

## DEGRADASI SENYAWA IMIDAKLOPRID SECARA *ADVANCED OXIDATION PROCESSES* DENGAN PENAMBAHAN $\text{TiO}_2$ -ANATASE

**Fitrah Amelia<sup>a</sup>, Safni<sup>b</sup>, Hamzar Suryani<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>FKIP, Universitas Riau Kepulauan, Batam

<sup>b</sup>Jurusan Kimia, FMIPA- Universitas Andalas

e-mail: safni@yahoo.com

### ABSTRACT

Imidacloprid is active compounds in Confidor 200 SL with have toxical character. Degradation of Imidacloprid in *Advanced Oxidation Processes* (AOPs) method by using  $\text{TiO}_2$  catalyst can reduce toxic level. *Advanced Oxidation Processes* (AOPs) method which is used is Sonolysis, Photolysis, and Ozonolysis. The result of sonolysis, Photolysis, and Ozonolysis measured by spectrophotometer UV-Vis with  $\lambda$  400-600 nm, and than optimum degradation waste after addition of catalys measured by HPLC. The result of degradation of Imidacloprid 6 mg/L using sonolysis without addition catalys is more smallest from addition catalys which degraded in 60 minute, temperature  $25 \pm 1$  °C. At the same time with Photolysis methode for addition catalys we get the degradation is more biggest from addition catalys. Degradation percentage of imidacloprid without addition of  $\text{TiO}_2$ -anatase reach is small from with addition of  $\text{TiO}_2$ . Measure using HPLC for each methode we get more than one peak in chromatogram. It means there are other coumpounds in imidacloprid solution.

**Keywords:** *Imidacloprid,  $\text{TiO}_2$ -anatase, Advanced Oxidation Processes (AOPs), HPLC*

### PENDAHULUAN

Pestisida Confidor 200 SL biasa digunakan petani untuk mengendalikan hama pada tanaman kapas, kentang, padi, semangka, teh, dan tomat<sup>[1]</sup>. Insektisida ini bersifat *non repellent*, tidak berbau sehingga tidak mengganggu saat aplikasi, sangat adsorbtif pada partikel tanah sehingga tidak mudah tercuci oleh air, stabil pada pH 5-9, mempunyai *lateral soil movement* daya sebar dalam tanah lebih merata dan luas, sehingga tidak ada celah lagi atau gap yang dapat ditembus rayap untuk naik ke permukaan tanah.

Limbah yang mengandung pestisida ini akan dialirkan ke sungai-sungai yang sering digunakan masyarakat untuk keperluan sehari-hari. Mengingat besarnya efek negatif yang ditimbulkan oleh toksisitas zat ini, maka perlu dilakukan penelitian untuk

mengatasinya. Selama ini cara umum untuk mengolah air limbah adalah dengan pengendapan kimia dan koagulasi. Pengolahan air limbah kimia dengan cara pengendapan kimia membutuhkan biaya yang tidak sedikit, sedangkan penyerapan limbah oleh karbon aktif, menghasilkan lumpur atau *sludge* yang terbentuk dianggap sebagai limbah yang berbahaya dan membutuhkan perlakuan lebih lanjut.

Suatu alternatif dalam menjawab permasalahan tersebut adalah dengan proses oksidasi lanjut (AOPs; *Advanced Oxidation Process*). Fotolisis merupakan bagian dari proses ini<sup>[2]</sup>. Fotolisis merupakan suatu proses yang dibantu dengan adanya cahaya dan material katalis. Dengan pencahayaan ultraviolet kebanyakan polutan organik dapat dioksidasi menjadi  $\text{CO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>[3]</sup> dan selain itu adalah metoda ozonolisis. Ozonolisis merupakan suatu metoda degradasi senyawa organik dengan menggunakan ozon ( $\text{O}_3$ ),

dimana terjadi pemecahan antara C=C sehingga menghasilkan ikatan rangkap C=O<sup>[4]</sup>. Hasil dari degradasi ini tergantung pada jenis ikatan rangkap yang teroksidasi dan kondisi perlakuan. Dalam fasa air, ozon dapat diuraikan oleh ion hidroksida, OH<sup>-</sup>, atau basa konjugasi dari H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (HO<sub>2</sub><sup>-</sup>) menjadi radikal HO<sub>2</sub> dan OH yang dapat membantu proses degradasi senyawa organik dalam pestisida<sup>[5]</sup>. Sonolisis merupakan salah satu metoda yang digunakan untuk mendegradasi senyawa organik dalam media air dengan menggunakan getaran (gelombang ultrasonik). Untuk mempercepat reaksi, pada proses sonolisis biasanya digunakan katalis<sup>[6]</sup>.

