

## DEGRADASI SENYAWA PERMETRIN SECARA FOTOLISIS DENGAN $\text{TiO}_2$ -ANATASE SEBAGAI KATALIS

Zilfa, Hamzar Suyani, Safni dan Novesar Jamarun

Jurusan Kimia, FMIPA-UNAND

Jl. Limau Manis, Padang

### ABSTRAK

**DEGRADASI SENYAWA PERMETRIN SECARA FOTOLISIS DENGAN  $\text{TiO}_2$ -ANATASE SEBAGAI KATALIS.** Penelitian ini tentang degradasi senyawa permetrin dengan metode fotolisis menggunakan  $\text{TiO}_2$ -anatase sebagai katalis. Permetrin adalah pestisida piretroid sintetis yang mempunyai toksisitas rendah untuk mamalia namun toksisitas tinggi untuk ikan, serangga dan mikroorganisme air. Metode fotolisis dilakukan dengan menggunakan lampu UV 10 watt pada panjang gelombang 365 nm. Degradasi permetrin secara fotolisis tanpa dan dengan  $\text{TiO}_2$ -anatase dilakukan dengan memvariasikan waktu dan jumlah  $\text{TiO}_2$ -anatase. Hasil penelitian menunjukkan fotolisis dapat mendegradasi senyawa permetrin dengan konsentrasi 20 mg/L sebesar 5,40 % setelah iradiasi selama 120 menit. Dengan penambahan 8 mg  $\text{TiO}_2$ -anatase pada senyawa permetrin dengan konsentrasi yang sama, tanpa pencampuran dapat mendegradasi 18,59 % sedangkan dengan pencampuran dapat mendegradasi 85,65 % setelah iradiasi 120 menit. Degradasi senyawa permetrin secara fotolisis dengan menggunakan  $\text{TiO}_2$ -anatase sebagai katalis adalah metode yang efektif dan efisien.

**Kata kunci :** Fotolisis, Degradasi, Permetrin,  $\text{TiO}_2$ -anatase

### ABSTRACT

**DEGRADATION OF PERMETHRIN BY PHOTOLYSIS METHOD USING CATALYST  $\text{TiO}_2$ -ANATASE.** The research was about the degradation of permethrin compound by photolysis method using  $\text{TiO}_2$ -anatase as catalyst. Permethrin is a synthetic pyrethroid pesticides which has low toxicity for mammals but high toxicity for fishes, insects and water microorganisms. Photolysis method is conducted by using 10 watt UV lamp at 365 nm of wavelength. The degradation of permethrin by photolysis were done without and with  $\text{TiO}_2$ -anatase on varied time and  $\text{TiO}_2$ -anatase addition. The result showed that photolysis could degrade 5,40 % the 20 mg/L permethrin compound after 120 minutes irradiation. Permethrin compound with similar concentration by addition 8 mg  $\text{TiO}_2$ -anatase without mixing could degrade 18,59 % and with mixing could degrade 85,65 % after 120 minutes irradiation. Degradation of permethrin compound by photolysis method using  $\text{TiO}_2$ -anatase as catalyst is effective and efficient.

**Key words :** Degradation, Photolysis, Permethrin,  $\text{TiO}_2$ -anatase

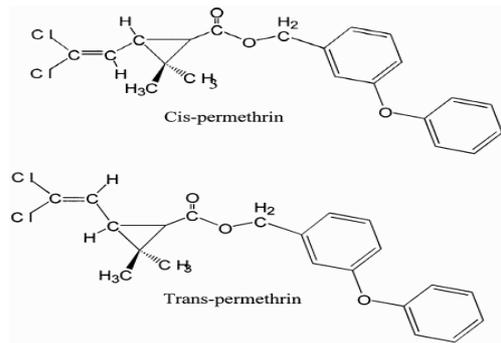
### PENDAHULUAN

Pestisida merupakan salah satu hasil teknologi modern yang mempunyai peranan penting dalam meningkatkan kesejahteraan rakyat. Agar buah-buahan dan sayuran tidak terkena serangan hama maka dapat diberi pestisida [1]. Penggunaan pestisida perlu dikelola sedemikian rupa, sehingga manfaatnya dapat dioptimalkan dan efek samping yang membahayakan dapat ditekan sekecil mungkin. Mengingat pestisida merupakan zat yang beracun, maka penggunaan yang tidak bijaksana jelas akan menimbulkan efek samping bagi kesejahteraan manusia, sumber daya hayati dan lingkungan [1,2].

