

DEGRADASI SENYAWA PARAQUAT DALAM PESTISIDA GRAMOXONE SECARA SONOLISIS DENGAN PENAMBAHAN ZnO

Febrina Arfi

Fakultas Sains dan Teknologi UIN Ar-Raniry Banda Aceh

Prof. Safni, Zaimi Abdullah, MS

FMIPA Universitas Andalas Padang

E_mail: arfi2102@gmail.com

Abstract

Degradation of paraquat in gramoxone pesticide had been done by sonolysis with adding ZnO. Sonolysis method were performed using an ultrasound with frequency 50 kHz. The optimum condition of sonolysis were found at temperature 40°C. The percentage of degradation of 20 mg/L paraquat by sonolysis method without adding ZnO during 120 minutes treatment was 20,70%, and with adding 0,08 g percentage of degradation increased to 56,83% at the same treatment.

Keywords: *Sonolysis, ZnO, Paraquat Compound, Pesticide.*

PENDAHULUAN

Herbisida adalah salah satu jenis pestisida yang sering digunakan dalam pertanian. Herbisida sebagai bahan beracun, keberadaannya dalam makanan dan lingkungan dapat membahayakan kehidupan makhluk hidup lainnya termasuk manusia. Herbisida apabila melebihi ambang batas kemampuan partikel tanah dalam menyerap herbisida maka akan berdampak negatif terhadap lingkungan. Senyawa herbisida yang tidak teradsorpsi kuat oleh mineral tanah atau mengalami desorpsi oleh air hujan maupun air irigasi, kemungkinan dapat terbawa oleh aliran permukaan menuju air tanah. Peningkatan penggunaan herbisida dalam jumlah yang sangat besar dapat menyebabkan senyawa herbisida sebagai bahan kimia yang dapat menimbulkan pencemaran.

Paraquat diklorida yang dikenal secara sederhana sebagai paraquat adalah salah satu jenis herbisida dengan merk dagang gramoxone yang berpotensi dapat mencemari lingkungan. Senyawa ini digunakan untuk mengendalikan gulma seperti enceng gondok di danau, pantai, rumput dan gulma lainnya di perkebunan sawit, kopi, lada, tebu, dan lain – lain. Hal ini disebabkan karena paraquat merupakan senyawa yang sangat beracun dan berbahaya apabila terhirup atau terserap melalui kulit, bersifat karsinogenik dan termasuk senyawa non biodegradable[1]. Oleh karena itu diperlukan suatu usaha penanganan yang tepat dari pengolahan polutan pestisida tersebut.

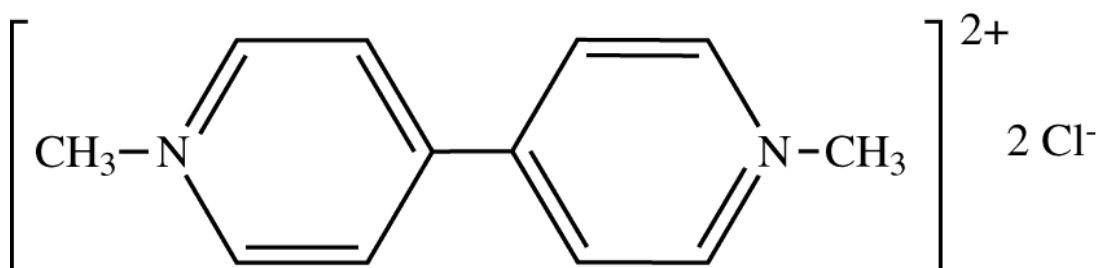
Pada dua dekade terakhir ini metode pengolahan polutan organik dengan Proses Oksidasi Lanjut (AOPs; Advanced Oxydation process) menunjukkan perkembangan yang

sangat menarik dibandingkan pengolahan secara konvensional yang sering tidak memadai untuk mengolah polutan dengan konsentrasi tinggi atau polutan beracun[2]. Sonolisis merupakan suatu bagian dari proses tersebut[3]. Metoda ini didasarkan terjadinya serangan terhadap substansi organik radikal hidrosil (OH[•]) yang mengoksidasi polutan secara cepat. Sonokatalisis mentransmisikan gelombang ultrasonik untuk proses dan reaksi kimia dengan bantuan katalis. ZnO merupakan katalis yang telah terbukti mampu mengkatalis degradasi senyawa organik toksik seperti zat warna[5,6]. ZnO adalah oksida logam yang bersifat semikonduktor dan mempunyai karakter yang sebanding dengan TiO₂ dalam hal energi celah dan potensial redoksnya sehingga memiliki potensial sebagai katalis[5,7].