TiO<sub>2</sub> merupakan katalis yang bersifat semikonduktor, dimana dengan pemberian sinar dengan energi rendah, permukaan TiO<sub>2</sub> mampu memproduksi gas hidrogen dari air dan juga menghasilkan arus listrik secara langsung. Permukaan TiO<sub>2</sub> mempunyai kemampuan menginisiasi reaksi kimiawi, dimana dalam media air kebanyakan senyawa organik dapat dioksidasi menjadi CO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O, berarti proses tersebut dapat membersihkan air dari pencemar organik.

Penggunaan TiO<sub>2</sub> sebagai katalis dalam proses degradasi telah dikembangkan. Hasil penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa *Rhodamin B* terdegradasi 90% dengan menggunakan katalis TiO<sub>2</sub>-anatase pada sonolisis selama 6 jam, dan 68,48 % dengan penambahan TiO<sub>2</sub>-rutile<sup>[7]</sup>. Penggunaan katalis TiO<sub>2</sub>-anatase juga telah dilakukan pada degradasi senyawa 2,4 (Diklorofenoksi) asam asetat, yang menghasilkan persentase degradasi sebesar 95,42% setelah diiradiasi selama 90 menit dengan pengadukan<sup>[8]</sup>. *Paraquat* terdegradasi 50,39% setelah diozonolisis selama 60 menit<sup>[9]</sup> dan *alizarin* terdegradasi sebesar 100% setelah diiradiasi selama 30 menit<sup>[10]</sup> serta senyawa Dikofol terdegradasi sebesar 86,13% setelah diiradiasi selama 180 menit dengan penambahan TiO<sub>2</sub>-anatase<sup>[11]</sup>. Pestisida yang pernah didegradasi seperti senyawa Triadimefon dalam pestisida Baileton 200 EC dan karbaril pada pestisida Sevin 85 S<sup>[12]</sup>.

1. *High Performance Liquid Chromatography*  
2. (HPLC) digunakan untuk analisis kualitatif dan kuantitatif. Analisis pestisida menggunakan HPLC sebelumnya telah dilakukan seperti penentuan multiresidu

pestisida dalam anggur<sup>[13]</sup>. Analisis pestisida confidor 200 SL menggunakan HPLC juga telah dilakukan oleh Nurhamidah dimana diperoleh perbandingan fasa gerak asetonitril:air yaitu 60:40, dengan laju alir 0,74 ml/menit serta waktu retensi 3 menit<sup>[14]</sup>.

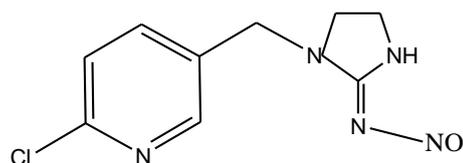
Berdasarkan hal tersebut di atas, maka dilakukan penelitian untuk membandingkan kemampuan metode fotolisis, sonolisis dan ozonolisis dalam mendegradasi imidaklopid (Gambar 1) dengan adanya bantuan katalis TiO<sub>2</sub>-anatase dan selanjutnya dilakukan pengukuran menggunakan spektrofotometer UV-Vis. Sisa degradasi diukur dengan menggunakan HPLC.

## METODOLOGI PENELITIAN

### Bahan Kimia, Peralatan Dan Instrumentasi

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah imidaklopid dalam pestisida Confidor 200 SL (Bayer), TiO<sub>2</sub>-anatase (Ishihara Sangyo, Ltd. Japan), Asetonitril, metanol, Akuabides dan akuades.

Alat yang digunakan adalah Spektrofotometer UV/VIS (UV-1700 pharmaspec UV-Vis Spectrophotometer, Shimadzu), HPLC (Shimadzu), Lampu UV (Germicidal CE G 13 Base 8FC11004, λ = 365 nm). Reaktor ozon (Bioozone space age sterilizer, Natural Health Science Sdn. Bhd, Malaysia), Ultrasonic VC-1 dengan frekuensi 47 kHz (As One Comp, japan), membran filter (Merek advantac membran filter, polimer: mixed sellulose ester (0,45 μm, 25 mm), termometer, dan peralatan gelas.



