DEGRADASI SENYAWA PERMETRIN DENGAN MENGGUNAKAN ZEOLIT ALAM TERPILAR TiO_2 -ANATASE SECARA SONOLISIS

Zilfa, Hamzar Suyani, Safni, Novesar Jamarun
Laboratorium Kimia Analisa Terapan MIPA UNAND
e-mail: zilfa_58@yahoo.com

(Diterima tgl : 01-11-2010; Disetujui tgl : 18-05-2011)

ABSTRACT

Permethryn is a synthetic pyrethroid pesticides which is less toxic to mammals and very toxic to fish, water insects and microorganisms. The permethryn compound degradation research had been done by sonolysis method using natural zeolyte supported TiO_2 -anatase as catalyst on the treatment of certain condition.

Degradation is done sonolysis method using ultrasonic wave with at frequency 45 KHz. The samples are permethryn 96,1 % and natural zeolyte supported TiO_2 -anatase as catalyst which can accelerate the degradation quickly and efficiently. Meanwhile, UV spectrophotometer is used to analyze samples at a wavelength of 272 nm.

As a result, using the sonolysis could degrade the permethryn compound 20 mg/L at 40°C and 120 minutes of irradiation time, without the addition of natural zeolyte supported TiO_2 -anatase reached 22,23 %, and the degradation permethryn 20 mg/L at 40°C and irradiation time 75 minutes with the addition of 50 mg natural zeolyte supported TiO_2 -anatase up to 81,10 % by 75 minutes of radiation time.

Keywords: Degradation, permethryn, TiO_2 -anatase, zeolyte, sonolysis.

ABSTRAK

Permetrin merupakan golongan insektisida piretroid sintetis yang kurang toksik bagi mamalia tapi sangat toksik bagi ikan, serangga dan mikroorganisme air. Penelitian tentang degradasi senyawa *permetrin* telah dilakukan dengan menggunakan zeolit alam terpillar TiO_2 anatase secara sonolisis pada beberapa kondisi perlakuan..

Degradasi dilakukan secara sonolisis menggunakan gelombang ultrasonik dengan frekuensi 45 KHz. Sampel yang digunakan adalah *permetrin* 96,1%. Sedangkan zeolit alam terpillar TiO_2 anatase digunakan sebagai katalis untuk membantu degradasi secara cepat dan efisien. Hasil iradiasi dianalisis dengan menggunakan spektrofotometer UV pada panjang gelombang 272 nm.

Degradasi *permetrin* 20mg/L pada suhu 40°C dan waktu iradiasi 120 menit, tanpa penambahan zeolit alam terpillar TiO_2 anatase mencapai 22,23%. Sedangkan degradasi *permetrin* 20 mg/L pada suhu 40°C dan waktu iradiasi 75 menit dengan penambahan 50 mg zeolit alam terpillar TiO_2 anatase menghasilkan 81,10 %.

Kata kunci: Degradasi, *permetrin*, TiO_2 -anatase, zeolit, sonolisis.

PENDAHULUAN

Pestisida merupakan salah satu hasil teknologi modern yang mempunyai peranan penting dalam meningkatkan kesejahteraan rakyat. Penggunaan pestisida perlu dikelola sedemikian rupa, sehingga manfaatnya dapat dioptimalkan dan efek samping yang membahayakan dapat ditekan sekecil mungkin^{1,6}. Mengingat pestisida merupakan zat yang beracun, maka penggunaan yang tidak bijaksana jelas akan menimbulkan efek samping bagi kesejahteraan manusia, sumber daya hayati dan lingkungan^{1,2,16}.

Pestisida yang sering dipakai adalah *permetrin*, karena harganya murah dan mudah didapatkan. *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* termasuk jenis pestisida organoklorin yang mempunyai dua diastomer dengan bahan kimia dan berbeda secara fisik dan toksikologikal. Teknik penentuan *permetrin* telah dilaporkan yang lebih baik

Gambar 1. Struktur Senyawa Permetrin

adalah dengan menggunakan peralatan High Performance Liquid Chromatography (HPLC) dan gas kromatografi^{3,4,5}.