TINJAUAN PUSTAKA

Paraquat

Paraquat merupakan salah satu jenis herbisida yang banyak digunakan di lahan pertanian. Paraquat mempunyai rumus umum C₁₂H₁₄Cl₂N₂ dikenal sebagai paraquat diklorida, memiliki berat molekul 257,16 g/mol. Nama kimia dari paraquat berdasarkan IUPAC adalah 1,1-dimethyl-4,4-bipyridium diklorida. Paraquat mempunyai rumus sebagai berikut:



Gambar 1. Struktur kimia *Paraquat*

Di Indonesia paraquat dijual dengan merk paten “Gramoxone” berbentuk cairan berwarna hijau dengan titik didih 175-180^oC dan mudah larut dalam air. Keberadaannya didalam tanah (20 ppm) mampu menghambat pertumbuhan bakteri dan alga. Paraquat merupakan kelompok senyawa yang sulit terdegradasi secara biologis. Paraquat relatif stabil pada suhu, tekanan, dan pH normal. Hal ini memungkinkan paraquat untuk tinggal lebih lama didalam tanah.

Paraquat telah digunakan lebih dari 40 tahun untuk perkebunan. Senyawa ini digunakan untuk mengendalikan gulma seperti rumput teki diperkebunan sawit, kopi, lada, dan tebu, dan lain-lain. Umumnya pestisida berpotensi membahayakan bagi manusia dan dapat menyebabkan kanker, cacat lahir, mutasi genetik, dan kerusakan syaraf.

Seng Oksida (ZnO)

Seng (Zn) merupakan jenis logam transisi, bereaksi dengan oksigen pada suhu tinggi diudara menghasilkan oksida dalam bentuk ZnO. Senyawaan lain dari seng (II) seperti ZnX_2 (X = halida), $Zn(OH)_2$, $ZnCO_3$. ZnO pada 298 K berupa tepung putih dengan struktur kristal yang disebut dengan wurtzite. Simetrinya heksagonal dikarenakan ada 12 ion oksigen yang berada ditiap sudut atas dan bawah membentuk suatu prisma heksagonal.

ZnO memiliki berat molekul sebesar 81,4084 g/mol; memiliki densiti 5,606 g/cm³; entalpi pembentukan standarnya $\Delta_f H^\circ_{298} = -348,0$ kJ/mol dan entropi molekul standarnya $\Delta S^\circ_{298} = 43,9$ J/K mol; titik lelehnya 1975°C. Senyawa ini tidak mudah larut dalam air tetapi larut dalam asam dan senyawa alkali. Senyawa ini bersifat amfoter yaitu dapat larut dalam asam kuat dan basa kuat. ZnO biasa digunakan sebagai pengisi (filter 0 dan pigmen untuk plastik dan cat, dan juga dalam pelapisan kertas.

Sebagaimana oksida logam lainnya seperti TiO₂, znO juga merupakan semikonduktor. ZnO memiliki energi celah (band gap) sebesar 3,42 eV. Dalam penelitian ini semikonduktor ZnO dalam bentuk tepung halus putih di uji aktifitasnya sebagai sonolisis pada senyawa paraquat.