**Gambar 1.** Struktur Imidaklopid

### Prosedur Penelitian

Sebanyak 0,1 ml imidaklopid diencerkan dalam 100 mL akuades untuk mendapatkan larutan induk imidaklopid. Pengukuran panjang gelombang serapan maksimum dari senyawa imidaklopid dengan menggunakan spektrofotometer UV/Vis dan diperoleh  $\lambda_{maks}$  270 nm.

Larutan imidaklopid dengan konsentrasi 6 mg/L diperlakukan dengan sonolisis, fotolisis dan ozonolisis secara terpisah tanpa penambahan katalis  $TiO_2$ -anatase dengan beberapa variasi waktu perlakuan. Kemudian dilakukan juga sonolisis, fotolisis, dan ozonolisis dengan penambahan 20 mg  $TiO_2$ -anatase dengan beberapa variasi waktu.

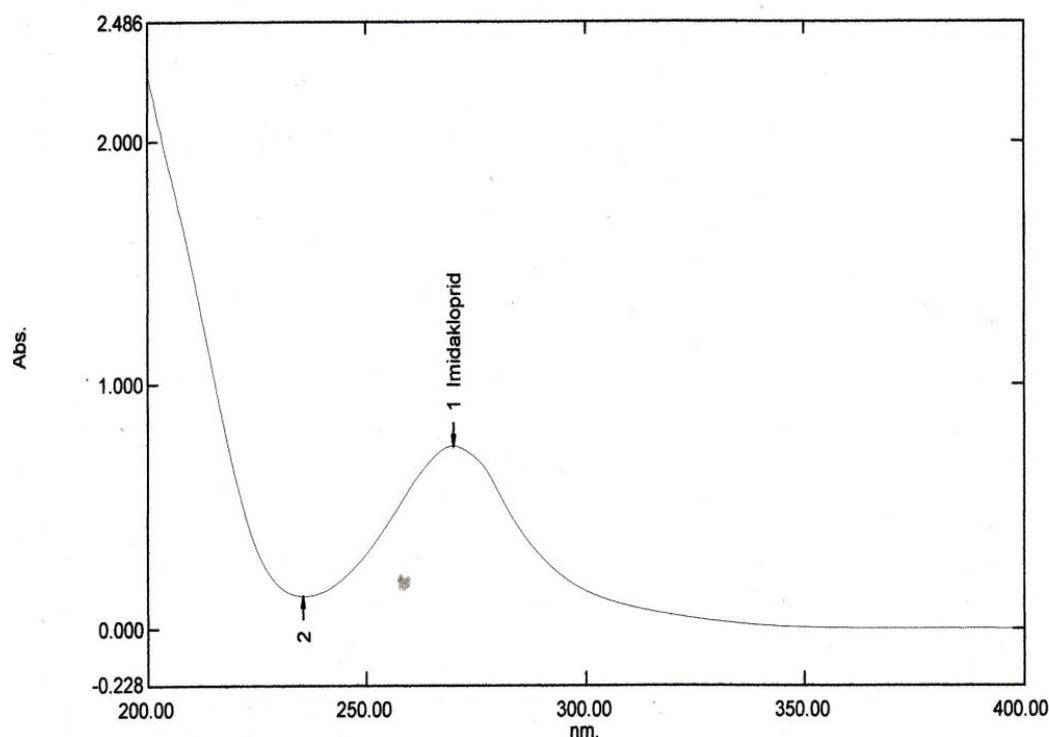
Hasil sonolisis, fotolisis, serta ozonolisis yang ditambahkan dengan katalis  $TiO_2$ -anatase disaring menggunakan membran selulosa untuk memisahkan  $TiO_2$ -anatase dari larutan. Adanya perbedaan serapan awal dengan serapan setelah sonolisis, fotolisis maupun ozonolisis yang dideteksi dengan spektrofotometer UV/Vis menunjukkan adanya senyawa

imidaklopid yang telah terdegradasi. Selanjutnya sisa degradasi optimum setelah penambahan katalis  $TiO_2$ -anatase diukur menggunakan HPLC. Peralatan/Instruments

