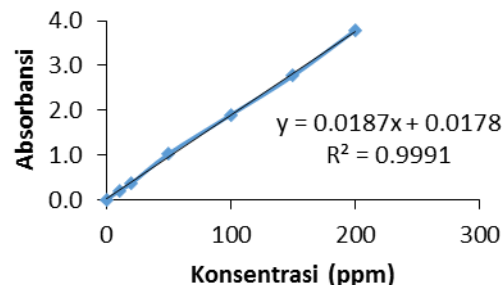
HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian dengan memanfaatkan radiasi gamma untuk mendegradasi tinta dilakukan dengan meninjau kinetika degradasi. Penentuan laju degradasi dilakukan untuk mengetahui seberapa besar pengaruh dosis yang diberikan terhadap larutan tinta. Degradasi senyawa tinta merupakan langkah awal untuk mengolah kertas bekas. Pada penelitian ini digunakan limbah simulsi lithol dengan konsentrasi 10 – 200 ppm. Limbah lithol didegradasi menggunakan sinar gamma dengan dosis 1 kGy hingga 5 kGy. Dari pengukuran menggunakan spektrofotometer UV-Vis diperoleh data dalam Tabel 1.

Tabel 1. Data Absorbansi Larutan Standar

No	Konsentrasi (ppm)	Absorbansi
1	0	0,000
2	10	0,199
3	20	0,368
4	50	1,030
5	100	1,900
6	150	2,770
7	200	3,790

Kemudian dapat dibuat grafik sebagaimana Gambar 4.



Gambar 4. Persamaan Regresi Larutan Standar

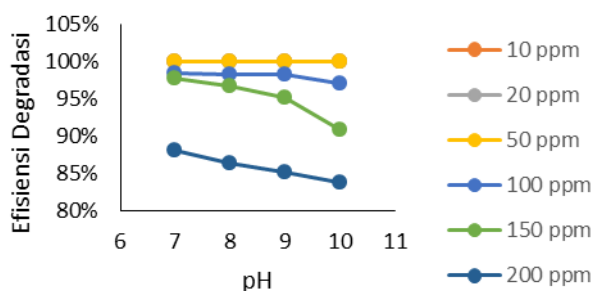
Dari Gambar 4 diperoleh persamaan $y = 0,0187x + 0,0178$. Persamaan tersebut digunakan untuk menentukan konsentrasi larutan pasca iradiasi.

Penentuan pH Efektif

Larutan pasca iradiasi dihitung konsentrasinya setelah dilakukan pengukuran absorbansi. Kemudian dilakukan penentuan efisiensi degradasinya sebagaimana dalam Tabel 2.

Tabel 2. Efisiensi Degradasi Pada Variasi pH

Konsentrasi Awal (ppm)	Efisiensi pada pH			
	7	8	9	10
10	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
20	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
50	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
100	98,44%	98,39%	98,33%	97,16%
150	97,76%	96,75%	95,23%	90,92%
200	88,18%	86,30%	85,24%	83,76%
Rerata efisiensi	97,40%	96,91%	96,47%	95,31%

**Gambar 5. Grafik Hubungan Efisiensi Degradasi terhadap pH**

Dari Gambar 5 diperoleh pH efektif untuk mendegradasi adalah 7. Sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 6.

**Gambar 6. Larutan Zat Warna Lithol Pasca Iradiasi Konsentrasi 50 ppm pada Berbagai Variasi pH**

Pada suasana pH yang lebih rendah akan dihasilkan elektron terhidrat dan radikal hidrogen lebih banyak daripada kondisi pH yang lebih basa. Elektron terhidrat dan radikal hidrogen merupakan reduktor kuat dan dapat bereaksi dengan ikatan N=N, sehingga efisiensi degradasi akan meningkat. Sedangkan pada pH yang lebih basa akan dihasilkan radikal hidroksil yang lebih banyak. Radikal hidroksil akan terkonversi menjadi radikal O^{\bullet} yang mempunyai kecenderungan untuk bereaksi dengan N=N lebih sedikit daripada radikal hidroksil (Prihatiningsih, 2007).

