

Fotodegradasi Pestisida Diazinon dalam TiO₂ Tersuspensi

Photodegradation Of Diazinon Pesticide In Suspension Of TiO₂

La Ode Ahmad Nur Ramadhan*) and Amiruddin

Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Haluoleo University

*)Email: ramadhan305@gmail.com

ABSTRACT

Study on photodegradation of diazinon pesticide in suspension of TiO₂ under ultra violet (UV) illumination was conducted. The aims of study are to determine the effective mass of titanium dioxide (TiO₂), the effect of catalyst in initial concentration, the half time, the rate constant, and the rate of degradation reaction. Experimental photocatalytic reactor model was designed and constructed as suspension reactor. Determination of the effective mass of TiO₂, the concentration of diazinon residu was performed by HPLC. The concentrations of illuminated diazinon solution were collected as various effective mass of TiO₂ and expressed as the concentration vs the mass of TiO₂. The mass of TiO₂ in minimum diazinon concentration was a the effective mass. The concentration of illuminated diazinon and illumination time relationships was expressed in the graph as $\ln C/C_0 = -k t$ and regarded as a pseudo first-order. The half time, the rate constant, and the degradation rate was analyzed from the graph. The results show that the photocatalytic degradation of pesticide diazinon by using TiO₂ under UV illumination was run effectively in the mass of 12.5 mg for the diazinon concentration of 25 mg/l. The decreasing of initial concentration of diazinon is 90.4 % in 120 minutes. The half time, the rate constant, and the degradation rate are 36,869 minute, 0.0188 /minute, and 0,470 mg/l minute, respectively.

Keywords : Kinetic, degradation, diazinon, TiO₂

PENDAHULUAN

Keberadaan senyawa organik pestisida dalam air tanah, air permukaan, air sisa buangan industri pestisida, pengolahan limbah cair dan atau sumber-sumber air minum lainnya perlu dikendalikan, karena termasuk di dalam kategori B3 (Bahan Beracun Barbahaya). Pencemar organik pestisida yang terakumulasi di alam dapat merugikan makhluk hidup dan lingkungan, sementara proses biodegradasi alamiah berjalan dengan sangat lambat seiring dengan penumpukan limbah buangan industri yang berlebih setiap saat ataupun residu senyawa-senyawa organik yang telah digunakan secara luas sebagai herbisida, insektisida, dan pengatur pertumbuhan tanaman, yang terakumulasi dalam air.

Diazinon [O,O-dietil O-(2-isopropil-6-metilpirimidin-4-il) tiofosfat] adalah salah satu insektisida golongan organofosfat yang telah dipergunakan secara luas untuk mengendalikan hama pada tanaman kelapa, lamtoro, tebu, kapuk, dan bahkan pada wortel. Di seluruh dunia, diazinon dan senyawa-senyawa metabolitnya telah dideteksi sebagai salah satu bahan pencemar sistem akuatik yang cukup persisten dan mobil[1-3]. Upaya penanganan

khusus terhadap pencemar organik pestisida tersebut untuk membantu proses biodegradasi secara alamiah dengan cara mengurangi intensitasnya atau mengkonversinya menjadi senyawa lain yang lebih ramah lingkungan.

Sejak publikasi Fujishima dan Honda mengenai fotoelektrokatalisis pemecahan air pada elektroda lapis tipis titanium dioksida (TiO₂), perkembangan aplikasi teknologinya semakin populer dan sangat pesat hingga saat ini. Salah satu riset dasar dan terapan yang paling menonjol adalah usaha-usaha mewujudkan teknologi sistem mineralisasi pestisida yang dapat diterapkan dalam sistem pengolahan/pembersih air maupun gas[4-9].

Studi tentang kinetika degradasi pestisida diazinon menggunakan fotokatalis TiO₂ merupakan hal penting untuk memahami route reaksi degradasi dan mekanisme reaksi, dan perubahan-perubahan yang terjadi selama degradasi[1,6]. Olehnya itu dilakukan penelitian kinetika degradasi diazinon dengan fotokatalis TiO₂ di bawah sinar ultraviolet.