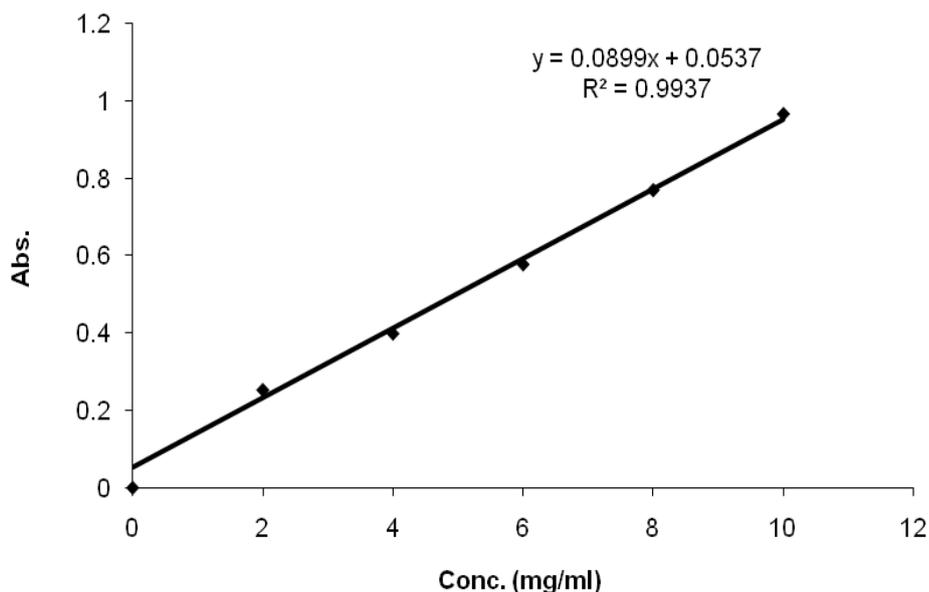
### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### Penentuan Panjang Gelombang Maksimum Imidaklopid

Panjang gelombang maksimum imidaklopid adalah panjang gelombang yang memberikan nilai absorban imidaklopid maksimum (Gambar 1). Penentuan panjang gelombang maksimum dilakukan dengan mengukur absorban larutan imidaklopid 8 mg/L (variasi konsentrasi 2, 4, 6, 8 dan 10 mg/L) pada panjang gelombang antara 200-400 nm. Dari percobaan yang dilakukan didapatkan panjang gelombang maksimum untuk imidaklopid adalah 270 nm sebagaimana terlihat pada Gambar 2, sedangkan kurva kalibrasi standar imidaklopid dapat dilihat pada Gambar 3.



**Gambar 2.** Spektrum serapan imidaklopid



**Gambar 3.** Kurva kalibrasi standar imidakloprid

### Ozonolisis Dalam Mendegradasi Senyawa Imidakloprid

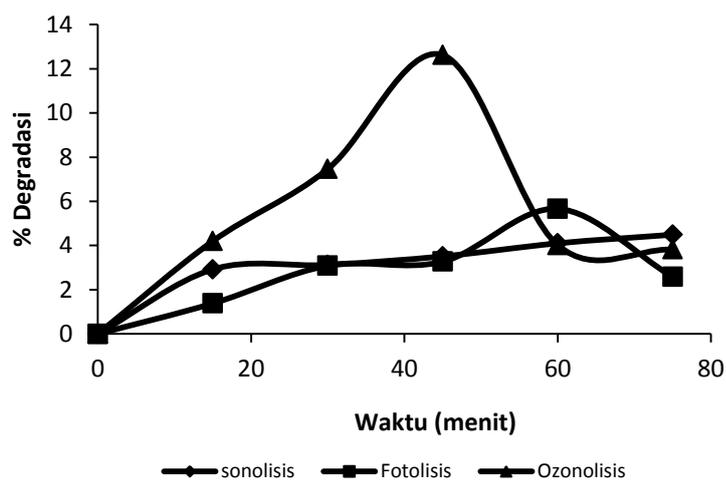
Untuk melakukan perbandingan terhadap ketiga metoda ini (sonolisis, fotolisis, dan ozonolisis) dengan dan tanpa penambahan  $\text{TiO}_2$ , maka dilakukan pendegradasian dengan tiga metoda ini dengan variasi waktu (15, 30, 45, 60 dan 75 menit), yang dapat dilihat pada Gambar 4 dan Gambar 5.