Sonolisis

Sonolisis merupakan suatu metoda yang didasarkan efek sonokimia yaitu penggunaan gelombang ultrasonik untuk proses dan rekasi kimia. Efek sonokimia dalam cairan terjadi karena adanya fenomena kavitasi akustik. Pada rentang frekuensi 20 – 100 kHz dihasilkan efek kavitasi austik. Energi austik merupakan energi mekanik yang tidak diserap oleh molekul lainnya. Proses kavitasi terdiri dari pembentukan, pertumbuhan dan mengembangkan mengempiskan gelembung pada larutan. Pada kondisi tertentu suhu dan tekanan pada permukaan dalam gelembung menjadi sangat tinggi, sehingga mampu memecah molekul air radikal H dan OH.

Air diubah menjadi radikal h dan Oh sebagai radikal bebas utama yang berperan dalam reaksi degradasi dan kecepatan pembentukan radikal tersebut dipengaruhi oleh efisensi sonolisis. Radikal ini mampu menguraikan limbah organik karena potensial oksidasinya yang tinggi. Reaksi pembentukan radikal dari sonolisi air[3].

Radikal hidrosil merupakan spesies pengoksidasi yang cukup baik dalam mendegradasi senyawa organik. Sonolisis dapat ditingkatkan efisensi degradasinya dengan penambahan katalis.

Spektrofotometer UV/VIS

Spektrofotometri merupakan suatu alat yang didasarkan pada pengukuran serapan sinar monokromatis suatu jalur larutan dengan menggunakan monokromator sistem prisma atau kisi difraksi dan detektor fotosel. Spektrofotometer terdiri dari spektrometer dan fotometer. Spektrometer menghasilkan sinar dari spektrum dengan panjang gelombang tertentu dan fotometer adalah alat pengukur intensitas cahaya yang ditransmisikan atau diabsorpsi. Jadi, Spektrofotometer digunakan untuk mengukur energi secara relative jika energi tersebut ditransmisikan, direfleksikan atau diemisikan sebagai fungsi gelombang. Radiasi elektromagnetik UV-Vis tersebut mempunyai panjang gelombang berkisar 200-800 nm. Sinar UV mulai dari 200-400 nm dan sinar tampak 400-800 nm.

Untuk pengukuran secara kuantitatif, metoda Spektrofotometri UV-Vis digunakan untuk menentukan konsentrasi larutan, dimana absorpsi sinar oleh larutan merupakan fungsi konsentrasi. Pada kondisi optimum, dapat dibuat hubungan linier secara langsung antara absorpsi larutan dan konsentrasi larutan tersebut. Persamaan yang menggambarkan hubungan linier tersebut dikenal dengan hukum Lambert-Beer, yaitu :

$$A = a.b.c$$

Keterangan: A = absorban
a = serapan spesifik ($\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$)
b = lajur larutan (cm)
c = konsentrasi (M)

METODOLOGI

Alat dan Bahan

Alat yang digunakan antara lain Spektrofotometer UV/Vis (SIMANDSU, Sarcelles Perancis), ultrasonic (Kerry Pulsatron Sonics dengan frekuensi 50 kHz, Inggris), Neraca analitik (AA- 200, Denver instrument Company), sentrifus, pipet takar, labu ukur, botol, thermometer, pH meter dan peralatan gelas lainnya.

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain Senyawa paraquat dalam pestisida gramoxone dengan bahan aktif paraquat 276 g/L (PT Sigenta indonesia), katalis ZnO, dan akuades.

Prosedur Kerja

Pengukuran spektrum serapan paraquat

Larutan induk 200 mg/L dibuat dengan mengencerkan 0,072 ml paraquat dengan akuades dalam labu ukur 100 ml. Kemudian larutan induk diencerkan menjadi lima variasi

konsentrasi yaitu 2, 4, 6, 8, dan 10 mg/L. Kelima variasi konsentrasi larutan tersebut diukur spektrum serapannya dengan spektrofotometer UV/Vis pada panjang gelombang 200 – 400 nm.

Degradasi paraquat secara sonolisis

1. Pengaruh suhu terhadap persen degradasi paraquat

Larutan Paraquat dengan konsentrasi 4 mg/L dimasukkan kedalam botol sono sebanyak 20 ml. Larutan disonolisis pada variasi suhu $30\pm 1^{\circ}\text{C}$, $35\pm 1^{\circ}\text{C}$, $40\pm 1^{\circ}\text{C}$, $45\pm 1^{\circ}\text{C}$, dan $50\pm 1^{\circ}\text{C}$ selama 30 menit Lalu diukur absorban dengan UV-VIS pada panjang gelombang maksimum 258 nm.