Penelitian pestisida organoklorin di perairan Indonesia telah dilakukan di beberapa tempat diantaranya adalah di muara-muara sungai Sumatera,

Teluk Jakarta. Berdasarkan hasil yang diperoleh kadar pestisida yang dijumpai sudah melewati ambang batas yang diperbolehkan untuk kehidupan biota laut seperti yang ditetapkan oleh Menteri Kependudukan dan Lingkungan Hidup [3,4].

Jenis pestisida yang dapat digunakan oleh petani untuk mengendalikan hama pada tanaman cabai, kakao dan kelapa sawit adalah sipermetrin, permetrin dan profenofos. Salah satu pestisida yang sering digunakan oleh petani karena murah dan mudah didapatkan adalah permetrin [3,4]. Permetrin adalah suatu piretroid sintetis yang telah digunakan sebagai pembasmi serangga yang efektif yang mempunyai sifat tidak berbau dan dapat membasmi serangga apabila sudah berkontak dengan serangga tersebut. Permetrin mempunyai dua diastomer



Gambar 1. Struktur senyawa permetrin

dengan bahan kimia yang berbeda secara fisik dan toksikologikal seperti terlihat pada Gambar 1. Teknik penentuan permetrin telah dilaporkan yang lebih baik adalah dengan *High Pressure Liquid Chromatography (HPLC)* dan gas kromatografi [4,5].

Pengolahan limbah pestisida secara konvensional telah dilakukan dengan karbon aktif, lumpur atau *sludge* lalu dibakar, namun kurang efektif karena struktur senyawa dalam limbah mengandung satu atau beberapa buah cincin benzene. Proses pembakaran *sludge* ini mengakibatkan terbentuknya senyawa kloro oksida dan karbon dioksida yang akan mengakibatkan racun baru. Untuk penentuan residu pestisida dalam sayuran telah dilakukan dengan metode *HPLC* [4,5].

Adapun alternatif lain untuk penanggulangan limbah pestisida senyawa permetrin telah dilakukan penelitian degradasi secara sonolisis dan ternyata dapat mencapai 70 %, namun metode ini tidak dapat diaplikasikan pada lahan pertanian, tapi dapat diaplikasikan pada limbah pabrik yang memakai pestisida [5,6,8]. Sedangkan untuk limbah pertanian diperkirakan ada metode lain yang bisa dilakukan yaitu metoda fotolisis. Fotolisis adalah bagian dari proses oksidasi lanjut (*Advanced Oxidation Process, AOPS*) dan fotokatalisis merupakan suatu proses yang dibantu dengan adanya cahaya dan material katalis. Dengan cahaya *ultraviolet* kebanyakan polutan organik dapat dioksidasi menjadi  $\text{CO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{O}$  [6,7,9].

Untuk memperoleh hasil dekomposisi yang lebih efektif dalam proses fotolisis dilakukan penambahan  $\text{TiO}_2$ -*anatase* sebagai katalis yang telah terbukti mampu mengkatalisis dekomposisi senyawa organik.  $\text{TiO}_2$ -*anatase* adalah material yang umum digunakan karena sifatnya yang khusus tidak larut dalam air, daya tahan dan resisten terhadap abrasi [10-12]. Aktifitas katalitik  $\text{TiO}_2$ -*anatase* sangat dipengaruhi oleh struktur kristal, ukuran partikel, luas permukaan dan porositas.  $\text{TiO}_2$  merupakan salah satu katalis yang paling stabil mempunyai sifat *inert* baik secara biologi maupun secara kimia, stabil terhadap korosi, merupakan oksidasi kuat pada permukaan.  $\text{TiO}_2$  sangat sedikit didapat di alam, namun dapat disintesa secara murni [13-15].