Pada Gambar 4 dapat dilihat pada perlakuan secara sonolisis, dimana dengan bertambahnya waktu sonolisis maka imidakloprid yang terdegradasi juga akan semakin banyak. Hal ini disebabkan karena jumlah radikal  $\text{OH}\cdot$  yang terbentuk juga akan semakin banyak dengan bertambahnya waktu. Radikal  $\text{OH}\cdot$  merupakan spesies aktif yang berperan dalam mendegradasi senyawa. Banyaknya radikal  $\text{OH}\cdot$  yang terbentuk dipengaruhi oleh gelembung kavitasasi. Semakin banyak gelembung kavitasasi maka akan semakin banyak Radikal  $\text{OH}\cdot$ . Namun berbeda dengan perlakuan secara fotolisis dan ozonolisis, dimana dengan fotolisis terjadi penurunan persen degradasi setelah menit ke-60. Ini disebabkan karena pada saat degradasi imidakloprid secara fotolisis tidak dilakukan dengan pengadukan, sehingga menyebabkan proses transformasi berlangsung kurang maksimal, karena tidak terjadi pemerataan di seluruh bagian larutan

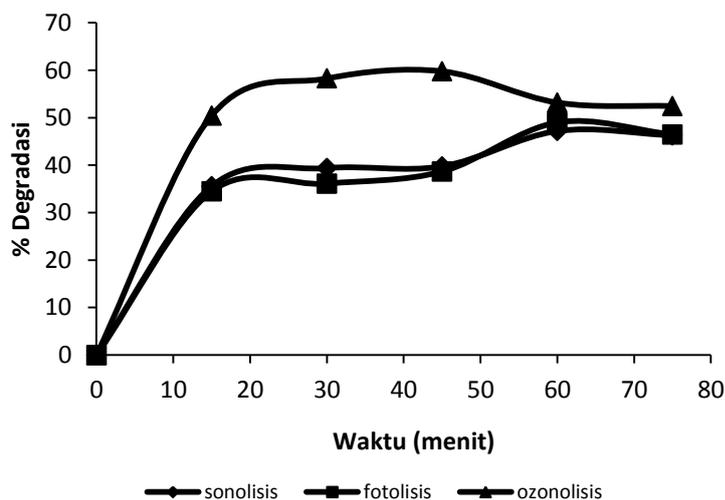
pada saat dikenai sinar. Selanjutnya terbentuknya *skin effect* yang menjadi penghalang sinar UV masuk ke dasar larutan yang difotolisis juga menyebabkan proses degradasi tidak maksimal. Hal yang sama juga terjadi pada degradasi imidakloprid secara fotolisis dengan penambahan katalis  $\text{TiO}_2$ -anatase seperti terlihat pada Gambar 5.

Pada perlakuan secara ozonolisis tanpa dan dengan penambahan katalis  $\text{TiO}_2$ -anatase (Gambar 4 dan Gambar 5) didapatkan persentase optimum pada waktu 45 menit. Namun setelah 45 menit terjadi penurunan persen degradasi. Penurunan degradasi dari senyawa imidakloprid disebabkan karena waktu kontak ozon yang lama tidak akan signifikan meningkatkan efisiensi degradasi pestisida, karena ozon terlarut tidak stabil, dimana dalam jumlah besar dari ozon terlarut akan lepas ke lingkungan atau diturunkan menjadi molekul oksigen.

Dari Gambar 4 dan 5 dapat dilihat bahwa yang paling berpengaruh terhadap persentase degradasi adalah proses ozonolisis, sedangkan metoda sonolisis dan fotolisis tidak terlalu mempengaruhi proses degradasi. Untuk metoda sonolisis dan fotolisis tanpa penambahan katalis  $\text{TiO}_2$  menunjukkan hasil yang jauh lebih rendah dibandingkan metoda ozonolisis, begitu juga dengan penambahan katalis  $\text{TiO}_2$ .



**Gambar 4.** Pengaruh waktu sonolisis, fotolisis dan ozonolisis terhadap persentase degradasi Imidakloprid [6 mg/L] tanpa penambahan  $\text{TiO}_2$ .



**Gambar 5.** Pengaruh waktu sonolisis, fotolisis dan ozonolisis terhadap persentase degradasi Imidakloprid [6 mg/L] dengan penambahan 20 mg  $\text{TiO}_2$ .

Salah satu penyebab ozonolisis dapat mendegradasi senyawa organik lebih besar dibandingkan sonolisis dan fotolisis adalah ozonolisis merupakan oksidator kuat yang dapat mengoksidasi senyawa lebih baik dari pada metode yang lain.

Gambar 4 menunjukkan persentase degradasi senyawa imidakloprid 6 mg/L tanpa penambahan katalis yang diperoleh dengan ozonolisis lebih tinggi tiga kali lipat dibandingkan dua metode lainnya yang dilakukan dalam waktu yang sama. Pada Gambar 5 dapat diketahui bahwa dengan menggunakan metode fotolisis lebih sedikit dibandingkan metode yang lainnya.

