

INTISARI

Produksi batik di Indonesia memiliki volume yang sangat besar. Limbah yang dihasilkan dari proses produksi ini berpotensi menyebabkan kerusakan signifikan terhadap lingkungan perairan, terutama karena tingginya kandungan molekul sintetik, termasuk pewarna dengan struktur yang kompleks, yang cenderung stabil dan sulit terdegradasi secara alami. Oleh karena itu, studi mengenai pengolahan limbah pewarna batik menjadi sangat diperlukan. Dalam penelitian ini, dipilih zat warna *Reactive Orange-16* (RO-16), yang merupakan salah satu pewarna azo reaktif. Pewarna azo adalah kelompok pewarna yang paling banyak digunakan dalam industri, termasuk dalam industri batik. RO-16 sendiri dikenal sebagai polutan beracun dan karsinogenik.

Penelitian ini mempelajari kinetika dan mekanisme degradasi RO-16 menggunakan iradiasi gamma. Prinsip teknik iradiasi limbah cair adalah interaksi radiasi dengan molekul air yang dikenal sebagai proses radiolisis. Pada radiolisis air akan dihasilkan spesies aktif utama yaitu elektron tersolvasi (e_{aq}^-), radikal hidrogen ($\cdot H$), dan radikal hidroksil ($\cdot OH$). Radikal hidroksil dianggap menjadi yang paling berperan dalam degradasi polutan.

Proses degradasi radiolitik dipelajari dalam reaktor *batch* dengan laju dosis iradiasi gamma sebesar 2,93 kGy/jam. Pengaruh variabel percobaan seperti konsentrasi peroksida awal, pH awal, konsentrasi pewarna awal, dan penambahan anion anorganik terhadap proses radiolisis dipelajari. Pendekatan model kinetika total (*overall*) berdasarkan konsentrasi reaktan RO-16 digunakan dalam penelitian ini. Konstanta dosis iradiasi gamma (d , Gy⁻¹) dihitung menggunakan persamaan integrasi *pseudo-first-order*. Model kinetika total tidak dapat menghitung seberapa banyak senyawa siklis yang masih ada di larutan. Padahal hal ini penting sebagai parameter seberapa tinggi toksisitas larutan tersebut. Oleh karena itu dalam penelitian ini juga diusulkan model kinetika spesifik yang melibatkan produk hasil degradasi.

Pada penambahan peroksida, degradasi terbesar dicapai pada konsentrasi peroksida sebesar 4 mM. Degradasi pewarna RO-16 88% dengan konsentrasi awal 0,1 mM dicapai pada dosis iradiasi 2,0 kGy dan degradasi 97% dengan penambahan 4 mM peroksida ($d=1,8420$ kGy⁻¹). Saat konsentrasi peroksida lebih tinggi menunjukkan semakin lambatnya proses degradasi yang disebabkan oleh efek *scavenger*, dimana sebagian radikal hidroksil ($\cdot OH$) dapat bereaksi dengan kelebihan H₂O₂, sehingga efisiensi degradasi menjadi berkurang.

Degradasi lebih efisien pada pH asam. Degradasi terbesar diperoleh saat pH awal larutan 2.22 yaitu sebanyak 92% pada dosis iradiasi 2 kGy ($d=1,2825$ kGy⁻¹). Dalam kondisi asam, reaksi rekombinasi antara e_{aq}^- dan $\cdot OH$ akan terbatas sehingga konsentrasi radikal $\cdot OH$ meningkat. Pada pH tinggi (basa), terjadi penangkapan $\cdot OH$ oleh OH⁻. Selain itu radikal $\cdot OH$ sebagian akan dikonversi menjadi radikal $\cdot O^-$ yang kurang reaktif sehingga kecepatan reaksi degradasi RO-16 akan turun.

Degradasi meningkat dengan konsentrasi pewarna awal yang lebih rendah. Degradasi tertinggi diperoleh pada konsentrasi awal RO-16 0.05 mM yaitu sebesar 99% pada dosis iradiasi 2 kGy ($d=2,3909$ kGy⁻¹). Pada konsentrasi awal RO-16 yang lebih tinggi terjadi



penurunan rasio radikal reaktif terhadap kontaminan target sehingga terjadi kompetisi yang lebih besar untuk bereaksinya radikal reaktif dengan kontaminan target.

Degradasi radiolisis RO-16 dihambat oleh adanya anion anorganik dengan urutan paling besar ke paling kecil adalah $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- \rightarrow \text{Cl}^-$. Kehadiran NO_3^- memberikan efek penghambatan terbesar dengan nilai konstanta dosis $0,6058 \text{ kGy}^{-1}$ dan degradasi zat warna sebesar 71% pada iradiasi 2 kGy. Sebaliknya, Cl^- sedikit meningkatkan degradasi RO-16. Meskipun diketahui bahwa ion klorida menangkap radikal hidroksil dan akibatnya menghambat degradasi, klorin juga dapat secara langsung menyerang molekul RO-16 dan berkontribusi terhadap degradasinya. Pada penelitian ini dengan adanya Cl^- mempunyai persentase degradasi yang sama dengan tanpa adanya anion yaitu sebesar 88%.