$\text{TiO}_2$  telah digunakan secara luas sebagai fotokatalis dalam reaksi foto degradasi yang heterogen

dan sekarang telah diaplikasikan untuk mengurangi polusi lingkungan karena  $\text{TiO}_2$  menjanjikan teknologi *clean-up* lingkungan.  $\text{TiO}_2$  terbagi atas 3 jenis yaitu anatase, rutil dan broket, yang dibedakan dari bentuk struktur, luas permukaan dan besar pori. Anatase mempunyai struktur kristalin yang teratur, pori yang teratur, serta luas permukaan yang luas [14,16,17].

Fotolisis merupakan suatu proses yang dibantu oleh adanya pencahayaan ultraviolet lambda kecil dari 405 nm. Metode fotolisis merupakan metode yang efektif dan efisien, karena dapat diaplikasikan di lapangan sebab sinar *UV* dapat ditemukan pada cahaya matahari. Penyinaran permukaan katalis  $\text{TiO}_2$  menyebabkan permukaan bersifat hidrofobik dan bermanfaat sebagai hidrofilitas permukaan sehingga zat organik yang berada di permukaan tersebut akan terdekomposisi menjadi karbon dioksida dan air [15,18,19].

## METODE PERCOBAAN

### Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan adalah Spektrofotometer *UV-Vis* (S.1000 Secoman, Sarceles Prancis), kotak iradiasi yang dilengkapi dengan lampu *UV* 10 watt pada  $\lambda = 365 \text{ nm}$  (Germichal CE G 13 Base 8FC111004) sentrifus dengan kecepatan 6000 *rpm*, (Profuge Model PRF 6Kp, Korea), *magnetic stirrer* (SRS 116 AA Advantaged) sebagai pengaduk, neraca analitik, pipet takar, labu ukur, *erlenmeyer* dan peralatan gelas lainnya.

Bahan kimia yang dipakai yaitu senyawa permetrin 96,1% v/v, asetronitril pro analisis dan  $\text{TiO}_2$ -*anatase* dari Isyara Sangyo, LTD.

### Cara Kerja

Larutan permetrin dibuat dengan beberapa variasi konsentrasi yaitu 0 ppm, 10 ppm, 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm dan 50 ppm lalu diukur absorbansi dengan spektrofotometer *UV-Vis* untuk membuat kurva kalibrasi standar pada panjang gelombang maksimum. Larutan permetrin dengan konsentrasi 20 mg/L difotolisis dengan memakai lampu *UV* 10 watt dan  $\lambda = 365 \text{ nm}$  dengan beberapa variasi waktu. Hasil fotolisis diukur absorbansinya dengan spektrofotometer *UV-Vis*. Larutan permetrin 20 mg/L difotolisis dengan variasi jumlah  $\text{TiO}_2$ -*Anatase*, dan variasi waktu. Hasil fotolisis di sentrifus selama 15 menit untuk memisahkan  $\text{TiO}_2$ -*anatase* dari larutan, lalu filtrat diukur absorbansinya dengan spektrofotometer *UV-Vis*.

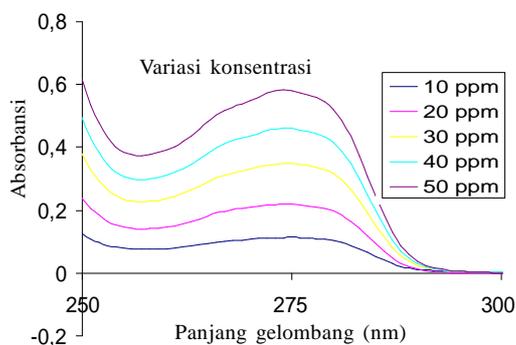
Adanya perbedaan absorbansi awal dengan absorbansi akhir setelah difotolisis oleh spektrofotometer *UV-Vis* menunjukkan adanya senyawa permetrin yang telah terdegradasi.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