Dari ketiga metode yang telah dilakukan, metode ozonolisis lebih efektif dan efisien dalam mendegradasi senyawa imidakloprid dengan persentase yang cukup besar dan dalam waktu yang lebih singkat. Perbandingan keefektifan ketiga metode ini dengan dan tanpa penambahan katalis  $\text{TiO}_2$ -Anatase dapat dilihat pada Tabel 1.

Metode sonolisis, fotolisis dan ozonolisis dalam proses kimianya sama-sama menghasilkan radikal  $\text{OH}\cdot$  dalam larutan berair yang akan menyerang senyawa organik untuk mengawali proses dekomposisi. Sonolisis dengan gelombang ultrasonik mendegradasi senyawa imidakloprid dengan

memproduksi radikal  $\text{OH}\cdot$  dan spesies radikal lainnya pada permukaan dalam gelembung kavitas<sup>[15]</sup>. Dengan metoda ozonolisis, dengan adanya ozon ( $\text{O}_3$ ), mengakibatkan terjadinya pemutusan ikatan antara  $\pi$  pada alkena, menghasilkan 2 ikatan  $\text{C}=\text{O}$  yang baru. Dalam fasa air, ozon dapat diuraikan oleh ion hidroksida,  $\text{OH}^-$ , atau basa konjugasi dari  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\text{HO}_2^-$ ) menjadi radikal  $\text{HO}_2\cdot$  dan  $\cdot\text{OH}$ , sedangkan untuk metoda fotolisis dibantu dengan adanya cahaya dan material katalis. Dengan pencahayaan ultraviolet kebanyakan polutan organik dapat dioksidasi menjadi  $\text{CO}_2$  dan  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>[3]</sup>.

### Pengukuran Hasil Degradasi Secara Sonolisis, Fotolisis dan Ozonolisis Menggunakan HPLC

Pengukuran dengan menggunakan HPLC terhadap hasil degradasi secara sonolisis, fotolisis dan ozonolisis pada kondisi optimum setelah penambahan katalis  $\text{TiO}_2$  20 mg dapat terlihat (Gambar 6) bahwa pada masing-masing perlakuan terdapat lebih dari satu puncak kromatogram, itu berarti bahwa ada senyawa lain yang terdeteksi pada larutan imidakloprid yang telah didegradasi tersebut. Puncak-puncak tersebut diperkirakan selain imidakloprid itu sendiri, juga terdapat senyawa-senyawa lain seperti intermediet dari imidakloprid<sup>[16]</sup>

**Tabel 1.** Efektifitas sonolisis, fotolisis dan ozonolisis terhadap persentase degradasi Imidakloprid dengan dan tanpa penambahan  $\text{TiO}_2$

Metoda	% Degradasi tanpa penambahan $\text{TiO}_2$	% Degradasi dengan penambahan $\text{TiO}_2$
Sonolisis	3,27	39,74
Fotolisis	3,51	38,66
Ozonolisis	16,65	59,78