Untuk aplikasi dalam industri kertas *recycle*, yang diperlukan adalah penghilangan warna larutan menjadi bening. Hal tersebut, terjadi pada konsentrasi di bawah 20 ppm dengan dosis 3 kGy dengan hasil semua larutan bening sebagaimana Gambar 7.

**Gambar 7. Larutan Zat Warna Lithol Pasca Iradiasi Konsentrasi 20 ppm pada Berbagai Variasi pH**

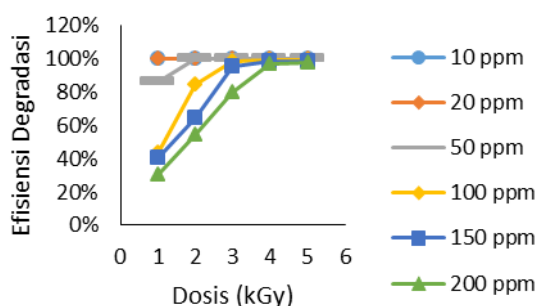
Oleh karena itu, dapat disimpulkan bahwa pada konsentrasi dan pemberian besar dosis yang sama, pH awal yang diberikan tidak mempengaruhi hasil iradiasi. Hal tersebut juga dapat dilihat dari efisiensi degradasi yang tidak terlalu jauh untuk berbagai macam pH sebagaimana ditunjukkan pada Tabel 2.

Penentuan Dosis Efektif

Larutan pasca iradiasi dihitung konsentrasinya setelah dilakukan pengukuran absorbansi. Kemudian dilakukan penentuan efisiensi degradasinya sebagaimana dalam Tabel 3.

Tabel 3. Efisiensi Degradasi pada Variasi Dosis

Konsentrasi Awal (ppm)	efisiensi pada dosis				
	1 kGy	2 kGy	3 kGy	4 kGy	5 kGy
10	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
20	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
50	86,54%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%
100	43,73%	84,70%	98,57%	99,42%	99,61%
150	40,39%	64,27%	95,41%	98,34%	98,47%
200	30,42%	54,62%	79,89%	96,73%	97,82%
rerata	66,85%	83,93%	95,65%	99,08%	99,32%



Gambar 8. Grafik Hubungan Efisiensi Degradasi Terhadap Dosis

Berdasarkan hasil yang diperoleh pada Tabel 3 maka dosis yang paling baik untuk mendegradasi zat warna lithol adalah pada dosis 5 kGy, akan tetapi efisiensi untuk dosis 4 kGy hampir sama dengan efisiensi pada dosis 5 kGy. Sedangkan waktu yang diperlukan untuk mencapai dosis 5 kGy lebih lama dari pada untuk mencapai 4 kGy. Sehingga untuk keefektifan waktu, dosis 5 kGy kurang efektif. Oleh karena itu dosis yang efektif untuk mendegradasi zat warna lithol adalah 4 kGy.

Untuk aplikasi dalam industri kertas *recycle*, yang diperlukan adalah penghilangan warna larutan menjadi bening. Hal tersebut terjadi pada konsentrasi di bawah 20 ppm pada berbagai variasi dosis sebagaimana Gambar 9.



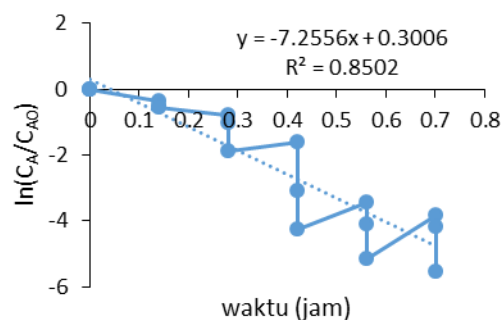
Gambar 9. Larutan Zat Warna Lithol Pasca Iradiasi Konsentrasi 20 ppm pada Berbagai Variasi Dosis

Oleh karena itu dosis yang efektif untuk diterapkan pada industri kertas adalah 1 kGy untuk konsentrasi zat warna 10 – 20 ppm karena warna larutan pasca iradiasi memberikan warna jernih.