Produk degradasi yang dihasilkan dideteksi menggunakan *Liquid Chromatography- High Resolution Mass Spectrometry* (LC-HRMS), dan kemungkinan jalur degradasi diprediksi berdasarkan produk degradasi yang diamati. Sebanyak 12 produk degradasi diprediksi berdasarkan m/z dari hasil HRMS. Dua di antaranya adalah asam asetat dan asam format. Konsentrasi reaktan RO-16, asam asetat dan asam formiat dikuantifikasi untuk menentukan model kinetika spesifik. Berdasarkan model yang diprediksi, reaksi awal pemecahan molekul berjalan lambat yang ditunjukkan oleh nilai k yang kecil, hal ini dikarenakan adanya hambatan sterik dari molekul awal RO-16 yang merupakan molekul besar. Saat molekul telah menjadi lebih kecil nilai k semakin besar, artinya proses pemecahan molekul menjadi lebih cepat, hingga akhirnya terbentuk produk akhir.

Teramatinya produk degradasi dengan massa molekul yang lebih kecil menunjukkan proses iradiasi gamma menjadi alternatif yang menjanjikan untuk potensi degradasi pewarna RO-16.

Kata kunci: iradiasi gamma, degradasi, radiolisis, pewarna, *Reactive orange-16*, kinetika, mekanisme

ABSTRACT

The production of batik in Indonesia is substantial in volume. The waste generated from this production process poses a significant threat to aquatic environments, primarily due to its high content of synthetic molecules, including dyes with complex structures that tend to be stable and difficult to degrade naturally. Consequently, studies on the treatment of batik dye waste are urgently needed. In this study, Reactive Orange-16 (RO-16), a reactive azo dye, was selected as the target compound. Azo dyes are the most widely used group of dyes in various industries, including the batik industry. RO-16 dye is known to be a toxic and carcinogenic pollutant.

This research investigates the kinetics and degradation mechanism of RO-16 using gamma irradiation. The principle of liquid waste irradiation involves the interaction of radiation with water molecules, a process known as radiolysis. Radiolysis of water generates primary active species such as solvated electrons (e_{aq}^-), hydrogen radicals ($\cdot H$), and hydroxyl radicals ($\cdot OH$). Among these, hydroxyl radicals are considered the most critical in the degradation of pollutants.

The radiolytic degradation process was studied in a batch reactor with a gamma irradiation dose rate of 2.93 kGy/hour. The effects of experimental variables such as initial peroxide concentration, initial pH, initial dye concentration, and the addition of inorganic anions on the radiolysis process were investigated. An overall kinetic model approach, based on the concentration of the reactant RO-16, was employed in this study. The gamma irradiation dose constant (d , Gy^{-1}) was calculated using a pseudo-first-order integration equation. However, the overall kinetic model was unable to account for the amount of cyclic compounds remaining in the solution, which is critical for assessing the toxicity of the solution. Therefore, this study also proposes a specific kinetic model that includes degradation byproducts.

With the addition of peroxide, the highest degradation was achieved at a peroxide concentration of 4 mM. RO-16 dye degradation of 88% with an initial concentration of 0.1 mM was achieved at a 2.0 kGy irradiation dose ($d = 1.0657 kGy^{-1}$), and a degradation of 97% was achieved with the addition of 4 mM peroxide ($d = 1.8420 kGy^{-1}$). Higher peroxide concentrations resulted in slower degradation, likely due to scavenger effects, where excess H_2O_2 competes with RO-16 for hydroxyl radicals ($\cdot OH$), reducing degradation efficiency.

Degradation was more efficient under acidic conditions, with the highest degradation occurring at an initial pH of 2.22, resulting in 92% degradation at a 2 kGy irradiation dose ($d = 1.2825 kGy^{-1}$). Under acidic conditions, the recombination reaction between e_{aq}^- and $\cdot OH$ is limited, leading to an increased concentration of $\cdot OH$ radicals. In contrast, at higher (alkaline) pH levels, $\cdot OH$ radicals are scavenged by OH^- ions, and a portion of $\cdot OH$ radicals is converted into the less reactive $\cdot O^-$ radicals, thereby reducing the degradation rate of RO-16.

Degradation increased with lower initial dye concentrations, with the highest degradation observed at an initial RO-16 concentration of 0.05 mM, achieving 99% degradation at a 2 kGy irradiation dose ($d = 2.3909 kGy^{-1}$). At higher initial RO-16



concentrations, the ratio of reactive radicals to target contaminants decreased, leading to increased competition for reactive radicals with the target contaminants.

The radiolytic degradation of RO-16 was inhibited by the presence of inorganic anions, with the inhibition order from greatest to least being $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- \rightarrow \text{Cl}^-$. NO_3^- exhibited the most significant inhibition effect, with a dose constant of 0.6058 kGy^{-1} and 71% dye degradation at 2 kGy irradiation. Conversely, Cl^- slightly enhanced RO-16 degradation. Although chloride ions are known to scavenge hydroxyl radicals and thus inhibit degradation, chlorine can also directly attack RO-16 molecules and contribute to their degradation. In this study, the presence of Cl^- resulted in a degradation percentage equal to that without anions, at 88%.

Degradation products were detected using Liquid Chromatography-High Resolution Mass Spectrometry (LC-HRMS), and potential degradation pathways were predicted based on the observed products. Twelve degradation products were predicted based on m/z results from HRMS, two of which were acetic acid and formic acid. The concentrations of RO-16 reactants, acetic acid, and formic acid were quantified to determine the specific kinetic model. According to the predicted model, the initial breakdown of the molecule proceeded slowly, as indicated by a small k value, due to steric hindrance from the large initial RO-16 molecule. As the molecule became smaller, the k value increased, indicating a faster breakdown process until the final products were formed.

The observation of smaller molecular weight degradation products suggests that gamma irradiation is a promising alternative for the potential degradation of RO-16 dye.

Keywords: gamma radiation, degradation, radiolysis, dye, Reactive Orange-16, kinetics, mechanism