

## DEGRADASI SENYAWA PARAQUAT DALAM PESTISIDA GRAMOXONE® SECARA FOTOLISIS DENGAN PENAMBAHAN TiO<sub>2</sub>-ANATASE

Yuni Era<sup>1,2</sup>, Safni<sup>2</sup>, Hamzar Suyani<sup>2</sup>

<sup>1</sup> SMA Pertiwi 2 Padang

<sup>2</sup>Program Studi Kimia Pasca Sarjana Universitas Andalas Padang

email: safni@yahoo.com

### ABSTRACT

This research is conducted to know whether the photolysis method by adding TiO<sub>2</sub>-anatase can degrade the paraquat compound in Gramoxone pesticide. Photolysis method is conducted by using UV 10 watt lamp at the wavelength of 365 nm. The result shows that photolysis method could degrade the paraquat compound at 4.0 mg/L concentration as 16.02% after 60 minutes irradiation. Paraquat compound with the similar concentration by adding 10 mg unmixed TiO<sub>2</sub>-anatase could degrade 26.01% after 60 minutes irradiation and 62.30% by mixing TiO<sub>2</sub>-anatase. Furthermore, paraquat with the same concentration and TiO<sub>2</sub>-anatase addition could degrade 99.54% after 240 minutes irradiation.

**Keywords :** degradation, photolysis, paraquat, anatase-TiO<sub>2</sub>

### PENDAHULUAN

Kemajuan teknologi di bidang pertanian telah membuka peluang yang sangat luas bagi penggunaan pestisida. Akan tetapi penggunaan pestisida yang mengandung bahan aktif tertentu secara terus menerus dan tidak memperhatikan petunjuk serta saran penggunaannya dapat mengancam keselamatan lingkungan karena keberadaan residu dari bahan aktif pestisida yang tertinggal di dalam tanah dan di dalam air dapat berpotensi menghasilkan masalah lingkungan yang serius. Hal ini disebabkan karena *paraquat* merupakan senyawa yang sangat beracun dan berbahaya apabila terhirup, tertelan atau terserap melalui kulit, karena bersifat karsinogenik dan termasuk senyawa *non biodegradable*.

*Paraquat* diklorida yang dikenal secara sederhana sebagai *paraquat* adalah salah satu jenis herbisida dengan merek dagang gramoxone® yang berpotensi dapat mencemari lingkungan. Senyawa ini digunakan untuk mengendalikan gulma seperti enceng gondok di danau & di pantai, rumput teki di sawah dan gulma lainnya di perkebunan sawit, kopi, lada, tebu, dan lain-lain. Perkembangan teknologi

pertanian yang melibatkan penggunaan senyawa *paraquat* akan menyebabkan semakin banyaknya residu dari golongan senyawa ini terakumulasi di alam. Hal ini dapat menimbulkan efek yang serius pada lingkungan seperti perairan pantai, danau dan badan-badan air (sungai) yang berada di sekitar daerah pertanian tersebut. Oleh karena itu diperlukan suatu usaha penanganan residu yang tepat dari pemakaian pestisida ini agar residu senyawa tersebut tidak terakumulasi di alam.

Pengolahan limbah secara konvensional telah dilakukan dengan beberapa cara seperti dengan cara pengendapan dan penyerapan dengan karbon aktif atau diproses secara mikrobiologi akan tetapi pengolahan limbah dari residu pestisida secara konvensional kurang efektif. Di sisi lain penggunaan karbon aktif hanya dapat menyerap polutan senyawa dengan berat molekul yang rendah dan bersifat non polar. Sedangkan proses mikrobiologi hanya dapat menguraikan senyawa-senyawa *biodegradable*, sedangkan senyawa non *biodegradable* tetap berada dalam lingkungan, akibatnya terjadi akumulasi senyawa tersebut di alam<sup>[1]</sup>.

Salah satu alternatif dalam menjawab permasalahan tersebut adalah dengan proses oksidasi lanjut (AOPs; *Advanced Oxidation Proses*) dan fotokatalisis merupakan bagian dari proses tersebut<sup>[2]</sup>. Fotokatalisis merupakan suatu proses yang dibantu dengan adanya cahaya dan material katalis. Dengan cahaya Ultra Violet kebanyakan polutan organik dapat dioksidasi menjadi CO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O<sup>[3]</sup>.