Munawir Khasanah telah melakukan penelitian organoklorin di perairan Indonesia yaitu di muara-muara sungai Sumatera, Teluk Jakarta dan lain-lain ternyata kadar pestisida yang diperoleh sudah melewati ambang batas yang diperbolehkan untuk kehidupan biota laut seperti yang ditetapkan Kementerian Lingkungan Hidup^{3,7}. Untuk menanggulangi limbah pestisida ini telah banyak dilakukan penelitian seperti membakar, namun akan menimbulkan masalah baru yaitu terjadinya pembentukan senyawa baru seperti senyawa klorin, karbon monoksida dan lain-lain^{2,4,8}.

Telah dilakukan penelitian degradasi permetrin dengan menggunakan 200 mg zeolit alam persen degradasi 52 % dan 8 mg TiO_2 -anatase persen degradasi 45 % pada suhu 40°C selama waktu iradiasi 120 menit secara sonolisis.

Untuk meningkatkan efisiensi dan tingkat degradasi lebih baik dan lebih tinggi telah dilakukan penelitian dengan menggunakan zeolit alam terpolimer TiO_2 -anatase secara sonolisis^{9,11}.

Zeolit alam sangat banyak terdapat di Indonesia karena sifatnya yang unik yaitu mempunyai struktur sangkar dan mempunyai molekul air didalamnya melalui pemanasan menyebabkan molekul air mudah lepas dan juga zeolit merupakan padatan asam Bronsted melalui pengaturan perbandingan Si/Al dalam kerangka kristal sehingga zeolit spesifik sebagai katalisator²⁰. Dengan demikian maka zeolit berpotensi besar digunakan untuk penanggulangan limbah diantaranya limbah pestisida^{5,8}. Sedangkan material yang sering digunakan lagi adalah TiO_2 -anatase karena bersifat semikonduktor sehingga dapat mengoksidasi pencemar senyawa organik yang mengakibatkan terjadinya

degradasi senyawa tersebut^{6,11,19}. Terjadinya pensuportan oleh TiO_2 -anatase pada zeolit akan menghasilkan degradasi lebih banyak dan efisiensi pemakaian material, dengan adanya getaran ultrasonik pada media air maka terbentuk radikal OH dan dengan adanya zeolit terpillar TiO_2 maka terjadi pembentukan OH yang banyak dan terlebih dahulu melalui adsorpsi oleh zeolit sehingga penguraian pencemar semakin banyak dan degradasi semakin tinggi^{7,9,10}.

METODOLOGI PENELITIAN

Bahan Dan Alat

Bahan

Senyawa *Permetrin* 96,1% v/v, acetonitril p.a, TiO_2 -anatase (Ishihara Sangya LTD.Japan, dan zeolit alam jenis mordenit berasal dari tasikmalaya yang telah diaktifkan, akuades

Alat

Sonikator dengan kuat getar 45 KHz, spektrofotometer,Uv-Vis, sentrifuse 6500 rpm, dan alat gelas lainnya

Zeolit terpillar TiO_2

Preparasi katalis zeolit terpillar TiO_2

Tahap ini meliputi preparasi Na-zeolit, pilarisasi zeolit dengan TiO_2 .

Preparasi Na-Zeolit

Zeolit alam asal Tasikmalaya jenis mordenit (Laniwati,1999) diayak menggunakan pengayak berukuran 250 mesh. Kemudian dicuci dengan aquades, disaring, dan dikeringkan dalam oven. Zeolit ini kemudian dijenuhkan dengan NaCl sambil diaduk selama 24 jam, kemudian dicuci dengan air bebas mineral. Pencucian ini bertujuan

untuk menghilangkan ion klorida yang mungkin terdapat pada permukaan Na-Zeolit dan dilakukan sampai filtrat yang diperoleh menjadi jernih dan menunjukkan uji negatif terhadap larutan AgNO_3 .

Pilarisasi Zeolit

Na-Zeolit didispersikan ke dalam air bebas ion (deionized water) dan diaduk dengan pengaduk magnet selama 5 jam. Na-Zeolit yang telah terdispersi kedalam air bebas ion dituangkan sedikit demi sedikit ke larutan Titan sampai diperoleh perbandingan tertentu. Hasil interkalasi dipisahkan dengan penyaringan vakum kemudian dicuci beberapa kali dengan air bebas ion sampai terbebas dari ion klorida. Zeolit alam asal tasikmalaya jenis mordenit yang telah terinterkalasi kompleks titan dikeringkan dalam oven pada temperatur 110°C - 120°C . Setelah kering, sampel digerus sampai halus kemudian diayak menggunakan pengayak ukuran 100 mesh. Hasil ayakan dikalsinasi pada temperatur 350°C selama 12 jam hasil ini disebut zeolit terpillar TiO_2 .