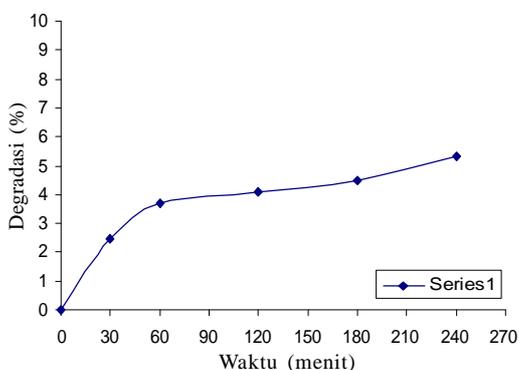
Pengukuran serapan maksimum permetrin dilakukan pada daerah panjang gelombang 200 nm hingga 400 nm dan hasilnya ditampilkan pada Gambar 2. Dari hasil spektrum untuk beberapa variasi konsentrasi didapatkan panjang gelombang maksimum pada 272 nm hingga 274 nm dimana dengan kenaikan konsentrasi didapatkan kenaikan absorpsi secara kontinyu pada panjang gelombang 272 nm. Dengan ini dapat dikatakan bahwa senyawa permetrin menyerap sinar UV pada panjang gelombang 272 nm.

### Pengaruh Waktu Iradiasi

Metode fotolisis dalam proses kimianya menghasilkan radikal ·OH dalam larutan berair yang akan menyerang senyawa organik untuk mengawali proses mineralisasi, dimana proses pembentukan radikal adalah dari H<sub>2</sub>O + h<sup>+</sup> → HO· + H<sup>+</sup>. Hal ini terjadi karena proses degenerasi proton hole (h<sup>+</sup>) reaksi dapat terjadi dengan penyerapan molekul air sehingga dapat menghasilkan radikal ·OH [10,12]. Gambar 3 memperlihatkan bahwa terjadinya kenaikan persen degradasi senyawa permetrin 20 mg/L dengan bertambahnya waktu iradiasi karena semakin lama waktu iradiasi semakin banyak jumlah radikal ·OH yang berperan dalam mendegradasi senyawa



**Gambar 2.** Panjang gelombang maksimum permertrin dengan variasi konsentrasi permertrin (a).10 ppm, (b). 20 ppm, (c). 30 ppm, (d). 40 ppm, (e). 50 ppm



**Gambar 3.** Pengaruh waktu iradiasi terhadap persen degradasi permertrin dengan konsentrasi 20 mg/L

permetrin. Waktu yang dianggap paling optimum adalah pada 120 menit sebab dengan pertambahan waktu selanjutnya kenaikan persen degradasi tidak begitu signifikan [19,20].

### Pengaruh Jumlah TiO<sub>2</sub>

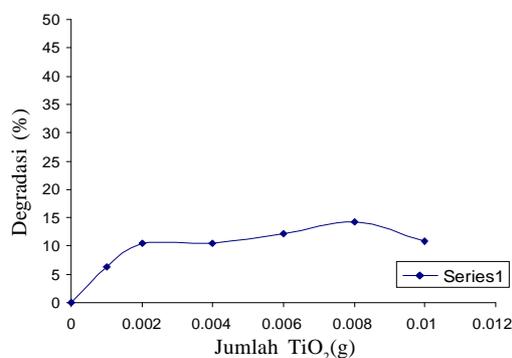
Fotolisis yang disertai dengan penggunaan katalis disebut fotokatalis. Pengaruh fotokatalis terhadap proses fototransformasi merupakan sinergis antara penyinaran, katalis dan pengadukan, karena fototransformasi sangat tergantung pada ketiga faktor tersebut. Pada metoda fotokatalisis, radikal ·OH dihasilkan melalui oksidasi permukaan anion hidroksida dan penyerapan molekul senyawa organik pada permukaan semi konduktor dengan adanya hole pada pita valensi [10,20].

Dari Gambar 4 terlihat, pada proses iradiasi senyawa permetrin selama 120 menit menunjukkan kenaikan persen degradasi berbanding lurus dengan penambahan jumlah TiO<sub>2</sub> yang digunakan sebagai katalis. Pada penambahan 8 mg TiO<sub>2</sub> tanpa pengadukan persen degradasinya adalah sebesar 18,89 %.

Pada proses iradiasi senyawa permetrin dengan penambahan TiO<sub>2</sub> menyebabkan absorpsi sinar UV oleh TiO<sub>2</sub> diikuti perpindahan elektron pita valensi ke pita konduksi dimana terbentuk pasangan elektron pada pita konduksi (e<sup>-</sup><sub>pk</sub>) dan lubang positif pada pita valensi (H<sup>+</sup><sub>pv</sub>). Dengan pencahayaan ultraviolet (λ < 400 nm), permukaan TiO<sub>2</sub> mempunyai kemampuan menginisiasi reaksi kimiawi. Dalam media air, kebanyakan senyawa-senyawa organik seperti sianida dan nitrit yang beracun yang dapat diubah menjadi senyawa lain yang relatif tidak beracun. Sementara dengan memperhatikan sisi reduksi proses tersebut, karbondioksida dapat diubah mejadi alkohol, suatu cara produksi zat organik yang berguna dan mirip dengan proses fotosintesis pada tumbuhan [7,15].