TiO<sub>2</sub>-anatase merupakan katalis yang efektif digunakan untuk degradasi senyawa-senyawa organik toksik seperti zat warna<sup>[4-14]</sup> dan pestisida<sup>[15-17]</sup>. Untuk itu dilakukan degradasi senyawa *paraquat* dalam pestisida Gramoxone secara fotolisis dengan penambahan TiO<sub>2</sub>-anatase.

Umumnya pestisida berpotensi membahayakan bagi manusia dan dapat menyebabkan kanker, cacat lahir, perubahan dalam material yang dapat diturunkan kepada generasi berikutnya (mutasi genetik) dan kerusakan syaraf<sup>[18]</sup>. *Paraquat* merupakan senyawa kimia yang sangat beracun dan telah digunakan lebih dari 40 tahun baik di perkebunan besar maupun kecil. *Paraquat* merupakan salah satu herbisida yang paling banyak digunakan di dunia. *Paraquat* mempunyai rumus struktur seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1.

## METODOLOGI

### Alat dan bahan

Alat yang digunakan adalah Spektrofotometer UV-Vis (S.1000 Secomam, Sarcelles Perancis), kotak irradiasi yang dilengkapi dengan lampu

UV 10 watt dengan  $\lambda = 365$  nm (Germicidal CE G 13 Base 8FC11004), sentrifus dengan kecepatan 6.000 rpm, (Profuge Model PRF 6Kp, Korea ), *magnetic stirrer* (SRS 116 AA Advanted) sebagai pengaduk, neraca analitik, pipet takar, labu ukur, erlenmeyer dan peralatan gelas lainnya.

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini pestisida Gramoxone yang mengandung *paraquat* 276 g/L (PT Sigenta Indonesia), TiO<sub>2</sub>-anatase (Ishihara Sangyo, Ltd. Japan), dan akuades sebagai pelarut.

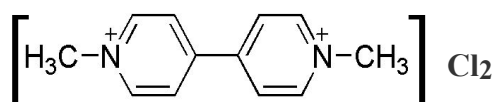
### Prosedur

Larutan induk dibuat dengan cara mengencerkan 0,072 mL *paraquat* dengan akuades sampai volume 100 mL. Pengukuran panjang gelombang serapan maksimum dari senyawa *paraquat* dengan menggunakan spektrofotometer UV/Vis dan diperoleh  $\lambda_{\text{maks}}$  258 nm.

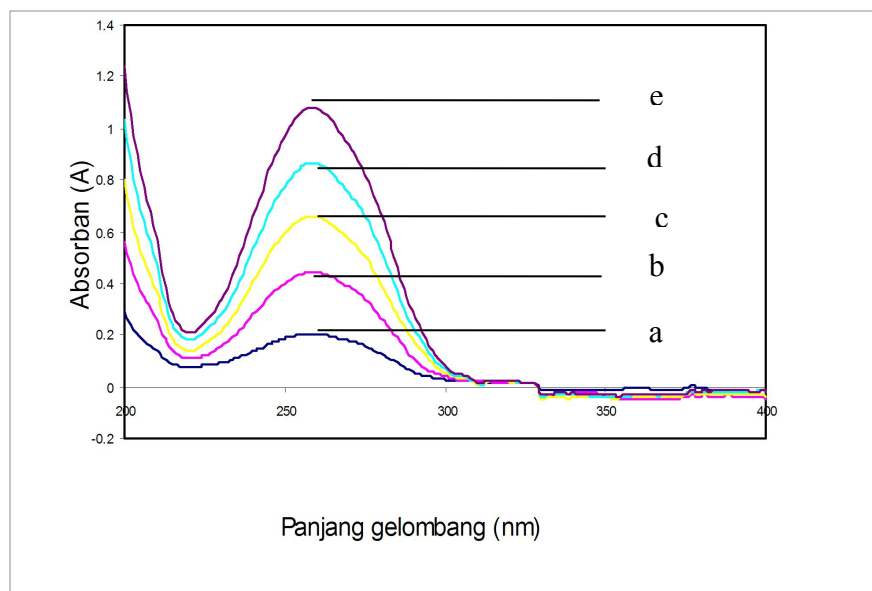
Larutan *paraquat* dengan konsentrasi 4 mg/L difotolisis dengan variasi waktu, variasi jumlah TiO<sub>2</sub>-anatase, dengan pengadukan dan tanpa pengadukan. Hasil fotolisis disentrifus selama 15 menit untuk memisahkan TiO<sub>2</sub>-anatase dari larutan. Adanya perbedaan serapan awal dengan serapan akhir setelah difotolisis yang dideteksi dengan spektrofotometer UV/Vis menunjukkan adanya senyawa *paraquat* yang telah terdegradasi.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengukuran spektrum serapan maksimum *paraquat* dilakukan pada range panjang gelombang 200 – 400 nm.