Prosedur Kerja.

Larutan induk dibuat dengan cara mengencerkkan 5 mikroliter *permetrin* 96,1% (b/b) dengan acetonitril ke dalam labu ukur 25 ml. Pengukuran panjang gelombang dilakukan dengan membuat beberapa variasi konsentrasi *permetrin* yaitu (10, 20, 30, 40, 50) ppm, lalu diukur absorban serapan maksimum dari senyawa *permetrin* dengan menggunakan spektrofotometer UV-VIS.

Larutan *permetrin* dengan konsentrasi 20 mg/L disonolisis dengan variasi suhu, lalu diukur absorban dengan Spektrofotometer UV-VIS. Pada kondisi suhu optimum 20 mg/L *permetrin*

Gambar 2. Spektrum Panjang Gelombang Maximum Permetrin dengan Variasi Konsentrasi dari Bawah ke Atas adalah 10, 20, 30, 40 dan 50 ppm.

disonolisis dengan variasi waktu, lalu diukur absorban dengan spektrofotometer UV-VIS. Selanjutnya dilakukan sonolisis dengan variasi jumlah, waktu zeolit alam terpilar TiO₂-anatase. Hasil sonolisis disentrifus selama 15 menit untuk memisahkan TiO₂-anatase terpilar zeolit alam dengan larutannya, filtratnya lalu diukur absorbanya dengan spektrofotometer UV-VIS. Perbedaan serapan awal dengan serapan akhir setelah disonolisis yang dideteksi dengan spektrofotometer UV-VIS menunjukkan adanya senyawa *permetrin* yang telah terdegradasi.

HASIL DAN DISKUSI

Penentuan Panjang Gelombang Senyawa Permetrin

Pengukuran serapan maksimum permetrin dilakukan pada daerah panjang gelombang 200-400nm. Dari hasil spektrum beberapa variasi konsentrasi didapatkan panjang gelombang maksimum pada 272-274 nm. Pada **Gambar 2** memperlihatkan dengan kenaikan konsentrasi didapatkan kenaikan absorban secara kontinyu pada panjang gelombang 272 nm. Dengan ini dapat dikatakan bahwa senyawa permetrin menyerap sinar UV pada panjang gelombang 272 nm⁴. Untuk proses degradasi selanjutnya dilihat dari spektrum linier maka konsentrasi yang dipakai adalah 20 mg/L. Hal ini diasumsikan bahwa seandainya terdegradasi 100 % masih terlihat absorban paling kecil adalah 0,002¹³.

Pengaruh Suhu Terhadap Degrad

Gambar 3. Pengaruh Suhu Terhadap Degradasi Permetrin 20 mg/ L dengan Waktu Irradiasi 60 menit.

Gambar 3 memperlihatkan bahwa % degradasi terbesar adalah pada suhu 40°C, hal ini disebabkan bahwa degradasi senyawa permetrin paling banyak pada suhu 40°C, sedangkan sebelum suhu 40°C belum terdegradasi secara sempurna setelah lebih dari 40°C % degradasi menurun. Sebenarnya permetrin terdegradasi lebih sempurna tapi absorban sudah dipengaruhi oleh intermediet-intermediet yang lain yang mempengaruhi atau memperbesar absorban, atau biasa juga disebabkan oleh sifat scattering^{12,14}.

Pengaruh Waktu Terhadap Irradiasi

Gambar 4 memperlihatkan pengaruh waktu degradasi, semakin lama waktu degradasi maka senyawa permetrin semakin banyak terdegradasi, namun perubahan terbesar adalah pada waktu 120 menit maka diambil waktu optimum adalah 120 menit dan untuk efisien alat juga disini lebih bagus pada 120 menit karena setelah 120 menit alat ultra-sonik memperlihatkan getaran agak lemah. Terjadinya degradasi akibat dipengaruhi oleh reaksi dialisis pada air oleh getaran ultrasonic^{11,15}.