2. Pengaruh waktu terhadap persentase degradasi paraquat

Larutan Paraquat dengan konsentrasi 4 mg/L dimasukkan kedalam botol sono sebanyak 20 ml. Larutan disonolisis pada variasi waktu 30, 45, 50, 90, dan 120 menit dengan suhu $40\pm 1^{\circ}\text{C}$ (prosedur a). Spektrum serapan masing – masing diukur dengan spektrofotometer UV/Vis pada panjang gelombang (258 nm).

3. Pengaruh jumlah ZnO terhadap pesentase degradasi paraquat

Larutan Paraquat dengan konsentrasi 4 mg/L dimasukkan kedalam botol sono sebanyak 20 ml. Larutan disonolisis pada variasi katalis 0,02; 0,04; 0,06; 0,08; dan 0,1 g selama 60 menit dengan suhu $40\pm 1^{\circ}\text{C}$. Hasil sonolisis disaring dengan membran filter. Spektrum serapan masing – masing diukur dengan spektrofotometer UV/Vis pada panjang gelombang (258 nm).

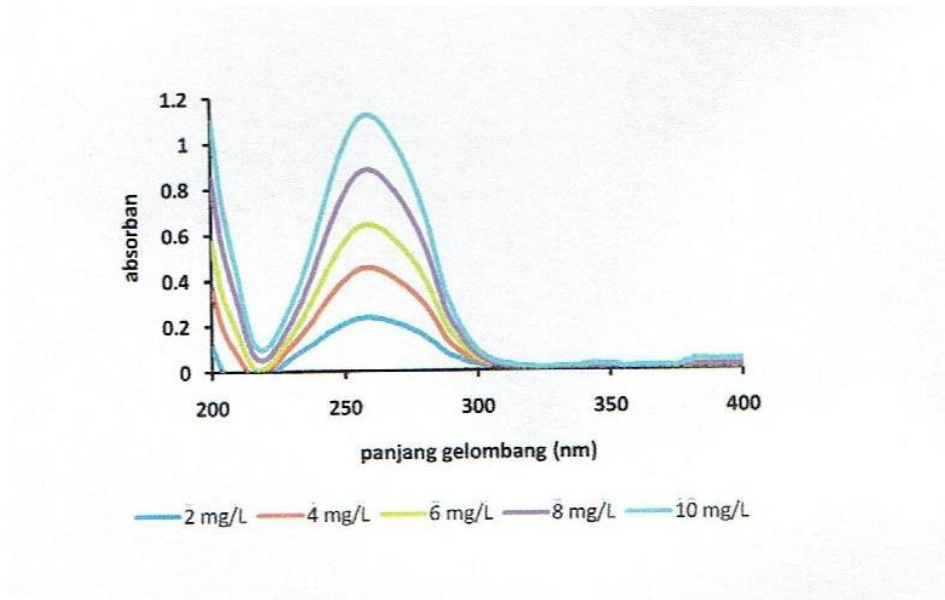
4. Pengaruh waktu terhadap persentase degradasi dengan penambahan ZnO

Larutan Paraquat dengan konsentrasi 4 mg/L dimasukkan kedalam botol sono sebanyak 20 ml. Larutan disonolisis pada variasi waktu 0,30, 60, 90, dan 120 menit dengan penambahan katalis Zno 0,08 g (prosedur c). Spektrum serapan masing – masing diukur dengan spektrofotometer UV/Vis pada panjang gelombang (258 nm).