Gambar 1. Struktur *paraquat*



**Gambar 2.** Spektrum serapan *paraquat*

Keterangan : [*paraquat*] a. 2 mg/L b. 4 mg/L c. 6 mg/L d. 8 mg/L e. 10 mg/L

### Pengaruh Waktu Irradiasi

Metoda fotolisis dalam proses kimianya menghasilkan radikal OH dalam larutan berair yang akan menyerang senyawa organik untuk mengawali proses mineralisasi.

Dari Gambar 3 dapat dilihat bahwa terjadinya kenaikan persen degradasi senyawa *paraquat* dengan bertambahnya waktu irradiasi, karena semakin lama waktu irradiasi semakin banyak jumlah radikal OH yang berperan dalam mendegradasi senyawa *paraquat*.

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

Fotolisis yang disertai dengan penggunaan katalis disebut fotokatalis. Pengaruh fotokatalis terhadap proses fototransformasi merupakan sinergis antara penyinaran, katalis dan pengadukan tidak merupakan kerja salah satu dari beberapa faktor tersebut, karena fototransformasi sangat tergantung kepada ketiga faktor tersebut. Pada metoda fotokatalisis, radikal OH dihasilkan melalui oksidasi permukaan anion hidroksida dan penyerapan molekul senyawa organik pada permukaan semikonduktor dengan adanya *hole* pada pita valensi.

Dari Gambar 4 dapat dilihat bahwa dengan penambahan TiO<sub>2</sub>-anatase pada proses irradiasi

senyawa *paraquat* selama 60 menit menunjukkan penambahan persen degradasi berbanding lurus dengan penambahan jumlah TiO<sub>2</sub>-anatase yang digunakan sebagai katalis. Hal ini terlihat pada penambahan 10 mg TiO<sub>2</sub>-anatase memperlihatkan persen degradasi yang paling besar yaitu 26,18%.

Pada proses irradiasi senyawa *paraquat* dengan penambahan TiO<sub>2</sub>-anatase menyebabkan absorpsi sinar UV oleh titanium dioksida akan diikuti perpindahan elektron pita valensi ke pita konduksi dimana terbentuk pasangan elektron pada pita konduksi ( $e^-_{pk}$ ) dan lubang positif pada pita valensi ( $h^+_{pv}$ ). Adamson mengemukakan bahwa dalam mekanisme fotokatalisis semikonduktor TiO<sub>2</sub> melibatkan spesi oksigen reaktif<sup>[9]</sup>. Peningkatan persen degradasi *paraquat* terjadi karena semakin banyak ion *paraquat* yang diserap pada permukaan TiO<sub>2</sub>-anatase dengan adanya *hole* yang bermuatan positif.