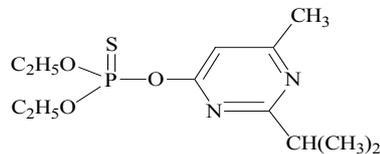
Dalam penelitian yang dilakukan, parameter kinetika yang ingin diketahui adalah massa efektif fotokatalis TiO₂, pengaruh TiO₂ terhadap konsentrasi diazinon mula-mula,

waktu paruh, tetapan laju, dan laju reaksi fotodegradasi.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan-bahan yang akan digunakan adalah air bidestillata (Ikapharmindo), air Milli-Q (Ikapharmindo), Asetonitril (Merck), Serbuk TiO₂ PC-102 dengan luas permukaan 50 m²/g (Titan Kagyo), Diazinon 60 EC dengan kadar Diazinon 600 g/l (PT Petrokimia Kayaku), Kertas saring Millipore 0,45 µm. Struktur molekul diazinon tertera pada gambar 1.



Gambar 1. Struktur molekul Diazinon (The National Regulation Authority, 2002)

Peralatan yang digunakan antara lain gelas kimia (Pyrex) sebagai batch simulator reaktor sistem suspensi, lampu ultra violet (UV) 20 Watt (Himawari), konduktometer (Oacton), pH meter (Hanna Instrument HI 8519), Power Meter (YSY Co). Stirer magnetik (VWR Scientific), High Performance Liquid Chromatography/HPLC dan perangkatnya (Varian 9065).

Penentuan Massa Efektif TiO₂

Agar TiO₂ efektif penggunaannya selama penelitian, maka perlu ditentukan terlebih dahulu massa efektifnya. Penentuan massa efektif TiO₂ dilakukan dengan memvariasikan massa TiO₂ yang digunakan untuk memfotooksidasi pestisida. Larutan Diazinon dengan konsentrasi 25 mg/l (pH 7,6) sebanyak 50 ml dimasukan ke dalam reaktor, lalu disinari dengan lampu UV dan diaduk selama 30 menit dengan massa serbuk TiO₂ yang divariasikan yaitu 10, 12, 12,5, 13, 14, 15 dan 20 miligram. Perhatian secara ekstra untuk memastikan proses penyinaran telah merata. Suspensi disaring dengan penyaring vakum menggunakan kertas saring millipore 0,45 µm. Konsentrasi larutan diazinon diukur dengan HPLC jenis kolom C18 Novapak 4,6 x 250 mm, fase mobil Acetonitril/air, 70:30 (vol/vol), kondisi optimum pada panjang gelombang 254 nm dan laju alir 1 ml/menit. Variasi massa

TiO₂ yang digunakan diplotkan terhadap konsentrasi. Massa TiO₂ yang menyebabkan konsentrasi terendah dari larutan diazinon merupakan massa efektif TiO₂.

Proses Fotodegradasi Diazinon

Eksperimen fotokatalisis dirancang menggunakan gelas kimia 100 ml diletakkan dalam batch simulator dilengkapi stirer magnetik dan pengatur suhu.[6] Sumber radiasi digunakan lampu UV 20 watt dengan fluks radiasi total diukur dengan power meter sebesar 70 Candela. Larutan Diazinon awal 25 mg/l sebanyak 50 ml ditambahkan serbuk TiO₂ (sesuai massa efektifnya) ke dalam reaktor, lalu disinari dengan lampu UV selama 15 menit, 30 menit, 60 menit, 90 menit, dan 120 menit, pada suhu kamar. Setelah proses degradasi selesai, suspensi disaring dengan penyaring vakum menggunakan kertas saring millipore 0,45 µm. Sampel diambil secara periodik sesuai variasi waktu dan konsentrasinya diukur dengan HPLC (Kiso *et al.*, 1996).

Penentuan tetapan laju, waktu paruh dan laju degradasi Diazinon

Tetapan laju, waktu paruh, dan laju degradasi diazinon ditentukan dengan persamaan hukum laju orde pertama (Burrows *et al.*, 2002; Linsebigler *et al.*, 1995).

$$[C] = [C]_0 \exp(-kt)$$

$$\ln\left(\frac{[C]}{[C]_0}\right) = -kt$$

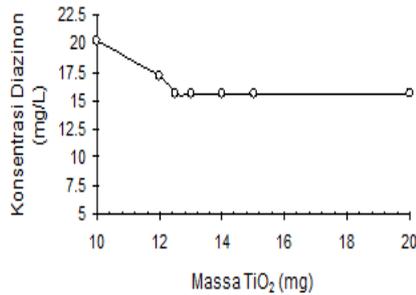
HASIL dan PEMBAHASAN

Massa Efektif TiO₂

Berdasarkan hasil analisis penentuan konsentrasi diazinon hasil degradasi pada berbagai variasi massa TiO₂, dan pengukuran konduktivitas, serta pH diperoleh hubungan massa TiO₂ terhadap konsentrasi diazinon, daya hantar, dan pH terlihat pada gambar 2, 3, dan 4.