Gambar 4. Pengaruh Waktu Irradiasi Terhadap Degradasi Permetrin 20 mg/L dengan Suhu 40°C

Reaksi homolisis air yang terjadi dalam proses sonolisis

Air diubah menjadi radikal $\text{H}^\bullet$ dan radikal $\text{OH}^\bullet$ sebagai radikal bebas utama yang berperan dalam reaksi degradasi dan kecepatan pembentukan $\text{OH}^\bullet$ tersebut dipengaruhi oleh efisiensi sonolisis. Radikal ini mampu menguraikan limbah organik karena potensial oksidasinya yang tinggi. Radikal $\text{OH}^\bullet$ yang dihasilkan tersebut juga dapat bergabung satu sama lain membentuk H_2O_2 . Untuk meningkatkan efisiensi degradasi sonolisis ditambahkan katalis yang dapat meningkatkan produksi radikal $\text{OH}^\bullet$ sehingga mempercepat proses degradasi^{16,18}.

Pengaruh Penambahan TiO_2 -anatase Terpilar Zeolit Alam Terhadap Degradasi

Gambar 5. Memperlihatkan pengaruh penambahan zeolit alam terpilar TiO_2 -anatase (katalis) pada waktu sonolisis 75 menit, bahwa persen degradasi bertambah seiring pertambahan jumlah katalis, dimana jumlah katalis yang optimal adalah 50 mg sementara semakin besar jumlah katalis persen dengradasi adalah tetap. Berarti disini terjadi antar aksi antara zeolit dan TiO_2 -anatase, dimana fungsi dari TiO_2 -anatase adalah mengoksidasi dan memperbanyak radikal $\text{OH}^\bullet$, sedangkan zeolit berfungsi sebagai peningkatan mineralisasi, karena pada pengikatan zeolit dengan TiO_2 adalah berbentuk Ti-O-Si , dengan demikian terjadi proses yang sinergis antara zeolit dan TiO_2 ^{7,8}.

Gambar 5. Pengaruh Jumlah TiO_2 -zeolit Terhadap Degradasi Permetrin 20 mg/L dengan Waktu Irradiasi 120 Menit dan Suhu 40 °C.

Gambar 5. Pengaruh Variasi Waktu Setelah Penambahan 0.05 g TiO_2 zeolit dengan Suhu 40°C .

Pengaruh Waktu Irradiasi Setelah Penambahan TiO_2 -anatase Terpilar Zeolit Alam Terhadap Tingkat Degradasi.

Pengaruh waktu dengan penambahan zeolit alam terpilar TiO_2 -anatase pada proses iradiasi adalah semakin lama waktu persen degradasi semakin tinggi. Gambar 6 memperlihatkan bahwa waktu yang menghasilkan persen degradasi terbesar adalah pada waktu 75 menit yaitu 81,10 %, sedangkan semakin lama waktu iradiasi persen degradasi agak menurun ini disebabkan semakin lama proses iradiasi larutan semakin jenuh sehingga mengakibatkan terjadinya efek scattering, penurunan degradasi tidak terlalu signifikan.

KESIMPULAN

Dari hasil yang didapatkan ternyata degradasi permetrin 40°C tanpa penambahan zeolit alam terpilar TiO_2 -anatase waktu iradiasi

120 menit adalah 22,23 %, sedangkan dengan pemakaian 50 mg zeolit alam terpilar TiO_2 -anatase adalah 81,10 % pada waktu iradiasi 75 menit. Disini dapat direkomendasikan bahwa pemakaian zeolit alam yang dipilar dengan TiO_2 -anatase menghasilkan degradasi lebih besar dan pemakaian waktu lebih pendek, dan juga dapat diasumsikan bahwa zeolit alam Indonesia dapat berpotensi lebih besar pemanfaatannya.

DAFTAR PUSTAKA

1. H. Lutnicka, Degradation of Pyrethroids in An Aquatic, *J. Wat. Res*, 33(16): 341-346, (1999).
2. V. T. Riza dan Gayatri, *Ingatlah Bahaya Pestisida, Bunga Rampai Residu Pestisida dan Alternatifnya*, Pestisida, Action Net Work (PAN), Jakarta, 1994.
3. K. Munawir, Pemantauan Kadar Pestisida Organoklorin, *J. Oseanologi dan*

Tabel 1. Perbedaan Hasil Degradasi Tanpa dan Dengan Penambahan 0,05 g TiO₂-anatase Terpillar Zeolit Alam

Tanpa penambahan		Penambahan 50 mg	
Waktu (menit) : zeolit alam-TiO ₂ anatase (%) :		zeolit alam-TiO ₂ anatase (%) :	
0	:	0	:
30	:	2,780	:
45	:	-	:
60	:	5,575	:
75	:	-	:
90	:	-	:
120	:	22,229	:
180	:	28,223	:
240	:	33,449	:

Limnologi di Indonesia, 37: 13-23, (2005).