HASIL DAN PEMBAHASAN

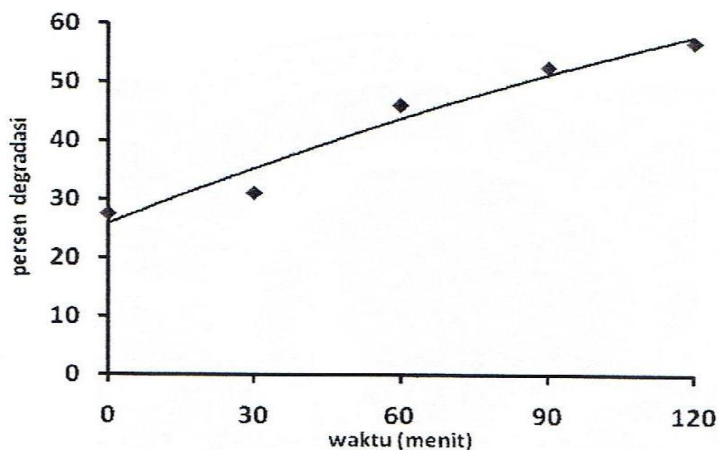
Pengukuran spektrum serapan paraquat

Pengukuran spectrum serapan paraquat pada konsentrasi pada konsetrasi 2, 4, 6, 8, dan 10 mg/L dengan menggunakan spektrofotometer UV/Vis (SIMANDSU. Serapan maksimum metanil yellow dapat dilihat pada gambar 2.



Gambar 2. Spektrum serapan *Paraquat*

Pada penentuan pola spektrum serapan larutan paraquat antara 200 – 800 nm diperoleh data panjang gelombang maksimum larutan tersebut adalah 258 nm. Hubungan linier antara konsentrasi dengan absorbansi digambarkan dalam bentuk kurva kalibrasi standar paraquat pada gambar 3. Kurva kalibrasi larutan standar senyawa paraquat untuk rentang konsentrasi paraquat antara 2 sampai 10 mg/l diperoleh suatu garis nyaris lurus. Kurva regresi larutan standar dengan persamaan $y = 0.110x + 0.003$ dipakai untuk menentukan konsentrasi paraquat.

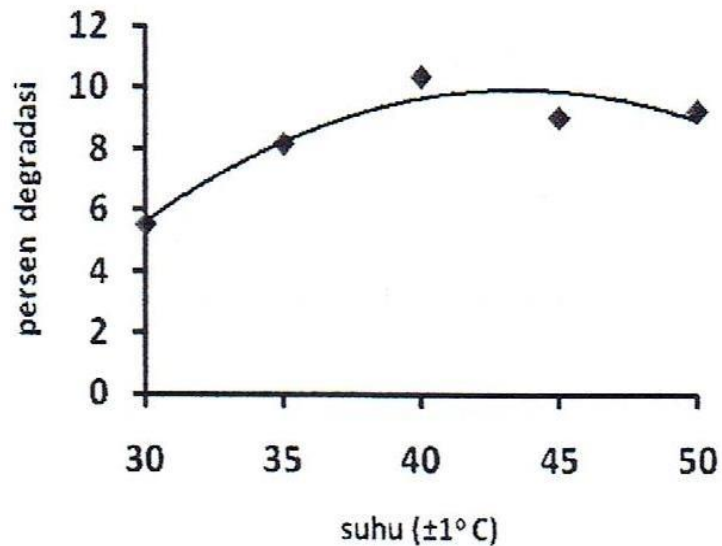


Gambar 3. Kurva kalibrasi standar paraquat

Dari spektrum serapan paraquat 4 mg/L didapatkan nilai absorptivitas molarnya adalah $29187.66 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ dihitung berdasarkan hukum Lambert Beer. Untuk penelitian selanjutnya digunakan larutan paraquat 4 mg/L sebagai larutan yang disonolisasi.