Dari gambar 2 terlihat bahwa dengan waktu penyinaran yang sama selama 30 menit, konsentrasi diazinon cenderung berkurang dengan bertambahnya massa TiO₂ sampai dengan massa TiO₂ sebesar 12,5 mg. Massa TiO₂ kurang dari 12,5 mg belum cukup untuk mendegradasi diazinon secara optimal. Hal ini

terlihat dari berkurangnya konsentrasi diazinon sampai pada massa sebesar 12,5 mg tersebut.

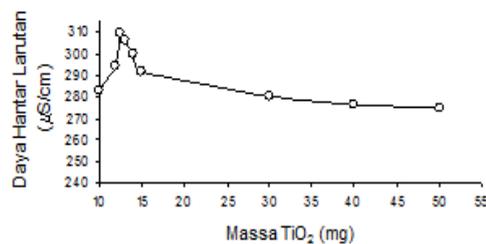


Gambar 2. Grafik hubungan massa TiO₂ dan konsentrasi diazinon

Pada keadaan ini konsentrasi larutan diazinon tersebut paling banyak terdegradasi. Massa di atas 12,5 mg, konsentrasi diazinon hasil degradasi cenderung konstan. Dalam keadaan ini larutan menjadi keruh akibat adanya suspensi TiO₂ yang membuat larutan menjadi keruh yang menghalangi sinar ultra violet dalam mengaktifkan seluruh fotokatalis.

Berdasarkan kecenderungan tersebut, telah patut diduga bahwa massa sebesar 12,5 mg TiO₂ ini merupakan massa efektif untuk mendegradasi diazinon yang konsentrasinya 25 mg/L dengan volume 50 ml. Hal ini didukung pula nilai daya hantar listrik dan pH larutan yang maksimal pada keadaan ini.

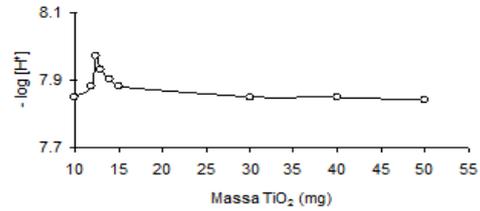
Grafik hubungan massa TiO₂ terhadap daya hantar ionik larutan terlihat pada gambar 3 dan 4. Dari gambar 3 dan 4 terlihat bahwa daya hantar larutan meningkat dan mencapai nilai maksimal dengan massa TiO₂ yang digunakan sebesar 12,5 mg.



Gambar 3. Grafik hubungan massa TiO₂ dan daya hantar larutan

pH larutan juga menunjukkan nilai yang lebih tinggi pada tersebut, walaupun pH pada setiap variasi massa TiO₂ tidak memperlihatkan perbedaan yang cukup signifikan. Massa TiO₂ sebesar 12,5 mg selanjutnya dipergunakan

untuk fotodegradasi pada berbagai waktu penyinaran.



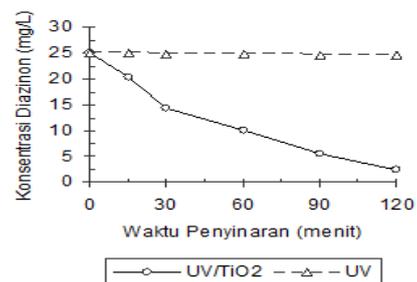
Gambar 4. Grafik hubungan massa TiO₂ terhadap pH

Fotodegradasi Diazinon

Pengurangan Konsentrasi Awal

Kajian fotodegradasi diazinon dengan menggunakan katalis TiO₂ dilakukan pada suhu kamar dan dilakukan dengan bantuan sinar UV. Agar sinar UV dapat mengenai semua bagian fotokatalis secara merata maka dilakukan pengadukan pada saat proses fotodegradasi berlangsung. Variasi waktu penyinaran dilakukan untuk mengetahui berapa banyak diazinon yang dapat didegradasi oleh fotokatalis TiO₂ dan sinar UV sebagai fungsi waktu. Sebagai pembanding maka fotodegradasi juga dilakukan terhadap diazinon tanpa menggunakan TiO₂.