*Hole* pada TiO<sub>2</sub> ini akan bereaksi dengan molekul H<sub>2</sub>O atau ion OH<sup>-</sup> dan memproduksi radikal hidroksil yang akan mendekomposisi senyawa *paraquat*. Selain itu, peningkatan persentase degradasi senyawa *paraquat* dipengaruhi oleh jumlah ion H<sup>+</sup> yang bereaksi dengan O<sup>-2</sup> yang dapat meningkatkan jumlah H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Dengan meningkatnya jumlah H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> maka jumlah radikal OH dan OH<sup>-</sup> yang

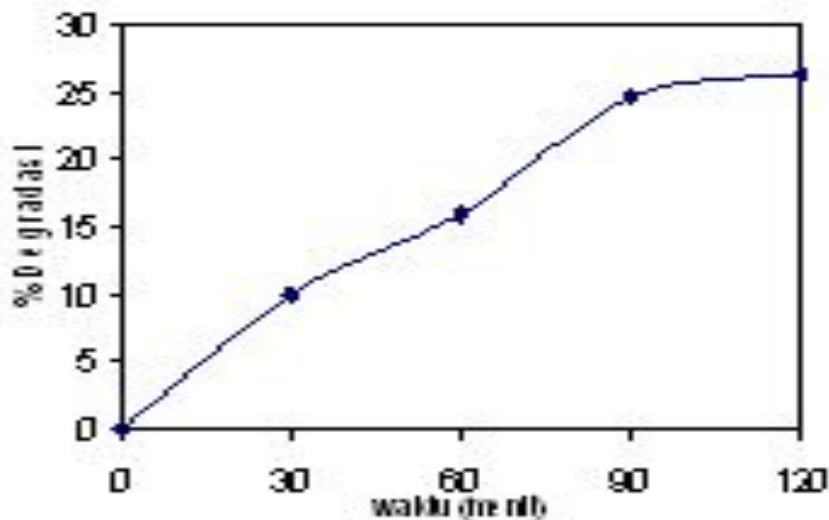
dihasilkan bertambah. Banyaknya OH<sup>-</sup> yang terbentuk akan meningkatkan jumlah radikal hidroksil yang berperan dalam mendegradasi *paraquat*. Jadi terlihat bahwa dalam ketersediaan oksigen, substrat atau senyawa yang akan didegradasi tidak mengalami transfer muatan secara langsung tetapi melibatkan terbentuknya hidrogen peroksida lebih dahulu sebagai sumber radikal hidroksil.

**Pengaruh Pengadukan Selama Proses Irradiasi**

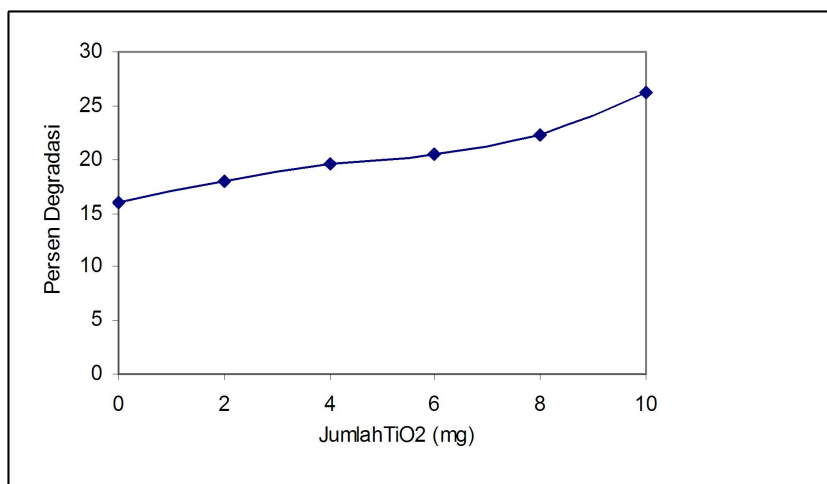
Larutan *paraquat* 4 mg/L yang ditambah TiO<sub>2</sub>-anatase dengan jumlah yang bervariasi, dan selama proses iradiasi dengan sinar UV

disertai pengadukan dengan menggunakan *magnetik stirrer* selama 60 menit, ternyata pada semua variasi penambahan jumlah TiO<sub>2</sub>-anatase menunjukkan peningkatan persen degradasi, bahkan pada penambahan 10 mg TiO<sub>2</sub>-anatase terjadi kenaikan persen degradasi sampai 62,30 %.