Penentuan suhu terhadap persen degradasi paraquat

Pengaruh suhu terhadap persentase degradasi paraquat dilakukan pada suhu $30\pm 1^{\circ}\text{C}$, $35\pm 1^{\circ}\text{C}$, $40\pm 1^{\circ}\text{C}$, $45\pm 1^{\circ}\text{C}$, $50\pm 1^{\circ}\text{C}$

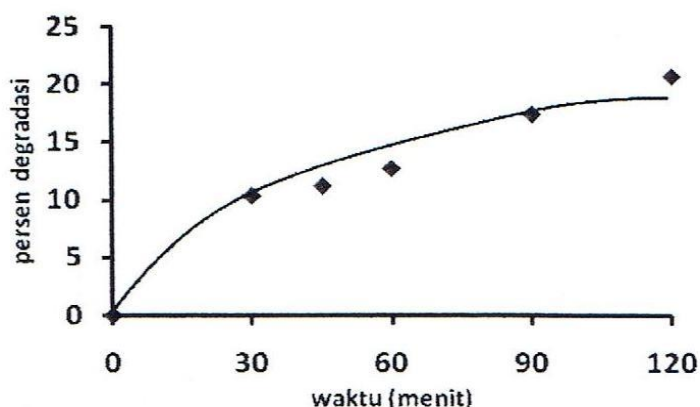


Gambar 4. Pengaruh suhu sonolisis paraquat
Ket: Paraquat 4 mg/L selama 30 menit

Dari Gambar 4 menunjukkan bahwa suhu optimum degradasi paraquat adalah $40\pm 1^{\circ}\text{C}$ dimana disonolisis selama 30 menit menghasilkan persen degradasi sebesar 10,35%, sedangkan pada suhu yang lebih besar persentase degradasi mengalami penurunan. Secara umum naiknya suhu, reaksi kimia menjadi lebih cepat. Akan tetapi, temperatur tinggi akan memperlemah kavitasi ultrasonik karena terbentuknya gelembung yang sangat kecil setelah penguapan dari larutan sebelum pengembangan dan pengempisan gelembung terjadi. Artinya sebelum radikal hidrosil terbentuk gelembung kavitasi sudah pecah sehingga jumlah radikal hidrosil untuk mendegradasi paraquat berkurang [12]. Data absorban dan perhitungan persentase degradasi paraquat 4 mg/L setelah disonolisis selama 30 menit dengan variasi suhu.

Pengaruh waktu terhadap persentase degradasi paraquat

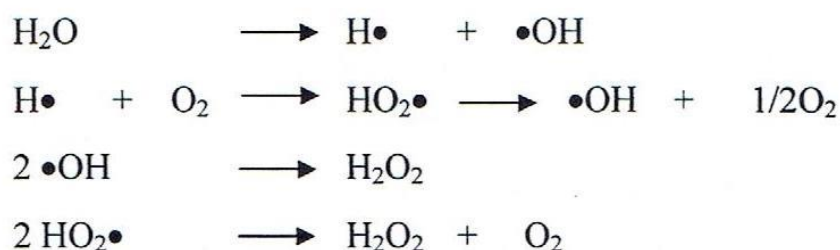
Sonolisis larutan paraquat 4 mg/L pada suhu $40\pm 1^\circ\text{C}$ dengan variasi waktu



Gambar 5. Pengaruh waktu persentase degradasi sonolisis

Ket: Paraquat 4 mg/L suhu $40\pm 1^\circ\text{C}$ dengan variasi waktu

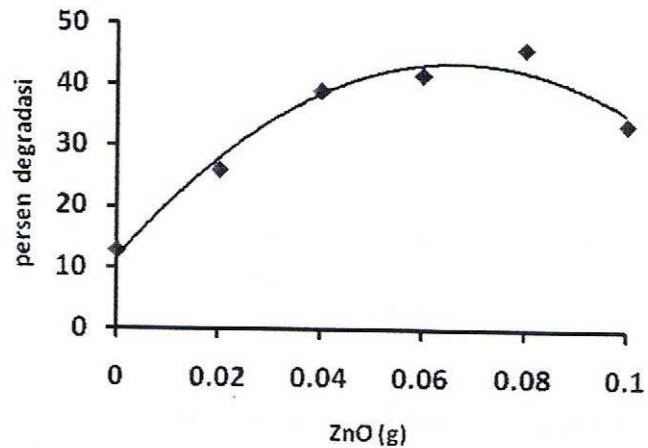
Pengaruh waktu sonolisis dilakukan pada range 30 sampai 120 menit. Dari gambar 5 memperlihatkan bahwa persentase degradasi paraquat meningkat dengan bertambahnya waktu, semakin lama waktu sonolisis maka jumlah paraquat terdegradasi akan bertambah banyak. Lamnya waktu akan membuat semakin banyaknya pembentukan gelembung kavitasi untuk memecah air menjadi radikal hidrosil ($\bullet\text{OH}$). Reaksi pemebentukan radikal Oh sebagai berikut:



Kecepatan pembentukan radikal OH tersebut mempengaruhi efisensi sonolisis [3].akibatnya, makin banyak jumlah radikal Oh yang mendegradasi paraquat.

Pengaruh jumlah ZnO terhadap persentase degradasi paraquat

Sonolisis larutan paraquat 4 mg/l pada suhu $40\pm 1^\circ\text{C}$ selama 60 menit dilakuakn variasi katalis ZnO.

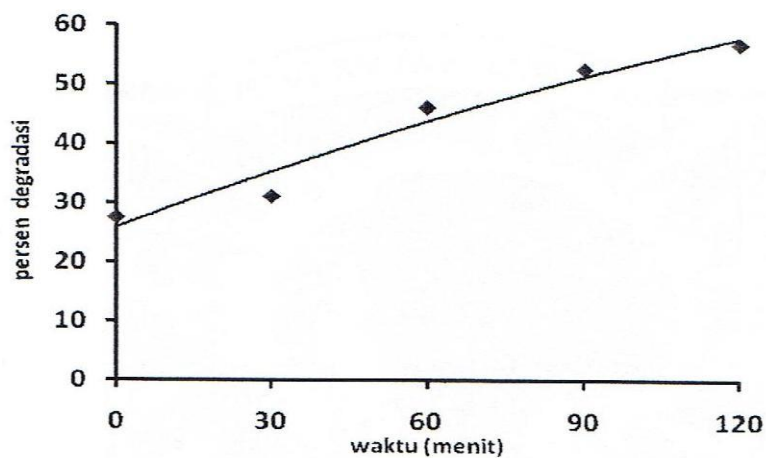


Gambar 6. Pengaruh variasi katalis ZnO sonolisis
Ket: Paraquat 4 mg/L selama 60 menit pada suhu $40 \pm 1^\circ\text{C}$.

Dalam Proses heterogen sonokatalis, penambahan jumlah katalis adalah parameter penting yang dapat mempengaruhi laju degradasi dan persen degradasi dari polutan organik. Gambar 6 memperlihatkan persen degradasi paraquat selama 60 menit dengan penambahan katalis ZnO naik dengan bertambahnya jumlah ZnO sebelum 80 mg, kemudian mulai turun setelah 80 mg. Hal ini disebabkan karena daya adsorpsi partikel ZnO terhadap paraquat berkurang karena terjadinya penggumpalan sehingga jumlah permukaan aktif katalis berkurang untuk mendegradasi paraquat[12].

Pengaruh waktu terhadap persentase degradasi dengan penambahan ZnO

Larutan paraquat 4 mg/L yang telah ditambah dengan 0,08 g ZnO pada suhu $40 \pm 1^\circ\text{C}$ dilakukan variasi waktu



Gambar 7. Pengaruh waktu terhadap persentase degradasi sonolisis dengan penambahan katalis ZnO
Ket: Paraquat 4 mg/L dengan katalis 80 mg ZnO pada suhu $40 \pm 1^\circ\text{C}$ dengan variasi waktu

Gambar 7 memperlihatkan grafik antara persentase degradasi dengan variasi lamanya waktu sonolisis larutan paraquat 4 mg/l, dengan penambahan katalis ZnO 0,08 g terlihat persen degradasi paraquat meningkat dengan bertambahnya waktu. Hal ini menunjukkan semakin banyak jumlah radikal hidrosil yang terbentuk, yang berperan mendegradasi paraquat. Sehingga pada menit ke 120 senyawa paraquat dapat terdegradasi sebesar 56,835. Jika dibandingkan dengan sonolisis tanpa penambahan katalis ZnO pada menit ke 120 didapatkan persen degradasi 20,70%. Ini menunjukkan bahwa ZnO berfungsi sebagai katalis yang membantu proses degradasi senyawa paraquat lebih cepat.