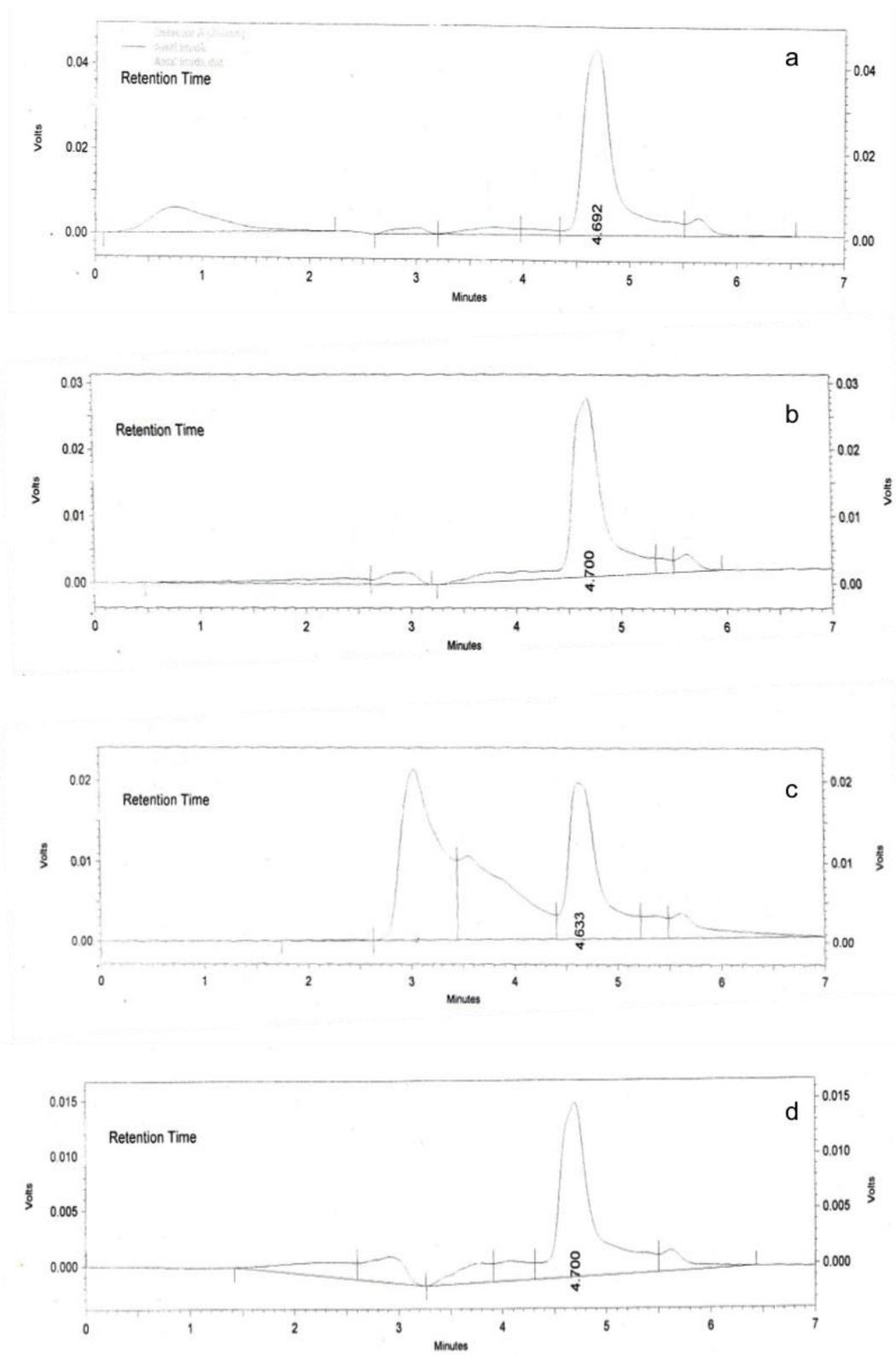
Ket:  $t = 45$  menit

Pada penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Nurhamidah terhadap senyawa dan pestisida yang sama, didapatkan waktu retensi dari imidakloprid yaitu pada 3 menit dengan fasa gerak asetonitril : air (60:40) laju alir 0,75 ml/menit dan panjang gelombang maksimum 270 nm<sup>[14]</sup>. Namun pada penelitian ini dengan kondisi yang sama senyawa imidakloprid didapatkan pada waktu retensi sekitar 4,6 menit. Perbedaan waktu retensi ini disebabkan oleh proses degradasi yang telah dilakukan dimana senyawa yang telah terdegradasi mengalami pergeseran panjang gelombang.

Suatu masalah yang ditemui adalah tidak adanya metoda kromatografi yang efisien dalam memisahkan imidakloprid serta produk hasil fotolisis dalam sampel hasil degradasi dari imidakloprid<sup>[16]</sup>. Hasil fotodegradasi dari imidakloprid menggunakan HPLC yang telah dilakukan oleh lavine diantaranya adalah senyawa imidakloprid urea, imidakloprid desnitro dan imidakloprid olefin desnitro serta beberapa senyawa yang tidak diketahui<sup>[16]</sup>.

### KESIMPULAN/ CONCLUSION

Metoda yang efektif adalah ozonolisis dimana waktu yang dibutuhkan untuk mendegradasi imidakloprid lebih singkat. Metoda sonolisis dan fotolisis dengan penambahan katalis  $\text{TiO}_2$ -anatase menghasilkan persentase degradasi yaitu sebesar 47,19% dan 49,00% setelah degradasi selama 60 menit. Degradasi imidakloprid secara ozonolisis dengan penggunaan katalis  $\text{TiO}_2$ -anatase setelah 45 menit didapatkan persen degradasi sebesar 59,78%. Degradasi senyawa imidakloprid tanpa menggunakan katalis jauh lebih sedikit dibandingkan yang ditambahkan katalis. Pengukuran senyawa imidakloprid menggunakan HPLC didapatkan beberapa puncak kromatogram untuk masing-masing metoda degradasi. Puncak-puncak tersebut selain senyawa imidakloprid, juga terdapat intermediet dari senyawa imidakloprid.