Pada proses irradiasi selama 60 menit yang disertai dengan adanya pengadukan, proses fototransformasi berlangsung lebih baik, karena terjadi pemerataan di seluruh bagian larutan pada saat dikenai sinar dan reaksi antara fotokatalis semikonduktor TiO<sub>2</sub>-anatase dengan molekul-molekul *paraquat* menjadi lebih sempurna.



**Gambar 3.** Pengaruh waktu irradiasi terhadap % degradasi  
 Keterangan : [*paraquat*] = 4 mg/L



**Gambar 4.** Pengaruh jumlah TiO<sub>2</sub> terhadap degradasi *paraquat*  
 Keterangan : [*paraquat*] = 4 mg/L , waktu irradiasi = 60 menit

Proses pengadukan sebenarnya adalah membantu membentuk keseimbangan proses adsorpsi pada permukaan semi konduktor, karena jika proses tidak seimbang (adsorpsi besar dari desorpsi) maka proses masuknya substrat selanjutnya akan terhalangi. Akibatnya efisiensi fotokatalis menjadi rendah<sup>[20]</sup>.

Disamping itu pengadukan juga akan sangat membantu proses pelarutan oksigen ke dalam suspensi, oksigen berperan penting dalam fotokatalis<sup>[19,21]</sup>. Dalam hal ini oksigen berfungsi sebagai akseptor elektron pita konduksi ( $e^-_{pk}$ ) pada reaksi  $O_2 + e^-_{pk} \rightarrow O_2^-$ .

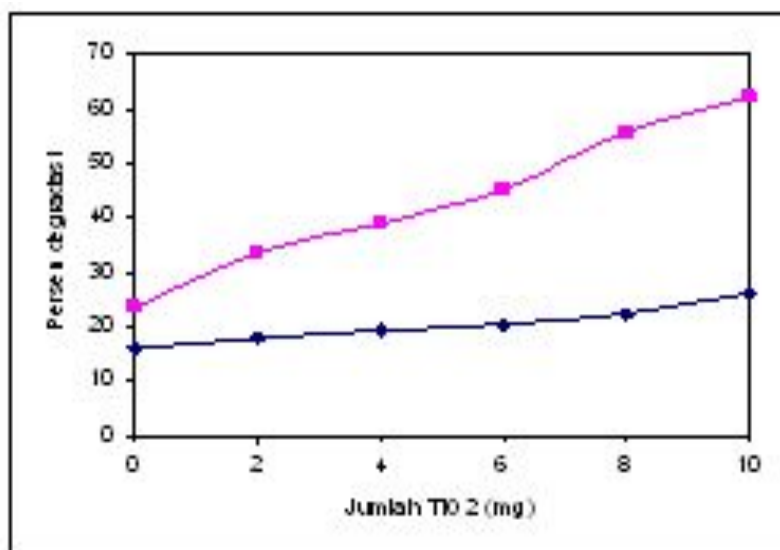
Ion radikal oksigen dapat memicu reaksi lanjutan dengan radikal hidrogen melalui reaksi berantai akan terbentuk suatu radikal hidroksil dan ion hidroksil yang dapat berperan menghancurkan molekul substrat *paraquat*, dilanjutkan dengan reaksi berantai dapat mengakibatkan *paraquat* mengalami transformasi. Jadi radikal hidroksil disini sangat penting dalam fototransformasi *paraquat* dimana pembentukannya sangat bergantung pada jumlah oksigen reaktif yang

terlibat dalam reaksi, serta pengadukan menyebabkan partikel  $TiO_2$ -anatase tersebar secara merata diseluruh permukaan larutan sehingga interaksi antara muatan permukaan  $TiO_2$ -anatase dengan senyawa *paraquat* lebih sempurna sehingga dalam waktu yang sama dapat mendegradasi senyawa *paraquat* lebih banyak.

Perbedaan yang cukup signifikan antara persen degradasi pada proses iradiasi tanpa pengadukan dan persen degradasi pada proses iradiasi yang disertai pengadukan dapat kita lihat pada Gambar 5.