Penentuan Persamaan Kinetika Degradasi

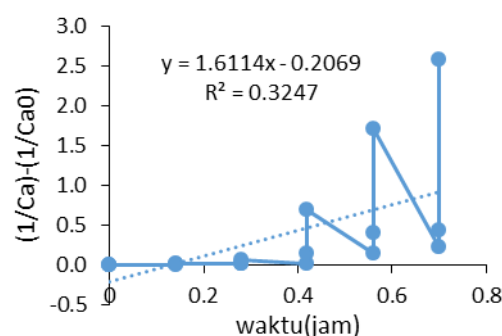
Pada penentuan persamaan kecepatan degradasi digunakan data dari variasi terhadap dosis. Kemudian dibuat grafik dengan mencobanya pada orde 1 dan orde 2. Untuk membuat persamaan kinetika degradasi orde 1,

perlu dibuat grafik antara $\ln(C_A/C_{A0})$ vs waktu. Waktu diperoleh dari berapa lama sampel diiradiasi sampai dosis yang diinginkan terpenuhi. Laju dosis pada saat iradiasi adalah 7,14 kGy/jam, sehingga untuk memperoleh waktu dilakukan perhitungan sesuai dengan Persamaan 20. sehingga diperoleh waktu untuk mencapai dosis 1, 2, 3, 4, dan 5 kGy berturut turut adalah 0,140; 0,280; 0,420; 0,560 dan 0,70 jam.



Gambar 10. Grafik Hubungan $\ln(C_A/C_{A0})$ terhadap Waktu

Untuk membuat persamaan kinetika degradasi orde 2, perlu dibuat grafik antara $(1/C_A - 1/C_{A0})$ vs waktu.



Gambar 11. Grafik Hubungan $(1/C_A - 1/C_{A0})$ terhadap waktu

Koefisien korelasi (r) merupakan koefisien untuk mengukur kecocokan terbaik antara persamaan yang sebenarnya dengan data. Nilai koefisien korelasi diperoleh dari $\pm\sqrt{r^2}$. Nilai r yang telah dihitung akan mengukur seberapa erat hubungan bersangkutan dengan jenis persamaan yang digunakan. Jika yang dipakai adalah persamaan linear dan nilai r mendekati 0, maka ini menandakan bahwa hampir tidak ada korelasi linear antara variabel variabel (Spiegel, 2004). Berdasarkan Gambar 11, nilai r yang diperoleh adalah sebesar 0,57. Nilai tersebut lebih mendekati 0 daripada nilai r yang diperoleh berdasarkan Gambar 10 sebesar 0,92. Menurut

Arikunto (1999), nilai r sebesar 0,92 termasuk persamaan dengan korelasi hubungan tinggi. Hal tersebut menandakan bahwa pada persamaan orde 1 terdapat korelasi hubungan yang tinggi, sehingga untuk menentukan persamaan kinetika degradasi mengikuti persamaan dengan orde 1.

Dari Gambar 10 diperoleh diperoleh persamaan linear untuk larutan tinta adalah $y = -7,2556x + 0,306$ dengan nilai regresi sebesar 0,8502. Kemudian dari persamaan tersebut diperoleh nilai k dari gradiennya yaitu sebesar -7,2556. Gradien yang bernilai negatif menandakan terjadinya pengurangan konsentrasi atau terjadi degradasi. Kemudian dibuat persamaan kinetika degradasi sebagaimana Persamaan 12.

$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -(-7,2556)t$$

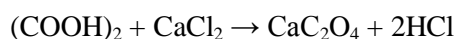
$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = 7,2556t$$

Kemudian dapat dikembalikan ke Persamaan 9

$$-\frac{dC_A}{dt} = -r_A = 7,2556 C_A^1$$

Uji Kualitatif

Analisis kualitatif dilakukan dengan menambahkan CaCl_2 terhadap larutan tinta yang telah diiradiasi. Penambahan tersebut dimaksudkan untuk mendeteksi adanya asam oksalat. Asam oksalat merupakan senyawa yang terbentuk karena terurainya cincin aromatik (Sugita, 2000). Jika terdapat asam oksalat maka akan terbentuk endapan, sesuai dengan reaksi



Pada penelitian ini tidak ditemukan endapan hasil reaksi dengan CaCl_2 , berarti dalam degradasi larutan tinta ini tidak terbentuk asam oksalat. Kemungkinan yang terjadi adalah terbentuknya asam karboksilat yang lain.