KESIMPULAN

Degradasi larutan paraquat konsentrasi 4 mg/l dilakukan dengan metoda sonolisis. Degradasi paraquat pada suhu $40 \pm 1^\circ\text{C}$ dengan waktu 120 menit tanpa penambahan katalis terdegradasi sebesar 20,70%. Jika dibandingkan dengan penambahan katalis ZnO 0,08 g pada suhu dan waktu yang sama didapat persentase degradasinya 56,835. Ini menunjukkan bahwa ZnO berfungsi sebagai katalis yang membantu proses degradasi senyawa paraquat lebih cepat.

DAFTAR PUSTAKA

- Karna wijaya, eko sugiharto, is fatimah., iqmal tahir dan rudatiningsih, *photodegradation of alizarin S dye using TiO₂-zeolit and UV radiation*, indo J. Chem, 2006, 6 (1) 32 – 37
- Safni, Maizatisna, Zulfarman, dan T. Sakai *Degradasi Zat Warna Naphtol Blue Black Secara Sonolisis dan Fotolisis dengan Penambahan TiO₂-anatase*, J. Ris. Kim, 2007, 1(1) : 43 – 49.
- Safni, Sari, F. Maizatisna, dan Zulfarman, *Degradasi Zat Warna Mathanil Yellow Secara Sonolisis dan Fotolisis dengan Penambahan TiO₂ Anatase*, J. Sains Material Indonesia, 2009, 11(1): 47 – 51.
- Mohamad Steiman, Daniel Vildoza, Corinne Ferronato, Jean-Marck Chovelon, *Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: Optimization and Kinetic Modeling using a chemometric approach*, Elsevier, 2007, Vol. 10. No. 1016 : 06.015
- S. Arief, A. Alif, dan N. William, *Pembuatan Lapisan Tipis TiO₂-doped Logam M (M = Ni, Cu dan Zn) Dengan Metoda Dip-Coating dan Aplikasi Sifat Katalitiknya Pada Penjernihan Air Rawa Gambut*, J. Ris. Kim, 2008, 2 (1) 69-73.
- Renita manurung, rosdanelli hasibuan, irvan, *perombakan zat warna azo reaktif secara anaerob-aerob*, e-usu repository@2004. Usu
- Gunlazuardi, dan Andayani W., *Evaluasi Dekloronasi dan Pemecahan Cincin Aromatis Selama Degradasi Pentaklorofenol secara Fotokatalis pada Permukaan Lapisan Tipis Titanium Dioksida*, Prosiding Seminar Nasional Himpunan Kimia Indonesia UPI Bandung, 28-29 Mei 2002.
- Gunlazuardi, J., *Fotokatalisis pada Permukaan TiO₂: Aspek Fundamental dan Aplikasinya*, Seminar Nasional Kimia Fisika II, Jakarta, 2001.

- Novrian dony, hermansyah aziz, syukri, *studi fotodegradasi biru metilen dibawah sinar matahari oleh ZnO-SnO₂ yang dibuat dengan metoda solid state reaction*, media sains, vol. 5, no.1 april 2013
- Tauber. A,G. Mark, *Sonolysys of terbutyl alcohol in aqueous solution*. J. Chem.Soc., Perkin Trans 2, 1999, 1129-1135.
- Khopkar S.M., *Konsep Dasar Kimia Analitik*. Jakarta: UI Press, 1990, 201-227.
- Wang. J., Z., pan, Z. Zang, et al, *Sonocatalytic degradation of metyl parathion in presence of nanometer and ordinary anatase titanium dioxide catalysis and comparison of their sonocatalytic abalities*, 2006.
- Handayani. D. M. E, Yulianto, dan Silviana, *Kajian pengolahan limbah industri fatty alcohol dengan teknologi fotokatalitik menggunakan energi surya*, Gema Teknologi Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik, UNDIP Semarang, 2005.