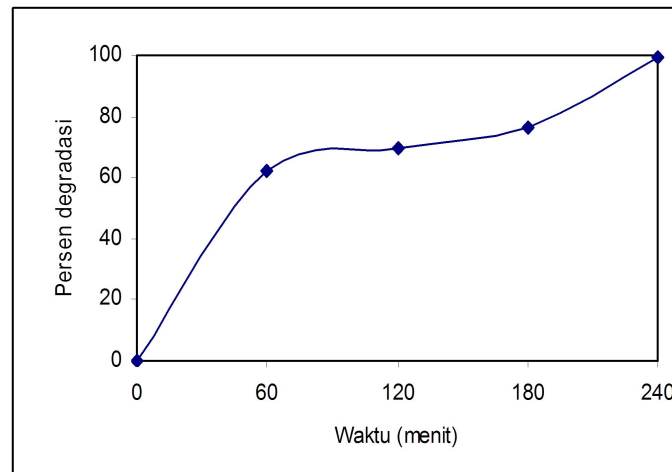
#### Pengaruh Waktu Irradiasi Pada Penambahan 10 mg $TiO_2$ -Anatase

Larutan *paraquat* 4 mg/L yang telah ditambah dengan 10 mg  $TiO_2$ -anatase diirradiasi dan disertai pengadukan masing-masing selama 60, 120, 180 dan 240 menit. Gambar 6 menunjukkan, dengan semakin lamanya waktu iradiasi maka semakin banyak jumlah radikal OH yang berperan dalam mendegradasi senyawa *paraquat*, sehingga pada menit ke 240, senyawa *paraquat* dapat terdegradasi sebesar 99,54%.



**Gambar 5.** Pengaruh jumlah  $TiO_2$  terhadap persen degradasi pada larutan dengan pengadukan dan tanpa pengadukan

Keterangan : [*paraquat*] = 4 mg/L, waktu iradiasi = 60 menit



**Gambar 6.** Pengaruh waktu irradiasi terhadap persen degradasi [paraquat] = 4 mg/L, Jumlah TiO<sub>2</sub>-anatase = 10 mg, diaduk selama proses irradiasi

## KESIMPULAN

Metoda fotolisis dengan menggunakan lampu UV 10 watt ( $\lambda = 365$ ) nm mendegradasi senyawa *Paraquat* dengan konsentrasi 4 mg/L sebanyak 16,02% dengan waktu irradiasi selama 60 menit. Untuk senyawa *Paraquat* pada konsentrasi yang sama, waktu irradiasi yang sama dengan penambahan 10 mg TiO<sub>2</sub>-anatase terdegradasi sebanyak 26,01%, dan jika diaduk selama proses irradiasi berlangsung terdegradasi sebanyak 62,30%, bahkan dengan berat TiO<sub>2</sub>-anatase yang sama tetapi waktu irradiasi lebih lama yaitu 240 menit senyawa *paraquat* dengan konsentrasi 4 mg/L dapat terdegradasi 99,54%.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kepada Prof. Tadao Sakai (Aichi Institute of Technology Toyota City, Japan) yang telah mendukung terlaksananya penelitian ini.