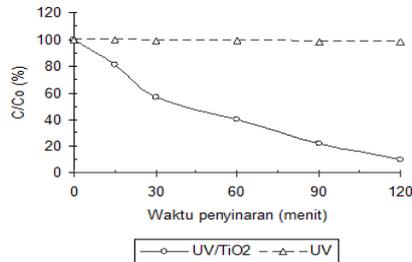
Dari hasil analisis larutan hasil fotodegradasi pada berbagai variasi waktu penyinaran didapatkan grafik hubungan pengurangan konsentrasi diazinon hasil degradasi terhadap waktu penyinaran dengan dan tanpa menggunakan katalis TiO₂ terlihat pada gambar 5.



Gambar 5. Grafik hubungan konsentrasi diazinon terhadap waktu penyinaran

Selain itu dalam penelitian juga dipelajari persentase pengurangan diazinon pada fotodegradasi dengan katalis TiO₂ dan tanpa katalis menggunakan radiasi UV. Grafik persentase pengurangan konsentrasi diazinon

terhadap waktu penyinaran terlihat pada gambar 6.



Gambar 6. Grafik persentase pengurangan diazinon terhadap waktu

Dari gambar 5 dan 6 terlihat bahwa terjadi penurunan konsentrasi diazinon relatif terhadap variasi waktu selama proses degradasi dengan TiO_2 . Garis yang mengilustrasikan penurunan konsentrasi diazinon eksponensial terhadap waktu pada saat degradasi dengan TiO_2 , terlihat mengikuti kaidah reaksi orde satu.

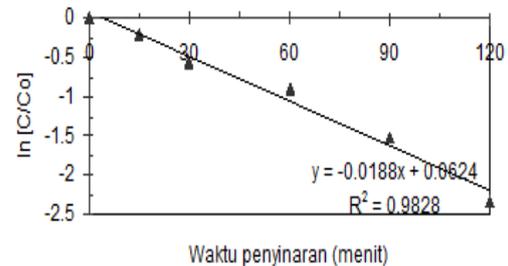
Penurunan konsentrasi diazinon selama masa penyinaran, antara yang diberi TiO_2 dengan tanpa TiO_2 memiliki perbedaan yang cukup berarti. Dalam waktu 120 menit, konsentrasi diazinon dengan TiO_2 menjadi 2,40 mg/l dari konsentrasi awal 25 mg/l atau pengurangan sebesar 90,4 %, sedangkan konsentrasi diazinon tanpa TiO_2 baru mencapai 24,60 mg/l dari konsentrasi awal 25 mg/l dengan waktu yang sama, dan hanya terjadi pengurangan sebesar 1,6 %. Ini menunjukkan bahwa TiO_2 mempunyai efek yang besar dalam proses degradasi.

Laju, Tetapan laju, dan Waktu Paruh Reaksi

Untuk mengetahui nilai tetapan laju (k), waktu paruh ($t_{1/2}$), dan laju reaksi (r) fotodegradasi diazinon menggunakan TiO_2 , dibuat grafik $\ln C/C_0$ sebagai fungsi waktu penyinaran sesuai dengan persamaan (1) dan (2), di mana C merupakan konsentrasi diazinon setelah waktu tertentu (menit) sedangkan C_0 adalah konsentrasi awal diazinon sebelum degradasi.

Jika $\ln(C/C_0)$ dialurkan terhadap waktu akan menghasilkan garis lurus dengan kemiringan k seperti terlihat pada gambar 7. Kemiringan garis lurus yang dihasilkan adalah 0,0188, sehingga tetapan laju reaksi adalah 0,0188/menit dan waktu paruh adalah 36,869 menit. Berdasarkan persamaan (1) dapat diketahui laju reaksi degradasi. Laju maksimal

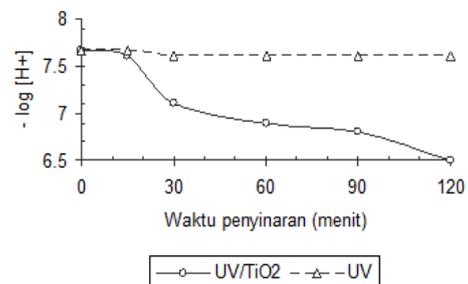
terjadi pada awal reaksi, yaitu sebesar 0,47 mg/l menit.