Penyinaran permukaan TiO<sub>2</sub> (bersifat semikonduktor) menghasilkan pasangan elektron dan



**Gambar 4.** Pengaruh jumlah TiO<sub>2</sub> terhadap persen degradasi permertrin dengan konsentrasi 20 mg/L dan waktu iradiasi 120 menit.

hole positif pada pemukaannya, juga menjadikan permukaan tersebut bersifat polar (hidrofilik). Kemudian akan berubah lagi menjadi nonpolar (hidrofobik) setelah beberapa lama tidak mengalami penyinaran lagi.

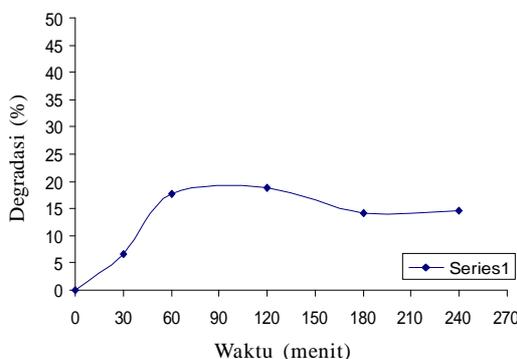
Manfaat dari super hidrofilitas permukaan tadi adalah pengotor yang bersifat polar pada setiap bagian permukaan akan terbawa saat air mengalir di atas permukaan tersebut. Sementara pengotor non polar yang kebanyakan zat organik yang tertinggal di permukaan lapisan tipis  $\text{TiO}_2$  secara perlahan akan hancur, dipecah menjadi karbondioksida dan air akibat proses tersebut [12,18].

### Pengaruh Waktu Iradiasi dengan Penambahan $\text{TiO}_2$ -anatase terhadap Persen Degradasi

Larutan permetrin 20 mg/L yang telah ditambah 8 mg  $\text{TiO}_2$ -anatase diiradiasi selama 30 menit, 60 menit, 90 menit, 120 menit, 180 menit dan 240 menit. Pada Gambar 5 memperlihatkan bahwa semakin lama waktu iradiasi semakin banyak jumlah radikal  $\cdot\text{OH}$  yang berperan dalam mendegradasi senyawa permetrin sehingga pada menit ke-120, persen degradasi adalah 18,59 %. Namun pada menit ke-180 dan 240 terjadi sedikit penurunan yang tidak terlalu signifikan, namun ini disebabkan terjadi kejenuhan larutan oleh  $\text{TiO}_2$ -anatase yang mengakibatkan kenaikan pembacaan absorbansi dan mengakibatkan penurunan tingkat degradasi. Sewaktu material difotolisis maka terjadi penyerapan energi foton dan menyebabkan reaksi kimia, sedangkan senyawa organik yang berada dalam media air senyawa tersebut dapat diubah menjadi senyawa tidak beracun [17,18].

### Pengaruh Waktu Iradiasi dengan Penambahan $\text{TiO}_2$ -Anatase terhadap Persen Degradasi Pengaruh Pengadukan

Larutan permetrin 20 mg/L yang ditambah 8 mg  $\text{TiO}_2$ -anatase dengan beberapa variasi waktu iradiasi dan dilakukan pengadukan dengan menggunakan

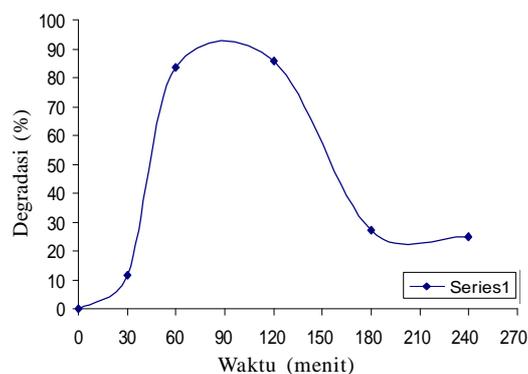


Gambar 5. Pengaruh waktu iradiasi terhadap permetrin 20 mg/L dan dengan penambahan 8 mg  $\text{TiO}_2$  tanpa pengadukan