KESIMPULAN

1. pH yang efektif untuk mendegradasi zat warna lithol adalah pH 7. Untuk aplikasi dalam industri kertas *recycle* dengan tujuan kejernihan hasil larutan, pengondisian pH awal tidak berpengaruh.
2. Dosis yang efektif untuk mendegradasi zat warna lithol adalah 4 kGy. Untuk aplikasi pada industri kertas *recycle* dengan tujuan kejernihan hasil, dosis efektif adalah 1 kGy pada konsentrasi di bawah 20 ppm.
3. Diperoleh persamaan kinetika degradasi dari zat warna lithol adalah

$$-\frac{dC_A}{dt} = -r_A = 7,2556 C_A^1$$

SARAN

Untuk penelitian yang akan datang, sebaiknya dilakukan penentuan variasi dari pH asam sampai dengan basa agar pengaruh pH awal lebih terlihat untuk mendegradasi zat warna. Untuk aplikasinya dalam industri kertas *recycle*, dapat dilanjutkan menggunakan buburan *pulp* setelah proses *repulping* dengan dosis di atas 5 kGy.

DAFTAR PUSTAKA

- Alatas, Z., Hidayati, S., Akhadi, M., Purba, M., Purwadi, D., Ariyanto, S., Winarno, H., Rismiyanto, Sofyaningrum, E., Hendriyanto, Widyastono, H., Parmanto, E. M., dan Syahril., 2013, Buku Pintar Nuklir, Pusat Diseminasi Iptek Nuklir, Jakarta
- Hdm-Stuttgart, Components of Printing Inks, http://www.hdm-stuttgart.de/projekte/printing-inks/p_compo0.htm, diakses 24/01/2014
- Khopkar, 1990, Konsep Dasar Kimia Analitik. UI Press, Jakarta
- Nurmanjaya, A., 2013, Proses Produksi Kertas Berbahan Baku Kertas Bekas Dan Proses Penunjangnya, Laporan Kerja Praktek pada Jurusan Teknokimia Nuklir STTN BATAN, Yogyakarta
- Prihatiningsih, M. C., S., Mu'nisatun, Saptaji, Marjanto, D., 2007, Studi Pendahuluan Mengenai Degradasi Zat Warna Azo (Metil Orange) Dalam Pelarut Air Menggunakan Mesin Berkas Elektron 350 keV/10 mA, JFN Vol. 1. No. 1 Mei 2007 hal 31 – 44.
- Prihatiningsih, M. C., dan Megasari, K., 2009, Dasar – Dasar Kimia Radiasi, Percobaan – Percobaan, dan Contoh Aplikasinya, STTN – BATAN, Yogyakarta
- Remajayanti, K. P., 2009, Kinetika Degradasi Remazol Brilliant Blue Menggunakan Ozon, Tugas Akhir pada Jurusan Teknokimia Nuklir, STTN – BATAN, Yogyakarta
- Spiegel, M. R., 2004, Schaum's Easy Outlines: Statistik, Erlangga, Jakarta
- Sugita, P., Winarno, E. K., Anriani, L., 2000, Pengaruh Radiasi Gamma Terhadap Degradasi Zat Warna Direct Orange 34 Dalam Air, Jurnal Teknologi Lingkungan Vol. 1 no. 2 Hal 114-120.
- Underwood, A. J. & C. H. Peterson., 1988, Towards an Ecological Framework for

- Investigating Pollution, Mar.EcoL Progr. Ser., Vol. 46, pp. 227-234.
- Wansbrough, H. Printing Ink Technology and Manufacture.
nzic.org.nz/ChemProcesses/polymers/10E.pdf. diakses tanggal 14 Januari 2014 pukul 5:50
- Wardhana, W. A., 2007, Teknologi Nuklir: Proteksi dan Aplikasinya, Andi Offset, Yogyakarta
- Wijayanti, P. S. S., 2013, Degradasi Limbah Batik Menggunakan Metode Fenton dan Sonolisis, Tugas Akhir pada jurusan Teknokimia Nuklir, STTN-BATAN, Yogyakarta