Gambar 7. Grafik hubungan $\ln C/C_0$ terhadap waktu

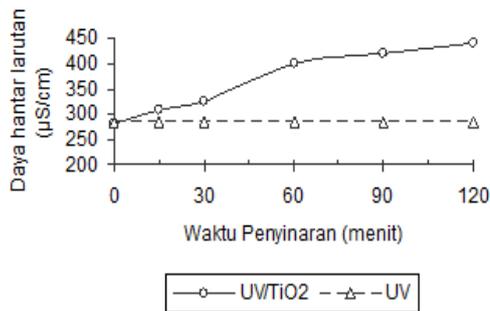
Produk Fotodegradasi Menggunakan Katalis TiO_2

Reaksi degradasi pestisida diazinon dengan fotokatalis TiO_2 berlangsung yang diindikasikan dengan adanya pola grafik pengurangan konsentrasi diazinon selama penyinaran dan juga didukung adanya perubahan pH larutan dan daya hantar ionik larutan seperti yang terlihat pada gambar 8 dan 9.



Gambar 8. Grafik hubungan pH terhadap waktu penyinaran

Dari gambar 8 terlihat bahwa pada penyinaran dengan sinar UV tanpa adanya TiO_2 , tidak terjadi perubahan pH yang signifikan, bahkan cenderung konstan pada waktu penyinaran 30-120 menit. Penurunan pH terjadi selama penyinaran dengan adanya katalis TiO_2 . Hal ini disebabkan terjadi oksidasi fotokatalisis yang secara simultan terhadap diazinon menghasilkan senyawa ionik yang cenderung menyebabkan larutan bersifat asam, namun masih dalam kisaran yang mendekati kondisi pH netral.



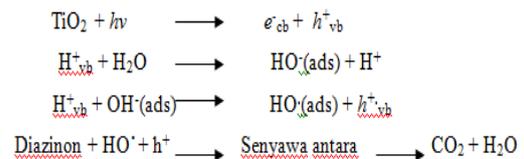
Gambar 9. Grafik hubungan daya hantar larutan terhadap waktu penyinaran

Gambar 9 menunjukkan bahwa daya hantar ion larutan selama 120 menit karena hanya terjadi fotolisis. Daya hantar ion larutan meningkat ketika disinari UV dengan adanya TiO₂. Hal ini diduga karena fotolisis dan fotokatalisis menghasilkan proton dan senyawa-senyawa ionik, serta pemutusan gugus-gugus aromatik senyawa diazinon menghasilkan senyawa-senyawa dan produk akhir.

Dalam memahami proses fotodegradasi dan produk hasil degradasi pestisida diazinon, studi kinetika degradasi berperan penting di mana dengan adanya data tetapan laju, waktu paruh, dan pola penurunan konsentrasi, dapat diketahui besarnya probabilitas terjadinya reaksi degradasi, senyawa-senyawa intermediet produk degradasi pada saat reaksi berlangsung separuhnya dan pada waktu berakhirnya reaksi. Untuk mengetahui produk degradasi yang sebenarnya, perlu studi lanjut tentang rute dan mekanisme reaksi fotodegradasi dengan menggunakan fotokatalis TiO₂.

Namun demikian secara teoritik melalui mekanisme yang diusulkan Burrows, *et.all*[1] dan Linsebigler, *et.all*[6], bahwa fotodegradasi terjadi karena TiO₂ merupakan bahan oksida semikonduktor dengan struktur elektronik yang khas yaitu memiliki pita valensi terisi dan pita konduksi yang kosong. Hal ini berakibat ketika TiO₂ dikenai sinar UV yang bersesuaian atau melebihi energi celah pita dalam oksida titan tersebut, maka elektron akan mengalami eksitasi dari pita valensi ke pita konduksi (menghasilkan e_{cb}⁻) yang menyebabkan adanya kekosongan atau hole (h_{cb}⁺) yang dapat berperan sebagai muatan positif. Selanjutnya hole (h_{cb}⁺) akan bereaksi dengan hidroksida logam yaitu hidroksida titan yang terdapat dalam larutan membentuk radikal hidroksida logam yang merupakan oksidator kuat untuk mengoksidasi diazinon elektron (e_{cb}⁻) pada