## DAFTAR PUSTAKA

1. W. Andayani, A. Sumartono, Aplikasi radiasi Pengion Dalam Penguraian Limbah Industri I. Radiolisis Larutan Standar Zat warna reaktif Cibacron Violet 2R, *Majalah Batan*, XXXII: 1/2, (1991).
2. Yulianto, M. E. D. Handayani, dan Silviana, Kajian pengolahan Limbah Industri Fatty Alkohol Dengan Teknologi Fotokatalitik menggunakan energi Surya, *Gema Teknologi*, 2005, 22.
3. W. S. Kuo dan P. H. Ho, Solar Photocatalytic Decolorization of Methylene Blue in Water. *J. Chemosphere*, 45: 77 – 83, (2001).
4. J. Wang, B. Guo, X. Zhang, Z. Zhang, J. Han, J. Wu, Sonocatalytic Degradation of Methyl Orange in the Presence of TiO<sub>2</sub> Catalysts and Catalytic Activity Comparison of Rutile and Anatase, *J. Ultrasonics Sonochemistry*, 12: 331 – 337, (2005).
5. N. L. Stock, J. Peller, K. Vinadgopal and P. V. Kamat, Combinative Sonolysis and Photocatalysis for textile Dye Degradation. *J. Environ. Sci. Technol.*, 34: 1747 – 1750, (2000).
6. J. Peller, O. Wiest dan P. V. Kamat, Sonolysis of 2,4 Dichlorophenoxy-acetic Acid in Aqueous Solutions. Evidence for OH- radikal-Mediated Degradation, *J. Phys. Chem. A.*, 105: 3176 – 3181, (2001).
7. K. Okitsu, K. Iwasaki, Y. Yobiko, H. Bandow, R. Nishimura, Y. Maeda, Sonochemical Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution: a New Heterogeneous Kinetics Model Taking into Account the Local Concentration of OH radicals and Azo Dyes, *J. Ultrasonic Sonochemistry*, 12: 255 – 262, (2005)
8. H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J. M. Herrmann, Photocatalytic Degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red,

- Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania, *Applied Catalysis B: Environmental*, 39: 75-90, (2002).
9. C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J. M. Herrmann, Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub> comparison of the efficiency of powder and supported TiO<sub>2</sub>, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 158: 27-36, (2003).
  10. Safni, Maizatisna, Zulfarman dan T. Sakai, Degradasi zat warna *Naphtol Blue Black* Secara Sonolisis dan Fotolisis Dengan Penambahan TiO<sub>2</sub>-anatase, *J. Ris Kim.*, 1(1): 43-48, (2007).
  11. Safni, U. Loekman dan F. Febrianti, Degradasi Zat Warna Sudan I Secara Sonolisis dan Fotolisis Dengan Penambahan TiO<sub>2</sub>-anatase, *J. Ris. Kim.*, 1(2): 164-170, (2008).
  12. Safni, Zulfarman, D. F. Wulandari, Degradasi Indigo Carmin Secara Sonolisis dan Fotolisis Dengan Penambahan TiO<sub>2</sub>-anatase, *J. Sains dan Teknologi* (Submitted), (2008).
  13. Safni, Zulfarman, F. Sari, Degradasi Metanil Yellow Secara Sonolisis dan Fotolisis dengan Penambahan TiO<sub>2</sub>-anatase, *J. Forum Penelitian* (Submitted), (2008).
  14. Safni, Z. Zuki, C. Haryati, Maizatisna, Degradasi zat warna Alizarin Secara Sonolisis dan Fotolisis Dengan Penambahan TiO<sub>2</sub>-anatase, *J. Pilar* (submitted), (2008).
  15. H. Park, W. Choi, Photocatalytic Reactivities of Nafion-Coated TiO<sub>2</sub> for The Degradation Charged Organic Coumpounds under UV or Visible Light, *J. Phys. Chem. B.*, 109: 11667-11674, (2005).
  16. A. Hiskia, M. Ecke, A. Troupis, A. Kokorakis dan H. Hennig, Papaconstantinou, Sonolytic, and Photocatalytic Decomposition of atrazin in presence of Polyoxometalates, *J. Environ. Sci. Technol.*, 35: 2358 – 2364, (2001).
  17. J. K Konstantinou, T. A. Albanis, Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: Intermediates and degradation Pathways, *Applied Catalysis B : Environmental*, 42: 319 – 335, (2003).
  18. V. T. Riza dan Gayatri, Ingatlah Bahaya Pestisida, Bunga Rampai Residu Pestisida dan Alternatifnya, Pestisida, Action Net Work (PAN), Jakarta, 1994.
  19. A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surface*, 5<sup>th</sup> ed, John wiley & Sons, Inc. New York, 1990, 730.
  20. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahneman, Environmental Applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Review*, 69-96, (1995).
  21. Y. Mao and A. Bacak, Photocatalytic Oxidation of Toluene to Benzaldehyde By Molecular Oxygen, *J. Phys. Chem.*, 100(10): 4219, (1996).