**Gambar 6.** Hasil Pengukuran Imidakloprid yang terdegradasi pada kondisi optimum setelah penambahan  $\text{TiO}_2$  dengan HPLC. Ket: (a) awal, (b) sonolisis, (c) fotolisis, (d) ozonolisis.

## DAFTAR PUSTAKA

- Zuraida. Pedoman Pengawasan Pestisida, Balai Perlindungan Tanaman Pangan dan Holtikultura, Sumatera Barat, (2004).
- Yulianto, M. E., D. Handayani and Silviana, Kajian Pengolahan Limbah Industri Fatty Alkohol dengan Teknologi Photokatalitik Menggunakan Energi Surya. Gema Teknologi, (2005).
- Kuo, W. S., and P. H. Ho. Solar Photocatalytic Decolorization of Methylene Blue in Water, J. Chemosphere. 45: 77-83 (2001).
- Tietze, L. F., M. Bratz. Ozonolysis Mechanism on Organic Chemistry. Org. Syn. Coll., 9 314, (1998).
- Xu, Xian-wen, S. Hui-xiang, and W. Dahui. Ozonation with ultrasonic enhancement of p-nitrophenol wastewater, J. Zhejiang Univ. Science B. 5: 319-323, (2005).
- Weng, J, B. Guo, X. Zhang, Z. Zhang, J. Han, and J. Wu. Sonocatalytic Degradation of Methyl Orange in the Present of TiO<sub>2</sub> Catalysts and Catalytic Activity Comparison of Rutile and Anatase. J. Ultrasonics Sonochemistry. 12: 331-337, (2005).
- A. Syukri, Safni, P.P. Roza. Degradasi Senyawa Rhodamin B Secara Sonolisis dengan Penambahan TiO<sub>2</sub> Hasil Sintesa Melalui Proses Sol-Gel. J. Ris. Kim. 1: 64 – 69, (2007).
- A. Hakim, Safni, H. Suyani, T. Sakai. Degradasi Senyawa 2,4 (Diklorofenoksi) Asam Asetat Dalam Pestisida Sidamin 865 AS Secara Fotolisis Dengan Penambahan TiO<sub>2</sub>-Anatase. J. Ris. Kim. 3: 1 – 7, (2009).
- N. Yenni, Safni, and H. Suyani. Degradasi Senyawa Paraquat Dalam Pestisida Gramoxone<sup>®</sup> Secara Sonozolisis Dengan Penambahan TiO<sub>2</sub>-Anatase. J. Ris. Kim. 3: 145 – 150, (2010).
- Safni, Z. Zuki, C. and Hayati. Degradasi Zat Warna Alizarin Secara Sonolisis dan Fotolisis dengan Penambahan TiO<sub>2</sub>-anatase. J. Pilar Sains. 17: 31 – 36, (2008).
- Safni, Desmiati, and H. Suyani. Degradasi Senyawa Dikofol Dalam Pestisida Kelthane 200 EC Secara Fotolisis Dengan Penambahan TiO<sub>2</sub>-Anatase. J. Ris. Kim. 2: 140 – 148, (2009).
- Safni, S. R. Nofriani, and H. Suyani. Degradasi senyawa carbaryl dalam pestisida Sevin 85S secara fotolisis dengan penambahan TiO<sub>2</sub>-anatase. J. Dampak. 6: 19 – 23, (2009).
- Cabras, P, C, Tuberoso, M. Melis and G. M. Martini. Multiresidu Method for Pesticide Determination in Wine by High Performance Liquid Chromatography. J. Agric. Food Chem. 40: 817-819 (1992).
- Nurhamidah. Penentuan Kondisi Optimum HPLC Untuk Pemisahan Residu Pestisida Imidaklopid, Prefenofos, dan Deltametrin pada Cabai (*Capsicum annum*). Jurnal Ilmu-Ilmu Pertanian Indonesia. 7: 87 – 93, (2005).
- Peller, J, O. Wiest and 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).
- Lavine, Barry K., Tao Ding, David Jacobs. LC-PDA-MS Studies of the Photochemical Degradation of Imidaklopid. Anal. Letters. 43: 1812 – 1821, (2010).