4. E. Garcia, Validated HPLC method for quantifying permethrin in pharmaceutical formulation, *J. Pharmaceutical*, 24, (2001).
5. J. Wang, B. Guo, X. Zhang, J. Han, J. Wu, Sonocatalytic Degradation of Methyl Orange in the presence of TiO₂ Catalysts and Catalytic Activity Comparison of Rutile and Anatase, *J. Ultrasonic Sonochemistry*, 12: 331-337, (2005).
6. M. Chun Lu, Effect of Adsorbents COATED With Titanium Dioxide On The Photocatalytic Degradation Of Propoxur *J. Chemosphere*, 38(3):617-627,(1999)
7. G. Tezcanly-Guyer, N. H. Ince, Degradation and toxicity reduction of textile, *J. Ultrasonic Sonochemistry*, 10:235-240. (2003).
8. H. Destailats, Application of Ultrasound in NAPL, *J. Environ. Sci. Technol.*, 35: 3019-3024, (2001).
9. Zilfa, Safni, H. Suyani, N. Jamarun, Degradasi Senyawa Permetrin Dengan Menggunakan TiO₂-Anatase Dan Zeolit Alam Secara Sonolisis, *J. Ris. Kim*, 2, 2, 194-199 (2009).
10. S. Javier, The Combination of Heterogeneous Photocatalysis With Chemical and Physical Operation: A Tool for Improving the Photoproses Performance, *J. of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 7 (2006) 127-144. A. Hiskia, Sonolytic, Photolytic, and Photocatalytic decomposition of Atrazine in the presence of Polyoxometalates, *J. Environ. Sci. Technol.*, 35: 2358-2364, (2001).
11. D. Setiawan, P. Handoko. Preparasi Katalis Cr / Zeolit Melalui Modifikasi Zeolit Alam FMIPA Jember.
12. K. Tanaka. Improved Photocatalytic activity of Zeolit- and Silica-Incorporated TiO₂. *J. of Hazardous Materials B* 137 (2006) 947-951
13. M.B. Kasiri, Degradation Of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 Zeolite as a heterogeneous photo-Fenton Catalyst. *J. Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008) 9-15.

14. A. Hiskia, Sonolytic, Photolytic, and Photocatalytic decomposition of Atrazine in the presence of Polyoxometalates, *J. Environ. Sci. Technol.*, 35: 2358-2364, (2001).
15. Safni, Maizatisna, Zulfarman, dan T. Sakai, Degradasi Zat Warna *Naphtol Blue Black* Secara Sonolisis dan Fotolisis dengan Penambahan TiO_2 -anatase, *J. Ris. Kim.*, 1(1): 43-48, (2007).
16. Safni, U. Lukman, F. Febrianti, Degradasi Zat Warna Sudan I Secara Sonolisis dan Fotolisis dengan Penambahan TiO_2 -anatase, *J. Ris. Kim.*, 1(2): 164-170, (2008).
17. Safni, Z. Zuki, C. Haryati, Maizatisna, Degradasi Zat Warna Alizarin Secara Sonolisis dan Fotolisis dengan Penambahan TiO_2 -anatase, *J. Pilar Sains*, 17(1): 31-38, (2008).
18. Safni, Zulfarman, D. F. Wulandari, Maizatisna, Degradasi Indigo Carmin Secara Sonolisis dan Fotolisis dengan Penambahan TiO_2 -anatase, *J. Sains MIPA*, 14(3): 143-149, (2008).
19. Safni, Zulfarman, F. Sari, Degradasi Methanil Yellow Secara Sonolisis dan Fotolisis dengan Penambahan TiO_2 -anatase, (2009), will be submitted.
20. Y. Era, Safna, H. Suyani, T. Sakai, Degradasi Senyawa Paraquat Dalam Pestisida Gramoxone® Secara Fotolisis Dengan Penambahan TiO_2 -Anatase, *J. Ris. Kim.* 2, 2, 94-100 (2008).