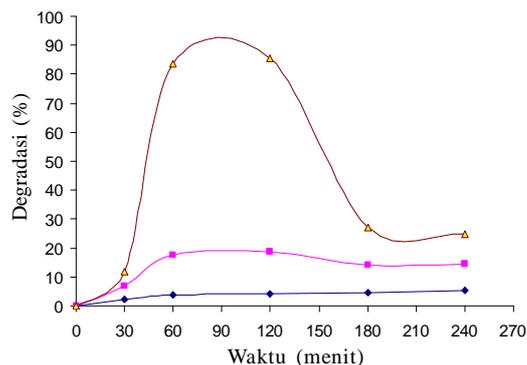
magnetic stirrer selama 30 menit, 60 menit, 120 menit, 180 menit dan 240 menit Ternyata disini semakin lama waktu iradiasi dan semakin lama waktu pengadukan persen degradasi semakin tinggi. Gambar 6 menunjukkan bahwa semakin lama waktu iradiasi yang disertai pengadukan, ternyata persen degradasi 85,65 % pada waktu iradiasi 120 menit, sedangkan waktu lebih dari 120 menit persen degradasi menurun ini disebabkan pengaruh  $\text{TiO}_2$  dan lampu UV, dimana semakin lama waktu iradiasi terjadi pembentukan larutan jenuh yang sangat susah disentrifus dan semakin lama pemakaian lampu terjadi pemadaman sehingga mempengaruhi terhadap degradasi dan pembentukan radikal  $\cdot\text{OH}$  [19,20].

Proses pengadukan adalah suatu proses dimana akan terjadi keseimbangan adsorpsi pada permukaan semi konduktor. Jika proses tidak seimbang adsorpsi akan besar dari desorpsi maka proses masuknya substrat selanjutnya akan terhalangi, akibatnya efisiensi fotokatalis menjadi rendah. Di samping itu pengadukan juga akan sangat membantu proses pelarutan oksigen ke dalam suspensi, oksigen berperan penting dalam fotokatalis. Dalam hal ini oksigen berfungsi sebagai akseptor elektron pita konduksi ( $e_{pk}^-$ ) pada reaksi  $\text{O}_2 + e_{pk}^- \longrightarrow \text{O}_2^-$  [3,7].

Ion radikal oksigen dapat memicu reaksi lanjutan dengan radikal hidrogen melalui reaksi berantai dan membentuk suatu radikal hidroksil dan ion hidroksil yang dapat berperan menghancurkan molekul substrat permetrin, dilanjutkan dengan reaksi berantai yang dapat mengakibatkan permetrin mengalami transformasi. Jadi radikal hidroksil disini sangat penting dalam fototransformasi permetrin dimana pembentukannya sangat tergantung pada jumlah oksigen reaktif yang terlibat dalam reaksi serta pengadukan menyebabkan partikel  $\text{TiO}_2$ -anatase tersebar secara merata di seluruh permukaan larutan sehingga interaksi antara muatan permukaan  $\text{TiO}_2$ -anatase dengan senyawa permetrin lebih sempurna sehingga dalam waktu yang sama dapat mendegradasi senyawa permetrin lebih banyak [3,7].



Gambar 6. Pengaruh waktu iradiasi terhadap permetrin 20 mg/L dengan penambahan 8 mg  $\text{TiO}_2$  dengan pengadukan



**Gambar 7.** Pengaruh waktu iradiasi permetrin 20 mg/L tanpa dan dengan penambahan 8 mg  $\text{TiO}_2$ , dengan dan tanpa pengadukan

Catatan :

- = persen degradasi permetrin tanpa penambahan  $\text{TiO}_2$
- = persen degradasi permetrin dg penambahan 8 mg  $\text{TiO}_2$  tanpa pengadukan
- ▶ = persen degradasi permetrin dg penambahan 8 mg  $\text{TiO}_2$  dengan pengadukan

Perbedaan yang cukup signifikan antara persen degradasi pada proses iradiasi tanpa pengadukan dan persen degradasi pada proses iradiasi disertai pengadukan dapat dilihat pada Gambar 7.