permukaan semikonduktor dapat terjebak dalam hidroksida logam dan dapat bereaksi dengan penangkap elektron yang ada dalam larutan misalnya H₂O atau O₂ membentuk radikal hidroksil (·OH) atau superoksida (O₂⁻) yang akan mengoksidasi diazinon dalam larutan. Radikal-radikal ini akan terus menerus terbentuk selama sinar UV masih mengenai TiO₂ dan akan menyerang diazinon yang ada pada permukaan katalis sehingga diazinon mengalami degradasi. Jadi semakin lama penyinaran maka energi sinar UV yang mengenai TiO₂ akan semakin hole (h_{cb}⁺) dan elektron (e_{cb}⁻) yang terbentuk akan semakin banyak sehingga reaksi degradasi diazinon semakin banyak terjadi. Fotodegradasi diazinon menggunakan fotokatalis TiO₂ terjadi melalui proses adsorpsi secara simultan disertai dengan proses oksidasi fotokatalitik terhadap diazinon. Reaksi mineralisasi total terhadap diazinon dapat dituliskan sebagai berikut:



KESIMPULAN

1. Degradasi fotokatalisis pestisida diazinon menggunakan tio₂ cukup efektif dengan massa tio₂ sebesar 12,5 mg untuk konsentrasi awal diazinon 25 mg/l dan pengurangan konsentrasi awal diazinon mencapai sekitar 90,4 % dalam waktu 120 menit.
2. waktu paruh, tetapan laju, dan laju reaksi fotodegradasi diazinon masing-masing adalah 36,869 menit, 0,0188/menit, dan 0,470 mg/l menit.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Prof. Katumitu Hayakawa (Kaghosima University) atas konsultasi yang intensif melalui e-mail.

DAFTAR PUSTAKA

Burrows, H.D., Canle M.L., Santaballa, J.A., & Steenken. 2002. Reaction Pathways and Mechanism of Photodegradation of Pesticides. *Journal Photochemistry and Photobiology B: Biology* **67**:71-108.

- Dubus, I., Hollis, J., & Brown, C. 2000. Pesticides in Rainfall in Europe. *Env. Pollut* 110: 331-334.
- Fujishima, A. and K. Honda. 1972. Electrochemical Photolysis of Water at a semiconductor Electrode. *Nature* 238: 37-38.
- Gunlazuardi, J. 2001. *Fotokatalisis pada Permukaan TiO₂ : Aspek Fundamental dan Aplikasinya*. Jakarta: Universitas Indonesia.
- Kiso, Y., Li, H., Shigetoh, K., Kitao, T., and Jinno, K. 1996. Pesticide Analysis by High Performance Liquid Chromatography using the Direct Injection Method. *Journal of Chromatography A*. 733: 259-265.
- Linsebigler, A. L., L. Guanguan and T. J. Yates Jr. 1995. Photocatalysis on TiO₂: Surface Principle, Mechanisms, and Selected Result. *Chem. Rev* 95: 735.
- Shemer, H., and Linden, K.G. 2006. Degradation and by-Product of Diazinon in Water during UV and UV/H₂O₂ treatment. *Journal of Hazardous Material*
- Shi D. Y. Feng, S. and Zhong. 2004. Photocatalytic Conversion of CH₄ and CO₂ Oxygenated Compound over Cu/Cds-TiO₂/SiO₂ Catalyst. *Catalysis Today* 98: 505-509.
- The National Regulation Authority. 2002. *Physical and Chemical Properties of the Pure Active Constituent, a Review of Diazinon*. Australia.
- Tjahjanto, R.T., dan J. Gunlazuardi. 2001. Preparasi Lapis Tipis TiO₂ sebagai Fotokatalisis: Keterkaitan antara Ketebalan dan Aktivitas Fotokatalis. *Makara: Sains, J. Penelitian Universitas Indonesia* 5(2): 81-91.
- Zhou, S., and A. K. Ray. 2003. Kinetic Studies for Photocatalytic Degradation of Eosin B on a Thin Film of Titanium Dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res* 42: 6023-6024.