## KESIMPULAN

Degradasi senyawa permetrin tanpa penambahan  $\text{TiO}_2$ -anatase secara fotolisis dengan menggunakan lampu UV 10 watt ( $\lambda = 365$ ) nm pada konsentrasi 20 mg/L sebanyak 5,40 % dengan waktu iradiasi 120 menit. Untuk senyawa permetrin pada konsentrasi yang sama dengan penambahan 8 mg  $\text{TiO}_2$ -anatase dengan variasi waktu iradiasi terdegradasi sebanyak 18,59 % pada waktu iradiasi 120 menit. Jika diaduk selama proses iradiasi berlangsung, pada kondisi yang sama nilai degradasi ini meningkat menjadi 85,65 %. Dengan ini dapat disimpulkan bahwa senyawa permetrin dapat didegradasi secara fotolisis dengan menggunakan  $\text{TiO}_2$ -anatase sebagai katalis sehingga metode ini akan dapat diaplikasikan terhadap limbah-limbah pestisida baik dari pabrik, maupun dari limbah pertanian dan  $\text{TiO}_2$ -anatase sangat efektif digunakan sebagai katalis.

## DAFTAR ACUAN

- [1]. V.T.RIZA dan GAYATRI, Ingatlah Bahaya Pestisida, Bunga Rampai Residu Pestisida dan Alternatifnya, *Pestisida*, Action Net Work (PAN), Jakarta, (1994)
- [2]. K. MUNAWIR, *J. Oseologi dan Limnologi di Indonesia*, **37** (2005) 13-23
- [3]. H. LUTNICKA, *J. Wat. Res.*, **33**(16) (1999) 341-346
- [4]. E. GARCIA, A.GARCIA and C. BARBAS, *J. Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **24** (2001) 999-1004
- [5]. J. WANG, B. GUO, X. ZHANG, J. HAN and J. WU, *J. Ultrasonic Sonochemistry*, **12** (2005) 331-337
- [6]. ZILFA, SAFNI, H. SUYANI dan N. JAMARUN, *J. Ris. Kim.*, **2** (2) (2009) 194-199
- [7]. M. LU, J. CHANG and K. CHANG, *Chemosphere*, **38** (3) (1999) 617-627
- [8]. G. TEZCANLY-GUYER and N. H. INCE, *J. Ultrasonic Sonochemistry*, **10** (2003) 235-240
- [9]. H. DESTAILLATS, *J. Environ. Sci. Technol.*, **35** (2001) 3019-3024
- [10]. A. HISKIA, *J. Environ. Sci. Technol.*, **35** (2001) 2358-2364
- [11]. SAFNI, MAIZATISNA, ZULFARMAN dan T. SAKAI, *J. Ris. Kim.*, **1**(1) (2007) 43-48
- [12]. J. K. KONSTANTINOU, *Applied Catalysis B: Environmental*, **42** (2003) 319-335
- [13]. SAFNI, U. LUKMAN dan F. FEBRIANTI, *J. Ris. Kim.*, **1**(2) (2008) 164-170
- [14]. M. R. HOFFMANN, S. T. MARTIN, W. CHOI and D. W. BAHNEMAN, *Chem. Review*, (1995) 69-96
- [15]. Y. MAO and A. BACAK, *J. Phys. Chem.*, **100**(10) (1996) 4219
- [16]. SAFNI, Z. ZUKI, C. HARYATI dan MAIZATISNA, *J. Pilar Sains*, **17**(1) (2008) 31-38
- [17]. SAFNI, ZULFARMAN, D. F. WULANDARI dan MAIZATISNA, *J. Sains MIPA*, **14**(3) (2008) 143-149
- [18]. SAFNI, ZULFARMAN dan F. SARI, *J. Material Indonesia ( In printing )*
- [19]. Y. ERA, SAFNA, H. SUYANI dan T. SAKAI, *J. Ris. Kim.* **2**
- [20]. A. W. ADAMSON, *Physical Chemistry of Surface*, 5<sup>th</sup> Ed., John Wiley & Sons, Inc. New York, (1990) 730